

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA "  
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. CHIDIOȘAN CORNEL

TEZA DE DOCTORAT

CORELATII INTRE CARACTERISTICILE DE DISPERSIE SI  
CHIMICO-TEXTURALE ALE CLINCHERELOR SI PROPRIETA-  
TILE LOR LIANTE

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCATOR STIINTIFIC :  
PROF.DR. ING.DRAGOI IOAN

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA  
494862  
3504

C U P R I N S

	pg.
Introducere . . . . .	1
Partea I. . . . .	3
1. Activarea mecano-chimică a clincherelor de ciment și influența acesteia asupra gradului de utilizare a po- tențialului hidraulic al clincherelor de ciment portland . . . . .	3
1.1. Considerații generale . . . . .	3
1.2. Influența fineței de măcinare . . . . .	4
1.3. Activarea mecano-chimică a clincherelor . . . . .	13
1.4. Corelații între activarea mecano-chimi- că și metodele de mărunțire . . . . .	19
2. Activarea mecano-chimică a constituenților mine- ralogici puri . . . . .	27
2.1. Influența caracteristicilor de disper- sivitate și a "activării mecanice" asupra proprietăților liante ale compuşilor mineralogici existenți în clincherul de ciment portland . . . . .	27
2.2. Concluzii . . . . .	41
3. Activarea mecano-chimică a constituenților mine- ralogici din clincherele industriale . . . . .	42
3.1. Caracteristicile chimico-mineralogice ale clincherelor utilizate . . . . .	42
3.2. Separarea mecanică a constituenților mineralogici . . . . .	45
3.3. Activarea mecano-chimică a fracțiu- nilor obținute . . . . .	50
3.4. Concluzii . . . . .	55
4. Influența tipului de măcinare asupra activării mecano-chimică și a gradului de utilizare a potențialului hidraulic a unor clinchere industriale. . . . .	57
4.1. Caracteristicile chimico mineralogice ale clincherelor studiate . . . . .	57
4.2. Influența tipului de măcinare asupra spectrului granulometric al pulberilor obținute . . . . .	59
4.3. Influența tipului de măcinare asupra activării mecanice a acestora . . . . .	62

4.4. Concluzii . . . . .	66
Partea II . . . . .	68
2. Relații între dispersia granulometrică a clincherelor și compoziția lor mineralogică . . . .	68
5.1. Considerații generale . . . . .	68
5.2. Date experimentale . . . . .	71
5.3. Concluzii . . . . .	79
BIBLIOGRAFIA . . . . .	80

**CORELATII INTRE CARACTERISTICILE DE DISPERSIE SI  
CHIMICO-TEXTURALE ALE CLINCHERELOR SI PROPRIETATILE  
LOR LIANTE**

**Introducere**

Producția și necesarul de ciment, atât pe plan mondial cât și național sînt într-o continuă creștere. Deși în anul 1978 în România s-au produs 585 mii tone ciment; în 1980 producția a atins 15.611 mii tone, deci de peste 26,6 ori mai mult. La sfîrșitul actualului cincinal (1981-1985) se preconizează atingerea unei producții de 16,5 milioane tone, ceea ce reprezintă peste 2% din cea mondială. În 1985 în R.S.R. se vor realiza peste 650 kg/ciment pe locuitor; țara noastră, situîndu-se la acest indicator printre primele țări pe plan mondial.

Fabricarea cimentului implică mari consumuri energetice, în special la faza de ardere și la fazele de măcinare, atât a materiilor prime cât și a clinchelelor.

Una din obiectivele principale ale cercetării științifice incluse în directivele Congresului al XII-lea al R.C.R., este realizarea de materiale cu consumuri energetice reduse. În deosebită atenție trebuie acordată reducerii consumurilor energetice la fabricarea cimentului portland.

Prezenta lucrare își propune indicarea unor căi de reducere a consumurilor energetice la obținerea unor cimenturi cu calitate liante superioare prin îmbunătățirea gradului de utilizare a clinchelelor; extinzîndu-se corelații între caracteristicile de dispersie și chimico-texturale ale acestora și proprietățile lor liante.

Lucrarea este structurată în două părți cuprînzînd 5 capitole și 38 referiri bibliografice. Tesa a fost elaborată în laboratoarele de Tehnologie Lianților, aparținînd catedrei de Tehnologie Siliceșilor și Compușilor Oxizici de la Institutul Politehnic „Traian Vuia” Timișoara.

Partea întâia a tezei este afectată studiului corelației dintre metodele de măcinare și activarea mecano-chimică a compușilor chimico-mineralogici obținuți în stare pură: Co și a celor rezultăți în clinchelele industriale, precum și influența acestora





despre gradul de utilizare a potențialului lor hidraulic.

În a doua parte a tezei se studiază influența macrodispersiei clinkerelor asupra proprietăților liante ale cimenturilor obținute din acestea știindu-se că în funcție de compoziția făinii brute și condițiile de ardere clinkerale prezintă caracteristici chimico-texturale diferite.

Autorul exprimă deosebite mulțumiri conducătorului științific Prof.Dr.ing.Drăgoi Ioan precum și Prof.Dr.Decanț Teodoran Ioan pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe tot cursul elaborării tezei. Mulțumesc de asemenea, colegilor și personalului tehnic de la Catedra de tehnologia Silicaților și Compușilor Oxidici de la Institutul Politehnic „Traian Vuia” din Timișoara pentru ajutorul și sprijinul moral acordat în perioada de elaborare a tezei.

## CAPITOLUL I.

### ACTIVAREA MECANICO-CHEMICA A CLINCHERELOR DE CIMENT SI INFLUENTA ACESTEIA ASUPRA GRADULUI DE UTILIZARE A POTEN- TIALULUI HIDRAULIC AL CLINCHERELOR DE CIMENT PORTLAND

#### 1.1. Consideratii generale

Utilizarea integrală a potențialului de întărire hidraulică a unui clincher de ciment portland este legată de transformarea totală a compoziției mineralogice anhidre în compuși hidratați.

Factorul predominant în desfășurarea procesului de hidratare al oricărui compus mineralogic al clincherului de ciment îl constituie mărimea granulei care vine în contact cu apa; cu alte cuvinte gradul de dispersie sau finețea de măcinare.

Măcinarea avansată a particulelor materiale determină modificări în structura suprafețelor precum și în morfologia sistemului. În cursul măcinării structura atomică internă a mineralului se modifică în sensul deranjării structurii ordonate a cristalelor ajungându-se la o amorfizare totală. Aceasta duce la o stare activă a sistemului prin mișcarea energiei de legare. Structura dezordonată a cristalelor poate rămâne și după afirgital măcinării, dacă după încetarea forței se produce deformarea există posibilitatea revenirii la o structură ordonată. Această activare mecanică produce după unii autori o creștere a deformărilor de rețea la toate fazele, până la o anumită durată a măcinării când se obține un maxim. După care această durată are loc o „încălzire” a rețelei determinând mișcarea stării active.

Cinetica proceselor de hidratare-hidroliză, propriu-zisă, se poate influența în funcție de mecanismele acestora.

Din punct de vedere cantitativ se pot lua în considerare două mecanisme de reacție :

- hidratarea - hidroliză fără trecerea liantului în soluție; în acest caz determinante pentru cinetica procesului fiind fenomenele de suprafață și difuziune în fază solidă;

- hidratarea - hidroliză prin soluție; fenomenul de difuziune prin soluție având un rol esențial.

În cazul cineticii procesului de hidratare-hidroliză fără trecerea liantului în soluție, în prima etapă procesul este controlat de reacția chimică de la suprafață (gradul de hidratare fiind proporțional cu suprafața de reacție și concentrațiile reactivilor); iar a doua etapă este controlată de difuziunea unui dintre reactanți prin stratul de produs format anterior.

Perioada controlată de reacție de suprafață este cu atât mai scurtă cu cât liantul se caracterizează printr-o viteză mai mare de hidratare-hidroliză. S-a verificat experimental presupunerea că, după mai puțin de o zi procesul hidratării-hidrolizei silicatalui tricalcic este controlat de difuziune în timp ce pentru hidratarea-hidroliza  $\beta$ - $C_2O_3 \cdot SiO_2$  difuziunea controlează cinetica procesului după aproximativ 10 zile (1).

În cazul ipotezei de cinetică a procesului de hidratare-hidroliză cu trecerea liantului în soluție, procesul este controlat fie de viteza de dizolvare a liantului, fie de viteza de hidroliză-hidratare a liantului, fie de viteza de cristalizare a produsilor hidratați presupunând că aceste procese au loc la viteze inegale. Hotărât este procesul cu viteza minimă. Trebuie deci găsite mijloacele prin care se poate acționa asupra acestuia.

În ce privește dezvoltarea în timp a rezistențelor ea este dependentă între altele de viteza procesului de hidratare-hidroliză, precum și de formarea unor produse de hidratare din ce în ce mai stabili și de ireversibilitatea acestor procese (1).

#### 1.2. Influența fineții de măcinare

La o dimensiune mai mică a granulelor este de așteptat ca reacțiile de hidratare-hidroliză să aibă loc mai rapid, iar dezvoltarea rezistențelor în timp să fie accelerată.

Pe de altă parte se presupune că există anumite dimensiuni granulometrice optime pentru obținerea de rezistențe mecanice maxime la diferite termene sau pentru o întărire rapidă.

În acest sens s-au făcut numeroase studii de diverși autori cu rezultate câteodată contradictorii privind granulometria optimă a unui ciment.

Primele cercetări s-au axat pe influența fineții de măcinare ca atare; dar pe măsura acumulării datelor experimentale a reeșit și importanța dispersiei granulometrice; cele 2 aspecte tratându-se în interconexiunea lor (2).

-~~Wigg~~ într-un articol publicat în 1927 susține că rezistența la compresiune este proporțională și lineară cu finețea de măcinare(2);

-Taylor în 1932 pe baza lucrărilor lui Pearson și Wright care susțin că numai granulele sub 25 microni joacă un rol activ în rezistență și a lucrărilor lui Wright care susține că granulele sub 10 microni nu mai au un rol activ, propune ca dimensiuni optime fracțiunilor dintre 10 și 25 microni pe care o numește „floarea cimentului” (2)

-Halbig (1933) susține că rezistențele inițiale ale unui ciment cresc proporțional cu finețea, existând o limită inferioară după care să înceapă să scadă (2);

-Kohl însă susține contrariul, adică, o finețe de măcinare prea avansată cauzează scăderea rezistențelor mecanice (2);

-Griffin fracționând cimentul în mai multe clase granulometrice a indicat că granulele sub 10 microni dau cele mai bune rezistențe; cele între 10-25 microni dau rezistențe acceptabile, pe când cele peste 25 microni contribuie foarte puțin la rezistență.

Observații analoage au fost făcute de Pearson, Wagner și Pinner în 1936. Ei au constatat compoziții chimico-mineralogice diferite în funcție de mărimea granulelor, cele mai fine conținând mai mult alit, iar cele mai grosiere, mai mult belit (2);

-Jeannin în 1938 susține că la o creștere a suprafeței specifice corespunde o creștere a rezistenței la compresiune, mai ales în primele zile, fără să stabilească o limită a acestei creșteri (2);

-Matouchek în 1947 confirmă afirmațiile lui Jeannin indicând totodată că, granulele mai mici au un conținut superior în alit (2);

-Sherr în încercările făcute asupra granulărilor cimenturilor ajunge la concluzia că cele mai bune rezistențe le dau un ciment cu granulăria cuprinsă între 0-25 microni. Feste această dimensiune hidratarea e foarte lentă, iar granulele sub 7 microni provoacă o contracție însemnată (2), (3);

-Gruber și Werkens în contradicție cu afirmațiile anterioare susțin că un ciment măcinat grosier dă un beton mai rezistent la fisurare și ger, iar prin faptul că are o cantitate de granule nehidratate, furnizează un remediu posibil contra fisurilor (2);

-Anderaux și Hubell studiază profunzimea hidratării granulelor de ciment între 15-30  $\mu$ , în funcție de timp și care după ei este de: 0,5  $\mu$  la 24 ore; 1,7  $\mu$  la 7 zile; 3,5  $\mu$  la 28 de zile (2);

-L'hopitalier și Jones au găsit rezultate diferite privind viteza de hidratare medie zilnică; studiate pe granule de 100-200  $\mu$  și au avut: 1  $\mu$  prima lună; 0,35  $\mu$  între 1-3 luni și 0,05  $\mu$  la sfârșitul primului an (2);

-Weinberg la rândul său indică date diferite privind viteza hidratării. El face observația că viteza de hidratare variază odată cu compoziția și mărimea granulelor (2), (3);

- Jasper susține că suprafața specifică  $S$ , calculată cu ajutorul formulelor lui Mosin, Mommier și Sparling, este proporțională cu cantitatea de ciment hidratat ( $qt$ ) care la rândul ei este proporțională cu rezistența  $R_M$ ,

$$R_M = k \log qt + k'$$

$$R_M = k_1 S + k_1'$$

- Festasio și Jasper susține că rezistența la compresiune este proporțională cu cantitatea de ciment hidratată, propunând formula:

$$R_c = \alpha c = \alpha (55 \log c - 1,9r + 0,15 \sqrt{(r-2)^2 + 44}) \quad \text{unde:}$$

$R_c$  = rezistența la compresiune;

$c$  = cantitatea de ciment hidratat;

$\alpha$  = grosimea stratului hidratat (se depinde de timp, compoziție chimică și condițiile de păstrare);

$r$  = rezidual pe aia de 49,4 ochiuri/cm<sup>2</sup> (88 $\mu$ ) (2);

- Gruber și Toplek (1950) ajung la concluzia că finiza avansată a cimentului, influențează numai rezistențele inițiale și de loc pe cele finale, iar un adăos de ciment foarte fin la un ciment normal nu mărește rezistența finală (2);

- Gebelgin susține că rezistențele mecanice la 3; 7 și 28 de zile, atât la tracțiune cît și la compresiune, variază proporțional cu cantitatea de granule peste 10 $\mu$  (2);

- Gergin (1954) studiază influența particulelor foarte fine (0-4 $\mu$ ) arătând că, acestea provoacă o scădere apreciabilă de rezistență la primele virate și în special la cimenturile de cupter rotativ, fără însă să modifice rezistențele la un an (2) (3);

- Wieland confirmă rezultatele altor cercetători în sensul că granulele fine au un conținut mai mare de alit, iar cele grosiere de belit. Totodată susține că granulele mai fine au un conținut ridicat în SO<sub>2</sub> și K<sub>2</sub>O și că greutatea specifică scade odată cu dimensiunea granulelor.

Granulele mici cuprind și CO<sub>2</sub>Ca provenind din carbonatarea CaO și a căror masă volumetrică nu este decît 2,7 ceea ce și ea contribuie la greutatea specifică mică a granulelor mărunte.

Acest lucru e logic, întrucît mai mulți cercetători au stabilit o greutate specifică mai mică a C<sub>3</sub>S în comparație cu C<sub>2</sub>S (2);

- După Drayfus greutatea specifică a C<sub>3</sub>S = 3,15 g/cm<sup>3</sup>, iar a C<sub>2</sub>S = 3,28 g/cm<sup>3</sup>. (Alți autori indică alte cifre dar în toate cazurile mai mici pentru C<sub>3</sub>S). Este de presupus că greutatea specifică determinată pe compuși puri diferă de aceea a celor formați în cursul morderii în cupterul rotativ ;

- Angeles constată scăderea densității aparente edată cu creșterea finității de macinare (2);

- Hirnak (1956) a găsit hotărîtoare pentru caracterizarea granulometrică a rezistenței fracțiunii medii (între 3-30 μ) (3);

- Ivanov și Gorpofey (1960) au macinat într-o moară de laborator 3 clinchere cu compoziții diferite la o finețe de 3000 cm<sup>2</sup>/g fără adăos de gips. Macinăturile obținute le-au separat într-o fracțiune grosieră (15-200 μ); una mijlocie (10-50 μ) și una fină (0-10 μ). Prin modificarea raporturilor de amestec și prin adăos de gips (supr. spec. 5000 cm<sup>2</sup>/g) au alcătuit mai multe amestecuri cu granulologii diferite. De asemenea, din clincherele inițiale au mai obținut macinături de 4.500 și 6000 cm<sup>2</sup>/g (3).

Astfel au putut alcătui cimenturi cu structură granulometrică foarte diferită și studiind întărirea lor au putut stabili relul unor fracțiuni.

Fracțiunea cea mai fină (16.000 cm<sup>2</sup>/g) în cazul tuturor cimenturilor, a dat cea mai mare rezistență la 1 zi și cea mai mică la 28 și la 180 de zile. Astfel cimentul cu o suprafață de 3000 cm<sup>2</sup>/g și fracțiunea sa granulometrică de 16500 cm<sup>2</sup>/g au prezentat următoarea desfășurare a întăririi :

Tabelul nr.1.

cu în 'm/csp. în funcție de termenul de încercare și suprafa. spec.

