



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU **73408**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentsökning för en förbättrad
metod för att bestämma

(51) Kv.kl./Int.Cl.⁴ C 04 B 28/02, 24/30, 13/24

(21) Patentihakemus — Patentansökning	831482
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	29.04.83
(23) Alkuperäisyyspäivä — Giltighetsdag	29.04.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	30.10.84
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Ceskoslovenska Akademie VED, Narodni Trida 3, Prag, Tsekkoslovakia-Tjeckoslovakien(CS)

(72) Frantisek Skvara, Prag, Karel Kolar, Prag, Zdenek Zadak, Kolin, Zdenek Friml, Jaromer, Jaroslav Novotny, Prag, Tsekkoslovakia-Tjeckoslovakien(CS)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Nopeasti kovettava, erittäin luja hydraulinen sideaine ja menetelmä sen valmistamiseksi - Snabbbindande hydrauliskt bindemedel med hög hållfasthet och förfarande för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu hydrauliseen sideaineeseen, jonka avulla sementin kovettuminen saadaan alkamaan halutulla tavalla ja jonka lujuusarvot ovat suuret jo kovettumisen alussa. Hydraulinen sideaine valmistetaan 85-99,89 prosentista sementtiklinkkeriä, joka on jauhettu 150-3000 m²/kg olevaan ominaispinta-alaan ja jonka osasista 5-95 painoprosenttia on kooltaan alle 5 mikrometriä, 0,01-10 painoprosentista sulfometyloidun fenoli-formaldehydi-kondensaatio-tuotteen suolaa, jonka happamista ryhmistä korkeintaan 70 % sisältää kolme arvoisia kationeja (rauta, alumiini ja/tai kromi), 0,1-2 painoprosentista alkalimetallin silikaattia, hapanta silikaattia, hapanta sulfaattia, hapanta sulfiittia ja/tai oksalaattia ja vähintään 20 painoprosentista vettä. Kondensaatio-tuote voi olla osittain hapetettu. Hydraulinen sideaine soveltuu käytettäväksi rakennusteollisuudessa eri tarkoituksiin.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett hydrauliskt bindemedel, med vilket härdningen av cementen åstadkoms på önskat sätt och vari hållfasthetsvärdena är stora redan i början av härdningen. Det hydrauliska bindemedlet framställs av 85-99,89 %:ig cementklinker, vilken malas till en specifik yta av 150-3000 m²/kg och vari 5-95 vikt-% av partiklarna har en storlek under 5 mikrometer, 0,01-10 vikt-% salt av en sulfometylerad fenol-formaldehyd-kondensationsprodukt, vari högst 70 % av de sura grupperna bär trevärda katjoner (järn, aluminium och/eller krom), 0,1-2 vikt-% av ett silikat, surt silikat, surt sulfat, sur sulfit och/eller oxalat av en alkalimetall och åtminstone 20 vikt-% vatten. Kondensationsprodukten kan vara partiellt oxiderad. Det hydrauliska bindemedlet lämpar sig att användas inom byggnadsindustrin för olika ändamål.

Nopeasti kovettuva, erittäin luja hydraulinen sideaine ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on nopeasti kovettuva, erittäin luja hydraulinen sideaine, joka perustuu

a) portland-sementtiklinkkeriin, johon ei ole lisätty kipsiä ja jonka ominaispinta-ala on 150 - 3000 m²/kg ja jossa alle 5 µm osasten osuus on 5 - 95 paino-%,

10 b) ainakin yhteen alkalimetalliyhdisteeseen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetallihydroksidit, alkalimetallikarbonaatit, alkalimetallivetykarbonaatit, alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisulfiitit ja alkalimetallioksaalatit, ja

15 c) veteen.

Keksinnön mukaiselle sideaineelle on tunnusomais- ta, että se sisältää

20 d) 0,1 - 5 paino-%, laskettuna jauhetun sementin määrästä, sulfometyloidun fenoli-formaldehydikondensaatio- tuotteen suolaa, jossa 3 - 70 % happamista ryhmistä sisältää kolmiarvoisia rauta-, alumiini- ja/tai kromikationeja.

Lähintä tunnettua tekniikkaa edustavat US-patentti- julkaisu 4 168 985, CS-patenttijulkaisut 124 809 ja 208 037, sekä DE-patenttijulkaisu 2 935 719.

25 US-patenttijulkaisusta 4 168 985 on tunnettua käyt- tää edellä mainittuja komponentteja a) ja c) ja mahdolli- sesti komponenttia b). Lisäaineena käytetään lignosulfo- naatin alkalimetallisuolaa.

30 CS-patenttijulkaisusta 124 809 on tunnettua käyt- tää syväporausnesteissä erityisesti Fe³⁺, Al³⁺, tai Cr³⁺- ioneilla modifioitua sulfometyloitua fenoli-formaldehydi- kondensaatiotuotetta.

35 CS-patenttijulkaisusta 208 037 on tunnettua käyt- tää edellä mainittuja komponentteja a), b) ja c). Lisä- aineena käytetään kuitenkin sulfometyloitua fenoli-form- aldehydikondensaatiotuotetta (tai sen alkalimetallisuola- laa).

DE-patenttijulkaisusta 2 935 719 on tunnettua
käyttää mm. laastin lisäaineena osittain sulfometyloitua
fenoli-formaldehydikondensaatiotuotetta, jossa vähintään
40 % OH-ryhmistä on eetteröity. Julkaisun mukaan on li-
5 säksi mahdollista käyttää rautasulfaattia, alumiinisul-
faattia tai kalialunaa.

Sementtiklinkkeri valmistetaan polttamalla kalkki-
kiven ja saven jauhettua seosta 1400°C:n lämpötilassa,
jolloin seos sintrautuu. Tavallisin sementtityyppi on
10 portland-sementti, jota saadaan jauhamalla sementtiklink-
keriä lisäten kipsiä sitoutumisen säätäjäksi. Jos sement-
tiklinkkeri jauhetaan ilman kipsin lisäystä, saadaan käy-
tännöllisesti katsoen silmänräpäyksellisesti jähmettyvä
sideaine, joka on käytännössä käyttökelvoton. Tästä syys-
15 tä sisältävät tähän mennessä tunnetut silikaattiperusteis-
set, erikoisesti hienoksijauhetut sementtiklinkkeriperus-
teiset, sideaineet aina kipsiä, useimmiten jauhamalla
klinkkeriin lisättynä lisäaineena. Kipsiä pidetään edulli-
sena portland-sementin lisäyksenä; muita lisäaineita, ku-
20 ten erikoisesti erilaisia pehmittimiä, lisätään portland-
sementtiin vain yhdessä kipsin kanssa.

Kirjoituksessaan aikakauslehdessä Doklady Akademii
Nauk der USSR, vol. 117 (1956), ss. 1034 - 1036, ovat
P. A. Rebinder et al. osoittaneet, että kalsiumlignosul-
25 fonaatin ja kaliumkarbonaatin seos aiheuttaa sementtimas-
san sitoutumisajan pidentymisen, mitä seuraa hydratointi-
tapahtuman huomattava kiihtyminen. Tämä vaikutus todet-
tiin hienoksijauhetulla klinkkerillä, jonka ominaispinta-
ala oli 450 m²/kg, jauhettuna ilman kipsiä, sekä kipsipi-
30 toisella portland-sementillä.

US-patenttijulkaisussa 3 689 294 on S. Brunauer
esittänyt sideaineen, joka saavuttaa huomattavasti suurem-
man lujuuden kuin tavanomainen portland-sementti. Hän tu-
li siihen johtopäätökseen, että on mahdollista saavuttaa
35 kovettuneen sementtimassan, laastin ja betonin suuri lu-
juus käytettäessä jauhettua sementtiklinkkeriä ilman kip-
siä, mutta kuitenkin muiden sitomista säätävien aineiden

5 kanssa. Tässä patenttijulkaisussa on esitetty menetelmä
kovettavan sementtisideaineen valmistamiseksi jauhamalla
sementtiklinkkeriä vähintään 0,002 paino-osan kanssa se-
menttiin lisättyä jauhatuseräainetta sementiksi, jonka
10 ominaispinta-ala on alueella 600 - 900 m²/kg, ja sekoit-
tamalla jauhattu sementti vähintään 0,0025 paino-osan
kanssa alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli-lignosulfo-
naattia tai sulfonoitua ligniiniä 0,20 - 0,28 paino-osan
kanssa vettä, johon on liuotettu vähintään 0,0025 paino-
15 osaa alkalimetallikarbonaattia, laskettuna yhtä osaa koh-
den jauhattua sementtiä.

US-patenttijulkaisussa 3 959 004 on L. Stryket
tullut siihen johtopäätökseen, että alkalimetallikarbo-
naatin asemesta voidaan käyttää alkalimetallivetykarbo-
15 naattia kipsittömässä sementissä. Hän esittää menetelmän
kipsittömän, vapaasti valuvan sementtimassan valmistami-
seksi, josta massasta valmistettujen tuotteiden huokoi-
suus on pieni, ja joka massa valmistetaan jauhamalla hyd-
raulista klinkkeriä 350 - 900 m²/kg olevaan hienousastee-
20 seen yhdessä 0,1 - 1 %:n kanssa maa-alkalimetalli-ligno-
sulfonaattia tai sulfonoitua ligniiniä yhdistettynä 20 -
40 %:n kanssa vettä, joka sisältää 0,1 - 2 % alkalimetal-
livetykarbonaattia, ja sekoittamalla sitten kaikki aine-
osat keskenään. %-määrät on laskettu kuivasta sementistä.

25 US-patenttijulkaisussa 3 960 582 esittävät Ball et
al. koostumuksen sementtimassan valmistamiseksi siten, et-
tä käytetään enintään 1,5 % lignosulfonaattisuolaa ja et-
tä sementissä voidaan klinkkerin lisäksi käyttää portland-
sementtiä ja edelleen, että sulfonihapon suolojen ja sul-
30 fonoidun ligniinin lisäksi voidaan käyttää myös alkalilig-
niiniä.

US-patenttijulkaisussa 4 032 353 esittävät samat
keksijät vähäisen huokoisuuden omaavan koostumuksen, joka
muodostuu betonin runkoaineesta, suuremman kuin 200 m²/kg
35 olevan ominaispinta-alan omaavasta hydraulisesta sementis-
tä ilman kipsin lisäystä, vähintään 0,1 % olevasta määräs-

tä alkalimetallivetykarbonaattia kuivasta sementistä laskettuna, ja ligniinijohdannaisesta, jonka määrä on vähintään 1 % kuivasta sementistä laskettuna. Veden suhde sementtiin on 0,4 - 0,15.

