



C (43) Patentti myönnetty
Patent meddelat 11 06 1992
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 04B 28/08, 22/00 // C 04B 7/147

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	903003
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	15.06.90
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	15.06.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.12.91
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.92

(71) Hakija - Sökande

1. Flowcon Oy, Lempääläntie 19, 37600 Valkeakoski, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ahonen, Heikki, Painontie 25, 37630 Valkeakoski, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Ky

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja lisäaine betonin, valukeraamin tai sentapaisen valmistamiseksi
Förfarande och tillsatsmedel för framställning av betong, gjutkeramik och liknande

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää betonin, valukeraamin tai sentapaisen valmistamiseksi. Menetelmän mukaan sideaineena käytetään kuonaa tai sentapaista alkaliaktivoitavaa ainetta, sideaineeseen sekoitetaan tarvittavat täyte- ja lisäaineet sideaineseoksen tuottamiseksi ja saatu sideaineseos kovetetaan. Keksinnön mukaan sideaineseokseen lisätään ennen kovettamista liuos, joka on saatu liuottamalla kuonaa alkaliaktivaattoriin. Käytettäessä sideaineena masuunikuonaa, kuonasta erotetaan tällöin osa, joka liuotetaan käytettävään alkaliaktivaattoriin, ja ainakin osittain koko käytettävän alkaliaktivaattorin määrä lisätään sideaineseokseen kuonaa sisältävän liuoksen muodossa. Keksinnön avulla saadaan betonin pienet tilat täytetyiksi saostuvilla kidepartikkeleilla, jolloin massan lujuus kasvaa.

Uppfinning avser ett förfarande för framställning av betong, gjutkeramik eller liknande. Enligt förfarandet använder man såsom bindemedel slagg eller ett liknande alkaliaktiverat ämne, och i bindemedlet irörs de erforderliga fyll- och tillsatsmedlen för att bilda en bildemedelsblandning, som härddas. Enligt uppfinningen tillsätter man bindemedelsblandningen före härddningen en lösning som erhållits genom att lösa slagg i en alkaliaktivatorn. När man såsom bindemedel använder masugnsslagg avskiljer man därvid från slaggen en del som upplöses i den använda alkaliaktivatorn och åtminstone väsentligen hela den använda mängden alkaliaktivator tillsätts bindemedelsblandningen i form av en lösning som innehåller slagg. Med hjälp av uppfinningen får man de små tomrummen i betongmassan fyllda med utfallande kristallpartiklar, varvid massans hållfasthet ökar.

Menetelmä ja lisäaine betonin, valukeraamin tai sentapaisen valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä alkaliaktivoitavan sideaineen valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 5 johdannon mukaisesta lisäainetta, jota voidaan käyttää sideaineen valmistukseen.

Kuonaan perustuvat sideaineet eli sementit ovat olleet tuttuja rakentajille jo vuosikymmenet. Alkaliaktivoituvat kuonasementit ovat edelleen olleet tunnettuja noin 20 vuoden ajan, mutta yleisempään käyttöön ne eivät ole tulleet vielä näihin päiviinkään mennessä.

Kuonasideaine valmistetaan granuloimalla ja jauhamalla rautakuona tai vastaava kuona-aines, minkä jälkeen se alkaliaktivoidaan sekoittamalla siihen sopivaa alkalia, kuten alkali- tai maa-alkalihydroksidia tai -karbonaattia. Alkali pilkkoo kuonapartikkelin pinnassa olevia silikaattiketjuja ja saa aikaan niiden yhtymisen partikkelista partikkeliin. Näin muodostuu kemiallisia sidoksia vierekkäisten partikkeleiden välille. Alkaliaktivointiin on tavallisimmin käytetty natriumhydroksidia, jonka määrä on noin 1...5 % aktivoitavan kuonan määrästä, ja/tai soodaa eli natriumkarbonaattia.

Kun kovettuneen kuonasementin matriisia tarkastellaan elektronimikroskoopilla havaitaan, että partikkeleiden välitila on täysin tyhjä; hyvin harvojen partikkeleiden välillä on visuaalisesti havaittavissa suoria kontakteja. Huolimatta tästä matriisilla on mitattavissa suuria puristus- ja taivutuslujuuksia. Tämä merkitsee, että ne harvat sidokset, jotka ovat olemassa, ovat erittäin lujia.

