

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 753430 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 753430

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C04B 13/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.12.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.06.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.12.1974 SE 7416250

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Ab Alfong Betonghårdningsmedel, Kungsgatan 62 Stockholm, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Helgesson, Claes Ivar, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä betonituotteiden valmistamiseksi ja tällaisessa valmistuksessa käytetty betonin lisäaine

Förfarande för framställning av betongprodukter och betongtillsatsämne för sådan framställning

Menetelmä betonituotteiden valmistamiseksi ja tällaisessa valmistuksessa käytetty betonin lisäaine - Förfarande för framställning av betongprodukter och betongtillsätsämne för sådan framställning

Tämä keksintö koskee ensi sijassa menetelmää sellaisten betonituotteiden valmistamiseksi, jolla on suuri lujuus lyhyen kovettumisajan jälkeen. Betonilla tarkoitetaan koostumusta, joka on valmistettu täyteaineesta, lähinnä hiekasta ja kivistä, vedestä ja sementistä, edullisesti Portlandsementistä, joka voi olla normaalia tai nopeasti kovettuvaa tyyppiä.

Betonivalussa sekä rakennuspaikalla että valmistettaessa esituotettuja valmisteita, kuten rakennuselementtejä, betonin kovettumisajan lyheneminen on toivottu. Tämän saavuttamiseksi on tehty yrityksiä lisäämällä betoniin erilaisia aineita ja kohottamalla betoniseoksen lämpötilaa. Nämä yritykset eivät kuitenkaan ole olleet erityisen onnistuneita, koska kovettuminen on joko tapahtunut niin nopeasti, että betoni on jäykistynyt vielä sekoittajassa tai lopullisen betonituotteen laatu ei ole ollut tyydyttävä.

Esillä olevan keksinnön mukaan on nyt havaittu, että kovettumisaikaa voidaan olennaisesti lyhentää ilman mitään lopulliselle betonituotteelle aiheutettuja haittoja. Kovettumisaikana pidetään sitä aikaa, joka betonin on oltava

valumuotissa, so. tarvittavaa aikaa siihen, että betoni on tullut tarpeeksi lujaksi, jotta valumuotti voitaisiin poistaa, tai esijännitetyn betonin tapauksessa, jotta esijännityskaapelit voitaisiin irroittaa. Tämä lujuus vaihtelee luonnollisesti riippuen valuolosuhteista, mutta yleensä on toivottua, että betoni on saavuttaisi puristuslujuuden $100 - 250 \text{ kg/cm}^2$ ennen poistamista muotista ja $300 - 400 \text{ kg/cm}^2$ ennen esijännityskaapeleiden jännityksen poistamista.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että betoniseokseen lisätään natriumsulfaattia määrinä $0,1 - 5$ paino-%, edullisesti $0,5 - 1,5$ paino-% sementin painosta, että betoniseosta pidetään sekoitusprosessin aikana lämpötilassa $30 - 90^\circ\text{C}$, ja että valettua betonia pidetään lämpötilassa $30 - 90^\circ\text{C}$ vähintään 2 tunnin ajan. Betoniseos tulisi edullisimmin valaa muottiin siten, ettei valuprosessin aikana tapahtuu huomattavampaa lämpötilan laskua.

Lisätty natriumsulfaattimäärä määritellään kiteisenä natriumsulfaattina $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Natriumsulfaatin edullinen vaikutus näyttää johtuvan siitä, että se kohottaessaan vesifaasin ioniaktiviteettia hidastaa sementtikomponentin $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) hydrataatiota. Betoniseoksen käsiteltävyys ei sekoitusprosessin aikana huomattavammin alene. Tämä on täysin vastakkaista sille, mitä voitaisiin odottaa, koska esikuumennetun tavanomaisen betoniseoksen (ilman natriumsulfaattia) käsiteltävyys alenee sekoitusprosessin aikana. Sementtikomponenttien $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) ja $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) hydrataatio tapahtuu nopeammin vesifaasin ioniaktiviteetin kohotessa, mutta koska nämä reaktiot eivät tapahdu välittömästi veden lisäyksen jälkeen, ne eivät aiheuta muutosta betoniseoksen käsiteltävyyteen. Kun C_3S :n ja C_2S :n hydrataatio alkaa, reaktio tapahtuu hyvin nopeasti lämpöä tuottaen ja muodostaen $\text{Ca}(\text{OH})_2$:ta. Jotta tämä tapahtuisi, lämpötila ei saisi valun jälkeen laskea; muussa tapauksessa koko kovettumisprosessi hidastuu.