5 US-patenttijulkaisussa 4 006 469 on esitetty kipsittömän, erittäin nopeasti sitovan sideaineen koostumus, joka perustuu sementtiin, joka on jauhettu alueella 300 - 700 m²/kg olevaan hienousasteeseen, ja joka sideaine sisältää happamia suoloja, kuten vetykarbonaatteja, 10 happamia sulfaatteja, happamia alkalimetallisulfiitteja ja edelleen orgaanisten fosforittomien happojen suoloja. Lisäaineiden määrä seoksessa on 0,1 - 20 % jauhetun sementin määrästä laskettuna.

Massojen laastien ja betoniseosten sitoutumisen 15 alku riippuu tavallisesti sementin koostumuksesta, käytetystä vesimäärästä ja seoksen sementtipitoisuudesta, sekä käsiteltävän seoksen ja ympäristön lämpötilasta, erikoisesti ilman lämpötilasta. Tällöin on suuri merkitys sillä aikavälillä, jonka aikana massa, laasti tai betoniseos voidaan pitää jatkokäsittelyyn sopivassa tilassa, ja tämä on aikaväli ennen sitoutumisen alkua, jolloin voidaan suorittaa eräitä, esimerkiksi betoniseoksen tiivistämistä edeltäviä teknisiä toimenpiteitä. Näitä 20 teknisiä toimenpiteitä ovat erikoisesti seoksen kuljetus ja varastointi. Jos betoniseoksen käsittely vaatii verrattain pitkän ajan tai jos työskennellään epäedullisen korkeissa lämpötiloissa, täytyy alkuhydraation kulkua hidastaa vähintään noin 5 % kokonaiskestosta laskettuna. Tämä voidaan saavuttaa lisäämällä sopivia kemiallisia aineita. 30

Tutkittaessa ja koestettaessa erilaisia sideaineiden lisäaineita, on havaittu, että sitoutumisen alkamisen siirtämiseksi lisäaineiden tulee täyttää seuraavat vaatimukset:

35 niiden täytyy hidastaa massojen, laastien ja betonien kovettumista vaikuttamatta epäedullisesti niiden ominaisuuksiin, kuten puristus-, veto- ja taivutuslujuuteen;

edelleen niiden täytyy vaikuttaa edullisesti kimmo- ja muodonmuutosmoduliin, tilavuuden muutokseen, vastustuskykyyn epäedullisia matalia lämpötiloja vastaan ja hikoilua vastaan;

5 lisäksi niiden täytyy vaikuttaa hyvinä pehmittiminä seoksessa.

Hydraulisten sideaineiden tähän mennessä tunnetut lisäaineet täyttävät vain joitakin edellä mainittuista vaatimuksista ja siten on pyrittävä etsimään uusia li-
10 säaineita ja niiden uusia yhdistelmiä, joiden vaikutus on voimakkaampi valmistettaessa hydraulisia sideaineita, joilla on laajempi käyttömahdollisuusalue.

Keksintö kohdistuu myös menetelmään nopeasti kovettuvan, suurilujuuksisen sementin sideaineen valmistamiseksi massojen, laastien ja betonien tuottamiseksi, jo-
15 ka sementin sideaine sitoo riittävän nopeasti ja samalla säännöllisesti, ja jolloin kovettuvien materiaalien lujuus on suuri jo kovettumisen alussa.

US-patenttijulkaisussa 3 689 294 on esitetty
20 vapaasti valuvien, paisuvien sementtitahnojen valmistus jauhamalla portland-sementtiklinkkeriä jauhatuseräaineen kanssa 600 - 900 m²/kg olevaan ominaispinta-alaan ja sekoittamalla sitten jauhettu klinkkeri ligniinisulfonaattien alkali- tai maa-alkalimetallisuolojen kanssa tai
25 sulfonoidun ligniinin kanssa. Täten valmistettu sementti sekoitetaan alkalimetallikarbonaattia sisältävän valmistusveden kanssa.

US-patenttijulkaisussa 3 960 582 on esitetty toinen muunnelma sementtiliimojen valmistamiseksi, joka me-
30 netelmä perustuu siihen, että portland-sementtiklinkkeriä jauhetaan alkalimetallivetykarbonaatin kanssa ilman kipsin lisäystä ja haluttaessa alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisulfonaatin tai sulfonoidun ligniinin kanssa, min-
35 kä jälkeen näin valmistettu sementti sekoitetaan valmistusveden kanssa.

US-patenttijulkaisussa 4 032 353 on esitetty menetelmä vapaasti valuvien betonien valmistamiseksi, joka menetelmä perustuu siihen, että suurempaan kuin $200 \text{ m}^2/\text{kg}$ olevaan ominaispinta-alaan jauhettu hydraulinen sementtiklinkkeri sekoitetaan alkalimetallivetykarbonaatin kanssa, minkä jälkeen siitä valmistetaan massa sekoittamalla valmistusveden kanssa, johon on etukäteen liuotettu ligniinijohdannaista.

Edellä mainitut aineosat kiihdyttävät tosin niistä valmistettujen betonien ja laastien kovettumista; kovettuneiden betonien ja laastien lujuuden kehittyminen on kuitenkin aluksi hidasta ja näin valmistettujen tuotteiden käsittely on mahdollista vasta hyväksyttävän lujuusrajan saavuttamisen jälkeen. Tästä aiheutuu valmistusmenetelmään aikaviive, joka heikentää tuotannon tahdistettua kulkua.

Lisäaineille esitettyjä vaatimuksia vastaa paremmin keksinnön mukainen nopeasti kovettuva, suurilujuuksinen sementtisideaine, joka perustuu portland-sementtiin ilman kipsin lisäystä, ja joka jauhetaan $150 - 3000 \text{ m}^2/\text{kg}$ olevaan ominaispinta-alaan, jolloin 5 - 95 paino-% osasis-ta on kooltaan pienempiä kuin $5 \mu\text{m}$, vähintään yhden yhdisteen kanssa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetallihydroksidi, -karbonaatti, -vetykarbonaatti, -silikaatti, hapan -silikaatti, hapan -sulfiitti ja -oksa-laatti, sekä sulforyhmiä sisältävien fenolien kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, ja sideaine sekoitetaan lopuksi valmistusveden kanssa, jolloin keksinnölle on tunnusomaista, että seos sisältää 0,1 - 5 paino-% sulfo-metyloidun fenyli-formaldehydikondensaatiotuotteen suolaa jauhetun sementin määrästä laskettuna, jolloin 3 - 70 % happamista ryhmistä sisältää kolmiarvoisia kationeja.

Keksintö kohdistuu edelleen menetelmään nopeasti kovettuvan, suurilujuuksisen sementtisideaineen valmistamiseksi, jolloin portland-sementtiklinkkeriä jauhetaan $150 - 3000 \text{ m}^3/\text{kg}$ olevaan ominaispinta-alaan ja jolloin kooltaan alle $5 \mu\text{m}$ olevien osasten osuus on alueella

5 - 95 paino-%, yhdessä vähintään yhden yhdisteen kanssa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetalli-
 hydroksidit, -karbonaatit, -vetykarbonaatit, -silikaatit,
 happamet -silikaatit, happamet -sulfiitit ja -oksalaatit,
 5 edelleen sulforyhmiä sisältävien fenolien kondensaatio-
 tuotteet formaldehydin kanssa, ja sideaine sekoitetaan
 lopuksi valmistusveden kanssa, jolloin keksinnölle on
 tunnusomaista, että massa sisältää 0,1 - 10 paino-% vä-
 hintään yhtä yhdistettä, joka on valittu ryhmästä, johon
 10 kuuluvat alkalimetallihydroksidit, -karbonaatit, -vety-
 karbonaatit, -silikaatit, happamet -silikaatit, happamet
 -sulfiitit ja -oksalaatit, jauhetun sementin määrästä las-
 kettuna, sekä 0,1 - 5 paino-% fenolien sulfometyloitua
 kondensaatiotuotetta formaldehydin kanssa, jauhetun se-
 15 mentin määrästä laskettuna, jolloin 3 - 70 % happa-
 mista ryhmistä sisältää kolmiarvoisia kationeja rauta,
 alumiini tai kromi, liuotettuna vähintään 20 paino-%:iin
 valmistusvettä jauhetun sementin massasta laskettuna,
 jonka jälkeen saatu seos sekoitetaan veden loppuosan
 20 ja sementin kanssa.

Keksinnön mukaisesti valmistetun hydraulisen side-
 aineen kovettumisen alku on hyväksyttävästi säädettävissä
 ja se soveltuu siten laajaan käyttöön. Siitä seuraava
 25 etu perustuu siihen, että sideaine saavuttaa jo kovettu-
 misen alussa suuren lujuusarvon, mikä nopeuttaa tuotantoa.
 Sideaineen seuraava etu on parantunut muotoiltavuus, mikä
 sallii vähäisemmän valmistusveden lisäyksen heikentämättä
 käsiteltävyyttä. Sitomisvaikutuksen säilyttämiseksi on
 30 kipsittömyys tärkeää, koska kipsi heikentää lujuuden no-
 peaa kasvua ja muotoiltavuutta.

Keksinnön mukaisen hydraulisen sideaineen lujuuden
 nopeutunut kasvu ilmenee erikoisesti oleellisesti suurem-
 pina lujuuksina kovetettaessa matalissa tai 0°C:n alapuo-
 35 lella olevissa lämpötiloissa ja kovettumisen nopeutumise-
 na korotetuissa ympäristön lämpötiloissa, kuten esimerkiki-
 si höyryttämällä.

Keksinnön mukaisen menetelmän etu hydraulista silikaattisideainetta valmistettaessa perustuu siihen, että siitä valmistetut massat, laastit ja betoniseokset kovettuvat riittävän nopeasti ja samalla säädetysti ja
5 niiden lujuusarvot ovat jo kovettumisen alussa suuria.

Keksinnön mukaisen sideaineen seuraava etu perustuu siihen, että se on itsevaluvaa ja että kovettuneessa laastissa ja betonissa ei ole epäedullista kanavahuokoisuutta, vaan huokokset ovat sulkeutuneita.

10 Keksinnön mukaisesti valmistettua sideainetta voidaan käsitellä lisäämällä muita tavanomaisia runkoaineita, kuten hiekkaa, tai karkeita, tiiviitä tai huokoisia betonin perusaineita. Tämän sideaineen avulla valmistetuille massoille, laasteille ja betoneille on tunnus-
15 omaista:

A) hyvä käsiteltävyys myös käytettäessä vähäisiä valmistusvesimääriä, joiden määrä ilmoitetaan vesikertoimenä, w , ja se on sementtiliimoissa pienempi kuin 0,20; itse laasteissa w on 0,25. Myös kovettumisen alku on selvästi havaittavissa.
20

B) kovettuneen materiaalin pieni huokoisuus, jolloin lujuuden päämuodostajana on homogeeninen sideaine, joka pääasiassa koostuu hydrosilikaateista, jotka eivät sisällä käytännöllisesti katsoen lainkaan portland-
25 sementille tyypillisiä kidemuodostumia (esim. portlandiititkiteitä).