Alkaliaktivoituilla kuonasementeillä saavutetaan betonimassoissa mm. seuraavat kiistattomat edut:

- nopea kovettuminen, joka on säädeltävissä kemikaalien annostelulla,
- kemiallinen kestävyys ja
- palonkestävyys.

Haittapuolina pidetään puolestaan erillisen aktivointiliuoksen käsittelyä ja kovettumisen alkuvaiheessa syntyviä mikrohalkeamia. Tämän lisäksi epätietoisuutta lisää se, että kuonasementtiä ja siitä valmistettua betonia yritetään tutkia portlandsementille tyypillisillä keinoilla ja kriteereillä, jotka eivät ole relevantteja.

Kuumakeraamit ovat viime aikoina kehittyneet voimakkaasti. Niiden tutkimuksissa on ilmennyt, miten tärkeää lujuudelle on materiaalin mikrorakenteen hallinta, eli tyhjät tilat eivät lisää lujuutta.

Kuumakeraameissa tyhjät tilat täytetään pintajännitysvoimien avulla. Sulat pienet partikkelit liittyvät näet yhteen ja välitilat täyttyvät, mistä syystä keraamien sintrausvaihe yleensä suoritetaan vakuuissa ja kovassa puristuksessa.

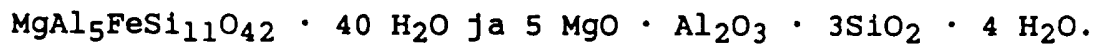
Toinen ainesluokka ovat kylmäkeraamit eli kemiallisesti sidotut keraamit. Näitä ovat faktisesti kaikki sementit. Kylmäkeraamien lujuudet poikkeavat oleellisesti tunnettujen sementtien lujuuksista. Lähinnä nämä lujuusominaisuudet on saatu aikaan valssaamalla ja puristamalla, jolloin tiheydet nousevat ja välitilat pienenevät.

Nämä valmistustavat eivät kuitenkaan sovellu rakennustarkoituksiin, joissa materiaali pitää määritellä valukeraamiksi, koska yksinkertaiset valumenettelyt ovat rakennusosien tuotannossa taloudellinen välttämättömyys.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen menetelmä sideaineen alkaliaktivoimiseksi.

Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että hienojakoinen rautakuona, joka on olennaisesti lasimaisessa tilassa, liukenee lähes täydellisesti väkevään, kuumaan NaOH-liuokseen. Tässä liuotuksessa muodostuu siirappimainen opaalinen liuos, jossa jäljellä olevat partikkelit ovat suuruusluokaltaan $\leq 0,2$ mikronia, eli alle näkyvän valon aallonpituuden. Ilmeisesti on niin, että kokonaan liuennut osa siliikaattimateriaalista on pilkkoutunut klustereiksi (hienoiksi partikkeleiksi), jotka ovat niin pieniä, ettei vastaavaa kokoa koskaan voida saavuttaa mekaanisella jauhatuksella.

Keksintöemme yhteydessä on edelleen todettu, että kun sanottua siirappimaista liuosta laimennetaan vedellä huoneen lämpötilassa tai korotetussa lämpötilassa, siitä saostuu suuri määrä pieniä kiteitä. Tästä materiaalista on röntgentutkimuksella löydetty mm. seuraavia mineraaleja:



Valmistettaessa alkaliaktivoitavaan sideaineeseen perustuvaa betonimassaa tai valukeraamia tuodaan sekoitusvaiheessa muun materiaalin mukana seokseen automaattisesti lisää vettä.

Lisäämällä tällaiseen seokseen yllä selostettua kuonan liuotuksesta saatua siirappimaista ainesta tapahtuu laimenemisen vuoksi saostumista, jolloin syntyy mainittuja hienoja kiteitä, jotka ovat olennaisesti samaa materiaalia kuin aktivoitava muu sideaine. Samalla laimennuksen yhteydessä seokseen vapautuu alkalialia, joka toimii normaaliin tapaan alkaliaktivaattorina.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle lisäaineelle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 5 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan sideaineen lähtöaineena käytettävästä hienojakoisesta kuonasta liuotetaan käytettävään alkaliaktivaattoriin niin paljon kuonaa kuin kulloinkin käytettävä aktivaattorimäärä pystyy liuottamaan. Tämä erikseen valmistettu osa käytetään koko materiaalin aktivointi- ja täytelisdäaineeksi.