Zile	1	3	7	28	180
Supr. spec. în cm <sup>2</sup> /g					
3000 cm <sup>2</sup> /g	56	144	212	287	406
16500 cm <sup>2</sup> /g	195	222	234	284	271

Din analizarea valorilor rezistențelor cimenturilor de diverse compoziții granulometrice (la 28 zile) și avînd suprafețe specifice de 3000; 4500 și 6000 cm<sup>2</sup>/g s-au dedus ca cifre care indică suprafața specifică a cimentului, este un indicator al rezistențelor inițiale, dar pentru îndeplinirea condițiilor de rezistență prevăzute pentru cimenturi de calitate, în primul rînd și în măsura hotărîtoare este nevoie de prezența unei cantități din fracțiunea de 3-30 μ în funcție de clasa de rezistență care urmează să se obțină (3).

Concepția de mai sus este întărită de rezultatele obținute de Verguș (1961). Granulele fine au o influență predominantă pentru



primale perioade de întărire, dar pentru perioadele ulterioare este necesară și prezența unor granule ceva mai mari.

Un ciment cu o granulație discontinuă se prezintă necorespunzător din punctul de vedere al dezvoltării rezistențelor.

După Verant rezistența la compresiune a cimentului e hotărâtă de următoarele fracțiuni :

- rezistența la 1-2 zile de fracțiunile sub  $5,8 \mu$  ;
- rezistența la 7 zile de fracțiunile sub  $19,6 \mu$  ;
- rezistența la 28 de zile de fracțiunile sub  $24,2 \mu$  ;
- rezistența la 90 de zile de fracțiunile sub  $26,9 \mu$  ;
- rezistența la 365 de zile de fracțiunile sub  $36,7 \mu$  ;

Fracțiunile peste  $40 \mu$ , în perioadele inițiale se comportă ca un material de umplutură și contribuie la rezistență în mod substanțial de abia după trecerea mai multor ani.

Verant constată creșterea % de  $SiO_2$  odată cu creșterea mărimii granulelor; adică mărirea % de belit și micșorarea % de alit, precum și faptul că cimenturile bogate în belit sînt mai greu măcinabile.

A constatat de asemenea că necesarul de apă pentru pasta de consistență normală, crește odată cu finețea de măcinare, iar începutul și sfîrșitul prizei sînt cu atît mai rapide cu cît finețea măcinării este mai avansată (2) (3).

Beke analizînd propriile rezultate precum și cele ale altor autori ca: Scherrer, Gerson, Meyer și Pittmann, a ajuns la concluzia că, la diferite cimenturi, în dependență și de compoziție chimico-mineralogică, conținutul %-al al fracțiunii între  $3-30 \mu$ ; hotărîtoare pentru rezistențe este de :

- 40-50 % pentru cimenturile ordinare;
- 55-65 % pentru cimenturile cu rezistențe ridicate;
- peste 70% pentru cimenturile cu rezistențe inițiale mari.

După Beke și Pittmann particulele mici influențează puțin rezistențele, iar cele mari servesc numai ca materiale de umplutură (3) (4).

Scherrer și Schumann (1971) sînt de părere, că la măcinarea unui ciment, suprafețele specifice și rezistențele, evoluează în același sens pînă la un maxim de rezistență după care evoluează în sens opus (5).

Îotriviți unor cercetări mai recente (1974) Beke ajunge la concluzia că, gradul de uniformitate și măcinabilitatea sînt influențate de structura rețelei cristaline. Durata măcinării pînă la valorile maxime ale lui „n”, e diferită în funcție de material. În cazul amestecurilor de materiale, din cauze unei influențe reciproce, nici o cifră de măcinabilitate nu este caracteristică (6).

In cazul unor suprafețe specifice similare, cimenturile cu grad de uniformitate granulometrică mai ridicat sînt superioare ca-  
litativ (4).

La același ciment, după cum arată cercetările efectuate la Institutul de industrie a cimentului de la Dessau (M.D.G.), de la 20 de zile, depinde în mai mare măsură de gradul de uniformitate, de-  
cît de valoarea suprafeței specifice. Aceste lucruri sînt clar în evidență  
din următorul tabel :

Tabelul nr.2

Supr. spec. (în cm <sup>2</sup> /g Blaine)	S de fracț. 3-30 μ	M	M (dat/cv)	
			1 zi	28 de zile
2600	51	1,05	78	387
4200	78	78	146	513
6150	65	65	257	414

soluția corectă ar fi deci o măcinare în circuit închis cu îndepărtarea pe măsură ce apare, a fracțiunii fine, atât pentru ob-  
ținerea unui randament optim, cît și a unor produse cu calitate su-  
perioară (5).

Dece afirmă, de asemenea, că există o legătură între lărgi-  
rea dispersiei și aptitudinea de măcinare și anume : un material  
ușor de măcinat, în aceleași condiții de mărunțire prezintă totodată  
o dispersie mai largă (7).

Din lucrările lui Wenger, Spruck și Hoff, rezultă că resis-  
tențele la compresiune, la toate termenale, determinate pe epruvete  
prismatice, turnate din cimenturi a căror compoziție granulometrică  
a fost fixată prin amestecarea unor fracțiuni cu granulajie determi-  
nate, crește, în toate cazurile, dacă repartiția granulelor la ace-  
sași suprafață Blaine devine mai îngustă. Creșterea rezistențelor la  
compresiune este explicată de autori prin aceea că în acest caz hid-  
raterul are loc mai rapid. Realizarea unor dispersii granulometrice  
mai înguste, are aceeași influență asupra vitezei de hidratare și a  
pe; ea și o măcinare mai avansată, caracterizată printr-o cifră Blaine  
mai ridicată. Acest lucru ar putea fi verificat în cazul unui ci-  
ment cu o dispersie granulometrică mai mică și o suprafață specifică  
mai mică, care însă dezvoltă rezistențe identice cu un ciment avînd  
dispersie granulometrică și suprafață specifică mai mare. În primul  
caz s-ar face o economie de consum energetic la măcinare (7).

Din lucrările lui Keiser, Almbach, Marold și Hoshida, de ase-



nessa, rezultă că rezistența la compresiune crește odată cu micșorarea dispersiei granulometrice (7).

Din cercetările lui Blang rezultă același lucru și în cazul cimenturilor de furnal (7).

În schimbul într-o publicație a lui Anglin, Leckie și Seaboch s-a arătat că, cimenturile cu o distribuție granulată îngustă tind mai mult la o separare a apei și nu se pretează prea bine pentru prepararea mortarelor și a betonelor (7).

Din cercetările lui Giuliani, Lecher, Wörner și Schuyden rezultă că nici compoziția chimică a particulelor nu este uniformă. Fraziunile mai fine provenite din același clincher au un conținut mai mare de alit; ceea ce se explică prin rezistența diferită la mărunțire a faselor din clincher.

Kleinburg (1976) a analizat această influență a dispersiei granulometrice asupra dezvoltării rezistenței cimentului, prin studierea evoluției hidratării unei singure granule și prin relația dintre cantitatea de ciment total hidratat și a rezistenței la compresiune, poate fi făcută, prin metode de calcul (7).

În acest scop a utilizat 3 clinchere industriale, având conținuturi de alit între 68-75%; de calit - I între 7-10 % și de alcalii între 0,4-1,2 % (% de masă). A măcinat clincherele la fineți între 2000-5000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine, în trepte de 500  $\text{cm}^2/\text{g}$  la durate între 30 minute și 3 ore; iar ulterior a adăugat gips, astfel încât conținutul în  $\text{SO}_2$  să fie aproximativ de 3,2 %.

Analiza granulometrică e efectuată cu sita cu cer comprimat și la balanța de sedimentare. Rezistențele mecanice le-a determinat la 0,5 și 28 de zile, pe epruvete de mortar (40x40x160 mm); cu un raport A/C = 0,5 și 3 părți nisip normal.

Șfărmăturile epruvetelor le-a măcinat și uscat. Din pierderea la calcinare și din conținutul de  $\text{CO}_2$  a probelor a determinat cantitatea de apă neevaporabilă, din care a dedus este parte de ciment total hidratat.

Pe baza experimentalor a constatat următoarele :

-cimenturile măcinate în moara de laborator cu bile au avut la fineți de peste 3000 și respectiv 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine, o distribuție granulometrică foarte largă, în comparație cu cimenturile produse pe cale industrială;

-relația dintre rezistența la presiune ( $R_c$ ) și cea de la întindere prin încovoiere ( $R_{T1}$ ) a putut fi cuprinsă în ecuația lui Feret :

$$R_{T1} = a + b \sqrt{R_c} \text{ și ecuația lui } \underline{\text{Murnell}} : R_{T1} = R_c^b ;$$

-cantitatea de apă neevaporată bilă, a atins la 28 de zile valori între 0,178 și 0,225 g/g ciment. Aptitudinea de legare a apei de către cimenturi în stare de hidratare totală a fost între 0,22 și 0,234 g/g ciment calculate funcție de compoziția fazală a clincherelor pe baza relațiilor lui Boysse. Aptitudinea de legare a apei crește cu conținutul de  $C_3A$  și de alcalii. Din calcule a reieșit că, cimenturile măcinată foarte fin au fost hidratate după 6 și între 45-55 %, iar după 28 zile între 80-98 %.

Prin interpretarea datelor experimentale a constat :

-Între  $M_c$  și cantitatea de ciment total hidratat ( $\alpha_{ges}$ ) există în primă aproximație o legătură liniară. Acest lucru nu este valabil pentru epruvetele de altă compoziție și cimenturile cu raporturi A/C foarte mici. Relațiile liniare calculate  $\alpha_{ges} = a + b M_c$ , i-a atribuit ulterior porțiunea de axă  $b = 0,21$  g/g cin. Prin aceasta a dedus că  $M_c$  care pare să nu fie influențată de compoziția chimico-mineralogică a cimentului, poate să atingă valori măsurabile, abia în momentul existenței unei cantități minime de produși de hidratare ce leagă particulele solide între ele. Din panta  $b$  a dreptei (viteza de hidratare) rezultă cantitatea de produși de hidratare necesari unei creșteri de rezistență identice. Se permite concluzii asupra structurii produșilor de hidratare și a posibilităților de încălzire a acestei structuri. Cu creșterea conținutului de alcalii și  $C_3A$  a celor trei clinchere crește și viteza de hidratare  $b$ .

-În cazul unei hidratare puternic accelerată la mașterea o structură alcătuită din fibre scurte, ceea ce dă pietrei de ciment o rezistență mai mică decât o structură alcătuită din fibre mai lungi, formată mai lent. Posibilitatea de încălzire a structurii crește odată cu finețea de măcinare, deoarece porii umpluți cu apă în cazul cimenturilor mai fine, sînt de la început mai mici și mai uniform repartizați.

-Pentru stabilirea relației între distribuția granulometrică  $D(x)$  și cantitatea de ciment total hidratat ( $\alpha_{ges}$ ) și din aceasta asupra  $M_c$  a folosit relația generală :

$$\alpha_{ges} = D(x_v) * \int_{x_v}^{x_{max}} \alpha(x/x_v) * x(x) dx ; \text{ unde :}$$

$x_v$  corespunde mărinii granulelor care la timpul  $t$  sînt complet hidratați. Aceasta creștere în timp a exprimat-o prin relația  $x_v = at^m$ , care indică creșterea inițială a rezistenței numai aproximativ ;

$\alpha$  reprezintă partea de ciment hidratat corespunzătoare unei singure granule. Evoluția hidratării unei singure granule și contribuția sa la cantitatea de ciment total hidratat e cuprinsă în relația de hidratare  $\alpha (X/X_0)$ ;

$X$  reprezintă diametrul particulei inițiale;  $y(x)dx$  reprezintă cota parte de granule parțial hidratate.

Din experimentări anterale trage concluzie că evoluția hidratării unei singure granule depinde numai inițial de o suprafață capabilă de a reacționa; dar ulterior poate fi mai bine descrisă printr-o ecuație de difuzie. Cantitatea de ciment hidratat poate fi indicată cel mai bine prin relația :  $\alpha = X_0/k$ .

Anturul a constatat că  $X_0$  depinde de finețea de măcinare. Sugerăm că granulele fine se hidratează în vecinătatea granulelor grosiere mai repede decât în vecinătatea granulelor mai fine. Această influență a fineții de măcinare a condus la subaprecierea valorii cimenturilor mai grosiere și la supraaprecierea valorii cimenturilor mai fine. Abaterile dintre valorile măsurate și calculate ale  $M_0$  după 2 și 28 de zile au depășit numai rar erorile de  $\pm 10\%$ ; și au fost în medie de  $\pm 5\%$ .

-Influența compoziției chimice-mineralogice a cimentului este exprimat prin coeficienții  $b$ ,  $a$  și  $n$  și a celor 2 relații :  $\alpha_{ges} = 0,21 + b M_0$  și  $X_0 = at^n$ . Acești coeficienți potrivit anterului pot fi obținuți prin măsurarea apei neevaporabile și recalcularea ulterioară prin cantitatea de ciment total hidratat. E suficientă cunoașterea  $M_0$  după 2, 7 și 28 de zile și dispersia granulometrică a 3 probe de ciment cu suprafețe specifice de 2500; 3500 și 4500  $cm^2/g$ . Blaine, pentru ca  $M_0$  să poată fi calculată pentru alte valori date sau măsurate. Abaterile dintre valorile măsurate și calculate ale  $M_0$  au fost sub  $\pm 10\%$ .

Această posibilitate poate fi utilizată pentru stabilirea influenței compozițiilor chimice-mineralogice după criterii comune. Se poate stabili cu ce valori se va modifica suprafața specifică a unui ciment, în care prin modificări ale mării sau ale sitei, s-ar putea obține un ciment cu o dispersie granulometrică mai îngustă.  $M_0$  se modifică cu valori vizibile la o mică modificare a lășimii dispersiei granulometrice (7).

Verificarea fineții cu aparatul Blaine e suficientă numai în cazul în care caracterul dispersiei granulometrice rămâne aceeași, indiferent de condițiile de lucru. Atunci când condițiile de lucru sînt diferite, e suficient să determinăm finețea prin 2 treceri pe site, de

exemplu :  $K_1 = 10\%$  și  $K_2 = 50\%$ . Aceste valori nu pot folosi ca înlocuitori pentru valorile reale.

După unii autori procedeele de absorbție (de exemplu: procesul Brunner-Smet) ar da rezultate care sînt apropiate de valoarea reală. În cazul materialelor eterogene însă nici aceste procedee nu prezintă deplină încredere.

Rezultatele măsurătorilor și calculului referitoare la suprafețele specifice a 2 cimenturi după diverse metode de determinare precum și potrivit unei formule propuse de Ancala sînt :

Tabela nr.5

Metoda de determinare	Turbidimetru	Permeabi- litate	Absorbție	Potrivit formulei lui Ancala
Supr.-spec. în $\text{cm}^2/\text{g}$	1.755	2.655	6.140	5.590
	1.760	3.185	7.650	4.250

În concluzie se poate spune că diferite procedee de stabilire ale suprafeței specifice au dau o valoare reală a ei, și pot fi utilizate chiar și pentru compariții numai atunci cînd dimensiunea granulometrică inferioară este în considerare este aceeași; respectiv procedura de măsurare e identică și în același timp parametrii ce indică uniformitatea probelor de măsurare sînt identici. De asemenea, procedeele de măsurare și utilajele folosite trebuie să fie identice (8).

În prezenta lucrare pentru determinările suprafețelor specifice s-a utilizat în toate cazurile procedeul permeabilității. Aparatul folosit e fost cel de tip Ancala.

### 1.5. Activitatea mecanică și cimenturilor

Prin macinarea în moli vibratoare a silicioșilor în general, crește nu numai suprafața specifică, dar se modifică și structura suprafeței și morfologia sistemului. În cursul macinării structura atomică internă a mineralului se modifică în sensul deranjării structurii ordonate a cristalelor, ajungîndu-se în ultimă instanță chiar la o amorfizare totală. În marea mărime suprafeței specifice și a energiei specifice, precum și micșorarea energiei de rețea se datorează prelucrării energiei mecanice. Apare o stare activă a sistemului prin micșorarea energiei de legare. La încetarea forței ce provoacă deformarea la mineralul activat prin energie mecanică; pot începe procese secundare caracterizate prin mărirea ener-

piei de legare (agregare); reorganizarea structurii atomice ale suprafețelor etc. Structura dezordonată a cristalelor deformate poate răzina și după așirgital măcinării dacă după încetarea forței ce provoacă deformarea există piedici privind revenirea la o structură ordonată (9) (10) (11) (12) (13).