C) suuri sekä lyhyt- että pitkäaikainen lujuus, jotka ovat tunnusomaisia tälle sideaineelle nopeasti kovettuvana ja suurilujuuksisena sementtinä.

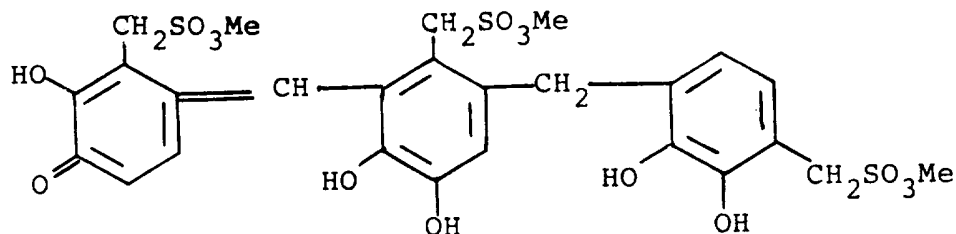
30 D) kyky nopeuttaa selvästi lujuuden muodostumista lyhytaikaisesti lämmittämällä, ts. joko äkillisen lämmönoston tai vähäisemmän lämpötilan noston avulla.

E) kyky sitoa ja kovettaa alle $+8^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa ja jopa alle -40°C :ssa.

35 F) hyvä vastustuskyky korrodoivien väliaineiden suhteen, kuten esimerkiksi rikkihappoa, sulfaatti- ja kloridi-ioneja vastaan.

Käsiteltäessä kondensaatiotuotetta edelleen heikosti hapettamalla muodostuu rakenteeseen kinoniryhmiä ja rakenne pyrokatekiinia ja kolmiytimistä kondensaattia varten voidaan esittää seuraavasti:

5



10

Metalli Me on tavallisesti natriumkationi, joka 70 %:iin saakka voidaan korvata kolmiarvoisella kationilla Fe^{3+} , Al^{3+} tai Cr^{3+} , jolloin muodostuu kompleksiyhdiste. Nämä kondensaatiotuotteet voivat eräissä tapauksissa aiheuttaa ilmapitoisuuden kasvun valmiiseen tuotteeseen. Tämä voidaan estää lisäämällä kaupallisia vaahdonestoaineita, kuten esimerkiksi silikoniöljyä, tributyylifosfaattia tai 2-etyyliheksanolia erittäin vähäisinä määrinä.

20

Sideainetta valmistettaessa käytetään jauhettua sementtiklinkkeriä, joka ilman kipsiä jauhetaan vastaamaan ominaispinta-alaa, joka eräissä tapauksissa voi olla suurempi kuin tavanomaisen sementin. Näissä tapauksissa täytyy jauhatuksessa käyttää tehostimia osasten aglomeroitumisen estämiseksi. Näinä tehostimina voidaan käyttää tunnettuja aineita, kuten etyleeniglykolia, dialkyylikarbonaattia ja muita aineita. Edulliseksi on osoittautunut jauhemaisten jauhatuslisäaineiden, kuten esimerkiksi ligniinijohdannaisten, käyttö. Jauhatustehostin vaikuttaa myös keksinnön mukaiseen fenolikondensaattiin, jolloin voidaan saavuttaa sementin suuri ominaispinta-ala.

30

Keksinnön mukaisen hydraulisen sideaineen näytteissä, kuten sovellutusesimerkeissä on esitetty, käytettiin tsekkoslovakialaista alkuperää olevia sementtiklinkkereitä. Käytettyjen sementtiklinkkerien kemialliset koostumukset paino-%:eina olivat:

35

Taulukko I

	Klinkkerin alkuperä	SiO ₂	CaO	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ +K ₂ O
5	Prachovico-Pr	21,3	65,8	5,6	4,2	3,3	0,21	0,87
	Hranice-Hr	20,0	62,2	5,8	3,7	2,0	0,17	0,81
	Nalomerico-Na	20,6	63,5	4,7	4,5	2,9	0,15	0,19
	Stramberk-St	21,9	67,3	6,3	2,8	1,3	0,30	0,95
	Lochkov-Lo	21,4	65,1	5,7	2,4	1,9	1,05	0,85

10

Granulometrisesti kutsuttiin jauhettua klinkkeriä tyypiksi A, kun klinkkerin osajakaumaa esittävä käyrä oli jatkuva. Tyypiksi B kutsuttiin klinkkeriä, jonka jakaumakäyrässä oli osajakauma alle 20 µm.

15

Fenolikondensaatiotuotteen valmistus voidaan suorittaa seuraavalla tavalla:

Autoklaaviin panostettiin 500 paino-osaa seuraavan koostumuksen omaavaa teknillistä fenoliseosta:

20

tyhjöhartsia	3,45	paino-%
neutraaleja öljyjä	3,10	"
kresoleja	3,80	"
ksylenoleja	2,35	"
pyrokatekiinia	45,80	"
3-metyylipyrokatekiinia	12,75	"
4-metyylipyrokatekiinia	28,75	"

25

Lisättiin 800 paino-osaa vettä. Lämmitettiin 50 - 60°C:n lämpötilaan ja lisättiin sekoittaen 560 paino-osaa teknillistä, 90-% natriumsulfiittia sekoittaen. 30 minuutin aikana annettiin seokseen valua 583 paino-osaa 38-% formaldehydiä. Autoklaavi suljettiin ja sitä kuumennettiin 30 minuuttia paineen alaisena 130°C:n lämpötilassa. Autoklaavi jäähdytettiin sitten 60°C:n lämpötilaan ja lisättiin hitaasti jatkuvasti sekoittaen 50 paino-osaa 40-% rauta-III-kloridin vesiliuosta. Sitten kuiva-ainepitoisuus säädettiin 25 %:ksi lisäämällä vettä,

30

35

jolloin muodostui suoraan käyttökelpoinen tuote. Muodostunut tuote oli pääasiassa sulfonoitu formaldehydin fenolikondensaatiotuotteen natrium-rauta-III-suola. Tästä tuotteesta käytetään seuraavassa lyhennettä NaSF.

5 Valmistettiin toinen tuote samalla tavalla sillä erotuksella, että laimentamatonta esimerkin 1 mukaista tuotetta hapetettiin 20 minuuttia johtamalla seokseen ilmaa nopeudella 120 l/min 60°C:n lämpötilassa. Hapettamisen päätyttyä säädettiin kuiva-ainepitoisuus 25 paino-%:ksi, jolloin saatiin käyttökelpoinen tuote. Tämä
10 tuote oli pääasiallisesti fenoli-formaldehydi-kondensaatiotuotteen rauta-III-suola ja siitä käytetään seuraavassa lyhennettä FeSF.

Menetelmää keksinnön mukaisen hydraulisen sideaineen valmistamiseksi tutkittiin useilla näytteillä ja tulokset niistä on esitetty seuraavissa esimerkeissä. Kaikki
15 esimerkeissä esitetyt prosenttiluvut on laskettu jauhetun sementtiklinkkerin määrän mukaan. Käytetyn valmistusveden määrä on ilmoitettu vesikertoimena, w, joka ilmoittaa vesimäärän suhteen käytettyyn sementtiklinkkeriin.
20

Esimerkki 1

Sideaineen muodostamiseksi betonimassaa varten jauhettiin pelkästään sementtiklinkkeriä ilman kipsin lisäystä. Jauhetun materiaalin osaskoko yksittäisissä näyt-
25 teissä oli erilainen ja ominaispinta-alat olivat eri suuret. Klinkkerin koostumus ja alkuperä on esitetty taulukossa I.

Valmistusveteen liuotettiin alkalisia suoloja ja sulfometyloitua kondensaatiotuotetta, minkä jälkeen suoritettiin jauhetun klinkkerin homogenisointi massaksi se-
30 koitusveden kanssa.

Betonimassan ominaisuudet on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Valmistetun massan ominaisuudet

n:o	Klinkkerin alkuperä	Ominais- pinta- ala m ² /kg	Granulo- merinen tyyppi	Lisäykset valmistusvedessä %:eina klinkkeristä	w	Käsi- teltä- alku vyyss	Sitout.	Puristuslujuus jälkeen			
								h	pv	pv	
1.	Pr	260	A	1%NaC+0,5%NaLig+0,15%NaSF	0,25	2	60 min.	3	33	89	92
2.		280	A	1,2%NaC+0,25%NaSF	0,27	3	68 min.	41	61	72	80
3.		280	A	1%NaHC+0,3%NaLig+0,12%NaSF	0,25	3	50 min.	14	60	100	117
4.		330	A	0,9%NaC+0,5%NaLig+0,25%NaSF	0,23	5	230 min.	60	62	100	125
5.		550	A	1,2%NaC+1%NaSF	0,25	4	60 h	50	76	-	102
6.		1000	B	2,3%NaC+1,5%FeSF	0,25	4	60 min.	112	-	-	-
7.	Hr	380	B	1%NaC+0,5%NaLig+0,5%NaSF	0,27	4	350 min.	6	90	92	95
8.		400	B	1,5%KC+0,3%FeSF	0,27	3	160 min.	26	70	103	-
9.		400	B	0,8%FeSF	0,25	2	2 min.	-	-	-	-
10.		560	B	1,1%NaHC+0,5%NaSF	0,25	4	60 min.	58	97	99	138
11.		560	B	1%NaHC+0,5%NaSF	0,25	4-5	3 min.	-	-	100	-
12.		560	A	1%NaC+0,5%NaSF	0,25	5	30 min.	66	99	111	132
13.		630	A	1,4%NaC+1%NaLig+0,1%NaSF	0,25	5	20 min.	50	66	102	150
14.	Lo	360	A	1%NaC+0,5%FeSF	0,25	5	6 pv.	17	64	84	-
15.		360	A	1%NaC+0,3%FeSF	0,25	5	2 pv.	7	48	80	-
16.		760	A	1%NaC+0,9%FeSF	0,25	4-5	120 min.	81	103	111	-

Käytetyt lisäaineet merkittiin seuraavin lyhentein:

- NaC - natriumkarbonaatti
 NaHC - natriumvetykarbonaatti
 5 KC - kaliumkarbonaatti
 NaSF - kondensaatiotuote, joka on valmistettu kondensoimalla pyrokatekiiniöljyä formaldehydin kanssa natriumsulfiitin läsnäollessa ja jota on sitten käsitelty rauta-III-kloridilla siten, että 3 % happamista ryhmittä sisälsi Fe(III)-ioneja

- 10 FeSF - ilmalla hapetettu kondensaatiotuote NaSF.
 Edellä esitetyistä seoksista valmistetuista betoni-massoista muodostettiin lujuuskokeita varten kooltaan
 15 2 x 2 x 10 cm ja 4 x 4 x 10 cm olevia kappaleita. Viskoositeetti mitattiin rotaatioviskosimetrin avulla koaksiaal-
 20 isilla teloilla nopeusgradientin ollessa 95 s^{-1} . Kovetumisaikaa seurattiin pistämällä näytteeseen neula Vicat'n
 mukaan. Jauhetun klinkkerin ominaispinta-ala määritettiin Blaine'n mukaan. Osaskokojakauma määritettiin laskeutumiskäyristä automaattisen sedimentointivaa'an avulla.