Tässä suoritusmuodossa lasketaan ensin käytettävän kuona-sideaineen määrän pohjalta tarvittava alkaliaktivaattorin määrä. Alkaliin, eli tavallisesti natriumhydroksidin vesiliuokseen (lipeään), lisätään tämän jälkeen voimakkaasti sekoittaen niin paljon kuonaa, kuin siihen liukenee. Edullisesti suoritetaan lisääminen kiehuvaan väkevään lipeään. Käytettävän lipeän konsentraatio on sopivimmin noin 20...60 paino-%. Lipeään liuotettavan kuonan määrä on vastaavasti edullisesti noin 10...40 paino-% lipeän painosta. Saatu siirappimainen, läpikuultamaton betonin ja valukeraamin lisäaineliuos jäähdytetään. Liuos lisätään betonimassaan, joka muina komponentteina kuonan loppuosan lisäksi sisältää esim. kiviainesta, nesteytintä ja muita lisäaineita.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä betonimassan pienet tilat saadaan täytetyiksi saostuvilla kidepartikkeleilla ja liuotuksessa syntyneillä klustereilla. Samalla pystytään edistämään kidealkioiden syntymistä ja sitä seuraavaa kiteytymistä, ilman että tarvittaisiin lisätä alkaliaktivaattorin määrää.

Kuten yllä mainittiin, saadaan keksinnön mukaisella menetelmällä aikaan kiteitä ja muita klusteri-partikkeleita, jotka hiukkaskooltaan ovat pienempiä kuin mihin millään jauhamismenetelmällä päästään. On yleisesti tunnettua, että keraamien ja hydraulisten sideaineiden lujuus kasvaa sitä paremmin, mitä pienemmistä partikkeleista matriisi koostuu. Yleisen materiaalien lujuusteorian mukaan matriisin vetolujuus noudattaa seuraavaa yleistä sääntöä:

$$\text{Lujuus} = \sqrt{\frac{E (1 - p^3) R \text{Exp}(-kp)}{\text{PII } C}}$$

jossa P on huokoisosuus, E kimmokerroin, R ja k materiaali-parametrejä sekä C huokoskoko.

Nähdään, että lujuus nousee nopeasti, kun pienet tilat täyttyvät ja huokoiset pienenevät.

Kun materiaalin työstettävyyys vaatii aina tällaisten valuke-raamien kyseessä ollessa suuremman määrän sekoitusvettä kuin hydrataatio tulee vaatimaan, tulee matriisiin aina jäämään huokosia. Näitä huokosia voidaan pienentää ja niiden osuutta vähentää, kun keksinnön mukaisesti osa sekoitusvedestä korvataan sanotulla liuotusliuoksella. Kaikissa tapauksissa huokosten yksittäiskoko merkittävästi vähenee, kun pienet kiteet täyttävät kaikki välitilat.

Keksintö ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan suoritusesimerkin avulla.

ESIMERKKI

Lisäaineen valmistus

450 g hienoksi jauhettua rautakuonaa, jonka hienous oli 700 m²/kg, liuotettiin 1,5 kg 50-prosenttista NaOH-liuosta 137°C:n lämpötilassa, jossa emäliuos alkoi kiehua. Seosta sekoitettiin voimakkaasti noin 20 min ajan. Tämän jälkeen seoksen annettiin jäähtyä, jolloin muodostui punaruskea siirappimainen läpinäkymätön liuos, jossa ei kuitenkaan optisella mikroskoopilla löydetty näkyviä partikkeleita. Liuosta käsiteltäessä todettiin, että osa (noin 25 - 30 g) käytetystä kuonasta oli jäänyt pohjalle liukenematta, todettiin myös, että nämä edustivat alkuperäisen materiaalin suurimpia partikkeleita.

Betonin valmistus

Sanottua liuotuksessa saatua materiaalia käytettiin prisma-muotissa tehtyihin koepaloihin seuraavan reseptin mukaisesti:

jauhettua kuonaa 450 g
normihiekkaa 1350 g
lignosulfonaattia 1,5 %
liuotuslisäainetta 47 g (vastaa NaOH-ekvivalenttia 4,8 %)

Tulokset:

Aika Lämpötila Puristuslujuus/MPa

1 h	80°C	15,9
1 vrk	20°C	46,4
7 vrk	20°C	50,5

Prismoista otetuissa hieissä havaittiin mikrohalkeamia olennaisesti vähemmän kuin vastaavissa prismoissa ilman liuotuslisäainetta: Mikrohalkeamien suhde oli 9/10 liuotuslisäaineella ja 6,5/10 pelkällä NaOH-aktivoinnilla, kun 10 merkitsee täysin särötöntä matriisia.

