



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29 X. 1962 (P 99 952)

Pierwszeństwo: 21. II. 1962 Francja

Opublikowano: 1. III. 1965

Kl. 80 b, 1/02

MKP C 04 b 13/06

UKD

Twórca wynalazku: inż. Franciszek Ksawery Deloye

Właściciel patentu: Société Industrielle des Matériaux Blancs
Mézières-en-Vexin Eure, (Francja)

**Zaprawa, zwłaszcza do wyrobu elementów budowlanych
oraz sposób wytwarzania kształtek z tej zaprawy**

Urząd Patentowy

1

Przedmiotem wynalazku jest zaprawa, zwłaszcza do wyrobu elementów budowlanych o dużej wytrzymałości oraz sposób wytwarzania kształtek z tej zaprawy.

Zaprawa według wynalazku składająca się zasadniczo z subtelnie rozdrobnionej kredy o porowatości ponad 50%, o promieniu porów 1μ — 10μ i o stopniu czystości powyżej 95% oraz niewielkiej ilości hydraulicznego środka wiążącego jest, jak stwierdzono, szczególnie odpowiednia do wytwarzania kształtek o wysokich wytrzymałościach, doskonałych właściwościach izolacyjnych i wyróżniających się przy tym idealnie białą barwą.

Właściwości zaprawy według wynalazku, a zwłaszcza wytrzymałość mechaniczna wytworzonych z niej wyrobów, na przykład wytrzymałość na ściskanie, która jak wykazały badania, wynosi po 90 dniach 200 kg/cm^2 są całkowicie zaskakujące.

Trudno się bowiem było spodziewać, że z zaprawy, w skład której wchodzi niewielka ilość cementu oraz kreda nie wykazująca, jak wiadomo, bez uprzedniej obróbki cieplnej żadnych właściwości wiążących, można będzie bez zastosowania wysokiego ciśnienia otrzymać kształtki o podanej wyżej wytrzymałości, a więc o wytrzymałości porównywalnej z tą, którą charakteryzują się na przykład kamienie łupane.

Kształtki wytworzone z zaprawy według wynalazku uzyskują tak wysokie wytrzymałości bez za-

2

stosowania ciśnienia zapewne dlatego, że wchodząca w jej skład kreda o określonej porowatości i średnicy porów nie stanowi zapewne jak każda inna kreda w stosunku do spoiwa hydraulicznego biernego składnika zaprawy. Spoiwo hydrauliczne bowiem, na przykład cement portlandzki nie gra wyłącznie tylko roli mechanicznego łączenia między zawartymi w kredzie kryształami kalcytu, ale także w sposób fizyko-chemiczny uczestniczy w zespalaniu się kredy z zaprawy przez krystalizację powierzchniową portlandytu na kalcydzie. Utworzone w wyniku tej krystalizacji kryształy mieszane są o wiele bardziej wytrzymałe zarówno od kryształów kalcytu, jak i portlandytu. Stąd właśnie zapewne wynika nieoczekiwanie duża wytrzymałość wyrobu wytworzonego z zaprawy według wynalazku. Wspomniana wyżej krystalizacja zachodzi jednak tylko wówczas jeżeli grubość ścianek oddzielających mikropory kredy jest tego samego rzędu wielkości co grubość warstwy kohezynnej między portlandytem i kalcytem, przy czym oczywiście najkorzystniej jest, jeżeli kreda utworzona jest głównie z kalcytu.

Staje się więc jasnym, że ze znanych zapraw na bazie wapieni i spoiwa hydraulicznego, np. z zaprawy otrzymanej według opisu patentu polskiego nr 40113, a składającej się zasadniczo z pyłów lub mialów wapienia o nieokreślonych właściwościach i składzie, a zwłaszcza o nieokreślonej porowatości i średnicy porów oraz ze środków wiążą-

cych, nie można bez zastosowania ciśnienia uzyskać kształtek o wysokich wytrzymałościach.

Fakt, że z zaprawy według wynalazku można każdorazowo bez zastosowania ciśnienia wytworzyć kształtki o wysokiej wytrzymałości stanowi o wyższości tej zaprawy w porównaniu ze znanymi zaprawami, wytwarzanymi na bazie wapieni.

Dalsze badania wykazały, że najlepsze wyniki otrzymuje się, jeżeli jako hydrauliczny środek wiążący zaprawa według wynalazku zawiera cement portlandzki, zwłaszcza cement portlandzki pozbawiony szlaki, różowej ziemi wulkanicznej, jak również chlorków.