Prin perfecționarea metodelor moderne de cercetare a structurii materiei, în special a metodelor röntgenografice și optice a devenit posibilă supravegherea structurii cristaline interioare a măcinărilor și urmărirea transformării acestora în cursul măcinării (14).

La un număr tot mai însemnat de cristale s-au constatat diferențe între structurile cristaline interioare ale măcinărilor, foarte fine în comparație cu cele grosiere și legate de aceasta și o reactivitate chimică diferită. De aci s-a tras concluzia că, energia mecanică consumată cu ocazia măcinării poate provoca și modificarea proprietăților chimice și influența cinetic reacțiile; respectiv poate perturba echilibrul dinamic al atomilor corpului cristalin (9) (10) (11) (12) (13) (16) (17).

Aceste transformări constituie obiectul mecano-chimiei, denumire propusă de Ghwala.

Modificarea sau chiar năruirea structurii cristaline este legată în funcție de felul materialului și de o serie de modificări privind gradul de reactivitate; comportarea la hidratare; modificarea vitezelor de reacție și a entalpiei de dizolvare; schimbarea capacității de schimb cationic, transformări de fază etc.

S-au făcut numeroase cercetări privind activarea mecano-chimică a diverselor minerale: caolin; bentonită; cuarț; talc; rutil; criolit; magnetit etc. de un număr mare de cercetători, ca: Bernhardt, Hesse, Juboss, Kocsis, Gross, Mile, Parker, Takahashi, Bertalanf, Spirnova, Janice, Schröder, Hoffmann, Schumann etc. (9) (10) (11) (12) (13) (17) (18) (19) (20).

În toate cazurile s-au constatat modificări ale aspectului röntgenogramelor în cazul măcinării fine, prin micșorarea virfurilor caracteristice ale cristalelor respective.

Din lucrările lui Schröder și ale colaboratorilor săi asupra activării prin măcinare a  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{CaO}$  rezultă existența unor durate optime de macinare pentru obținerea unor efecte maxime din anumite puncte de vedere, depășirea acestor durate optime putând avea un caracter negativ. Astfel în cazul măcinării  $\text{CaCO}_3$  în mări oscilante (deci a activării sale mecano-chimice) s-a constatat creșterea rapidă a  $P_{\text{CO}_2}$  la  $600^\circ\text{C}$  până la  $35^\circ$  de activare; creșterea entalpiei de dizolvare până la



50° de activare; scăderea dimensiunii particulelor prizare până la 50° de activare; creșterea perturbațiilor de rețea până la 60° de activare (durate mai lungi dus la înălbirea rețelei); creșterea suprafeței libere până la 50° de măcinare (după care scade). În cazul CaO activat mecanic s-au obținut, de asemenea, surse cu maxis, care indică o durată optimă de măcinare pentru mărirea defectelor rețelei cristaline și a entalpiei de dizolvare după 5 h. și valori maxime ale vitezelor de dizolvare și de hidratare, precum și a suprafeței specifice după 12 ore de măcinare. Durate mai lungi au efecte mai slabe (19) (20).

Din punctul de vedere al chimiei cimentului portland, importanță prezintă studiile efectuate asupra mineralelor care pot intra în compoziția amestecului brut pentru obținerea clincherelor; fie cele efectuate însăși asupra cimentului portland, respectiv ai compozițiilor mineralelor din alcătuirea sa.

Schimbările structurale în cazul cimenturilor au fost observate mai târziu decât în cazul altor minerale, deoarece acestea apar numai după o măcinare foarte îndelungată, care însă e împiedecată de lipire. Fenomenul de lipire a putut fi împiedecat parțial numai prin adăugarea de substanțe superficial active (21) (22) (23) (24) (25).

Dintr-o lucrare a lui Schrader și Gardner privind activarea mecanică a cimentului rezultă o amorfizare a sa după 50 ore de măcinare în mori vibratoare. Amorfizarea cimentului reflectă mai bine compartimentul său fix și chimic decât suprafața liberă formată prin măcinare.

În ceea ce privește activarea cimentului, Jankal, Schrader și Kovalov arată că, prin măcinarea oscilantă are loc o activizare datorată unor tulburări de rețea (deplasarea unor ioni din locurile ideale în alte planuri) care pe lângă mărirea suprafeței, mărește energia internă a corpului solid. Crește deci reactivitatea față de partenerii de reacție (hidratarea și hidroliza în cazul cimentului) (5) (16).

În U.R.S.S. s-au atins experimental rezistențe la compresiune de 1000 daN/cm<sup>2</sup> cu cimenturi de marea 500 macinate în mori oscilante la suprafețe specifice de 4500-5000 cm<sup>2</sup>/g maxis. Cimentul activat trebuie să fie imediat prelucrat pentru a nu își pierde calitățile dobândite (16).

Dintr-o lucrare având ca autori pe : W. Jankal, K. Schrader, Schumann, Kovalov și Schrader, rezultă că prin activarea unui ciment PZ 550 în mori semiindustriale și de laborator după cea 20° de ac-

tivare (durată optimă) s-au obținut rezistențe la compresiune de cea 530 daN/cm<sup>2</sup>.

După durate de activare mai mari efectul optim se diminuează.

S-a constatat că după 60' de activare crește valoarea Bleias dar scad rezistențele. Rezultă că granulele sub o anumită dimensiune nu mai sînt optime din punctul de vedere al obținerii unor rezistențe superioare. În aceeași lucrare se arată că, cimentul activat se comportă bine în betoane. Astfel preparându-se betoane cu mărcile B.225 și B.300, după rețeta obișnuită s-au atins rezistențe pînă la 340 daN/cm<sup>2</sup> (16).

Schraeder și Schumann studiază transformările cimentului și a compușilor săi mineralogici, prin activare mecanico-chimică și depozitare ajung la concluzii în concordanță cu ideile generale expuse mai înainte.

Măcinarea în mări oscilante produce creșterea rezistențelor mecanice, precum și diferite modificări ca mărirea suprafeței specifice, temperaturi de dizolvare mai ridicate; scurțarea duratei de întărire și o durabilitate mai mare la depozitare.

Imaginile X-ray ale probelor activate și neactivate sînt diferite. Uneori cimenturile activate prin măcinare oscilantă, prin depozitare își pierd calitățile obținute prin activare, probabil prin înămîțegirea rețelei (5).

În lucrarea amintită s-au căutat analogii între activitatea unui ciment (amestec de compuși mineralogici) și activitatea principalilor compuși. Într-o astfel de comparație există însă 2 dezavantaje și anume :

a) un ciment (amestec de compuși) nu se comportă în cursul măcinării ca un compus mineralogic luat separat;

b) de regulă măcinarea cimentului se face în condiții semi-tehnice, pe oînd acces a compușilor puri, în mări de laborator. S-au făcut totuși comparații între comportarea unui ciment PZ 400 și aceea a compușilor puri :  $C_3S$ ;  $\beta C_2S$ ;  $\gamma C_2S$ ;  $C_3A$ ;  $C_{12}A_7$ ;  $C_4AF$ ; CA și  $C_2F$ ; măcinate la durate pînă la 160' și depozitate la durate între 3 și 56 de zile.

S-au făcut următoarele constatări :

-La durate scurte de măcinare defectele de rețea cresc rapid la toți compușii, apoi mai lent pînă ating un maxim; după care scad, avînd loc o înămîțegire a rețelei. Aceste maxime apar la durate mai mici în cazul  $C_3A$ ;  $C_{12}A_7$  și  $C_3S$  și la durate mai mari la  $\beta C_2S$  și  $\gamma C_2S$ . Deci activarea mecanică provoacă o creștere a defectelor de rețea la toate fazele; iar apoi o înămîțegire a rețelei. Ambele au

Loc mai repede la  $C_3S$  decât la  $C_2S$ ;

-mărima particulelor primare scade rapid la durate scurte de măcinare, în rită diferit în funcție de compas. La durate mari de activare, pentru fiecare fază, se ajung la valori limită între 25-60  $\mu$ . Curbele sînt fără maxime, ceea ce demostă că suprafețele de reșes repte mecanice nu se refac.

Particulele secundare, în cursul măcinării se micșorează iar apoi se aglomerează aparînd un echilibru între măcinare și aglomerație.

Dimensiunea particulelor la echilibru este între limitele indicate mai sus și scade în ordinea:  $C_3S > \gamma C_2S > C_{12}A_7 > C_3A > \beta C_2S$ ;

-curbele care indică creșterea suprafețelor specifice a diferiților compuși mineralogici în funcție de durata de măcinare sînt fără maxime. La început suprafața specifică a tuturor compuşilor crește rapid, apoi mai lent, iar în final ajung la o valoare limită. Valorile maxime ale suprafețelor specifice scad în ordinea  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_{12}A_7 > \beta C_2S > \gamma C_2S$ . Această serie indică ordinea măcinabilității;

-căldura de dizolvare a compuşilor crește cu durata de măcinare mai rapid la început, iar apoi mai lent. În ordine descrescătoare căldurile de dizolvare limită pentru diverși compuși mineralogici sînt:  $C_3A > C_{12}A_7 > C_3S > C_4AF > \beta C_2S$ .

În ceea ce privește cimentul PZ 400 activat și comparat cu compuşii mineralogici, s-a constatat că rezistențele la compresiune și la încoviere ating un maxim, iar apoi scad. Se obțin deci curbe cu maxim.

De aici rezultă că o activare peste anumite limite, respectiv, dimensiuni granulometrice prea mici sînt dezavantajoase. De asemenea, s-a constatat că prin depozitare scad  $n_0$  și  $T_{21}$  sînt în ciment și în compuşii mineralogici luați fiecare în parte.

Analizînd consumurile energetice cu ocazia măcinării rezultă că numai 9% din energia de măcinare e utilizată pentru mărirea suprafeței iar restul de 91% e immagazinat în corpul solid producînd micșorarea cristalelor primare și perturbării în reșes.

Prin activarea mecanică s-a mai putut constata și transformarea  $\gamma C_2S$  în  $\beta C_2S$  (5).

După cercetările lui Aghmann, aptitudinea de măcinare depinde și de structura reșelei cristaline și prin aceasta de conținutul de substanțe secundare și de condițiile de răcire a clincherului (7).

4948623559



Resistențele la mărunțire a fazelor pure din clincher fiind diferite; activarea mecano-chimică apare, la un consum energetic diferit pentru diverșii compuși chimico-mineralogici.

Din aceeași cauză, conform cercetărilor lui Yagi, Locher, Vöhrer și Schweiden, nici compoziția chimico-mineralogică a particulelor nu este uniformă. Frațiunile mai fine obținute din același clincher au un conținut mai mare de  $C_2S$  (7).

Pentru evidențierea schimbărilor structurale și mecano-chimice, se apar cu ocazia măcinării avansate a clincherelor de ciment; Yagi și Yasaki au executat studii roentgenografice (18).

Și au constatat că atingerea unor finități mari ( $> 3500 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine); este imposibilă din cauza lipiturilor pe pereți și pe corpurile de măcinare; ceea ce face ineficientă mizerarea acestora din urmă. După cea 8-10 ore de măcinare materialul care se mișcă liber dispore și apare echilibrul dintre mărunțire și aglomerare. Până la acest punct al măcinării nu s-au putut evidenția schimbări structurale și mecano-chimice ale măcinărilor. Prin adăcoul înă la fiecare 10 ore a unei cantități de  $0,1 \text{ g TMA}$  (trietanolamină), au reușit să prelungească durata măcinării la 90 de ore.

Fecste o anumită limită, măcinarea nu a mai putut fi continuată nici cu ajutorul materialelor superficial active. Explicația propusă de autori, ar fi că aglomerarea se datorează unor fenomene diverse. Ea începe prin lipirea granulelor mici ca urmare a influenței tensiunii superficiale. Aceasta se poate evita prin utilizarea substanțelor superficial active. În final apare inevitabilă aglomerare, ocazionată de influențele mecanice ulterioare, fenomen asemănător cu sudarea metalelor prin ciocniri; operație legată de schimbări structurale. Modificările de rețea și aglomerarea datorită influențelor mecanice sînt fenomene concomitente. Aceste aglomerate nu se pot dispore cu adăcouri superficial active. Acest tip de aglomerare modifică structura produsului de măcinare. Energia mecanică în această fază provoacă în mod periodic măcinare și aglomerare, adică se transformă succesiv în energie de suprafață și energie de legare.

Au executat analize roentgen-difracționetrice și derivatografice asupra unor mostre de măcinare recoltate la diferite intervale. Vîrfurile utilizate la interpretarea roentgenogramelor au fost pentru alit cele corespunzătoare unghiurilor geometrice de  $14,70^\circ$  și  $15^\circ$  ( $d_1^0 = 5,64$  resp.  $d_2^0 = 2,98$ ), iar pentru belit unghiul geometric de  $15,30^\circ$  ( $d_1^0 = 2,67$ ). Au constatat lărgirea și micșorarea

virfurilor alitice corespunzătoare  $d\lambda = 3,04$  și  $d\lambda = 2,98$  și a virfului belitic corespunzător  $d\lambda = 2,87$  Å odată cu avansarea măcinării. Mișcarea cea mai însemnată a înălțimii corespunzătoare  $d\lambda = 3,04$  apare după o măcinare de 30-80 ore la o suprafață de cea 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine, virful corespunzător  $d\lambda = 2,98$  dispăre complet după 90 ore măcinare la o suprafață de cea 10.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Virful belitic corespunzător  $d\lambda = 2,87$  Å dispăre după 50 de ore de măcinare. Scăderea înălțimii este totdeauna însoțită de lărgirea, deformarea și costepirea virfurilor.

Caracteristicile le-au extins și asupra compoziției chimice al produsului măcinării, precum și asupra cantității fracțiunilor mai mari de 60  $\mu$ , respectiv mai mic de 3  $\mu$ . A stabilit că  $\text{Ca}_2\text{S}$  după o măcinare mai îndelungată se concentrează în fracțiunile mai fine, datorită măcinabilității sale mai bune.

După o măcinare mai îndelungată a constatat existența  $\text{CO}_2$  în produsul măcinării, ceea ce indică carbonatarea varului, deci producerea unei reacții exoterme mecanochimice.

Aceasta se evidențiază bine în derivatogramele efectuate asupra clincherului la 1 oră respectiv 70 de ore de măcinare. Curba DTG indică că, inițial s-a format  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  care ulterior s-a transformat în carbonat. Virful endoterm de la  $480^\circ\text{C}$  e legat de descompunerea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , iar cel ce se vede la  $760-790^\circ\text{C}$  e legat de descompunerea  $\text{CaCO}_3$ . Transformarea mecanochimică indicată, adică formarea de carbonat, în conformitate cu observațiile lui Janet se poate explica astfel :

-Fracțiunile foarte fine și avind suprafață specifică mare adaugă apă din spațiul de măcinare; începe o hidroliză cu separare de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Formarea  $\text{CaCO}_3$  este urmare a adăugării  $\text{CO}_2$  din spațiul de măcinare (18).

#### 1.4. Corelații între activarea mecanochimică și metodele de măcinare

În capitolele 1.2 și 1.3 reamintim influențele fineții de măcinare ca stare : a dispersiei granulometrice și a activării mecanochimice asupra proceselor de hidratare-hidroliză și în final de dezvoltare a rezistențelor mecanice ale cimenturilor portland.

În vederea obținerii caracteristicilor optime ale pulberilor privind finețea și activarea lor mecanochimică este necesară cunoașterea fenomenului de măcinare și posibilitatea influențării ei în cursul derinării desfășurându-se în același timp obținerea rezultatelor dorite cu un minim de consum de energie .

mărunțirea materialelor, deci și a clincherului de ciment portland își are limitele ei.

Există o serie de teorii privind mărunțirea materialelor, ajungându-se treptat la o mai bună cunoaștere a fenomenului.

Ora mai veche este teoria lui Rittinger sau a „suprafețelor” care consideră că necesarul de energie pentru mărunțire este proporțională cu mărimea suprafețelor nou create pornind de la lucrul mecanic cheltuit pentru tăierea în feli a corpului.

Spre deosebire de aceasta „teoria volumelor” elaborată de Kirpichev și Kigg consideră necesarul de energie pentru mărunțire, proporțională cu volumul corpului, ținând cont că tensionarea elastică a unui corp până la limita de rupere este proporțională cu presiunea dintre întindere și forța de rupere. Forța de rupere este proporțională cu secțiunea de rupere perpendiculară pe ea, deci cu patratul dimensiunii lineare; întinderea cu dimensiunea lineară, deci lucrul mecanic este proporțional cu cubul dimensiunii lineare, sau cu volumul corpului.