Natriumsulfaatti lisätään edullisesti betoniseokseen sekoituksen loppupuolella, kun muut komponentit on täysin sekoitettu. Kohotettu lämpötila saadaan edullisesti aikaan esikuumennetulla komponentilla. Vaihtoehtona on, että sekoittajaa kuumennetaan ulkoisesti tai että sekoittajaan puhalletaan höyryä. Viimeksimainitussa tapauksessa on höyrystä tiivistynyt vesi otettava huomioon.

Kun betoni valetaan muottiin, on suotavaa, että muotti on esikuumennettu vähintään samaan lämpötilaan kuin betoniseos, jotta vältettäisiin yllä mainittu kovettumisprosessin hidastuminen. Kun betoni on saatu valetuksi, sen lämpötila kohoaa asteittain itsestään johtuen hydrataatiossa muodostuneesta lämmöstä. Jos lämpötilan kohoaminen ei ole riittävän nopea, tai lämpötila ei kohoaa

haluttuun lämpötila-alueeseen 30 - 90°C asti, valettua betonia voidaan kuumentaa esimerkiksi höyryllä. On edullista estää veden haihtuminen ilman kanssa tekemisiin joutuneista betoninpinnoista. Tämä voidaan tehdä tunnetulla tavalla suihkuttamalla vettä tällaisille paljastetuille betonipinnoille tai peittämällä ne muovikalvolla. Valettaessa suuri määrä betonia, voi lämpötila betonin sisällä nousta liian korkeaksi. Tässä tapauksessa betonia voidaan jäähdyttää tunnetulla tavalla, esimerkiksi siihen upotettujen jäähdytysputkien avulla.

Voidaan siis sanoa, että natriumsulfaatti hidastaa hydrataatiota alkuvaiheen aikana, so. sekoitusprosessin aikana, ja kiihdyttää hydrataatiota myöhemmässä vaiheessa, kun betoni on valettu. Itsestään tai keinotekoisesti tapahtunut lämpötilan nousu tässä viimeksi mainitussa vaiheessa sisältää määrätyn vaaratekijän betonin kutistuessa ja kuivuesssa, jolloin muodostuu halkeamia. On havaittu, että tätä vaaraa voidaan vähentää, tai se voidaan ehkäistä lisäämällä myös hienojakoista, reaktiivista amorfista piihappoa, SiO_2 . Tällä piihappolla tulisi edullisimmin olla hiukkaskoko, joka vastaa hiukkaskokoa kolloidaalissa liuoksessa, jossa se on yleensä alle 30 nm (nanometri). Tällaista kolloidaalista piihappoa voidaan valmistaa esimerkiksi saostamalla silikaattiliuoksesta. Tällaisen kolloidaalisen piihapon lisäysmäärän tulisi olla suunnilleen sama kuin natriumsulfaatin määrä, so. 0,05 - 3,0 paino-% sementin painosta. Voidaan käyttää myös karkeampia hiukkasia sisältävää piihappoa, jota on erotettu eri pyrometallurgisten prosessien poistokaasuista. Tällaisen piihapon hiukkaskoko voi olla jopa 10 μm . Tämän tyyppistä piihappoa tulisi käyttää suurempia määriä kuin kolloidaalista piihappoa, edullisesti 0,3 - 6 paino-% sementin painosta.