- 25 Betonimassan käsiteltävyyden määrittämiseksi valittiin seuraava numeroasteikko, jota käytettiin taulukossa II:

- 0 - massaa ei voitu käsitellä, seos kuiva
 1 - massa valuu vain 50 Hz:n tärytyksellä
 2 - massa valuu koputtamalla sekoitusastiaa
 3 - massa valuu painovoiman vaikutuksesta
 4 - massa on erittäin juoksevaa
 30 5 - massa on erittäin juoksevaa ja sen viskositeetti pieni.

Jos valmistusveteen lisätään ligniini johdannaista, ilmoitetaan sen laatu seuraavin lyhentein:

- NaLig - natriumlignosulfonaatti
 35 CaLig - kalsiumlignosulfonaatti.

Kovettumisaika- ja lujuusarvot on ilmoitettu taulukossa II. Lujuus oli 360 vuorokauden jälkeen näytteellä 4 130 MPa, näytteellä 7 100 MPa, näytteellä 12 140 MPa. Lujuus oli 540 vuorokauden jälkeen näytteellä 2 97,5 MPa ja näytteillä 5 ja 7 102 MPa.

Esimerkki 2

Sideaineen valmistus laastia varten oli samanlainen kuin esimerkin 1 mukaisen massan, sillä erotuksella, että osa lisäaineista sekoitettiin jauhettuun sementtiin ja että käytettiin kvartsihiekkää jatkuvasti granulometrisesti valvoen suhteessa sementti:hiekka = 1:3.

Laastin lujuuden määrittämiseksi valmistettiin kooltaan 4 x 4 x 16 cm olevia kappaleita. Näytekappaleita varastoitiin 24 tuntia kyllästetyssä vesihöyryssä (90 - 95 % suhteellinen kosteus) ja sitten 28. vuorokauden asti vesijohtovedessä lämpötilassa 20°C; 28. vuorokauden jälkeen kappaleita varastoitiin ilmassa 20°C lämpötilassa ja 40 - 45 % suhteellisessa kosteudessa.

Laastin käsiteltävyyden arvioimiseksi valittiin seuraava numeroasteikko, jota käytetään taulukossa III:

- 1 - laasti on kuivaa, näytekappaleet voitiin valmistaa tiivistämällä tärytyksen avulla taajuudella 50 Hz
- 2 - laasti on muovautuvaa, luonteeltaan hieman kumimaista
- 3 - laasti on valuvaa ja poistuu painovoiman vaikutuksesta valumalla sekoitusastiasta.

Valmistusveden lisäaineiden merkintöjen suhteen pätevät esimerkissä 1 esitetyt lyhenteet.

Taulukko III

Valmistetun massan ominaisuudet (1:3)

n:o	Klinkkerin alkuperä	Ominais- pinta- ala m ² /kg	Granulo- merinen tyyppi	Lisäykset valmistusvedessä %:eina klinkkeristä	w	Käsi- teltä- vyys	Sitout. alku	Puristuslujuus jälkeen			
								h	pv	pv	
1.	Pr	340	A	1%NaHC+0,3%NaLig+0,25%NaSF	0,33	3	65 min.	46	60,1	64,3	70,1
2.		400	A	1%NaC+0,3%NaLig+0,25%NaSF	0,30	3	65 min.	55,7	72,1	76	-
3.		230	A	1%NaC+0,3%NaLig+0,25%NaSF	0,38	2	140 min.	2,2	6	52	72
4.	Hr	380	B	0,8%NaC+0,5%NaLig+0,2%NaSF	0,27	2-3	120 min.	29,6	52,1	67	68,3
5.		380	B	1%NaC+0,3%NaLig+0,45%FeSF	0,38	3	75 min.	1,4	-	76,2	-
6.		520	B	1,5%NaHC+0,5%NaLig+0,8%NaSF	0,34	2-3	75 min.	22,6	78,8	86	100
7.		720	B	1%NaC+1%CaLig+1%NaSF	0,31	3	30 min.	77,1	86,2	100	-
8.		790	B	1,2%NaC+1%NaLig+0,7%NaSF	0,33	3	35 min.	63,1	90,5	105,6	-
9.	Na	690	A	1%NaHC+1,3%NaLig+0,8%NaSF	0,29	3	55 min.	46,8	90,6	102	112

Esimerkki 3

Sementtimassan valmistamiseen käytettiin jauhet-
tua klinkkeriä, joka saatiin Stramberk'in sementtiteh-
taalta ja jonka ominaispinta-ala oli $770 \text{ m}^2/\text{kg}$. Valmis-
tetun sementtimassan vesikerroin w oli 0,25. Massa sisäl-
5 si aina 1 % natriumkarbonaattia ja 0,75 % kondensaatio-
tuotetta NaSF.

Massan valmistuksessa käytettiin erilaisia mene-
telmiä:

10 a) sekoitettiin jauhattua sementtiklinkkeriä nat-
riumkarbonaatin ja NaSF-tuotteen kanssa kuivassa tilassa,
minkä jälkeen lisättiin valmistusvesi;

15 b) jauhattu sementtiklinkkeri sekoitettiin nat-
riumkarbonaatin kanssa kuivassa tilassa, NaSF lisättiin
valmistusveteen ja sen liuettua valmistettiin aineosista
betonimassa;

c) sekoitettiin jauhattu klinkkeri NaSF-tuotteen
kanssa kuivassa tilassa, natriumkarbonaatti liuotettiin
valmistusveteen, jonka jälkeen aineosista valmistettiin
betonimassa;

20 d) valmistusveteen liuotettiin ensin natriumkar-
bonaatti ja sen liuettua NaSF ja aineosista valmistettiin
massa;

25 e) valmistusveteen liuotettiin ensin NaSF ja si-
ten saatuun liukeseen liuotettiin natriumkarbonaatti,
jonka jälkeen aineosista valmistettiin massa;

30 f) sekoitettiin jauhattu sementtiklinkkeri kuivas-
sa tilassa puolen määrän kanssa NaSF-tuotetta ja natrium-
karbonaattia; toinen puoli lisäyksistä liuotettiin val-
mistusveteen ja sitten valmistettiin massa molemmista ai-
neosista;

35 g) jauhattuun sementtiklinkkeriin sekoitettiin
kuivassa tilassa puolet natriumkarbonaatista ja kaikki
NaSF, toinen puoli natriumkarbonaatista liuotettiin val-
mistusveteen, minkä jälkeen näistä aineosista valmistet-
tiin massa;

h) jauhettu klinkkeri sekoitettiin kuivassa tilassa koko määrän natriumkarbonaattia ja puolen määrän NaSF-tuotetta kanssa, ja toinen puoli NaSF-tuotetta liuotettiin valmistusveteen, minkä jälkeen molemmista ainesosista valmistettiin massa.

5

	<u>Valmistusmenetelmä</u>	<u>Sitoutumisen alku</u>
	a)	2 tuntia
	b)	1,2 tuntia
	c)	yli 6 tuntia
10	d)	3,4 tuntia
	e)	yli 6 tuntia
	f)	5 tuntia
	g)	3 tuntia
	h)	3 tuntia

15

Sitoutumisen alkamisen eri arvoista voidaan havaita, että valmistusmenetelmän valinnan avulla voidaan säätää tarkoituksenmukaisesti sideaineen sitoutumisen alkua. Valmistusmenetelmien avulla ei vaikuteta oleellisesti lujuuksiin.

20

Esitetyistä esimerkeistä ilmenee, että vähiten edullinen on menetelmä, jossa natriumkarbonaattia lisätään kuivassa tilassa jauhettuun klinkkeriin. Edullisin sitävastoin on menetelmä, jossa kaikki aineosat liuotetaan valmistusveteen. Massojen sitoutumisen alkamisen säätö jälkikäteen käyttäen sideainetta, joka on saatu esimerkiksi jauhamalla puolet natriumkarbonaatista ja kondensaatiotuotteesta klinkkerin kanssa, on jälleen optimaalinen sen osuuden vaikutuksesta, joka on liuotettu valmistusveteen, ei kuitenkaan kuivina lisättyjen osuksien vaikutuksesta.

30

Esimerkki 4

Klinkkeriä, joka saatiin Hranice'n sementtitehtaalta, jauhettiin 0,5 g:n kanssa natriumlignosulfonaattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli $270 \text{ m}^2/\text{kg}$ ja siitä valmistettiin laasti yhdessä hiekan kanssa suhteessa 1:3, sekä 1 %:n kanssa natriumkarbonaattia ja 0,3 %:n kanssa kondensaatiotuotetta NaSF. Laasti oli w-arvolla 0,4

35

erittäin hyvin käsiteltävää ja sen kovettuminen alkoi 45 minuutin kuluttua. Kovettumisen jälkeen näytteitä pidettiin 30 minuuttia vesihöyryllä kyllästetyssä atmosfäärissä, jonka jälkeen ne sijoitettiin vesihöyryllä lämmitettyyn tilaan. Seuraavien 30 minuutin aikana lämpötila kohotettiin 100°C :seen ja näytteitä lämmitettiin 60 minuuttia. Höyrystyksen päätyttyä näytteiden annettiin jäähtyä 30 minuuttia. Puristuslujuus 60 minuutin höyrystyksen jälkeen, ts. kaikkiaan 2 1/2 tunnin kuluttua massan valmistuksesta, oli 15 MPa.

Esimerkki 5

Sementtiklinkkeriä, jota saatiin Hranice'n sementtitehtaalta, jauhettiin 1 %:n kanssa natriumlignosulfonaattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli $740 \text{ m}^2/\text{kg}$. Tästä sementistä valmistettiin juokseva sementti, jonka w-arvo oli 0,33, ja joka sisälsi 0,5 % kondensaatiotuotetta FeSF ja edelleen 1,2 % natriumkarbonaattia ja 0,05 % vaahtoamisen estoainetta. Laastin kovettuminen alkoi 40 minuutin kuluttua ja se saavutti 20°C :n lämpötilassa 24 tunnin kuluttua puristuslujuuden 68 MPa, 7 vuorokauden kuluttua se oli 81 MPa ja 28 vuorokauden kuluttua 100 MPa. Sama laasti, joka sitoutumisen jälkeen oli altistettu 100°C :n lämpötilassa vesihöyryn vaikutukselle 15 minuutin ajan, saavutti puristuslujuuden 40 MPa 30 minuutin jäähdyttämisen jälkeen 20°C :n lämpötilassa.