Prismojen kutistumat jäivät 56 vrk mittauksella arvoon 0,65 mm/m, kun se normaalilla tavalla aktivoidussa kuonasementissä oli sama kuin portlandsementillä tehdyissä prismoissa, eli noin 1,0 mm/m.

Olennaista oli vähäisempien mikrohalkeamien lisäksi nopea alkulujuuden kehitys erityisesti lämpimässä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä betonin, valukeraamin tai sentapaisen valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan

- sideaineena käytetään kuonaa, joka on aktivoitavissa vesipitoisella alkalilla,
- sideaineeseen sekoitetaan tarvittavat täyte- ja lisäaineet sellaisen sideaineseoksen tuottamiseksi, joka sisältää ainakin hieman vettä, ja
- saatu sideaineseos kovetetaan,

t u n n e t t u siitä, että

- sideaineseokseen lisätään ennen kovettamista liuos, joka on saatu liuottamalla hienojakoista kuonaa alkaliaktivaattoriin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa sideaineena käytetään masuunikuonaa, t u n n e t t u siitä, että

- kuonasta erotetaan osa, joka liuotetaan käytettävään alkaliaktivaattoriin, ja
- ainakin oleellisesti koko käytettävän alkaliaktivaattorin määrä lisätään sideaineseokseen kuonaa sisältävän liuoksen muodossa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideainekuonasta liuotetaan alkaliaktivaattoriin niin paljon kuonaa kuin käytettävä aktivaattorimäärä pystyy liuottamaan.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos on saatu lisäämällä kuona voimakkaasti sekoittaen kiehuvaan väkevään natriumhydroksidiliuokseen, jonka konsentraatio on noin 20...60 paino-%, jolloin lipeään liuotetun kuonan määrä on noin 10...40 paino-% lipeän painosta.

5. Alkaliaktivoitua sideainetta sisältävän betonin, valukeraamin tai sentapaisen valmistuksessa käytettävä lisäaine, t u n n e t t u siitä, että se käsittää natriumhydroksidi-

liuoksen, jonka konsentraatio on noin 20...60 paino-% ja johon on liuotettu noin 10...40 paino-% kuonaa.

0
0
0
0
0
0

0
0
0
0
0
0

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av betong, gjutkeramik eller liknande, enligt vilket förfarande
 - såsom bindemedel används slagg som kan aktiveras med en vattenhaltig alkali,
 - de erforderliga fyll- och tillsatsmedlen blandas med bindemedlet för att bilda en bindemedelsblandning, som innehåller åtminstone en aning vatten, och
 - den erhållna bindemedelsblandningen härdas,k ä n n e t e c k n a t av att
 - före härdningen tillsätts bindemedelsblandningen en lösning som erhållits genom att lösa finfördelad slagg i alkaliaktivatorn.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, vid vilket såsom bindemedel används masugnsslagg, k ä n n e t e c k n a t av att
 - av slaggen avskiljs en del som löses i den använda alkaliaktivatorn, och
 - åtminstone väsentligen hela den använda mängden av alkaliaktivatorn tillsätts bindemedelsblandningen i form av en lösning som innehåller slagg.
3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att av bindemedelslaggen löses i alkaliaktivatorn så mycket slagg som den använda aktivatormängden förmår lösa upp.
4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att lösningen är erhållen genom tillsättning av slagg under kraftig omrörning i en kokande, koncentrerad natriumhydroxidlösning, vars koncentration är 20...60 vikt-%, varvid mängden slagg, som lösts i lutet, uppgår till ca 10...40 vikt-% av lutets vikt.
5. Tillsatsämne avsett för användning vid framställningen av betong, gjutkeramik eller en liknande produkt, som inne-

håller ett alkaliaktiverat bindemedel, k ä n n e t e c k -
n a t av att det omfattar en natriumhydroxidlösning, vars
koncentration är ca 20...60 vikt-% och som uppvisar 10...40
vikt-% löst slagg.

85581