Teoria lui Rittinger, în aprecierea consumului de energie pentru mărunțire, ține cont de mărimea granulei în fiecare moment, în timp ce teoria volumelor consideră independent necesarul de energie de mărimea deja atinsă a granulelor.

O a treia teorie, aceea a lui Wend, afirmă că energia totală legată de orice mărime granulometrică, este invers proporțională cu rădăcina patrată a mărimei granulei. Prin energie totală se înțelege energia de suprafață care a fost necesară formării granulei pornind de la o dimensiune infinită. Dacă mărunțirea are loc de la o mărime la alta a granulei, consumul de energie al mărunțirii constituie diferența dintre energiile totale corespunzătoare celor două măriri granulometrice.

Toate cele trei teorii enumerate sînt imperfecte. Consumurile de energie calculate pe baza lor, în cazul mărunțirii sînt diferite de valorile efectiv măsurate; și de asemenea sînt diferite între ele. După ipoteza lui Rittinger, necesarul de energie este invers proporțional cu dimensiunea inițială a granulei; după Wend cu rădăcina sa patrată, iar după teoria volumelor, gradul de mărunțire în mod independent de mărimea granulei, ea însăși determină consumul de energie corespunzător pentru unitatea de volum. Aceasta din urmă constatare este inacceptabilă cel puțin în cazul măcinării fine (8) (26) (27).

Greșala principală a celor trei teorii, este că nu țin cont

de structura granulometrică inițială și finală a materialului (după măcinare) (27).

O grămadă în general, în cadrul tuturor teoriilor amintite, se obișnuiește să fie caracterizată printr-o singură mărime a grămei. De exemplu : după parametrul de repartiție a lui Roos-Rammler se ia în considerare dimensiunea grămei ce ține de restul de 36,8 %.

Însă pentru caracterizarea unei grămei care cuprinde grămele de dimensiuni diferite, este necesar încă un parametru, de exemplu : factorul de uniformitate „n”, al repartiției Roos-Rammler; pentru că dă aceeași mărime granulometrică caracteristică, de exemplu : de dimensiunea  $X_0$  a grămei ce ține de restul de 36,8 % pot să țină un număr infinit de grămeși, având factorii de uniformitate diferiți.

Charles și Helweg și concomitent Svensson și Larsson, în calculul consumului de energie au introdus cea de-a 2-a constantă, sub formă de exponent :

$$W = C_4 \left( \frac{1}{X_2^n} - \frac{1}{X_1^n} \right) \quad \text{unde :}$$

W = consumul de energie

$X_2$  respectiv  $X_1$  sînt mărimile caracteristice grămelelor înainte și după măcinare

n = factorul de uniformitate.

Teoriile lui Rittinger, a lui Kick și a lui Bond, devin astfel cazuri particulare ale ecuației anterioare, în funcție de valoarea lui „n”. Dacă n=1, regăsim teoria suprafețelor; dacă n=0,5 teoria lui Bond, iar pentru n=0, teoria volumelor.

Formule de mai sus în concordanță cu experiența practică, atribuite un conținut energetic mai mare grămeșilor evind un factor de uniformitate „n” mai mic, deci imprăștiere și suprafață specifică mai mare. În starea inițială și finală a procesului de măcinare însă, valoarea lui n poate fi diferită. În funcție de aceasta formula se modifică astfel :

$$W = C_4 \left( \frac{1}{X_2^{n_2}} - \frac{1}{X_1^{n_1}} \right)$$

En nu este totuși perfectă pentru că s-a constatat în cazul unor experimentări, că în cazul măcinării în continuare a unei grămeși caracterizate printr-un „n” mic, conținutul energetic în numerele cazuri indică o scădere ceea ce este o anomalie(8) (27).

În cursul măcinării teoretice numărul de uniformitate „n” crește în timp ce dimensiunea produselor scade; măcinarea teoretică finală însemnând realizarea de granule uniforme de dimensiuni moleculare în timp ce „n” ar tinde către infinit, ceea ce în practică nu are loc întocmai.

Teoria „defectelor” a lui Wekal susține că procesul de măcinare are ca punct de plecare: „defectele corpurilor”. Oricum granulele mici au mai puține defecte, rezistența lor aparentă la mărunțire crește, iar marile granule coezente se uniformizează din ce în ce mai bine cu cele mici, crescând numărul de uniformitate.

Practica demonstrează că sub o anumită limită granulele nu se mai mărunțesc. Schönberg studiază posibilitatea accentuării fineții de măcinare prin analizarea afărării unei singure granule; ajunge la concluzia că sub o anumită dimensiune (cea în micrometri) granula nu se mai rupe ci se turtește și se deformează permanent iar rigiditatea sa dispare.

Fenomenul a fost denumit microplasticitate și în conformitate cu ea, se poate afirma că rigiditatea nu este o proprietate absolută a materialului, ea fiind în funcție de dimensiune.

Trecând la fenomenul colectiv deci la măcinarea industrială se poate afirma că granulele cu deformare permanentă suferă o aglomerare cu granulele mai mari, ceea ce împiedică avansarea măcinării.

Prin stabilirea limitei de măcinare, Hittig a evidențiat legătura strinsă dintre aglomerare și microplasticitate. Starea de echilibru a măcinării, respectiv microplasticitatea, apare la toate materialele la o granulatie mai mult sau mai puțin fină. Ea este caracteristică materialelor rigide.

Aglomerarea se poate considera analogă cu sudarea prin ciocănire a metalelor și în paralel cu ea apar și modificări structurale ale materialului, evidențiate prin metode reentgenografice (28).

Tinând cont de fenomenul de aglomerare tot mai evident, pe măsura măririi fineții pulberii; Papadakis (29) a considerat procesul de măcinare, ca o rezultată a proceselor de mărunțire și de aglomerare. El a considerat că procesul mărunțirii are loc în conformitate cu teoria lui Hittinger, existând o proporționalitate între suprafața produsă și consumul de lucru mecanic cu condiția ca materialul să fie riguros desaglomerat, după fiecare aplicare a efortului. Acest coeficient de proporționalitate sau coeficient de aptitudine la rupere l-a notat cu B. El se poate exprima în  $cm^2/ord$ ;



in  $\text{cm}^2/\text{joule}$  sau in  $\text{cm}^2/\text{Kw}$ , indicind deci energia specifică de măcinare.

Procesul aglomerării l-a caracterizat printr-un coeficient de aglomerare A. Acesta este un număr fără dimensiuni, mai mic decât 1 și reprezintă raportul dintre suprafața pierdută prin aglomerare și suprafața care trebuie să e obținută în cazul în care aglomerarea nu ar avea loc.

Formula lui Papadakis are forma:  $F = A.B.W$ .

unde : F = mărimea suprafeței

W = energia utilizată

B = energia specifică de măcinare

A = coeficientul de aglomerare

Mărimea lui A în cazul în care se ia în considerare măcinarea în moli cu bile este

$$A = 1 - \frac{1}{e^b D \cdot d^m} \quad \text{unde :}$$

D = diametrul morii

d = diametrul corpurilor de măcinare

m și b sînt constante.

Din formulă reiese că aglomerarea crește în cazul utilizării morilor cu diametru mai mare și a bililor cu diametre mai mari, sau edată cu mărimea energiei de lovire a corpurilor de măcinare.

Dezvoltarea aglomerării precedă o stare de echilibru, ceea ce cere limitarea duratei măcinării. Din această cauză, rezultă legea că pentru producerea de făină fine, măcinarea în circuit închis asigură condițiile cele mai avantajoase.

Acest tip de măcinare permite obținerea într-o proporție ridicată a unei anumite fracțiuni granulometrice.

Papadakis a efectuat studii privind mărimea randamentului morilor industriale cu bile, ajungînd la concluzia că debitul unei mori tratînd un material dat, este maxim pentru o repartiție bine definită a corpurilor de măcinare.

Totodată a ajuns la concluzia că o mare încreștere în condiții optime cînd primește un material sursă în granule mari, sau bine cernut (29).

În ultimul timp literatura de specialitate s-a ocupat în mare măsură cu studiile de stabilirea ideală a compunerii amestecului în corpurile de măcinare; în realitate însă aceasta se face pe baza experienței practice în cazul fiecărui tip de mazăre. E clar că la gradul de înțelegere optim al înărcăturii ar trebui să existe rezultatele

cele mai bune ale măcinării și un lucru de măsurare optim (30).

La instalațiile de măcinare a cimentului în ultimii ani este caracteristică o mărire însemnată a dimensiunilor. Causa concentrării capacităților de măcinare în unități est se poate de puține dar de mare putere în primul rând este ceea ce să se diminueze obstacolele de investiții ce revin la o tonă capacitate de măcinare. Ideea care s-a fermit cu eficiență mai mare înainte, după care marile mari funcționază cu un necesar de energie mai mică, respectiv indică o uzură specifică mai mică nu s-a confirmat întotdeauna în practică. La utilizarea unităților mari de măcinare a cimentului se caută mai rezolvări constructive, atenție deosebită acordându-se modului de acționare a marilor și pentru îndepărtarea căldurii rezultate la măcinare (31).

În cursul măcinării, granula măcinigului devine în numărul treptat mai mic; dar odată cu micșorarea mărimii sale se modifică factorul de uniformitate „n”. Măcinigul devine mai uniform. Mărimii lui „n” se poate indica printr-o formulă bazată pe experiență : (27)

$$(32) \quad n = f\left(\frac{C}{M \cdot G}\right)$$

$C$  - reprezintă numărul total de loviri ale corpurilor de măcinare

$M$  - înălțimea de cădere a bălelor

$G$  - greutatea medie a bălelor.

Prin mărirea dozajului materialului în meară, atât în cazul proceselor deschise cât și a celor închise; finețea de măcinare se micșorează. În cazul procesului deschis crește fracțiunea mai mare de  $n$  micșorii; iar în cazul circuitului închis crește recirculația  $T_R$  (în tone/oră) ce depășește mărirea granulometrică de  $n \mu$  (dimensiunea limită pentru care se face sortarea) după trecerea prin meară a cantității de material introduse  $T$  (tone/oră).

Cantitatea  $T_D$  (tone/oră) care trece prin meară, instalația de transport și sortare, va fi mai mare decât  $T$  cu cantitatea  $T_R$ . ( $T_D = T + T_R$ ).

Cantitatea de fracțiune fină lăsată să treacă prin sortator în final este egală cu cantitatea de material introdusă în instalație. Caracteristica cea mai importantă a procesului în circuit închis este coeficientul  $\tau$  al circuitului care indică de câte ori trece mai mult material prin instalație decât cantitatea de material ce iese

$$\tau = \frac{T_D}{T}$$

Presupunând valabilitatea relațiilor lui Rittinger și a lui Mesin-Kammler, se poate deduce relația :

$$\tau = \tau_D \left[ 1 - \epsilon - \left( \frac{\epsilon}{\tau_D} \right)^2 \right]$$

care arată că deformarea circuitului închis este influențată pozitiv în primul rând de valoarea cât mai mică a coeficientului de uniformitate „n”.

Considerând energia de activare a mării în circuit închis  $= H_0$ , iar consumul energetic al sortării și recirculării proporțional cu  $\tau_D$ ; consumul specific de energie al măcinării după Saka este :

$$\tau = \frac{H_0 + 3\tau_D}{\tau} = \frac{H_0}{\tau} + 3 \tau \quad (\text{kwh/tonă})$$

Prin mărirea lui  $\tau$ ;  $\frac{H_0}{\tau}$  scade;  $\tau$  se mărește, iar funcția trebuie să aibe un minim. Calculele arată că optimal consumului de energie se obține pentru valori ale lui  $\tau = 2,5-3$  când valoarea lui  $\tau_D$  este de 3-4 ori mai mare decât încărcarea unei mări cu dimensiuni identice ce lucrează în circuit deschis (8).

În cazul utilizării teoriei lui Bond, în locul teoriei lui Rittinger, la baza calculului pentru circuitul închis; rezultă alte valori optime pentru „n”.

Presupunerile utilizate pe baza deducțiilor de mai sus, au valabilitate limitată, calculele indicând rezultate informative.

Rendamentul operațiilor de măcinare se mai poate mari prin utilizarea substanțelor superficial active în proporții mici (pînă la 0,1 %).

În timpul funcționării instalațiilor de măcinat, solicitările materialului sînt periodice, iar dacă tensiunea se intrerupe în anumite intervale, microfisurile se vindecă. După Hahn și Lindner acțiunea pozitivă a substanțelor superficial active se manifestă prin aceea că împiedică vindecarea microfisurilor care apar înaintea reperi, prin interpunerea lor pe suprafețele de vis-a-vis ale acestora.

Prin adăugarea materialelor superficial active ajutate mării măcinării, se urmăresc următoarele efecte principale (24) :

-mărirea capacității de producție a mării, pentru obținerea aceleiași fineți, la același consum de energie, respectiv obținerea unui măcinis mai fin, la aceeași productivitate a mării și la același consum de energie;



-micșorarea coeficientului de recirculare, deci implicit și al consumului de energie, în morile de circuit închis;

-micșorarea tendinței de aglomerare a particulelor de măcină și a tendinței de lipire a măcinii, de corpurile de măcinare și de pereții morii;

-îmbunătățirea curgerii măcinii în moară și în instalațiile de transport și îmbunătățirea omogenității sale.

În ultimii ani numeroși cercetători au efectuat cercetări minime cu adăsurii superficial active, legate de mecanismul de deșeurare a acestora, dar rezultatele experimentale, deocamdată nu au dus la clarificarea exhaustivă a rolului lor, deși s-a ajuns la o serie de rezultate interesante (11) (24) (33).

Astfel Opreski (24) considerând că măcinarea clincherului de ciment decurge în 3 perioade :

-măcinarea „macro” pînă la  $D$  suprafață specifică de 1.500  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine;

-măcinarea „micro” pînă la  $e$  suprafață specifică de 3.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine;

-perioada de aglomerare ce apare la suprafațe specifice de peste 3.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine.

Ajunge la concluzia că în primele 2 perioade, care constituie faza de dispersare mecanică (fără aglomerare), acțiunea substanțelor superficial active este deja însemnată prin mărirea vitezei de măcinare și a măcinabilității. În ultima perioadă influența principală a acestor substanțe constă în micșorarea tendinței de aglomerare, deci posibilitatea atingerii unor finisări mari (24).

Autorii ca Schäfer W., Dembrow M., Harman R., studiază influența substanțelor ajutătoare măcinării, asupra forțelor de lipire ce apar în măcinări; stabilind doze optime și comparând între ele eficiențele diverselor substanțe, ca : trietanolamina (TEA), propilen, licolul; octandiolul; polimetilsilicatul și anesteturile de seisi grași (25).

Un alt autor (Magy M.), în cercetările sale ajunge la concluzia că utilizarea substanțelor ajutătoare măcinării este limitată și datorită formării prafului. Folosirea acestor materiale e legată și de existența unei instalații eficiente de deprăfuire, pentru evitarea pierderilor prin praf și a poluării (22).

Pe de altă parte utilizarea substanțelor superficial active în anumite cazuri; în mod direct sau indirect, modifică proprietățile tehnice ale produsului. Un exemplu în această privință este utili-

marea edanului de ragina in cazul măcinării cimentului in scopul mărisii aptitudinii de măcinare și care a condus accidental la desoperirea cimentului serat (8).

Un alt exemplu este modificarea capacității de conductibilitate electrică a cimenturilor prin utilizarea substanțelor ajutătoare măcinării; fenomen studiat de Dambrova și Drăgășer (R.D.G.). Materialele ajutătoare măcinării prezintă o însemnată creștere a rezistenței electrice, a cărei valoare are o mare importanță in cazul deprăfuirii merilor și a funcționării electrofiltrelor (51).

De importanță tehnică mai mare pare influența pozitivă a măcinării cimentului in prezența aburilor saturați.

Pentru obținerea unui grad mare de fințe, in cadrul prezentei lucrări se utilizează măcinarea pe cale umedă atât a clincherului cît și a compoșilor chimico-mineralogici puri ai cimenturilor. Ca lichide se utilizează chimolita sau tetraclorura de carbon. Metoda însă nu poate avea aplicații industriale.

## C A P I T O L U L II.

Pornind de la considerentele expuse in capitulul I. s-au făcut studii privind corelațiile dintre metodele de măcinare și activarea mecano-chimică și influența acestora asupra gradului de utilizare a potențialului hidrolic al compoșilor mineralogici puri ai cimenturilor și ale unor clinchere industriale de compoziție și proveniențe diferite.

### 2.1. Influența caracteristicilor de dispersie și a „activării mecanice” asupra proprietăților liante ale compoșilor mineralogici existenți in clincherul de ciment Portland

In scopul amănunțat s-au sintetizat in laborator compoziții mineralogice corespunzătoare formulelor  $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$ ,  $C_3A$  și  $C_4AF$  utilizând ca materii prime compoziții oxidice p.a.