Esimerkki 6

Hranice'sta saatua sementtiklinkkeriä jauhettiin 1 %:n natriumlignosulfonaattia kanssa ominaispinta-alaan $720 \text{ m}^2/\text{kg}$. Siitä valmistettiin laasti (sementti:hiekka = 1:3, w = 0,33) lisäämällä 1 % natriumkarbonaattia ja 0,5 % NaSF -tuotetta. Laasti valmistettiin 20°C :n lämpötilassa. 15 minuutin kuluttua valmistamisen jälkeen laasti sijoitettiin kovettumattomina näytteinä tilaan, jossa vallitsi $-8 - -10^{\circ}\text{C}$ lämpötila, ja samanaikaisesti toiseen tilaan, jossa lämpötila oli -30°C . Ennen puristuslujuuden määrittystä $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ kokoisia näytteitä pidettiin 60 minuuttia $+20^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

Varastointi- lämpötila	Puristuslujuus (MPa)		
	24 tunnin	7 vrk:n	28 vrk:n jälkeen
-8 - -10°C	10	30,4	62,2
5 -30°C	4	-	15

10 Jos NaSF korvataan samalla määrällä lignosulfo-
naattia, ovat saavutetut lujuusarvot samoissa lämpöti-
loissa 20 - 30 % pienempiä.

Esimerkki 7

15 Sementtilaastin valmistamiseen käytettiin Hranice'n sementtitehtaalta saatua sementtiklinkkeriä, joka
jauhettiin 600 m²/kg olevaan ominaispinta-alaan yhdessä
0,5 %:n kanssa natriumlignosulfonaattia. Valmistettiin
laasti, jossa sementin suhde hiekkaan oli 1:3 ja w-arvo
0,30, ja lisättiin 0,25 % NaSF-tuotetta ja 1 % natrium-
karbonaattia. Vertailuun käytettiin valvontalaastia, jon-
ka visuaalinen tiiviys oli sama, sementin suhde hiekkaan
20 oli 1:3 ja w-arvo 0,50; tällöin käytettiin tsekkoslova-
kialaista valmistetta olevaa portland-sementtiä, luokka
400. Näytteitä varastoitiin kovettumisen jälkeen 24 tun-
tia kyllästetyssä vesihöyryssä ja sen jälkeen korrodoi-
vien suolojen liuoksissa. Saavutetut lujuusarvot yhden
25 vuoden keskeyttämättömän varastoinnin jälkeen on esitet-
ty taulukossa V.

Taulukko V

	Suolaliuos	Taivutusvetolujuus MPa		Puristuslujuus MPa	
		keksinnön mukainen	vertailu	keksinnön mukainen	vertailu
5	Ammonium-sulfaatti 139 g/l	9,8	hajosi	37,9	hajosi
10	Ammonium-sulfaatti 0,68 g/l	15,5	6,1	108,6	82,3
	Natrium-kloridi 164 g/l	13,9	7,5	100,2	72,8
15	Natrium-kloridi 0,82 g/l	16,8	8,2	103,2	64,9

20

Esimerkki 8

Sementtisideaineen valmistamiseksi käytettiin muita sulfometyloitujen fenoli-formaldehydi-kondensaatio-
 tuotteiden suoloja. SFK 1 on NaSF:stä saatu tuote, joka
 oli hapetettu ilman avulla sumutuskuivauksessa. SFK 2 on
 25 puhtaan pyrokatekiinin kondensaatiotuote, jolloin puolet
 happamista ryhmistä sisältävät kromi-(III)-ioneja. SFK 3
 on pyrokatekiiniöljyn kondensaatiotuote, jonka happamis-
 ta ryhmistä puolet sisältää alumiini-(III)-ioneja.

30

Näitä kondensaatiotuotteita käytettiin betonimas-
 sojen valmistukseen, joiden w-arvo oli 0,20. Tätä varten
 jauhettiin Prachovice'n sementtitehtaasta saatua sementti-
 klinkkeriä ominaispinta-alaan $590 \text{ m}^2/\text{kg}$ ilman kipsiä.

35

Massa sisälsi 0,6 % sulfometyloitua fenolikondensaattia
 ja 0,8 % natriumkarbonaattia. Näin saatujen massojen kä-
 siteltävyydet ja sitoutumisen alkaminen on esitetty seu-
 raavassa taulukossa VI.

Taulukko VI

	Sulfonoitu fenoli- kondensaatiotuote	Käsiteltävyys (esimerkin 2 asteikon mukaan)	Sitoutumisen alkaminen min.
5	FeSF	5	90
	SFK 1	5	70
	SFK 2	4	40
	SFK 3	4 - 5	50

10

Esimerkki 9

Sulfonoitujen fenyli-formaldehydi-kondensaatio-
tuotteiden suolojen soveltuvuus sementtien kovettumisen
säättöön vahvistettiin näytteiden avulla, joissa käytet-
tiin useita, erilaisista fenoliraaka-aineista valmistet-
tuja kondensaatiotuotteita tai niiden suoloja Fe-(III)-
ionien kanssa. Katsaus näihin tyyppeihin ja raaka-ainei-
siin on esitetty taulukossa VII.

15

Taulukko VII

Raaka-aineiden koostumukset

Merkin- tä	Raaka-aine	Fenoli- kresoli	Ksyle- noli	Pyroka- tekiini	Pyroka- 3-metyyli- pyrokate- kiini	4-metyyli- pyrokate- kiini	Resor- siini ja ho- mologit	Dimetyyli- pyrokate- kiini	Korkeam- mat feno- lit
SFK 4	pyrokatekiini- öljy	4,7	3,9	28,1	10,3	27,0	13,2	12,8	0
SFK 5	öljyn 1. jae	33,6	55,1	6,7	1,7	1,5	0	1,4	0
SFK 6	öljyn 2. jae	10,4	8,1	38,9	23,0	10,0	2,3	7,3	0
SFK 7	öljyn 3. jae	2,8	1,0	30,4	22,7	14,6	0	28,5	0
SFK 8	öljyn 5. jae	0	2,1	9,8	8,9	4,9	16,4	13,5	44,6
SFK 9	öljyn 6. jae	0	2,2	4,0	3,7	36,0	37,6	14,0	2,5
SFK 10	fenolileikkaus	26,6	73,4	0	0	0	0	0	0
SFK 11	optoli	2,2	6,6	50,8	25,5	8,2	0	6,7	0
SFK 12	resorsiinijae	0	1,8	1,9	0,8	9,0	58,6	5,8	22,7
SFK 13	pyrokatekiini	0	0	100	0	0	0	0	0
SFK 14	resorsiini	0	0	0	0	0	100	0	0

Sellaisen sementtimassan valmistamiseksi, jonka w-arvo oli 0,20, käytettiin esitettyjä kondensaatiotuotteita. Massan koostumus oli seuraava:

- 5 - ominaispinta-alaan $590 \text{ m}^2/\text{kg}$ jauhettua sementtiklinkkeriä,
- valmistusvettä, joka sisälsi 0,8 % kondensaatiotuotetta, ja 1 % natriumkarbonaattia.

10 Sementtimassojen käsiteltävyys tutkittiin visuaalisesti edellä esitetyn asteikon mukaan. Tulokset on esitetty taulukossa VIII.

Taulukko VIII

	<u>Sulfonoitu fenolikondensaatti</u>	<u>Käsiteltävyys</u>
15	SFK 4	4
	SFK 5	3
	SFK 6	3 - 4
	SFK 7	4 - 5
	SFK 8	4 - 5
20	SFK 9	5
	SFK 10	3
	SFK 11	5
	SFK 12	4 - 5
	SFK 13	4 - 5
25	SFK 14	5

Esimerkki 10

Hranice'n sementtitehtaasta saadusta jauhetusta sementtiklinkkeristä, jonka granulometrinen tyyppi oli B, valmistettiin massa, jonka viskositeetti mitattiin rotatioviskosimetrillä nopeusgradientin ollessa 95 s^{-1} ajasta riippuvaisena. Massa sisälsi natriumkarbonaatin lisäksi myös kovettumisen säätäjää FeSF ja eräässä tapauksessa kipsiä. Kovettumisaikojen vertailu on esitetty taulukossa IX.

30

35

Taulukko IX

Massan koostumus	Viskositeetti (Pa.s)	0,8	1	1,1	1,2	1,4	2,0	
$w = 0,36$	aika minuuttia	4	5	7	11	15	20	
5 0,3 % FeSF 1,2 % nat- riumkarbo- naattia 5 % kipsiä	25 minuutin kuluttua jäykkä tahna, jota ei voitu mitata							
Massan koostumus	Viskositeetti (Pa.s)	0,4	0,4	0,38	0,41	0,51	0,6	0,7
$w = 0,30$	aika minuuttia	4	20	60	120	140	150	155
10 0,3 % FeSF 1,2 % Na ₂ CO ₃	massa alkoi kovettua 60 minuutin kuluttua							

Esimerkki 11

Stramberk'in sementtitehtaasta saatua sementti-
klinkkeriä, jonka kemiallinen koostumus on taulukon I
mukainen, jauhettiin ominais-pinta-alaan 600 m²/kg ja
siitä valmistettiin vapaasti valuva massa ($w = 0,25$); tä-
hän massaan lisättiin 1 paino-% natriumlignosulfonaattia,
1 paino-% natriumkarbonaattia ja 0,3 paino-% kovettumisen
sääätäjää FeSF. Saadut lujuusarvot on esitetty taulukossa
X.

Taulukko X

Alkalimetalli- suola (1 paino-%)	Kovettumi- sen alku min.	Puristuslujuus (MPa)				
		1	7	28	180	pv:n jälkeen
30 Natriumkarbo- naatti	125	74	110	119	180	
Natriumvety- karbonaatti	180	19	112	130	176	

Esimerkki 12

Hranice'n sementtitehtaalta saadusta sementti-
 klinkkeristä jauhettiin lisäten 0,5 % natriumlignosulfo-
 naattia kipsiä sisältämätön sementti. Sen ominaispinta-
 5 ala oli $700 \text{ m}^2/\text{kg}$. Tästä sementistä valmistettiin vapaas-
 ti valuva massa ($w = 0,25$). Valmistusvesi sisälsi 1,25
 paino-% natriumkarbonaattia ja saman määrän kovettumisen
 säätäjää FeSF, joiden kaikkien määrät on laskettu alku-
 peräisen klinkkerin suhteen. Kovettuminen alkoi 40 minuut-
 10 tin kuluttua. Puristuslujuus oli 2 tunnin kuluttua 3 MPa,
 6 tunnin kuluttua 15 MPa, 14 tunnin kuluttua 53 MPa,
 24 tunnin kuluttua 54 MPa, 7 vuorokauden kuluttua 80 MPa,
 ja 28 vuorokauden kuluttua 100 MPa.