W celu wytworzenia kształtek z zaprawy według wynalazku, tę ostatnią zarabia się wodą do konsystencji plastycznej mieszaniny, którą formuje się w dowolne kształtki. Badania wykazały, że dobre wyniki otrzymuje się, jeżeli zarabia się zaprawę, w której zawartość cementu portlandzkiego wynosi 50—200 kg na 1 m³ produktu końcowego i która zawiera kredę rozdrobnioną do tego stopnia, ażeby jej powierzchnia właściwa wynosiła 4800 cm²/g.

Badanie porozymetryczne omawianej kredy dało następujące wyniki.

Promień poru, %	% całkowitej objętości	% porowatości
0 — 1 cμ	0	0
1 cμ — 10 cμ	1,76	4
10 cμ — 1 μ	30,0	68
1 μ — 10 μ	0	0
10 μ — 100 μ	8,7	20
powyżej 100 μ	3,1	8
	43,5	100

Jak widać porowatość jest bardzo wyraźnie złożona w dwóch obszarach: w pierwszym — powyżej 50 i drugim — zawartym między 1 cμ i 1 μ, przy czym drugi obszar odpowiada prawdopodobnie porowatości właściwej skorupkom, z których kopalina się składa, podczas gdy pierwszy odpowiadałby odstępom oddzielającym te skorupki.

Gęstość pozorna tej kredy równa się 1,520, co odpowiada, biorąc pod uwagę porowatość masie właściwej 2,7 g/cm³, to jest masie właściwej kalcytu.

Wyżej opisane właściwości strukturalne są z jednej strony korzystne dla rozwinięcia przez odpowiednie rozdrobnienie bardzo dużej powierzchni właściwej tego samego rzędu co powierzchnia cementów (np. 3000—4000 cm²/g), z drugiej strony powodują, że kreda ta ma znaczną zdolność reakcyjną pod względem chemicznym.

Wyżej scharakteryzowaną kredę senońską rozdrabnia się w młynie młotowym lub kulowym tak, żeby otrzymać następujący skład granulometryczny:

70% pozostałości na sicie o średnicy odpowiadającej 100 μ

Przykład. Stosuje się kredę senońską, wydobywaną z kamieniołomu Sénonien, znajdującego się w Mézières-en-Vexin (Eure), której analiza wykazuje w przybliżeniu następujący skład:

SiO ₂	0,7% wagowo
Al ₂ O ₃	0,4% „
Fe ₂ O ₃	0,09% „
TiO ₂	0,2% „
CaO	54—55% „
MgO	0,3% „
SO ₃	0,09% „
Na ₂ O	0,05% „
K ₂ O	0,1% „

Nierozpuszczalne produkty (zwłaszcza nie związane krzemionką) 0,9% wagowo.

Straty przy spalaniu (głównie CO₂) 43,5% wagowo.

Kreda ta składa się ze skorupiek, widzialnych pod mikroskopem, o szczególnym rozgałęzieniu. Wskutek tego ma ona całkowitą porowatość rzędu 50% objętościowo, przy czym szczególnie znaczny procent porów występuje w obszarze, w którym promienie porów są bardzo małe i w omawianym przykładzie wynoszą 1 cμ—1 μ.

53% pozostałości na sicie o średnicy odpowiadającej 200 μ

36% pozostałości na sicie o średnicy odpowiadającej 315 μ.

Cząstki, które przechodzą przez sito o 100 μ (30%) przesiewa się dalej, otrzymując następujące wyniki.

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 43 μ wynosi 4,3%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 50 μ wynosi 13,4%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 27 μ wynosi 30,0%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 19 μ wynosi 39,0%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 11 μ wynosi 44,0%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 7,6 μ wynosi 48,0%

pozostałość na sicie o średnicy odpowiadającej 4,3 μ wynosi 52,0%.

W wyniku tego stosunkowo niedokładnego rozdrobnienia następuje prawdopodobnie tylko skruszenie bryłek utworzonych ze skorupiek, co jednakże wskutek znacznej porowatości kredy jest

wystarczające do otrzymania produktu o powierzchni właściwej rzędu 4800 cm²/g (mierzone w Blaine).