Piihapon edullinen vaikutus näyttää johtuvan piihapon reaktiosta kalsiumhydroksidin kanssa, jota on muodostunut yllä mainitussa sementin komponenttien hydrataatiossa. Tämä reaktio on hyödyllinen kahdesta syystä. Ensiksikin osa kalsiumhydroksidia kuluu aiheuttaen siten hydrataation lisääntymisen, ja toiseksi muodostuu kalsiumsilikaattihydraatteja, jotka lisäävät betonin lujuutta siten estäen halkeamien synnyn.

On myös havaittu edulliseksi lisätä betoniseokseen kostutusainetta. Tämän avulla saadaan huomattavasti parempi seoksen läpikotainen kastuminen sekä hienompien sementtihiukkasten ja myös piihapon, jos tätä on lisätty, parempi jakautuminen. Lisätty kostutusaineen määrä on edullisesti 0,0002 - 1 % sementin painosta. On edullista käyttää kostutusaineena ns. lyotrooppista nestemäistä kidettä, koska tämä stabiloi hienojen hiukkasten suspension huomattavasti paremmin kuin kostutusaine, joka ei ole lyotrooppinen nestemäinen kide.

Tämä keksintö kskee myös betonin lisäainetta, jonka tarkoituksena on tehdä mahdolliseksi sekoitus, valu ja kovettuminen korotetuissa lämpötiloissa. Lisäaineelle on tunnusomaista, että se sisältää käytännöllisesti katsoen kyllästettyä natriumsulfaatin vesiliuosta, johon on suspendoitu hienojakoista piihappoa 10 - 70 %:n määriä lisäaineen koko painosta. Lisäaine sisältää edullisesti myös kostutusainetta 0,002 - 2 % koko painosta piihapon pitämiseksi suhteellisen pysyvänä suspensiona. Kostutusaineella on myös yllä mainittu edullinen vaikutus betoniseokseen.

Esimerkki 1

Betoniseos valmistettiin alla esitetyissä olosuhteissa.

Betoniseos:

sementti (Gullhögens nopeasti kovettuva sementti)	24 kg
sora 0-8 mm	34,75 kg
sepele 8-16 mm	13,10 kg
16-23 mm	39,25 kg
vesi-sementtisuhde	0,42
sekoituslämpötila	40°C

Tämä betoniseos jaettiin 3:ksi eräksi. Natriumsulfaattia lisättiin alla esitetyt määrät:

- erä n:o 1: ei lisäystä
- erä n:o 2: 1,1 % sementin painosta
- erä n:o 3: 5 % sementin painosta.

Näiden kolmen erän konsistenssi mitattiin ns. painumakartiolla (saksaksi: Setzmessgerät). Tulokset ilmoitetaan cm:inä. Konsistenssi mitattiin myös ns. vebe-konsistenssimittarilla (saksaksi: Vebe-Konsistenzmessgerät). Tulokset ilmoitetaan sekunteina. Tulokset näistä mittauksista esitetään alla olevassa taulukossa:

Taulukko

	Erä 1	Erä 2	Erä 3
Painumakartiokonsistenssi:			
heti sekoituksen jälkeen	5	-	-
15 minuutin kuluttua	0	6	8
35 minuutin kuluttua	0	2	4
Vebe-konsistenssi:			
heti sekoituksen jälkeen	2	-	-
15 minuutin kuluttua	ei mitattu	2	1
35 minuutin kuluttua	20	7	5

Näistä kolmesta erästä valmistettiin koekappaleita. Koekappaleet kovetettiin kovetushuoneessa, jossa lämpötilaa kohotettiin seuraavasti:

<u>Aika tunteina</u>	<u>Lämpötila</u>
0	40°C
1	50°C
2	57°C
3	62°C
4	65°C

Näiden koekappaleiden puristuslujuudet mitattiin 2, 3 ja 4 tunnin kuluttua. Tulokset nähdään alla olevasta taulukosta. Lujuus on ilmoitettu kg/cm²:einä, ja jokainen esitetty luku on kahden koekappaleen keskiarvo.