Samasta sementistä valmistetussa vertailunäytteessä,
 15 jossa kuitenkin esimerkin 1 kovettumisen säätäjä oli
 korvattu 0,5 paino-%:lla natriumlignosulfonaattia, olivat
 2 - 14 tunnin kuluttua saadut lujuusarvot 50 - 100 % pie-
 nempiä.

Esimerkki 13

20 Malomeric'in sementtitehtaalta saatua sementti-
 klinkkeriä jauhettiin ominaispinta-alaan $680 \text{ m}^2/\text{kg}$
 1 paino-%:n kanssa kalsiumlignosulfonaattia. Tästä kipsiä
 sisältämättömästä sementistä valmistettiin sementtimassa,
 joka sisälsi 1 paino-% natriumkarbonaattia ja 0,4 paino-%
 25 kovettumisen säätäjää NaSF; laskettu alkuperäisen klinkke-
 rin suhteen. Massa oli vapaasti valuva ($w = 0,20$) ja al-
 koi kovettua 95 minuutin kuluttua. Puristuslujuus 24 tun-
 nin kuluttua oli 94,5 MPa.

Esimerkki 14

30 Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jau-
 hettiin 0,25 paino-%:n kanssa natriumlignosulfonaattia
 sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli $270 \text{ m}^2/\text{kg}$. Siitä
 valmistettiin yhdessä hiekan kanssa suhteessa 1:3 laasti,
 joka sisälsi 1 paino-% natriumkarbonaattia ja 0,3 paino-%
 35 kovettumisen säätäjää FeSF, alkuperäisen klinkkerin mää-
 rästä laskettuna. Laastin w -arvo oli 0,4 ja se oli erit-

täin hyvin käsiteltävää ja alkoi kovettua 45 minuutin kuluttua. Kovettumisen jälkeen näytteet sijoitettiin 30 minuutin ajaksi vesihöyryllä kyllästettyyn tilaan ja pantiin sen jälkeen vesihöyryllä kuumennettuun tilaan. 5 Lämpötila nostettiin 30 minuutin kuluttua 100°C:seen ja näytteitä kuumennettiin 60 minuuttia. Höyrystyksen jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä 30 minuuttia, minkä jälkeen lujuus määritettiin 20°C:n lämpötilassa. 60 minuuttia kestäneen höyrystyksen jälkeen, ts. kaikkiaan 10 2,5 tunnin kuluttua laastin valmistamisesta, oli lujuus 15 MPa.

Esimerkki 15

Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jauhettiin yhdessä 1 paino-%:n kanssa natriumlignosulfo- 15 naattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli 740 m²/kg. Tästä sementistä valmistettiin hiekan kanssa (1:3) valumiskykyinen laasti, w-arvo 0,33, joka sisälsi 0,5 paino-% kovettumisen säätöainetta FeSF, sekä 1,2 paino-% natriumkarbonaattia ja 0,05 % vaahdonestoainetta. Laastin kovet- 20 tuminen alkoi 40 minuutin kuluttua ja saavutti 24 tunnin kuluttua 20°C:n lämpötilassa puristuslujuuden 68 MPa, 7 vuorokauden kuluttua se oli 81 MPa, ja 28 vuorokauden kuluttua 100 MPa. Sama laasti, joka oli kovettumisen jäl- 25 keen ollut alttiina 100°C:n lämpötilassa olevan vesihöyryn vaikutukselle, saavutti puristuslujuuden 40 MPa.

Esimerkki 16

Hranice'n sementtitehtaalta saatua sementtiklinkkeriä jauhettiin yhdessä 0,20 paino-%:n kanssa natriumlignosulfonaattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli 30 300 m²/kg. Tästä sementistä valmistettiin laasti (sementti:hiekka = 1:3, w = 0,43), joka sisälsi 0,5 % natriumlignosulfonaattia, 1 % natriumkarbonaattia ja 1,1 % kovettumisen säätäjää NaSF, kaikki laskettuna klinkkeristä. Ennen laastin valmistusta sekoitettiin sementtiin 20 pai- 35 no-% lentotuhkaa, joka saatiin sähkölaitoksesta. Laastin kovettumisen jälkeen näytteitä varastoitiin vesihöyryllä kuumennetussa tilassa, jossa lämpötila kohotettiin 30 mi-

nuutin aikana 100°C :seen. Tätä lämpötilaa ylläpidettiin 60 minuutin ajan. Kooltaan $4 \times 4 \times 16$ cm olevien kappaleiden puristuslujuus määritettiin 30 minuutin kuluttua niiden poistamisesta kuumennuksesta ja se oli 10,4 MPa. Jäljellä olevia kappaleita varastoitiin 28 vuorokautta 95 %:n suhteellisessa kosteudessa ja ne saavuttivat puristuslujuuden 23 MPa. Sitten jäljellä olevia koekappaleita varastoitiin vielä 1 vuosi ilmassa 40 - 45 % suhteellisessa kosteudessa. Puristuslujuus oli 32 MPa.

10

Esimerkki 17

15

Betonin valmistamiseksi käytettiin Prachovice'n sementtitehtaalta saatua hienojakoiseksi jauhettua klinkkeriä, jonka ominaispinta-ala oli $600 \text{ m}^2/\text{kg}$. Klinkkeri jauhettiin yhdessä 1,5 %:n kanssa pinta-aktiivista ainetta, joka pääasiallisesti sisälsi natriumlignosulfonaattia. Sementtiin lisättiin kuivassa tilassa 1,2 % kovettumisen säätäjää FeSF, ja valmistusveteen liuotettiin 1 % natriumkarbonaattia. Kaikki lisäykset laskettiin klinkkerin painon suhteen. Betoniseoksen koostumus oli seuraava: sementti:hiekka:lisäaineet = 1:2:3; $w = 0,31$. Betoniseoksesta valmistettiin kooltaan $15 \times 15 \times 15$ cm olevia kuutioita. Betoniseoksen kovettumisen jälkeen kuutiot sijoitettiin alttiiksi 60°C :iselle vesihöyrylle 2 tunnin ajaksi. Ne saavuttivat 30 minuutin jäädyttämisen jälkeen puristuslujuuden 40 MPa.

25

Esimerkki 18

30

Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jauhettiin yhdessä kovettumisen säätäjän NaSF (1 %) kanssa sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli $570 \text{ m}^2/\text{kg}$. Siitä valmistettiin vapaasti valuva sementtimassa ($w = 0,25$) lisäämällä 1 % natriumkarbonaattia klinkkerin painosta laskettuna. Massa valmistettiin 20°C :n lämpötilassa. 15 minuutin kuluttua sijoitettiin sitoutumaton, vapaasti valuva massa muoteissa $-1 - -2^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan ja 4 tunnin kuluttua lämpötila laskettiin $0 - -10^{\circ}\text{C}$:seen. Kooltaan $2 \times 2 \times 2$ cm olevien koekappaleiden annettiin olla tässä lämpötilassa puristuslujuuden määrittämiseen

35

saakka. Ennen puristuslujuuden varsinaista määrittämistä koekappaleita pidettiin 45 minuuttia +20°C:ssa.

24 tunnin kuluttua massan valmistuksesta puristuslujuus oli 18,2 MPa, 7 vuorokauden kuluttua 50 MPa ja 28 vuorokauden kuluttua 62 MPa.

Jos kovettumisen säätäjä NaSF korvataan samalla määrällä natriumlignosulfonaattia, tai NaSF samalla määrällä sulfonoitua ligniiniä ja natriumkarbonaatti samalla määrällä natriumvetykarbonaattia, ovat lujuusarvot 50 - 100 % pienempiä.

Esimerkki 19

Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jauhettiin yhdessä 1 %:n kanssa natriumlignosulfonaattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli 720 m²/kg. Siitä valmistettiin laasti; sementti:hiekka = 1:3, w = 0,33; lisäämällä 1 % natriumkarbonaattia ja 0,5 % kovettumisen säätäjää NaSF, klinkkerin painosta laskettuna. Laasti valmistettiin 20°C lämpötilassa. 15 minuutin kuluttua sijoitettiin kovettumaton, vapaasti valuva laasti muoteissa -1 - -2°C lämpötilassa olevaan tilaan ja rinnan -30°C lämpötilassa olevaan tilaan. Ennen puristuslujuuden määrittämistä kooltaan 4 x 4 x 16 cm olevia koekappaleita pidettiin 60 minuuttia 20°C:n lämpötilassa. Tulokset on esitetty taulukossa XI.

Taulukko XI

Varastointi	Puristuslujuus (MPa)		
	24 tunnin	7 vrk:n	28 vrk:n jälkeen
-8 - -10°C	10,1	38,4	62,2
-30°C	4	-	15

Kun kovettumisen säätäjä NaSF korvattiin samalla määrällä natriumlignosulfonaattia, olivat saavutetut lujuusarvot samoissa lämpötiloissa 20 - 50 % pienempiä.

Esimerkki 20

Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jauhettiin yhdessä 0,5 %:n kanssa kalsiumlignosulfonaattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli 520 m²/kg.

5 Samaa klinkkeriä jauhettiin edelleen yhdessä 0,5 %:n kanssa kovettumisen säätäjää FeSF sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli 560 m²/kg. Näistä molemmista sementeistä valmistettiin lisäten muita lisäaineita täyteseoksia (sementti:hiekka = 1:10), jolloin hiekan suurin raekoko

10 oli 2 mm. Lujuusarvot on esitetty taulukossa XII.