Atestarea obținerii produșilor menționați s-a făcut pe cale roentgenografică și determinarea densităților. In fig.1 sînt redete spectrele de difracție  $R_x$  din analiza cărora este confirmată obținerea produșilor menționați.

Astfel :

- in cazul  $C_3S$  s-au identificat picurile caracteristice pentru valorile  $d \text{ \AA}$  : 5,02; 2,95; 2,77; 2,73; 2,60.

-in cazul  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  s-au identificat picurile caracteristice pentru valorile  $d\alpha$  : 2,87; 2,78; 2,75; 2,61;

-in cazul  $\text{C}_3\text{A}$  s-au identificat picurile caracteristice pentru valorile  $d\alpha$  : 2,40; 2,69; 2,78;

-in cazul  $\text{C}_4\text{AF}$  s-au identificat picurile caracteristice pentru valorile  $d\alpha$  : 2,77 și 2,63.

Intensitățile liniilor au corespuns cu datele din literatura de specialitate (34).

Densitățile produgilor obișnuți, determinate cu pirometrul sînt redată în tabelul nr.4.

Tabelul nr.4.

Compusul	$\text{C}_3\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$
$\rho$ în $\text{g/cm}^3$	3,123	3,140	2,980	3,630

În vederea studierii influenței „activării mecanice”, probele au fost supuse unui proces de măcinare avansată într-o moară vibratoare.

Gradul de dispersie a fost controlat prin măsurarea suprafeței specifice (Blaine).

În tabelul nr.5 sînt redată valorile suprafețelor specifice în  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine) în funcție de durata de măcinare.

Tabelul nr.5.

Durata măcinării în minute	5'	10'	15'	30'	60'	90'	120'	180'	240'
Compusul									
$\text{C}_3\text{S}$	3.500	4.040	4.160	4.900	5.300	5.540	5.750	6.100	6.100
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	1.400	2.415	3.000	3.580	3.950	4.360	4.650	4.770	4.960
$\text{C}_4\text{AF}$	1.860	2.475	3.290	3.820	4.260	4.630	5.020	5.470	5.470
$\text{C}_3\text{A}$	3.630	4.380	4.850	5.300	5.525	5.700	5.825	6.150	6.200

În toate cazurile probele au fost mărunțite prealabil într-un mojar mecanic pînă la o dimensiune a particulelor de maxim 1 mm.

Datele de mai sus, din tabelul nr.5 și figurile 2 și 3 unde acestea sînt redată grafic, atestă diferențele de măcinabilitate între constituenții mineralogici; remarcându-se printr-o aptitudine de măcinare ridicată :

$\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_3\text{A}$

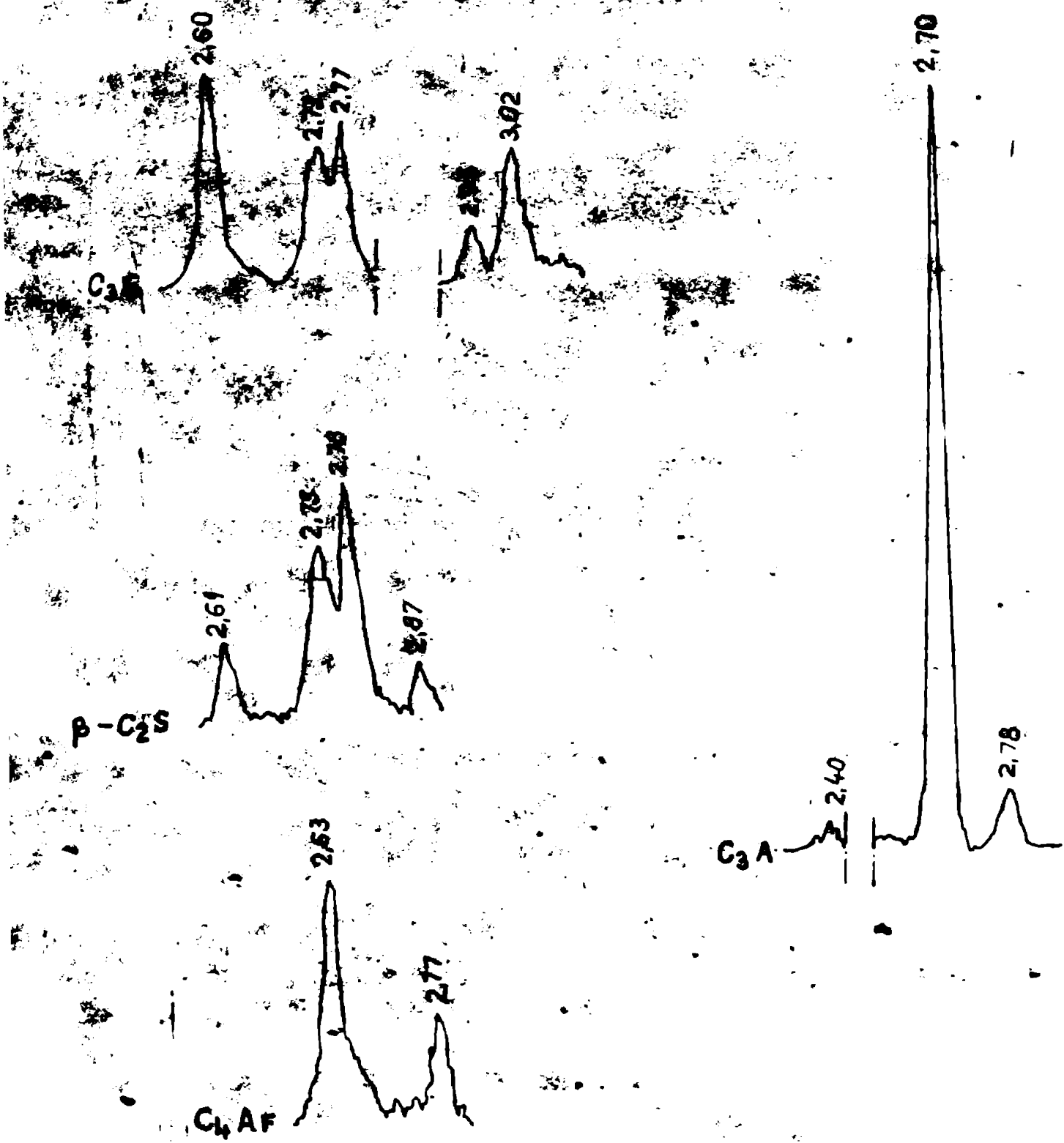


FIG. 1. IMAGINILE LINIILOR CARACTERISTICE ALE COMPONENTILOR CIMENTULUI PORTLAND: 2.60; 2.73; 2.77; 2.94; 3.02; 2.61; 2.73; 2.78; 2.87; 2.63; 2.77; 2.40; 2.69; 2.77

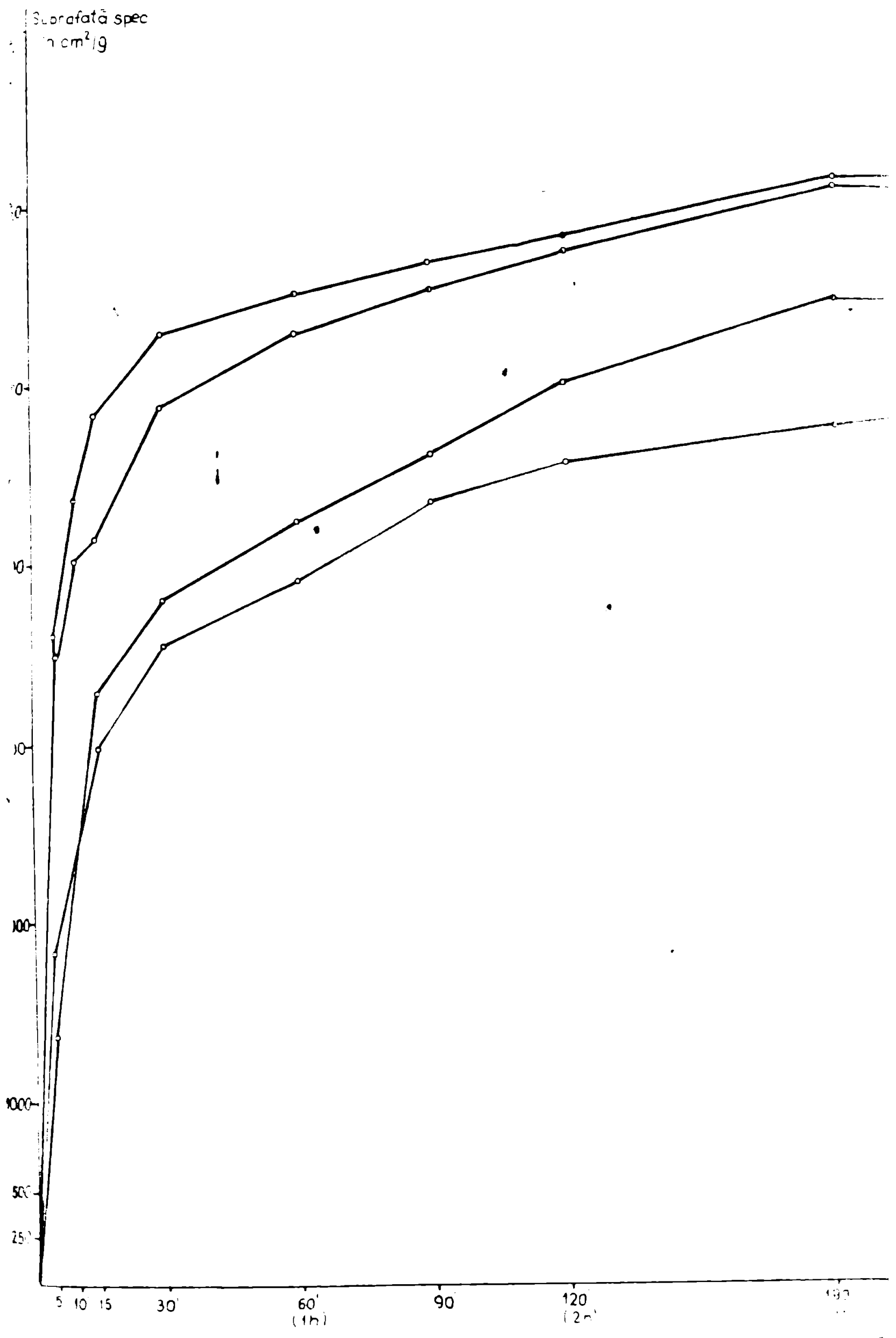


FIG. 2 EVOLUȚIA SUPRAFETELOR SPECIFICE ALE C<sub>3</sub>S, βC<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A SI C<sub>4</sub>AF ÎN FUNCȚIE

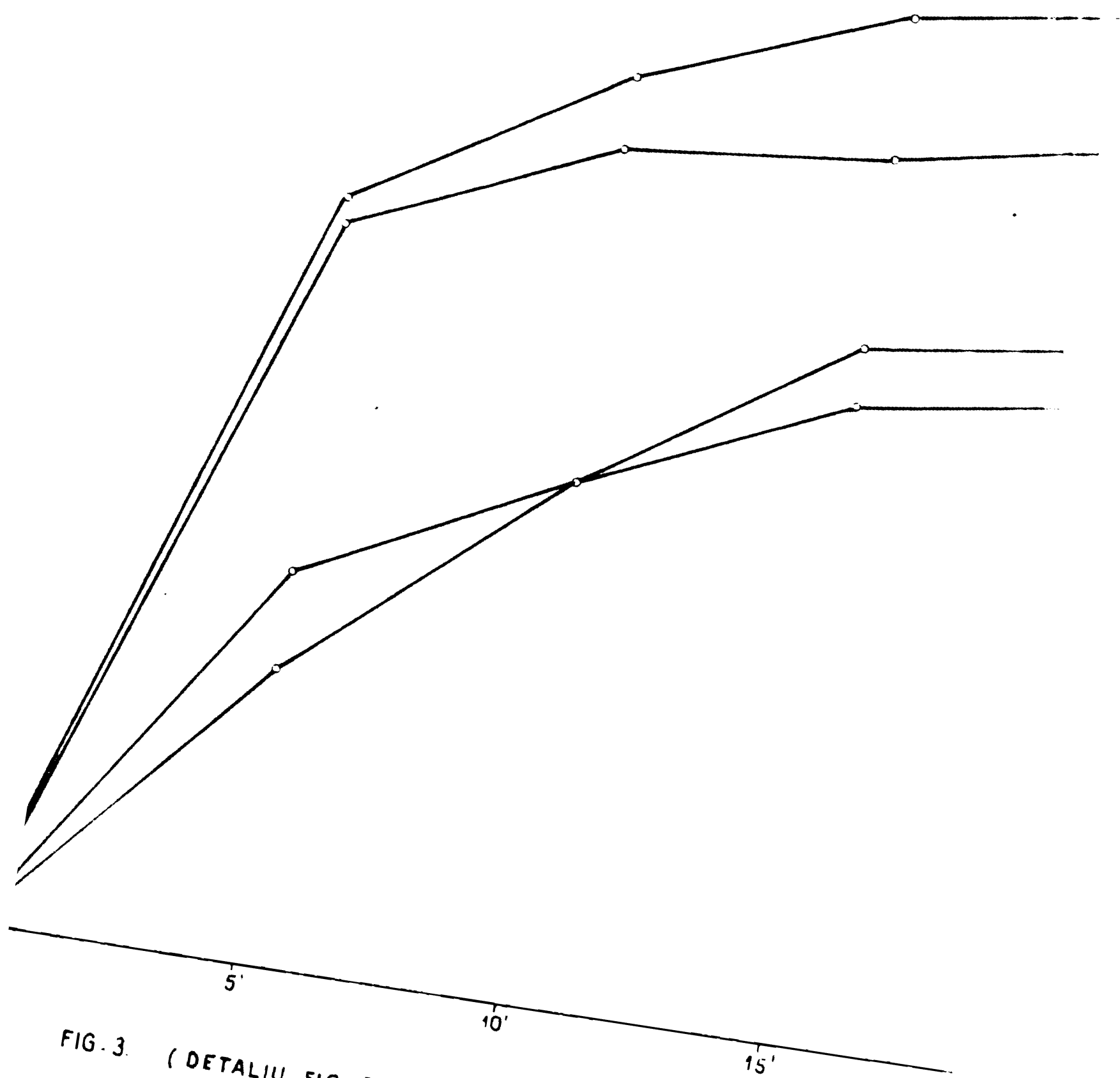
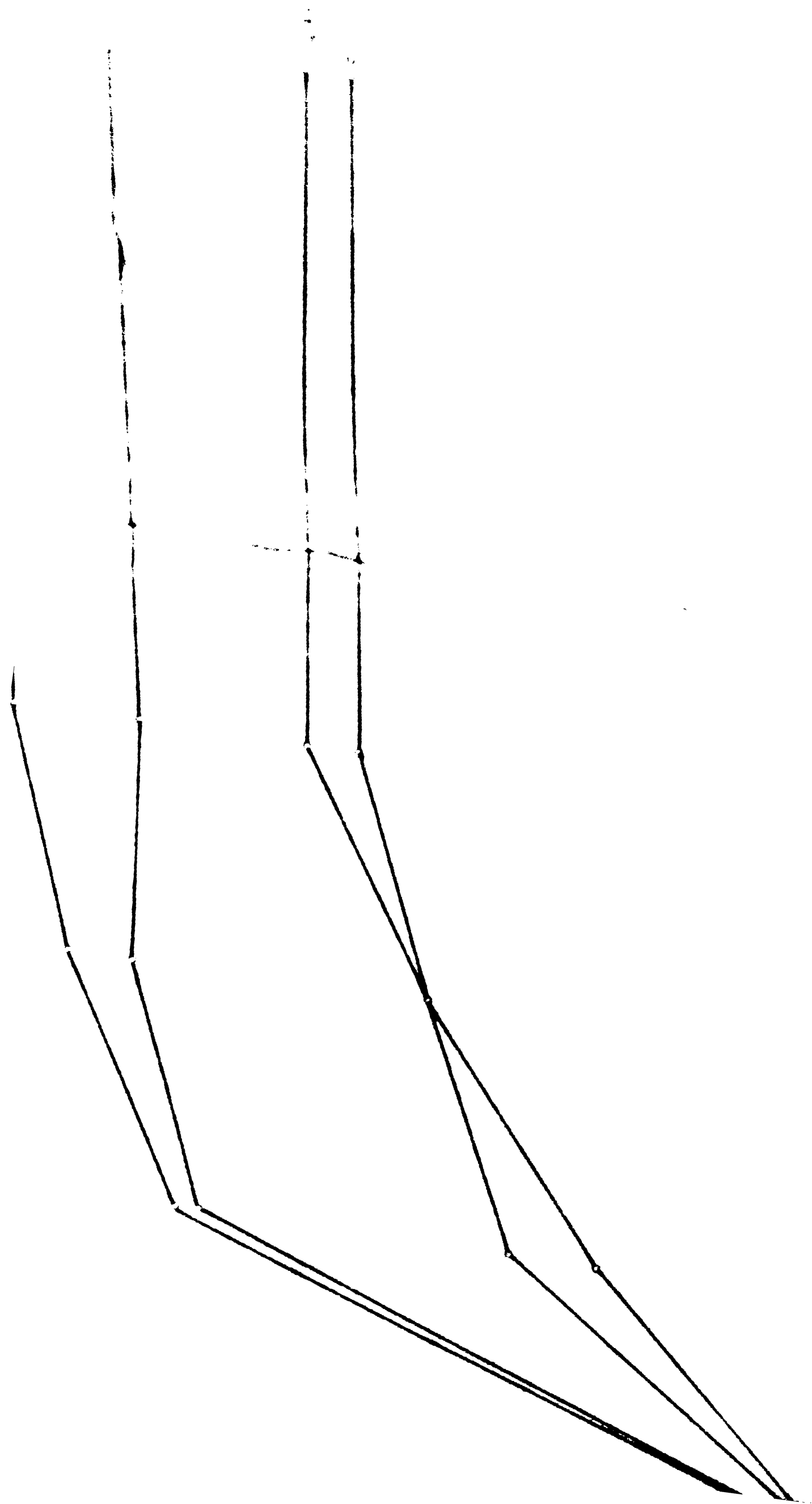


FIG. 3. (DETALIU FIG. 3.2) EVOLUȚIA SUPRAFETĂ SPECIFICE A1 C3 S



comparativ cu aptitudinea redusă la măcinarea :



De asemenea, se remarcă în toate cazurile o înecare practică totală a procesului de măcinare, după o anumită perioadă de timp, explicabilă prin fenomenele întâlnite în mod curent în procesele de măcinare uscată, adică : aglomerarea particulelor fine, formarea de cruste pe corpurile de măcinare; ridicarea temperaturii etc. Aglomerarea apare la suprafețe specifice și durate de măcinare diferite în funcție de compoziții.