	<u>2 tunnin kuluttua</u>	<u>3 tunnin kuluttua</u>	<u>4 tunnin kuluttua</u>
Erä 1	91	236	293
Erä 2	112	244	300
Erä 3	169	293	321

Erä n:o 1 ei sovellu käytännön tarkoituksiin, koska betoni kovettui liian nopeasti. Erä n:o 2 on parempi, koska ensiksikin kovettuminen hidastui siinä määrin, että betoni voitiin sekoittaa ja valaa ollessaan vielä plastisessa tilassa, ja toiseksi koska sen puristuslujuus on korkeampi kuin erällä n:o 1. Nämä hyödyllisyyden tulokset ovat vielä selvennät erässä n:o 3, jossa on suurin natriumsulfaatti-lisäys.

Esimerkki 2

Valmistettiin lisäaine, joka sisälsi 1 kg:ssa:

551,0 g vettä

212,1 g natriumsulfaattia, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

236,2 g kolloidaalista piihappoa

0,7 g nonyyliifenyyli-polyoksietyleenimonoglykolieetteriä (Berol 02).
Natriumsulfaatti liuotettiin veteen, sitten lisättiin kostutusaine. Seoksen tasoituttua piihappo sekoitettiin mukaan.

Esimerkki 3

Valmistettiin betoniseos alla esitetyissä olosuhteissa. Betoniseoksesta valettiin koekappaleita ja niitä varastoitettiin höyrykaapissa määrättyssä lämpötilassa ja kosteudessa. Määritellyn ajan kuluttua otettiin esille kaksi koekappaleita ja niiden puristuslujuudet määritettiin. 4 tunnin kuluttua loput koekappaleet siirrettiin kovetushuoneeseen niiden kovettamiseksi määrätyn standardimenetelmän (ns. yhdistetty kovetus) mukaisesti.

Sementtiseos	
sementti (Gullhögens nopeasti kovettuva sementti)	26 kg
sora 0-8 mm	35,2 kg
sepeli 8-12 mm	48,5 kg
veden lämpötila	70°C
betonin lämpötila	33°C
vesi-sementtisuhte	0,43-0,44
vebe-konsistenssi	ei mitattu
lisäaine	0,78 kg (3,0 % sementin painosta) esimerkin 2 mukaista lisäainetta.
kovetus	65°C, 100 % suhteellinen kosteus

Taulukko

Puristuslujuus (kg/cm^2)	Koekappale No. 1	Koekappale No. 2	Keskiarvo
2 tuntia valamisesta	360	338	349
3 tuntia valamisesta	396	407	401.9
4 tuntia valamisesta	422	429	425.5
24 tunnin yhdistetyn kovetuksen jälkeen	444	453	448.5

Esimerkki 4

Olosuhteet olivat samat kuin esimerkissä 3, mutta ilman lisäainetta. Betoniseos oli mahdoton valaa, koska se alkoi kovettua sekoitusprosessin aikana

Esimerkki 5

Betoni sekoitettiin alla esitetyissä olosuhteissa. Betoniseoksesta valettiin koekappaleita. Koekappaleet kovetettiin kuumahuoneessa esitetyssä lämpötilassa. Koekappaleiden puristuslujuus määritettiin 2, 3, 4, 5, 6 ja 24 tunnin kuluttua. Lujuuden lisäys ilmoitetaan alla olevassa taulukossa:

Betoniseos	
sementti (Gullhögens nopeasti kovettuva sementti)	19,0 kg
sora 0-8 mm	33,6 kg
sepele 8-16 mm	18,7 kg
16-22 mm	18,7 kg
sekoituslämpötila	55°C
vesi-sementtisuhte	0,43
vebe-konsistenssi	3,0 sekuntia

lisäaine: 0,88 kg (4,6 % sementin painosta) esimerkin
2 mukaista lisäainetta.

kovetus 0-2 tuntia noin 75°C. Sitten adiabaattinen kovetus,

lämpötila lämpötilan ollessa noin 75°C noin
2 tuntia ja sitten laskeissa 45°C:seen
kaikkiaan 19 tunnissa, minkä jälkeen
koekappaleet poistettiin kuumahuoneesta
ja kovetettiin 20°C:ssa.