Taulukko XII

Seoksen koostumus	Sementin ominais- pinta-ala	Kovettu- sen alku	Puristuslujuus			
			2 h	24 h	7 vrk	28 vrk
1 % Na ₂ CO ₃ 1 % NaLig 0,1 % FeSF	520	2 h	-	1,6	6,3	6,8
15 1 % Na ₂ CO ₃ 0,5 % FeSF	560	10 min.	0,35	3,9	7,2	8,7
1 % Na ₂ CO ₃ 0,5 % NaLig 0,1 % FeSF	380	10 min.	0,30	3,2	6,4	8,0
20						
25						

Esimerkki 21

Hranice'en sementtitehtaalta saadusta hienojakoisesta klinkkeristä (600 m²/kg) valmistettiin laasti (sementti:hiekka = 1:3, w = 0,33), joka sisälsi 1 % natriumkarbonaattia, 0,5 % natriumlignosulfonaattia ja 0,5 % kovettumisen säätäjää NaSF. Kovettumisen jälkeen laastia pidettiin 24 tuntia tilassa, jonka suhteellinen kosteus oli 95 %. Kooltaan 4 x 4 x 16 cm olevat koekappaleet pantiin

30 sitten 5-% rikkihappoliuokseen. 180 vuorokautta kestäneen keskeytymättömän liuoksessa varastoinnin jälkeen voitiin

35

5 todeta kappaleiden pinnalla 2,5 mm:n suuruinen kuluminen. Kappaleiden murtopintojen analyysissä rasterimikroskoopin XBOL 50A avulla EDAX-laitteen kanssa ei edes 0,3 mm pienemmillä etäisyyksillä kappaleiden pinnasta voitu todeta rikki-
pitoisuuden kasvua.

Esimerkki 22

Sementtilaastin valmistamiseksi jauhettiin Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä ominaispinta-alaan 600 m²/kg ja sitä käytettiin yhdessä 0,5 paino-%:n kanssa natriumlignosulfonaattia. Valmistettiin laasti (sementti:hiekka = 1:3, w = 0,30) yhdessä 0,25 %:n kanssa kovettumisen säätäjää NaSF ja 1 %:n kanssa natriumkarbonaattia lisäyksen laskettu klinkkerin suhteen. Edelleen valmistettiin vertailua varten laasti, jonka visuaalinen tiiviys oli sama (sementti:hiekka = 1:3, w = 0,50), johon käytettiin tsekkoslovakialaista alkuperää olevaa portlandsementtiä, luokka 400. Näytteitä pidettiin kovettumisen jälkeen kyllästetyssä vesihöyryssä 24 tuntia ja sen jälkeen syövyttävien suolojen liuoksissa. Lujuusarvot yhden vuoden keskeytymättömän varastoinnin jälkeen on esitetty taulukossa XIII.

Taulukko XIII

	Taivutusvetolujuus (MPa)		Puristuslujuus (MPa)	
	Suolaliuos	keksinnönm. vertailu	keksinnönm. vertailu	
25 Ammoniumsulfaatti				
135 g/l	9,3	hajosi	37,9	hajosi
30 Ammoniumsulfaatti				
0,68 g/l	15,5	6,1	108,6	82,3
Natriumkloridi				
35 164 g/l	13,9	7,5	100,2	72,8
Natriumkloridi				
0,82 g/l	16,8	8,2	103,2	64,9

Esimerkki 23

Hranice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä jauhettiin yhdessä 1 paino-%:n kanssa natriumlignosulfo-
naattia sementiksi, jonka ominaispinta-ala oli $710 \text{ m}^2/\text{kg}$.
5 Tästä sementistä valmistettiin yhdessä 1 paino-%:n kans-
sa kovettumisen säätäjää FeSF ja 1 paino-%:n kanssa nat-
riumkarbonaattia, klinkkerin kokonaismäärästä laskettuna,
betonia suhteessa sementti:hiekka:lisäaineet = 1:3:3,
w-arvo oli 0,33. Betonin kovettuminen alkoi 30 minuutin
10 kuluttua. Siinä oli huomattava määrä ilmaa, koska se si-
sälsi 12 - 15 % suljettuja, 0,5 - 1 mm suuruisia huoko-
sia. Betoni saavutti 24 tunnin kuluttua puristuslujuuden
40 MPa.

Esimerkki 24

15 Kuten esimerkissä 23 valmistettiin saman koostu-
muksen omaavaa betonia samaa vesikerrointa käyttäen, ja
muutettiin ainoastaan lisäaineiden pitoisuuksia. Käytet-
täessä 1,5 % Na_2CO_3 ja 2 % FeSF pidentyi kovettumisen al-
ku yhdellä tunnilla.

Esimerkki 25

20 Betonin valmistamiseksi jauhettiin Prachovice'n
sementtitehtaalta saatua klinkkeriä sementiksi, jonka
ominaispinta-ala oli $700 \text{ m}^2/\text{kg}$. Betonin koostumus oli se-
mentti:hiekka:lisäaineet = 1:3:3. Käytettäessä 1 % kalium-
25 karbonaattia, 1 % NaSF ja 1,5 % CaLig ja vesikerrointa
0,26 oli seos luonteeltaan maakostea ja kovettuminen al-
koi 20 minuutin kuluttua. Kovettumisen säätäjän NaSF pi-
toisuuden lisäämisen 2,5 %:iin jälkeen ja vesikertoimen
arvolla 0,29 saatiin valumiskykyinen betoniseos, jonka
30 kovettuminen alkoi 40 minuutin kuluttua.

Esimerkki 26

Lyhenteillä NaSF ja FeSF merkittyjen edellä mai-
nittujen sulfonoitujen kondensaatiotuotteiden lisäksi
valmistettiin muita johdannaisia hapettamalla. Valmiste
35 NaSF hapetettiin ilmalla sumutuskuivauksen avulla kuivaus-
kammiossa $70 - 90^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja jäähdytettiin välit-

tömästi kuivauksen jälkeen kylmällä ilmavirralla. Valmis-
te pantiin säkkeihin, jotka oli varustettu vesitiiviillä
sisäosalla. Tästä johdannaisesta käytetään seuraavassa
lyhennettä SFK 1.

5 Lyhenteellä SFK 2 merkitty johdannainen valmis-
tettiin seuraavasti:

Reaktioastiaan pantiin 1000 paino-osaa vettä, 500 paino-
osaa pyrokatekiiniä ja 10 paino-osaa 96-% rikkihappoa.
Lämpötila säädettiin arvoon 55 - 60°C ja tässä lämpötilas-
10 sa lisättiin 30 minuutin aikana 284 paino-osaa formalde-
hydiä (36-%). Sitten lisättiin 636 paino-osaa hapanta nat-
riumsulfiittia (90-%) ja vähitellen 397 paino-osaa formal-
dehydiä. Lämpötila nostettiin vähitellen 95°C:seen ja
reaktioseosta pidettiin tässä lämpötilassa 90 minuuttia.
15 Reaktio oli päättynyt, kun otos liukeni 2-%:seen rikkihap-
poon. Sen jälkeen lisättiin 65 paino-osaa kiteistä kromi-
(III)-sulfaattia liuotettuna 100 paino-osaan vettä ja
50 paino-osaan 96-% rikkihappoa. Lopuksi kuiva-ainepitoi-
suus säädettiin 30 %:iin, jolloin saatiin tuote SFK 2.

20 SFK 3-johdannaisen valmistamiseksi käytettiin seu-
raavaa menetelmää:

Sulfonointireaktorissa sulfonoitiin 110°C:n lämpötilassa
290 paino-osaa betanaftolia ja 240 paino-osan avulla 96-%
riikkihappoa. Saatu sulfonointiseos sijoitettiin konden-
25 sointireaktoriin, johon pantiin 500 paino-osaa seuraavas-
sa esitetyn koostumuksen omaavaa teknillistä fenoliseos-
ta yhdessä 500 paino-osan kanssa vettä.

	vettä	11,6	paino-%
	neutraaleja öljyjä	3,6	"
30	tyhjähartsia	2,9	"
	fenolia	0,3	"
	kresolia	3,4	"
	ksylenoleja	3,3	"
	pyrokatekiinia	31,2	"
35	3-metyylipyrokatekiinia	15,2	"
	4-metyylipyrokatekiinia	28,5	"

Lämpötila säädettiin välille 45 - 55°C ja tässä lämpötilassa lisättiin 60 minuutin aikana vähitellen 375 paino-osaa formaldehydiä. Lisäyksen päätyttyä sekoi-
 tettiin vielä 60 minuuttia, jonka jälkeen lisättiin 40
 5 paino-osaa kiteistä alumiinisulfaattia liuotettuna 80
 paino-osaan vettä ja 200 paino-osaan 40-% natriumhydrok-
 sidiliuosta. Neutraloinnin jälkeen reaktioseos hapetet-
 tiin kuivaamalla sumutuskuivauslaitteessa.

Esitettyjä sulfonoituja fenoli-formaldehydi-kon-
 10 densaatteja käytettiin massojen valmistamiseen w-arvolla
 0,20. Sementtimassojen valmistamiseksi jauhettiin Pracho-
 vice'n sementtitehtaalta saatua klinkkeriä sementiksi,
 jonka ominaispinta-ala oli 590 m²/kg, kipsiä käyttämättä.
 Massa sisälsi 0,6 paino-% sulfonoitua fenolikondensaattia
 15 ja 0,8 paino-% natriumkarbonaattia klinkkerin määrästä
 laskettuna. Saatujen massojen käsiteltävyys ja kovettumi-
 sen alkaminen on esitetty taulukossa XIV.

Taulukko XIV

20

Sulfonoitu fenolikondensaatti	Käsiteltävyys (esimerkin 1 asteikko)	Kovettumisen alku (min.)
FeSF	5	90
25 SFK 1	5	70
SFK 2	4	40
SFK 3	4 - 5	50

Esimerkki 27

30

Hranice'n sementtitehtaalta saadusta klinkkeris-
 tä, joka oli jauhettu 400 m²/kg olevaan ominais-pinta-
 alaan, valmistettiin sementtimassoja, joiden w-arvo oli
 0,25. Massat sisälsivät 1 % natriumkarbonaattia ja 0,7 %
 sulfonoidun fenoli-formaldehydi-kondensaatiotuotteen
 35 natriumsuolaa ja toisaalta kovettumisen säätäjää NaSF.

Tapauksessa, jolloin käytettiin kovettumisen säätäjää FeSF, oli massan käsiteltävyys 5, ja kovettuminen alkoi 30 minuutin kuluttua. Käytettäessä sulfonoitua johdannaista oli käsiteltävyys 3, ja kovettuminen alkoi 5 10 minuutin kuluttua.

Esimerkki 28

Malomerice'n sementtitehtaalta saadusta klinkkeristä jauhettiin sementti, jonka ominaispinta-ala oli 700 m²/kg, yhdessä 0,1 %:n kanssa dietyylikarbonaattia 10 jauhatuslisänä ja ilman kipsiä. Tästä sementistä valmistettiin vapaasti valuva betonimassa lisäämällä 27 % valmistusvettä, 0,9 % kondensaatiotuotetta FeSF ja 0,8 % natriumoksalaattia. Massan sitoutuminen alkoi 3 minuutin kuluttua.

15 Esimerkki 29

Hranice'n sementtitehtaalta saadusta klinkkeristä jauhettiin sementti lisäämällä 0,1 % natriumlignosulfonaattia jauhatusaineena ominaispinta-alaan 400 m²/kg. Laastin valmistamiseksi (sementti:hiekka = 1:3) käytettiin 20 0,7 % natriumsilikaattia ja 0,8 % kovettumisen säätäjää FeSF yhdessä 32 %:n kanssa valmistusvettä. Laastin kovettuminen alkoi 45 minuutin kuluttua, puristuslujuus 28 vuorokauden kuluttua oli 60 MPa.