În vederea obținerii unei suprafețe specifice Blaine de cea 3500  $\text{cm}^2/\text{g}$ ; consumul de energie la măcinarea  $\beta-C_2S$  sau  $C_4AF$  este de cea 6 ori mai mare decât la măcinarea  $C_3S$  sau  $C_3A$ ; iar pentru obținerea unei suprafețe specifice Blaine de cea 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , consumul de energie pentru măcinarea  $\beta-C_2S$  este de cea 7 ori mai mare, decât la măcinarea  $C_3S$  sau de 2 ori mai mare decât la măcinarea  $C_4AF$  ținându-se cont de durata măcinării aceleiași cantități în condiții similare, adică aceeași masă, aceeași înălțime de bile și de material (vezi tabelul nr.4 și fig.2 și 3).

Pentru fiecare compus în parte, creșterea consumului de energie pe parcursul măcinării, nu este proporțional cu suprafețele noi obținute.

Astfel în cazul  $C_3S$  consumul de energie pentru a mări suprafața de la 3500  $\text{cm}^2/\text{g}$  la 4900  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine) este de 6 ori mai mare decât energia cheltuită pentru a se ajunge la o suprafață de 3500  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine); pentru a se ajunge la un material grosier (cea 1  $\mu$ ), iar pentru a se ajunge la suprafața specifică (Blaine) de 6100  $\text{cm}^2/\text{g}$  se cheltuiește o cantitate de energie de 6 ori mai mare decât pentru a se ajunge la o suprafață de 4900  $\text{cm}^2/\text{g}$  (Blaine).

Situația este similară și pentru ceilalți constituenți mineralogici după cum rezultă din fig.2 și 3 și tabelul nr.5.

În concluzie o măcinare prea avansată nu este justificată din punct de vedere economic.

În vederea obținerii unei măcinări mai avansate, probele au fost supuse unei măcinări umede. Ca mediu lichid s-a folosit chinolina. Raportul creșterii suprafeței specifice în  $\text{cm}^2/\text{g}$  cu durata de măcinare este arătat în tabelul nr.6.

În toate cazurile s-a permis de la o finisare de măcinare inițială de cea 3.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Și în această a 2-a etapă a măcinării s-au menținut aceleași diferențe între aptitudinile la măcinare ale compozițiilor cercetate și în prima etapă. Condițiile de lucru pentru



Tabelul nr.6

Durata de măcinare ore	45 h	75 h	105 h
<b>Compușul</b>			
$C_2S$	9.750	12.200	-
$\beta-C_2S$	6.750	8.950	12.370
$C_3A$	8.650	9.975	-
$C_4AF$	8.760	-	11.850

toți compuşii au fost identice, adică aceeași mărime cu aceeași încălzire de material și de bile.

Pentru punerea în evidență a modificărilor caracteristicilor fizico-chimice ca rezultat al măcinării avansate a probelor s-a analizat gradul de amorfizare și s-a urmărit viteza de desfășurare a proceselor de hidratare și întărire.

Gradul de amorfizare s-a urmărit prin analiza spectrelor de difracție  $R_x$  pornind de la considerentul că „amorfizarea” va determina modificarea aspectului spectrelor de difracție cu  $R_x$ . Imaginile acestor spectre sînt redată în fig.4-7.

Urmărind variația intensităților liniilor caracteristice din spectrele de  $R_x$ ; cu fineșea de măcinare s-a constatat în general o diminuare a acestora în raport cu creșterea suprafeței specifice după cum rezultă din tabelele 7-10, întocmite pe baza imaginilor analizelor spectrale (fig.4-7).

Tabelul nr.7 :  $C_2S$ .

Linie caracteristică	$d \alpha$				
Supr. spec.(B)	3,02	2,95	2,77	2,73	2,69
$cm^2/g$					
3.490	21,5	9	21,5	23	36
5.540	22	8,5	26	24	30
9.750	23,5	7	27,7	23	27
12.200	18	5,5	19	17	21

Tabelul nr.8 :  $\beta C_2S$

Linie caracteristică	$d \alpha$		
Supr. spec.	2,87	2,78	2,61
$cm^2/g$			
2.475	8,5	39	14
4.960	6,5	44	14
8.950	7,0	34	14
12.370	6	32	14

Comparativ cu intensitățile liniilor caracteristice pentru o fineșe de măcinare de cea 2500-3500  $cm^2/g$ ; la fineși de măcinare de cea 10000-12000  $cm^2/g$ ; acestea s-au redus cu 16-40% pentru  $C_2S$ , cu 18-29% pentru  $\beta C_2S$ , cu 17-23,5% pentru  $C_4AF$  și cu 35-45% pentru  $C_3A$ .

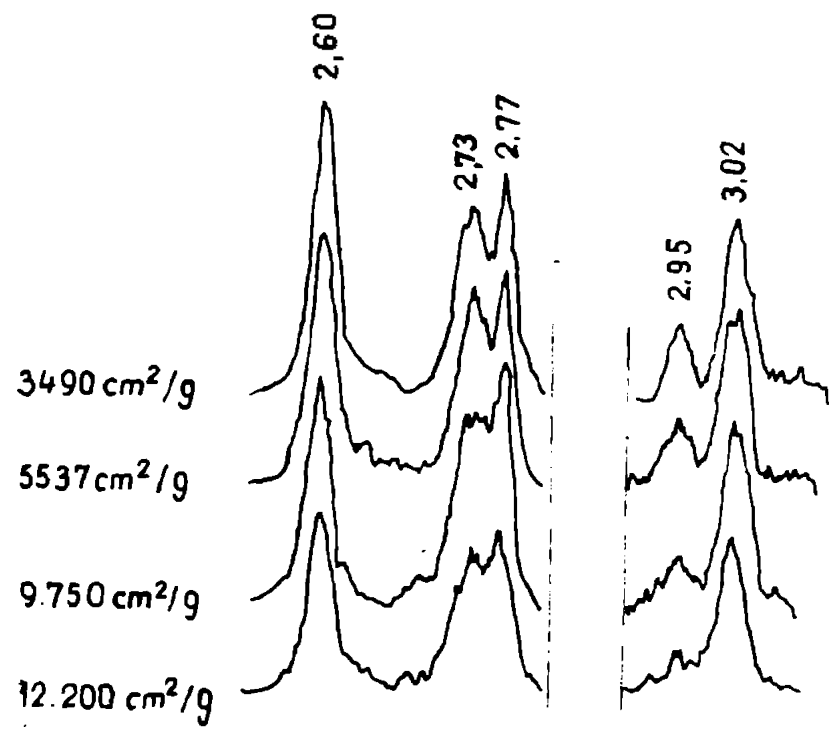


FIG. 4 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE C<sub>3</sub>S NEHIDRATATE  
 DIFERITE ȘUPRAFETE SPECIFICE PENTRU d<sub>50</sub> DE 1,2 μm  
 2.95 ; 3.02

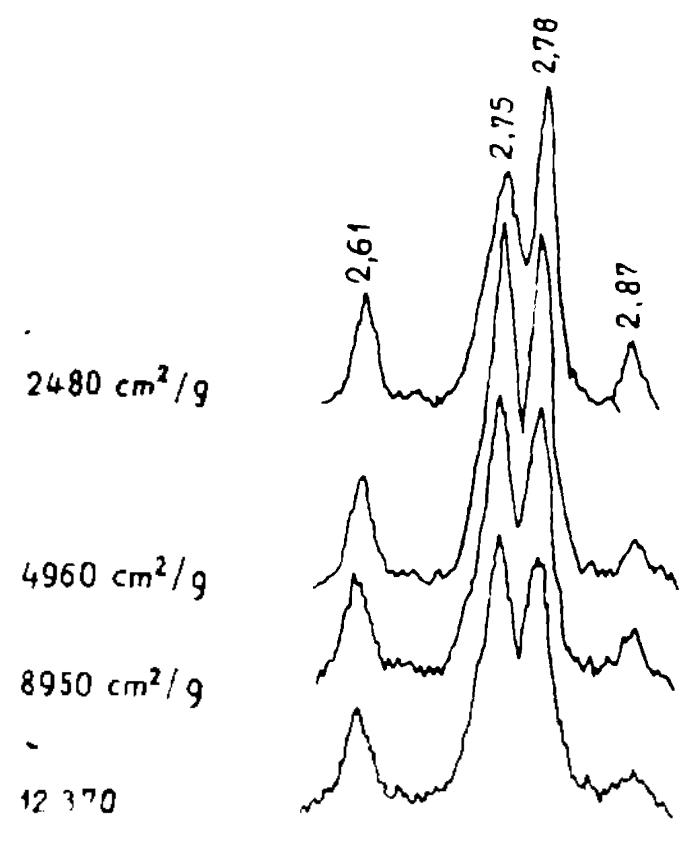


FIG. 5. IMAGINILE RONTGENOGRAFICE ALE ZnS MEMORAT  
 DIFERITE SUPRAFETE SPECIFICE PENTRU  $d = 10$  Å  
 2.78, 2.87

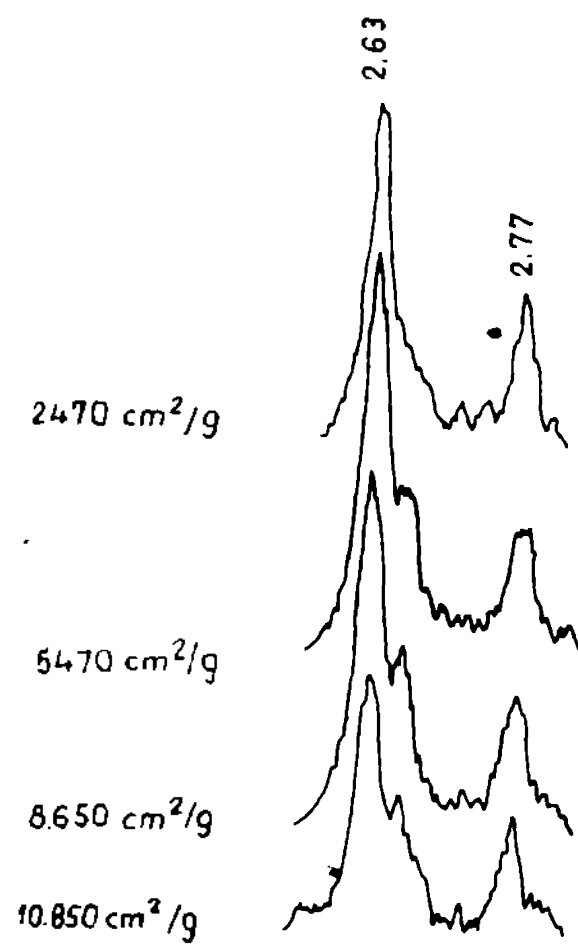


FIG. 6 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE C<sub>4</sub>AF NEHIDRATAT DE DIFERITE SUPRAFETE SPECIFICE PENTRU  $2\theta$  DE : 2,63; 2,77

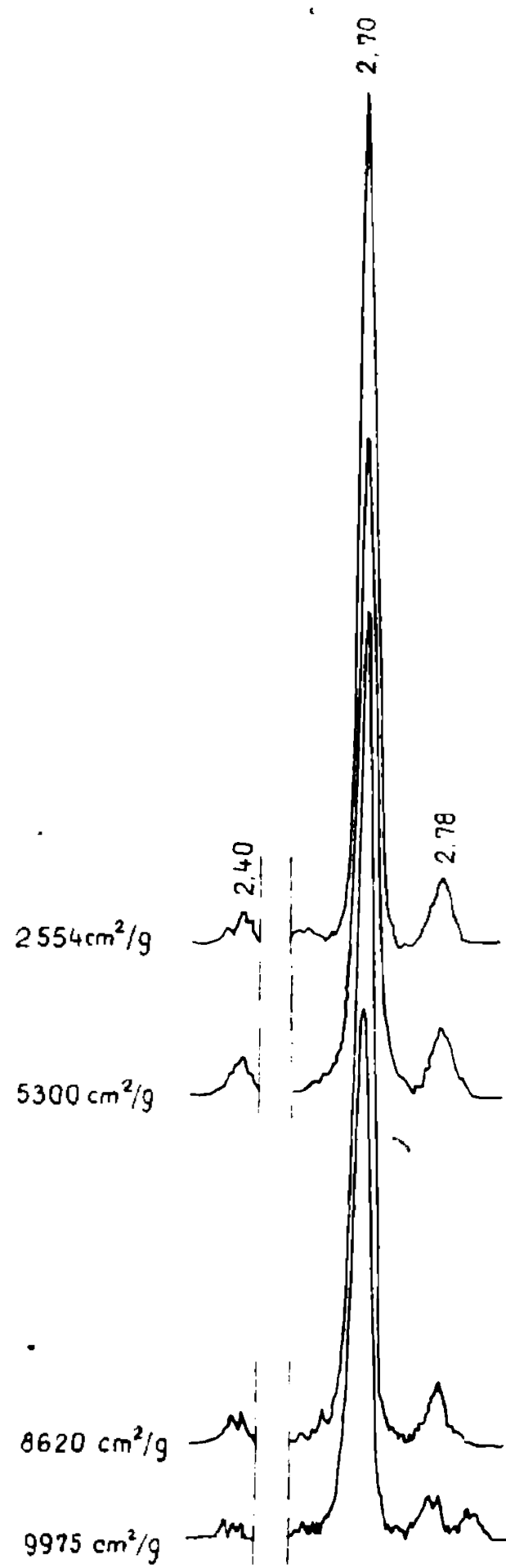


FIG 7 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE C<sub>3</sub>A NEHIDRATAT DE DIFERITE SUPRAFETE SPECIFICE PENTRU  $dA^{\circ}$  DE: 2.40, 2.70, 2.78

Tabelul nr.9 : C<sub>4</sub>A

Linie caracte- ristică	d $\alpha$	
Supr. spec. cm <sup>2</sup> /g	2,77	2,63
2.475	18	40,5
5.670	15	48
8.650	17	43
10.870	15	51

Tabelul nr.10 : C<sub>3</sub>A

Linie caracte- ristică	d $\alpha$		
Supr. spec. cm <sup>2</sup> /g	2,78	2,70	2,40
2.550	10	126	45
5.500	10	96	6
8.620	9	112	5,5
9.975	6,5	76,5	2,5

(Obs. : cifrele indică înălțimile picurilor caracteristice în nm).