Taulukko

Kovetus aika (tunteja)	Puristuslujuus (kg/cm ²)
1	20
2	160
3	320
4	384
5	410
6	420
12	450
24	504

Esimerkki 6

Samat olosuhteet kuin esimerkissä 5, mutta ilman lisäainetta. Betoniseos oli mahdoton valaa, koska se jähmettyi sekoitusprosessin aikana.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä betonituotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan betoniseos, lisätään tähän seokseen natriumsulfaattia määrinä 0,1-5 % sementin painosta, sekoitusprosessin aikana betoniseos pidetään lämpötilassa 30-90°C, betoniseos valetaan muottiin, ja valettu betoni pidetään lämpötilassa 30-90°C vähintään 2 tunnin ajan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että betoniseokseen lisätään piihappoa, jonka hiukkaskoko on alle 10 mikronia, määrinä 0,05-6 % sementin painosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piihapolla on kolloidaalinen hiukkaskoko, ja sitä lisätään määrinä 0,05-3 % sementin painosta.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että betoniseokseen lisätään kostutusainetta määrinä 0,0002-1,0 % sementin painosta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumsulfaattia lisätään määrinä 0,5-1,5 % sementin painosta.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on lyotrooppinen nestemäinen kide.

7. Betonin lisäaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää käytännöllisesti katsoen kyllästettyä natriumsulfaatin vesiliuosta, johon on suspendoitu 10-70 hienojakoista piihappoa koko lisäaineen painosta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös kostutusainetta määrinä 0,002-2 % lisäaineen kokonaispainosta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on lyotrooppinen nestemäinen kide.

Patentkrav:

1. Sätt att framställa betongprodukter, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar framställande av en betongblandning, tillsättande av natriumsulfat till nämnda betongblandning i en mängd av 0,1-5 % per vikt cement, hållande av betongblandningen vid en temperatur av 30-90°C under blandningsprocessen, gjutande av betongblandningen i en form, och hållande av den gjutna betongen vid en temperatur av 30-90°C under åtminstone 2 timmar.
2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kiselsyra med en partikelstorlek understigande 10 mikron tillsätts betongblandningen i en mängd av 0,05-6 % per vikt cement.
3. Sätt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att kiselsyran har en kolloidal partikelstorlek och tillsätts i en mängd av 0,05-3 % per vikt cement.
4. Sätt enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett vätnedel tillsätts betongblandningen i en mängd av 0,0002-1,0 % per vikt cement.
5. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumsulfat tillsätts i en mängd av 0,5-1,5 % per vikt cement.
6. Sätt enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att vätnedlet är en lyotrop flytande kristall.
7. Tillsatsmedel för betong, k ä n n e t e c k n a t därav, att den består av en väsentligen mättad vattenlösning av natriumsulfat, i vilken uppslammats 10-70 % finfördelad kiselsyra, beräknat på totala vikten tillsatsmedel.
8. Tillsatsmedel enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det även innehåller ett vätnedel i en mängd av 0,002-2 %, beräknat på totala vikten tillsatsmedel.
9. Tillsatsmedel enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att det även innehåller ett vätnedlet består av en lyotrop flytande kristall.

L 11

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland P 648 056, 106 2164, 123 7480, 157 1427, 198 146~~Sveitsi - Schweiz~~ (80 & 1/05), R 2 510 224 (104815/00)

Tanska - Danmark _____

USA P 2 805 719 (166-29), 3 582 376 (104813/14)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Gerhard Rühl: Die chemische Technologie von Zement
und Beton 1945-1960, Wilhelm Knapp
Verlag, Düsseldorf, p. 102 raderna 3-22

26.-78

FR

Allekirjoitus

Merkittäse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.