Esimerkki 30

25 Sementtimassojen valmistamiseksi jauhettiin kaupallisesti saatavaa, luokan 400 portland-sementtiä lisäten kipsiä ja Stramberk'in sementtitehtaalta saatua klinkkeriä ominaispinta-alaan 620 m²/kg yhdessä 0,1 paino-%:n kanssa natriumlignosulfonaattia jauhatuslisänä 30 (jauhatuksen tehostin). Yksittäin esitettyjä keksinnön mukaisia lisäaineita ja niiden yhdistelmiä käyttäen valmistettiin massoja, joiden vesikerroin oli 0,24. Niiden ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa XV. Prosenttiosuudet on laskettu sementtien painoista.

Taulukko XV

n:o	Sementti	Lisäykset	Käsitel- tävyys	
1	PC 400	Natriumsilikaatti, 1 %	0	
5	2	PC 400	KHSO ₄ , 1 %	0
	3	PC 400	Natriumoksalaatti, 0,8 %	0 - 1
	4	PC 400	NaSF, 0,5 %	1
	5	Stramberk 620	Natriumsilikaatti, 1 %	0 - 1
	6	Stramberk 620	KHSO ₄ , 1 %	0
10	7	Stramberk 620	Natriumoksalaatti, 0,8 %	0 - 1
	8	Stramberk 620	NaSF, 0,8 %	1
	9	Stramberk 620	NaSF, 0,8 % + natriumsili- kaatti, 1 %	4 - 5
	10	Stramberk 620	NaSF, 0,8 % + natriumoksa- laatti, 0,8 %	3 - 4
15	11	Stramberk 620	NaSF, 0,8 % + KHSO ₄ , 1 %	3

Arvosteltaessa betonimassojen reologisia ominai-
suuksia käytettiin visuaaliseen tarkasteluun perustuvaa
20 empiiristä asteikkoa, jossa käsiteltävyyssasteet tarkoittavat:

- 0 - massa kuiva, ei voida käsitellä
- 1 - massa valuu vain 50 Hz tärytyksellä
- 25 2 - massa valuu koputeltaessa sekoitusastiaa
- 3 - massa valuu sekoitusastiasta painovoiman vaikutuksesta
- 4 - massa on vapaasti valuvaa
- 5 - massa on vapaasti valuvaa ja sen viskositeetti on pieni.
- 30

Suoritetuista vertailukokeista ilmenee, että ai-
noastaan sulfometyloidun fenoli-formaldehydi-kondensaati-
tin alkalimetallisuolojen läsnäollessa (kokeet 9 - 11)
on pienen vesikertoimen omaavien massojen valmistus mah-
dollista. Yksittäiset aineosat eivät anna näitä tuloksia
35 enempää portland-sementillä (kokeet 1 - 4) kuin kipsit-

tömällä sementillääkään (kokeet 5 - 8). Tätä kokeellisesti todettua synergististä vaikutusta ei ole aikaisemmin esitetty ja sillä saadaan suurempi teho tekniikan tunnettuun tasoon verrattuna.

5 Tähän mennessä esitetyistä esimerkeistä ilmenee, että sementtimassan kovettumisen alkaminen riippuu sementin ominaispinta-alasta, jolloin ominaispinta-alan kasvaessa sitoutumisen alku säännöllisesti muuttuu aikaisemmaksi. Sitoutumisen alku riippuu myös käytetyistä
10 suoloista, jolloin samoilla pitoisuuksilla seosten kovettuminen alkaa nopeammin hapanta sulfaattia käytettäessä. Oksalaattia sisältävän seoksen kovettuminen on viivästynyt ja se on suurin silikaattia sisältävällä seoksella. Tämä antaa mahdollisuuden kovettumisajan säätöön.

15 Esimerkki 31

 Sementtimassan valmistamiseksi käytettiin klinkkeriä, joka oli jauhettu ominaispinta-alaan $2700 \text{ m}^2/\text{kg}$, yhdessä 3 %:n kanssa kovettumisen säätäjää NaSF ja 2,9 %:n kanssa natriumsilikaattia. Massan vesikerroin oli 0,37
20 ja se oli luonteeltaan vapaasti valuvaa. Ilman mainittuja lisäyksiä voitiin massaa käsitellä vasta vesiarvolla 0,8.

Patenttivaatimukset

1. Nopeasti kovettuva, erittäin luja hydraulinen sideaine, joka perustuu

5 a) portland-sementtiklinkkeriin, johon ei ole lisätty kipsiä, ja jonka ominaispinta-ala on 150 - 3000 m²/kg ja jossa alle 5 µm osasten osuus on 5 - 95 paino-%,

10 b) ainakin yhteen alkalimetalliyhdisteeseen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetallihydroksidit, alkalimetallikarbonaatit, alkalimetallivetykarbonaatit, alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisulfidit ja alkalimetallioksaltaatit, ja

15 c) veteen, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

20 d) 0,1 - 5 paino-%, laskettuna jauhetun sementin määrästä, sulfometyloidun fenoli-formaldehydikondensaatiotuotteen suolaa, jossa 3 - 70 % happamista ryhmistä sisältää kolmiarvoisia rauta-, alumiini- ja/tai kromikaationeja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että sulfometyloidun fenoli-formaldehydikondensaatiotuotteen suola on ainakin osittain muutettu kinoidimuotoon saattamalla se reagoimaan vähintään 0,5 paino-osan kanssa happea, laskettuna yhtä paino-osaa kohden fenolia.

3. Patenttivaatimuksien 1 tai 2 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että fenoli on kaksiarvoinen.

30 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että kaksiarvoinen fenoli on pyrokatekiini tai sen homologi.

5. Menetelmä nopeasti kovettuvan, erittäin lujan hydraulisen sideaineen valmistamiseksi jauhamalla portland-sementtiklinkkeriä ominaispinta-alaan 150 - 3000 m²/kg, 35 jolloin alle 5 µm osasten osuus on 5 - 95 paino-%, lisämällä ainakin yhtä alkalimetalliyhdistettä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetallihydroksidit,

alkalimetallikarbonaatit, alkalimetallivetykarbonaatit, alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisulfiitit ja alkalimetallioksalaatit; sekä yhtä sulfometyloidun fenoli-formaldehydi-

5 kondensaatiotuotteen suolaa ja sekoittamalla saatu koostumus veden kanssa, t u n n e t t u siitä, että vähintään 20 %:iin vedestä liuotetaan 0,1 - 10 paino-%, laskettuna jauhetun sementin määrästä, ainakin yhtä alkalimetallin yhdistettä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetallihydroksidit, alkalimetallikarbonaatit,

10 alkalimetallivetykarbonaatit, alkalimetallisilikaatit, happamet alkalimetallisilikaatit ja happamet alkalimetallioksalaatit, sekä 0,1 - 5 paino-%, laskettuna jauhetun sementin määrästä, sulfometyloidun fenoli-formaldehydikon-

15 densaatiotuotteen suolaa, jossa 3 - 70 % happamista ryhmistä sisältää kolmiarvoisia rauta-, alumiini- ja/tai kromikationeja, minkä jälkeen saatu seos sekoitetaan veden loppuosan ja sementin kanssa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä,

20 t u n n e t t u siitä, että käytetään 85 - 99,89 % sementtiklinkkeriä, laskettuna kuivan sideaineen määrästä.

Patentkrav

1. Snabbbindande hydrauliskt bindemedel med hög hållfasthet på basis av

5 a) portland-cementklinker utan tillsats av gips, vilken har en specifik yta av $150 - 3000 \text{ m}^2/\text{kg}$ och variandelen av partiklar under $5 \mu\text{m}$ är $5 - 95$ vikt-%,

10 b) åtminstone en alkalimetallförening, vilken valts ur gruppen bestående av alkalimetallhydroxider, alkalimetallkarbonater, alkalimetallvätekarbonater, alkalimetallsilikater, sura alkalimetallsilikater, sura alkalimetallsulfiter och alkalimetalloxalater, och

c) vatten,

k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller

15 d) $0,1 - 5$ vikt-%, beräknat på mängden av valt cement, av ett salt av en sulfometylerad fenol-formaldehydkondensationsprodukt, vari $3 - 70$ % av de sura grupperna innehåller trevärda järn-, aluminium- och/eller kromkationer.

20 2. Bindemedel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att saltet av den sulfometylerande fenol-formaldehydkondensationsprodukten åtminstone partiellt överförs i kinoidform genom att omsätta densamma med minst $0,5$ viktdelar syre, beräknat på en viktdel fenol.

20 3. Bindemedel enligt patentkraven 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fenolen är tvåvärd.

4. Bindemedel enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den tvåvärda fenolen utgörs av pyrokatekin eller en homolog därav.

30 5. Förfarande för framställning av ett snabbbindande hydrauliskt bindemedlet med hög hållfasthet genom att mala portland-cementklinker till en specifik yta av $150 - 3000 \text{ m}^2/\text{kg}$, varvid andelen partiklar under $5 \mu\text{m}$ är $5 - 95$ vikt-%, genom att tillsätta åtminstone en förening
35 vald ur gruppen bestående av alkalimetallhydroxider, alkalimetallkarbonater, alkalimetallvätekarbonater, alkalimetallsilikater, sura alkalimetallsilikater, sura alkalimetallsulfider och alkalimetalloxalater, samt ett salt av

- sulfometylerad fenol-formaldehydkondensationsprodukt och genom att blanda den erhållna kompositionen med vatten, k ä n n e t e c k n a t därav, att i minst 20 % av vattnet löses 0,1 - 10 vikt-%, beräknat på mängden av
- 5 mald cement, en förening vald ur gruppen bestående av alkalimetallhydroxider, alkalimetallkarbonater, alkalimetallvätekarbonater, alkalimetallsilikater, sura alkalimetallsilikater och sura alkalimetalloxalater, samt 0,1 - 5 vikt-%, beräknat på mängden av mald cement, av ett salt
- 10 av sulfometylerad fenol-formaldehydkonsentrationsprodukt, vari 3 - 70 % av de sura grupperna innehåller trevärda järn-, aluminium- och/eller kromkatjoner, varefter den erhållna blandningen blandas med den resterande delen av vattnet och cement.
- 15 6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder 85 - 99,89 % cementklinker, beräknat på mängden torrt bindemedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 935 719 (C 04 B 10/28).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Tsekkoslovakia-Tjeckoslovakien(CS) 124 809 (23 c 1/04), 208 037 (C 04 B 7/00).