Din datele prezentate se observă că dinimarea liniilor caracteristice ale compuzilor este în concordanță cu aptitudinea la măcinare a mineralilor. Descreșterea intensităților liniilor caracteristice odată cu avansarea măcinării dar fără ca acestea să dispară, indică un mic grad de amorfizare. Aspectul fondului liniilor din spectrele R<sub>x</sub> confirmă, de asemenea, cele indicate mai sus.

În vederea studierii influenței gradului de amorfizare asupra proprietăților de hidratare și întărire a componenților mineralogici, s-a urmărit dinamica variației creșterii rezistențelor mecanice la compresiune. În acest scop s-au confecționat epruvete (cuburi cu latura de 1,41 cm) din care parte au fost încercate la diferite termene de întărire. Până la data încercării epruvetele au fost păstrate în cutia cu aer umed.

Rezultatele obținute pentru componenții silicatici preparați cu 4% apă sînt exprimate în tabelale 11, 12, 13 și ilustrate în fig. 8.

Tabelul nr.11.

Supr. specif. în cm <sup>2</sup> /g	C <sub>3</sub> S (kg în daN/cm <sup>2</sup> )						$\beta$ -C <sub>2</sub> S (kg în daN/cm <sup>2</sup> )					
Termen de în- cerc.	3500	4900	5590	6100	9750	12200	2500	2930	4770	6750	8950	12370
1 zi	55	73	106	224	374	417	1,25	2	3,85	5,67	9,57	24,5
3 zile	118	118	278	518	456	512	2,53	5,17	8,58	23,5	27,67	58,33
14 zile	223	293	331	379	516	592	13,17	26,88	42,17	124	142,5	238,67
28 zile	281	317	421	481	518	597	45,33	43,83	89,83	106,8	268,8	391,16



Tabelul nr.12

Supr. specific. în cm <sup>2</sup> /g	C <sub>3</sub> S						β-C <sub>2</sub> S					
	3500	4900	5550	6100	9750	12200	2500	3950	4770	6750	8950	12970
Termen de încerc.												
1 zi	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3 zile	224	258	150	142	122	123	186	259	224	415	289	238
14 zile	421	403	179	151	138	142	1054	1342	1349	2187	1488	974
28 zile	532	455	227	215	139	143	3626	2292	2110	3295	2806	1621

Tabelul nr.12 reflectă creșterea procentuală în timp a rezistențelor la compresiune; în comparație cu acelea obținute după 1 zi (considerate = 100), pentru diferite suprafețe specifice.

Tabelul nr.13

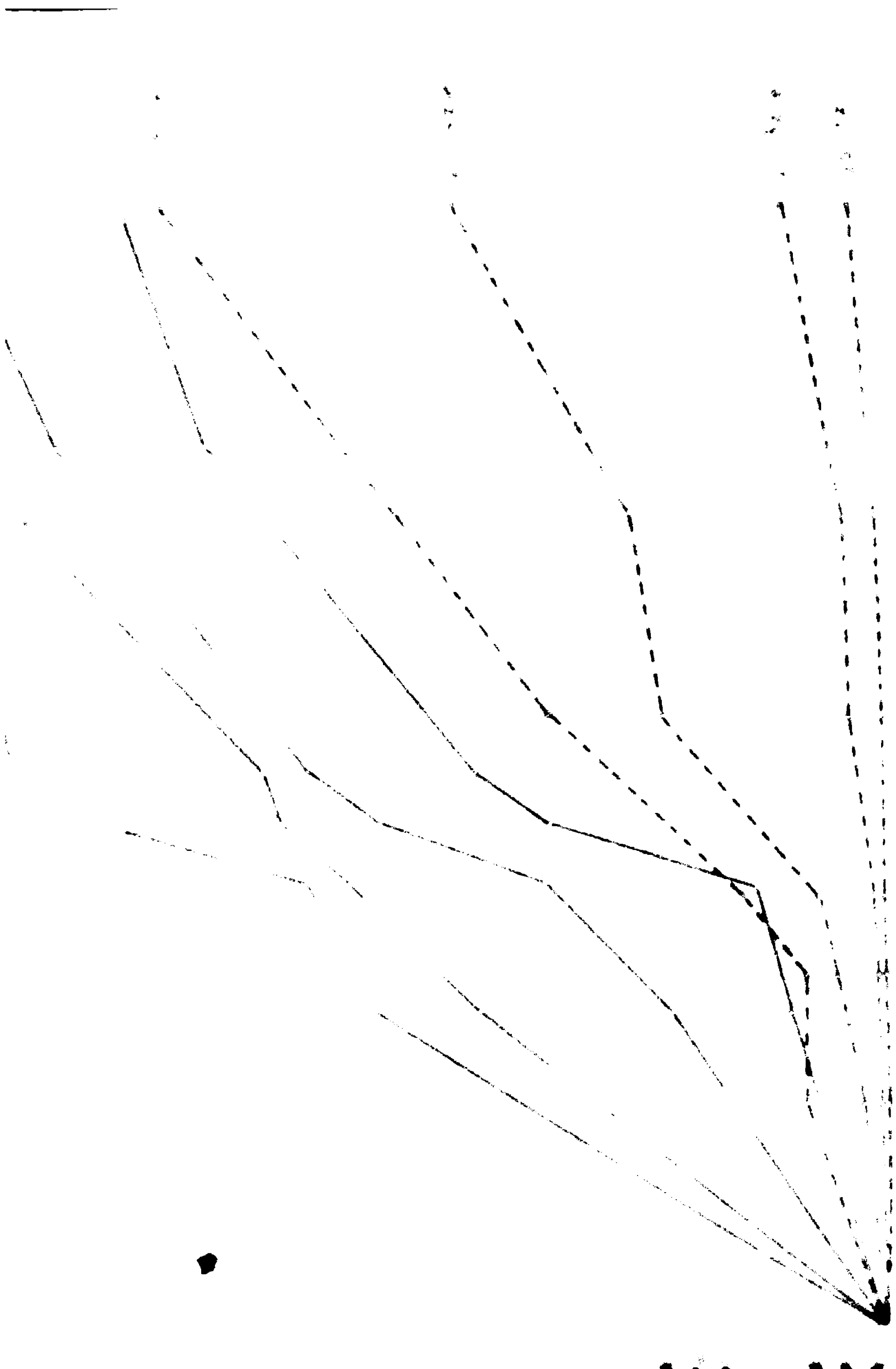
Supr. specific. în cm <sup>2</sup> /g	C <sub>3</sub> S						β-C <sub>2</sub> S					
	3500	4900	5550	6100	9750	12200	2500	3950	4770	6750	8950	12970
Termen de încerc.												
1 zi	100	158	351	424	707	789	100	160	306	457	766	1960
3 zile	100	158	234	268	385	432	100	222	368	1009	1188	2503
14 zile	100	132	149	152	232	266	100	204	305	941	1082	1811
28 zile	100	115	150	171	184	212	100	161	176	412	593	876

Tabelul nr.13 reflectă creșterea procentuală a rezistențelor la compresiune în funcție de suprafețele specifice în comparație cu acelea minime (considerate = 100), pentru diferite termene de încercare.

După cum rezultă din datele tabelelor 11, 12, 13 și fig.8, măcinarea avansată a silicazilor de calciu determină accelerarea procesului de hidratare și hidroliză a lor; dar într-o măsură mai mare în cazul β-C<sub>2</sub>S.

Astfel creșterile procentuale ale rezistențelor la compresiune în cazul β-C<sub>2</sub>S, la toate termenele de încercare; în comparație cu rezistența la compresiune la 1 zi și pentru toate suprafețele specifice, sînt mai mari decît cele corespunzătoare pentru C<sub>3</sub>S.

În cazul C<sub>3</sub>S măcinarea avansată se reflectă în decesele asupra rezistențelor mecanice la termene scurte (1 și 3 zile) și în măsură mult mai mică la termenele lungi (14 și 28 de zile). De asemenea, spe-



rurile procentuale ale rezistențelor la compresiune în timp în comparație cu rezistențele la compresiune obținute după 24 de ore, sînt cu atât mai însemnate cu cît suprafețele specifice inițiale au fost mai mici.

În cazul  $\beta$ - $C_2S$  măcinarea avansată se reflectă asupra rezistențelor mecanice la toate termenele dar îndeosebi la termenele lungi. Astfel de exemplu la 28 de zile, probele cu o finajă de măcinare de  $12.570 \text{ cm}^2/\text{g}$  au rezistențe mecanice la compresiune de 32 de ori mai mari decît probele cu o finajă de măcinare de  $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

În cazul compuşilor aluminici și aluminofaritici ( $C_3A$  și  $C_4AF$ ) măcinarea avansată a făcut practic imposibilă obținerea unor date experimentale concludente datorită faptului că la o măcinare mai avansată (peste  $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) probele prezintă o viteză de întărire extrem de mare, fapt care face imposibilă confecționarea de epruvete (cuburi perfecte) chiar la excese mari de apă de amestecare (pînă la 80 % sau chiar 130 %).

În vederea studierii influenței gradului de amorfizare asupra evoluției hidratării compuşilor mineralogici s-au efectuat analize termice diferențiale și analize spectrale de difracție  $R_x$ .

În acest scop s-au realizat eșantioane din produgii de hidratare realizați la diferite termene de la prepararea pastelor; eșantioanele din compuşii mineralogici avînd suprafețe specifice diferite. Pastele de silicai bi și tricalici s-au preparat cu 45% apă; cele de  $C_4AF$  cu 80% apă, iar cele de  $C_3A$  cu un raport a/e de 1,3/1; în cazul ultimilor doi compuşii apa conțînînd 1 % azidon pentru întărirea prizei.

Oprirea hidratării epruvetelor păstrate pînă la termenele de încercare în cutia cu aer uscat s-a realizat prin tratarea lor succesivă cu alcool și eter etilic absolut.

Materialul utilizat au fost aceleași rezultate în urma rupeții cuburilor în cadrul determinării rezistențelor mecanice.

Analizele termice diferențiale s-au efectuat după o și respectiv 28 de zile de la prepararea pastelor, asupra unor eșantioane obținute din cei patru constituenți mineralogici avînd suprafețe specifice - Blaine minime și maxime.

Evoluția curbelor DTA (efecte termice) și TG (pierdere de masă) pînă la  $1000^\circ\text{C}$  cu o viteză de încălzire de  $10^\circ\text{C}$  pe minut sînt ilustrate în fig.9-12.

Pe baza acestora, în funcție de masa materialului cistărit și de sensibilitățile utilizate s-au calculat cantitățile procentuale de apă legate la diferite termene. Rezultatele obținute sînt

cuprinse în tabelul nr.14. Cifrele din paranteze reprezintă rezistențele la compresiune în  $\text{daN/cm}^2$  obținute anterior.

Tabelul nr.14

Componentul mineralogic și supraf. spec. ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$\text{C}_3\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$				
Carata hidratării	3500	12200	2500	12370	2300	9975	2470	10850
1 zi	19 % (55)	20 % (417)	3,63% (1,25)	7,13% (24,5)	26,8% -	30,8% -	20,5% (25)	29,25% -
28 zile	21 % (281)	25 % (597)	8,88% (45)	20% (397)	32% -	36,8% -	28,7% (57)	31,90% -

Din datele tabelului nr.14 rezultă existența în cazul silicaiilor de calciu și în special al  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; al unui paralelism între cantitățile de apă legate și rezistențele obținute la compresiune.

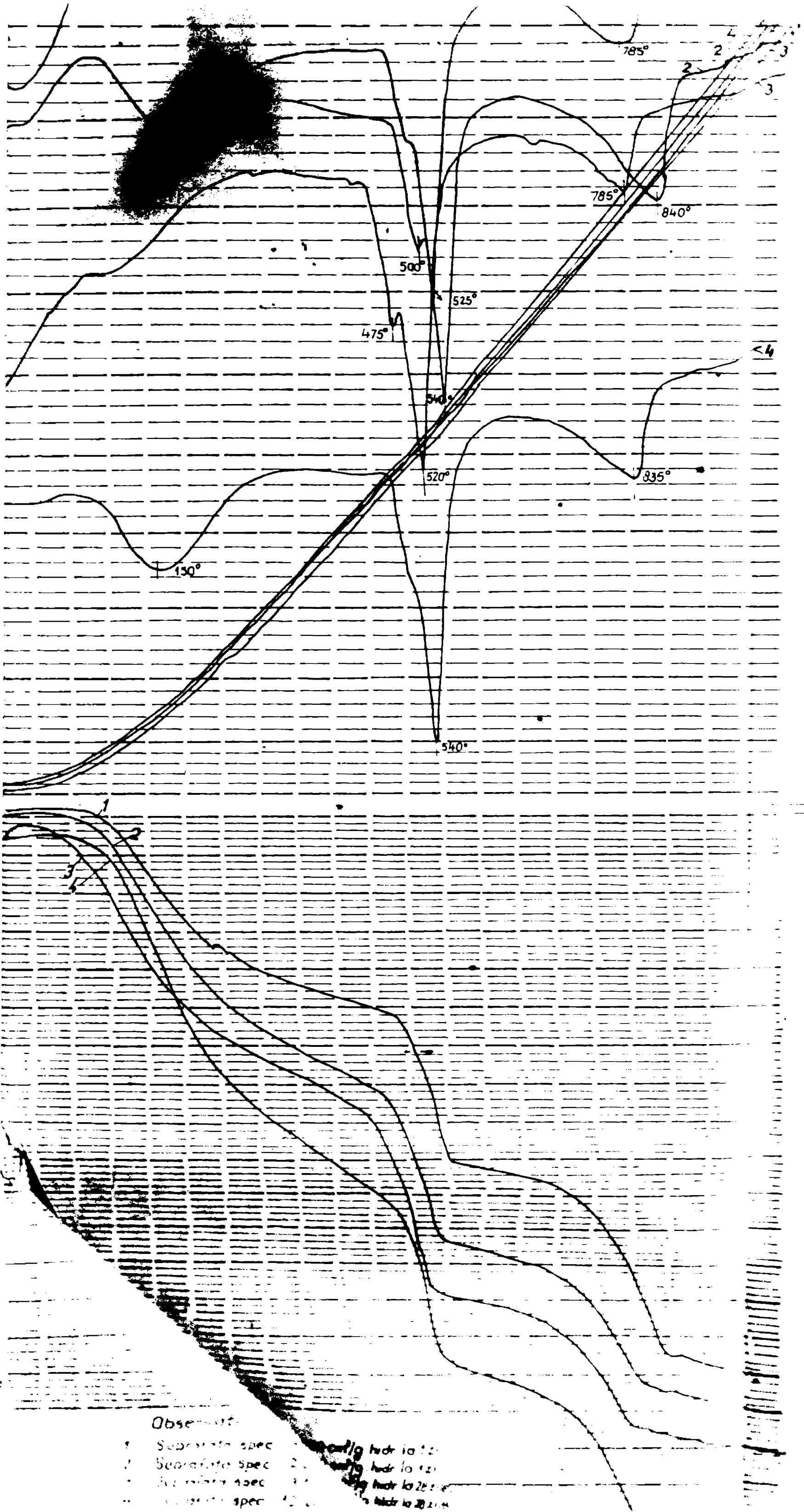
Pentru  $\text{C}_3\text{S}$ , alura curbelor DTA și TG (fig.9) și procentele de apă legate, reflectă o viteză de hidratare mare în termene scurte, iar în cazul suprafețelor specifice mari și o modificare rapidă a compoziției hidratatei formate inițial.

În cazul  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  imaginile curbelor DTA și TG (fig.10) sînt extrem de diferite în funcție de termenele de încercare și suprafețele specifice înainte de hidratare. De abia la termenul de 28 zile și la suprafața specifică maximă efectele termice sînt bine evidențiate, ceea ce denotă un proces lent și continuu al hidratării și importanța deosebită a finității de măcinare.

Activarea mecanico-chimică determină accelerarea procesului de hidratare și întărire în mai mare măsură în cazul  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  decît pentru  $\text{C}_3\text{S}$ .

-În cazul  $\text{C}_3\text{A}$  în schimb se constată legarea unor cantități mari de apă la ambele termene de încercare și suprafețe specifice, cu evidențierea clară a accelerației efecte termice în toate cazurile; ceea ce se vede în evidență că hidratarea are loc aproape total în primele 24 de ore de la amestecarea cu apă chiar în cazul unor suprafețe specifice mici (fig.11). Intensitățile diferite ale efectelor termice în funcție de caracteristicile ecantionnelor indică unele modificări în timp ale structurii compoziției hidratate care au loc ceva mai repede pentru finisările de măcinare mari.