Tak rozdrobnioną kredę miesza się z 120—130 kg cementu portlandzkiego, składającego się wyłącznie z 95% klinkieru i 5% gipsu (bez szlaku, popiołu i chlorku), o powierzchni właściwej mierzonej w Blaine — średnio 3200 cm²/g, i z wodą, w ilości 125—200 l, odpowiedniej do otrzymania zaprawy mniej lub więcej plastycznej, w zależności od sposobu jej formowania (ręczne odlewanie, stół wibracyjny lub sprężające urządzenie wibrujące). Ilość kredy dobiera się w taki sposób, żeby otrzymać 1 m³ produktu końcowego, a wynosi ona w danym przypadku 1 tonę.

Otrzymane kształtki wskazują wytrzymałość na ściskanie mierzoną po 90 dniach równą 200 kG/cm². Gęstość pozorna wynosi 1,65 współczynnik izolacji termicznej 0,56. Szczelność jest doskonała, kształtki nie pękają od mrozu i posiadają bardzo dużą trwałość wymiarową.

Wyniki te są nieoczekiwane, jeżeli weźmie się pod uwagę z jednej strony, że kreda senońska nie wykazuje żadnej wytrzymałości mechanicznej (wskutek tego jest zupełnie nieodpowiednia do tworzenia betonu), z drugiej strony zawartość cementu jest za mała, żeby móc jej przypisać wytrzymałość mechaniczną kształtek.

Należy zaznaczyć, że otrzymane kształtki mają wyjątkową białosć, która wzrasta w miarę suszenia. Ten wynik tym bardziej godny uwagi, że cement jest koloru szarego, można wytłumaczyć zdolnością dyfuzyjną kredy senońskiej, związanej z jej budową.

Trzeba podkreślić, że kształtki o takiej białosć otrzymano z cementu bez szlaku i bez popiołu, jedynym zabarwionym składnikiem zastosowanego cementu był żelazoglinian czterowapniowy w ilości co najmniej 10% w cemencie.

W gotowej kształtce znajduje się ostatecznie mniej niż 1% wspomnianego barwnego żelazoglinianu rozproszanego w masie o bardzo rozwiniętych właściwościach dyfuzyjnych, wskutek czego zabarwienie pochodzące od żelazoglinianu nawet po uwodnieniu jest niedostrzegalne.

Jeżeli stosowany cement zawiera popiół lub szlakę lub większą ilość żelazoglinianu czterowapniowego (bywa 12—13% w zależności od pochodzenia) produkt końcowy nie posiada tej nadzwyczajnej białosć. W przypadku dużej zawartości

szlaku oprócz zabarwienia mogą być widoczne obwódki.

Lekkość końcowego produktu można wyjaśnić faktem, że zaprawa posiada wysoki stosunek

$$\frac{E}{C} = \frac{\text{woda}}{\text{cement.}}$$

W praktyce zwiększenie tego stosunku wpływa na zwiększenie porowatości produktu końcowego, czemu towarzyszy zmniejszenie wytrzymałości.

Powyższy przykład nie stanowi ograniczenia zakresu wynalazku; można zmieniać powierzchnię kredy przez odpowiednie rozdrabnianie oraz ilości cementu i wody, w granicach, które zakreślałaby na pożądane właściwości końcowego produktu, takie jak na przykład właściwości izolacyjne, foniczne i termiczne, odporność mechaniczna i szczelność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zaprawa, zwłaszcza do wyrobu elementów budowlanych, znamieną tym, że zasadniczo składa się z subtelnie rozdrobnionej kredy o porowatości ponad 50%, o promieniu porów 1 μ —10 μ i o stopniu czystości powyżej 95% oraz niewielkiej ilości hydraulicznego środka wiążącego.
2. Zaprawa według zastrz. 1, znamieną tym, że jako kredę zawiera kredę utworzoną głównie z kalcytu.
3. Zaprawa według zastrz. 1, znamieną tym, że jako hydrauliczny środek wiążący zawiera cement portlandzki.
4. Zaprawa według zastrz. 1 i 3, znamieną tym, że zawiera cement portlandzki pozbawiony szlaku, różowej ziemi wulkanicznej oraz chlorków.
5. Sposób wytwarzania kształtek z zaprawy według zastrz. 1—4, znamieny tym, że zaprawę zarabia się wodą do konsystencji plastycznej mieszaniny, którą formuje się w dowolne kształtki.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że stosuje się zaprawę zawierającą cement portlandzki w ilości 50—200 kg na 1 m³ produktu końcowego.
7. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że stosuje się zaprawę zawierającą kredę rozdrobnioną do tego stopnia, ażeby jej powierzchnia właściwa wynosiła 4800 cm²/g.