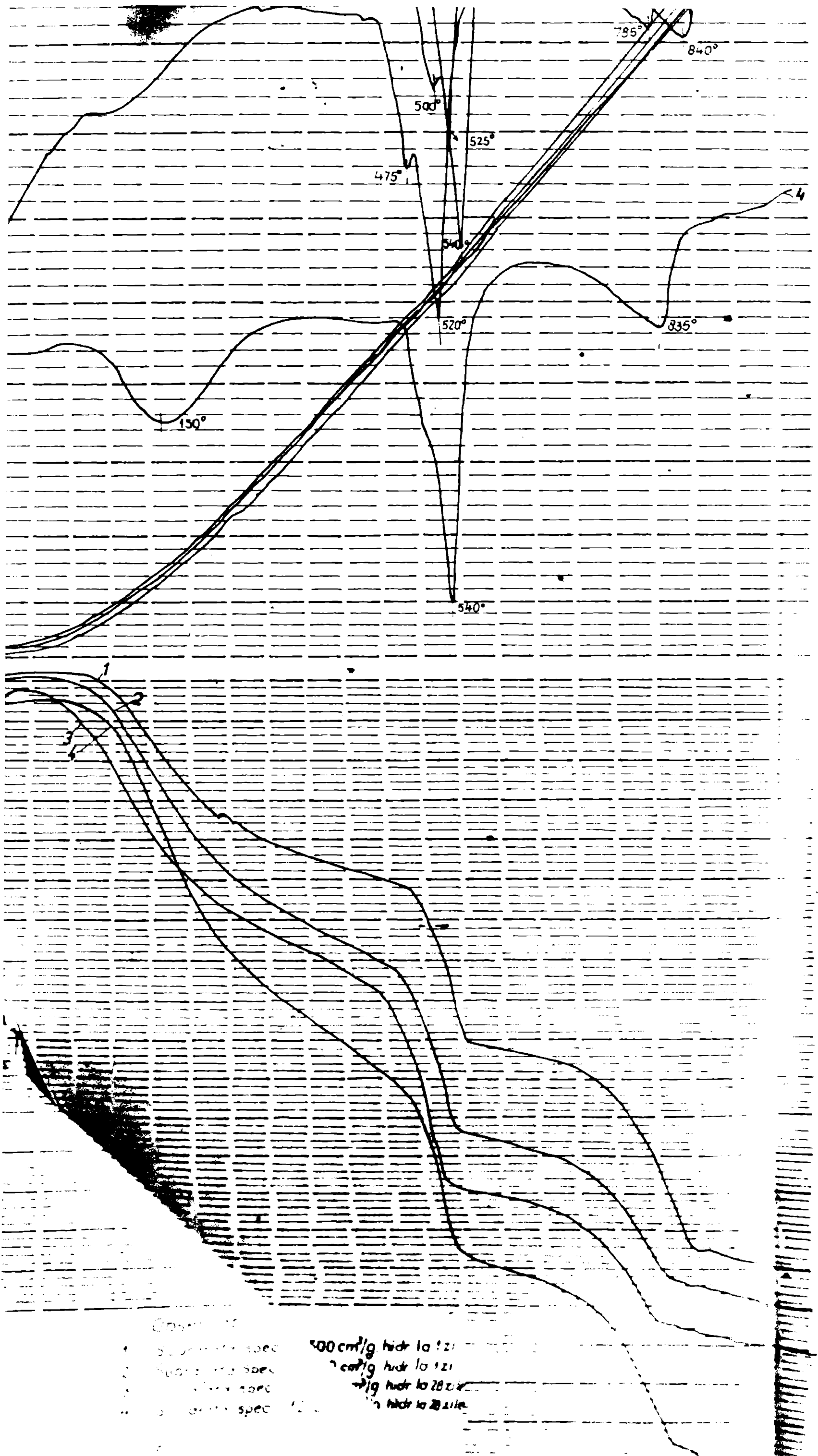
-Alura curbelor DTA și TG denotă în cazul  $\text{C}_4\text{AF}$  (fig.12) o influență mai mare a suprafeței specifice asupra vitezei de hidratare și a modificărilor în timp a compoziției hidratate decît în



Observations

- 1. Substrate spec
  - 2. Separated spec
  - 3. ...
  - 4. ...
1. ...  
 2. ...  
 3. ...  
 4. ...



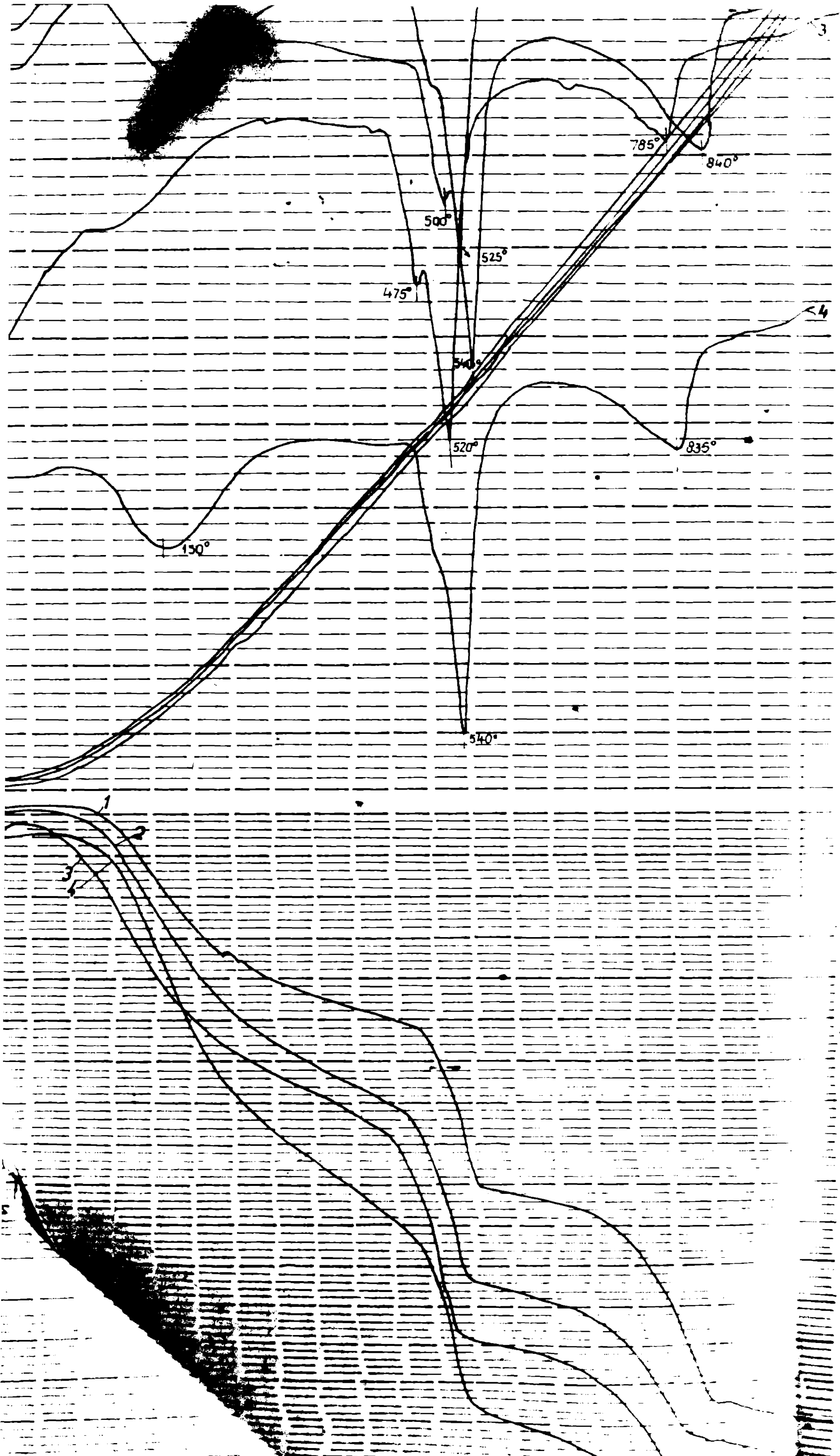


- Oprire
- 1. Suprafetele spec 400 cm<sup>2</sup>/g hidr la 121
  - 2. Suprafetele spec 700 cm<sup>2</sup>/g hidr la 121
  - 3. Suprafetele spec 1200 cm<sup>2</sup>/g hidr la 28 zile
  - 4. Suprafetele spec 1200 cm<sup>2</sup>/g hidr la 28 zile

Fig 9 IMAGINILE CURBELOR DTA 9176 PT DE 3500 RESPECTIV 12 200 cm<sup>2</sup>/g 3500

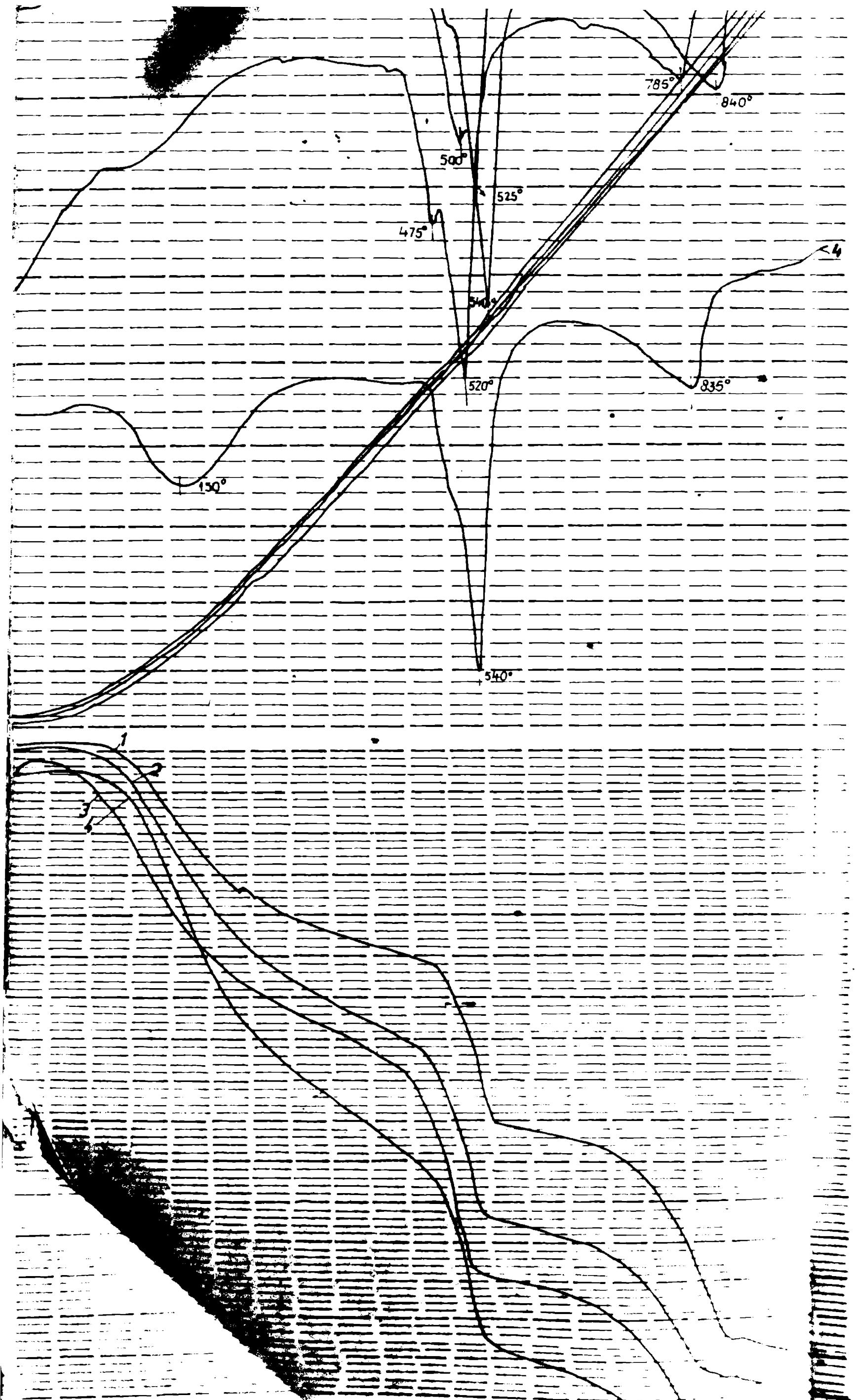
IND SUPRAFETELE SPEC FIECARE LA 1 SI 28 ZILE DE A...





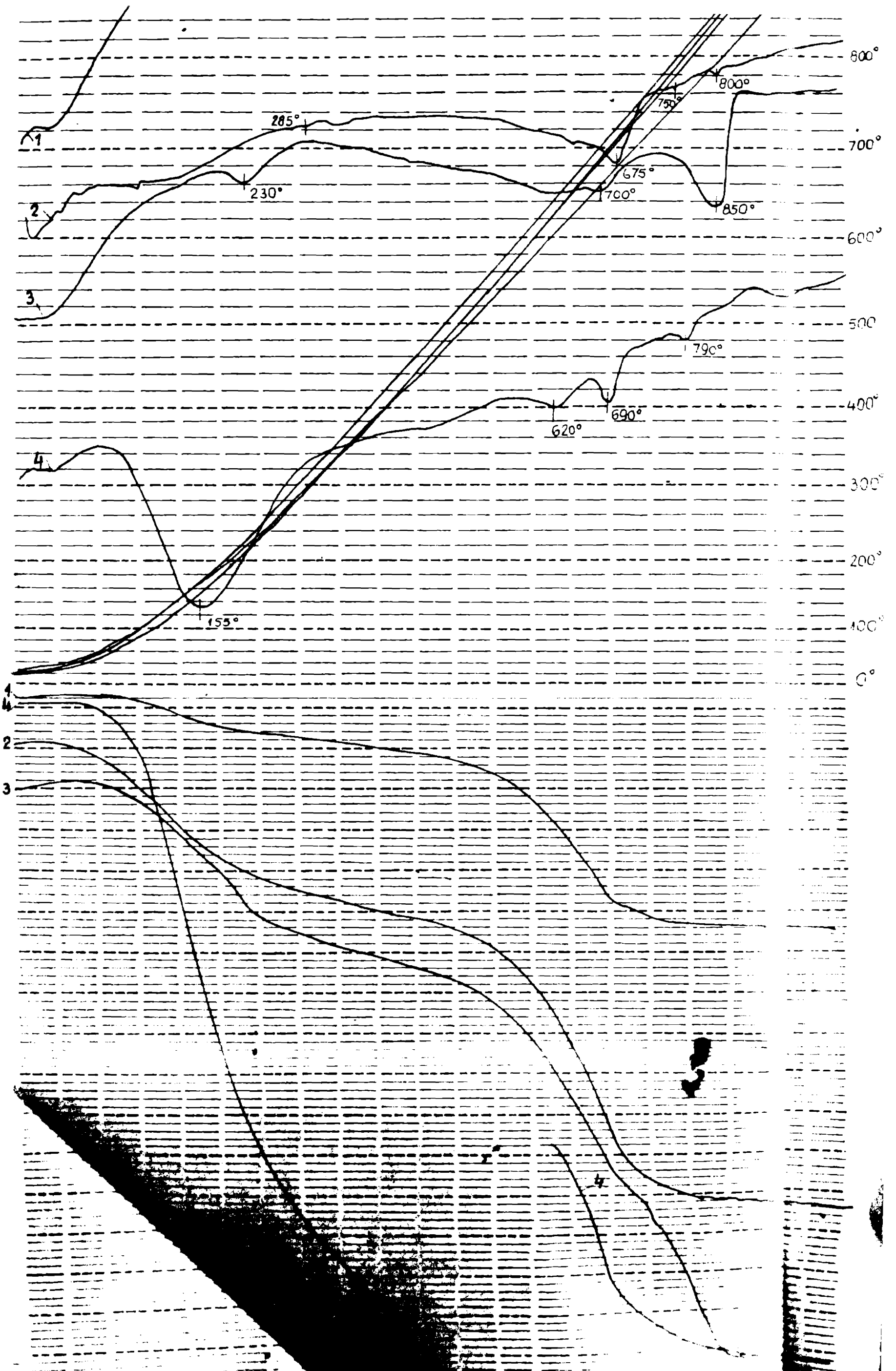
Observatii:

- 1. Suprafata spec 100 cm<sup>2</sup>/g hidr la 121
- 2. Suprafata spec 100 cm<sup>2</sup>/g hidr la 121
- 3. Suprafata spec 100 cm<sup>2</sup>/g hidr la 282k
- 4. Suprafata spec 100 cm<sup>2</sup>/g hidr la 282k



Observații:  
 1. Suprafața spec. 12200 cm<sup>2</sup>/g. Nr. la 121  
 2. Suprafața spec. 12200 cm<sup>2</sup>/g. Nr. la 121  
 3. Suprafața spec. 12200 cm<sup>2</sup>/g. Nr. la 201  
 4. Suprafața spec. 12200 cm<sup>2</sup>/g. Nr. la 201

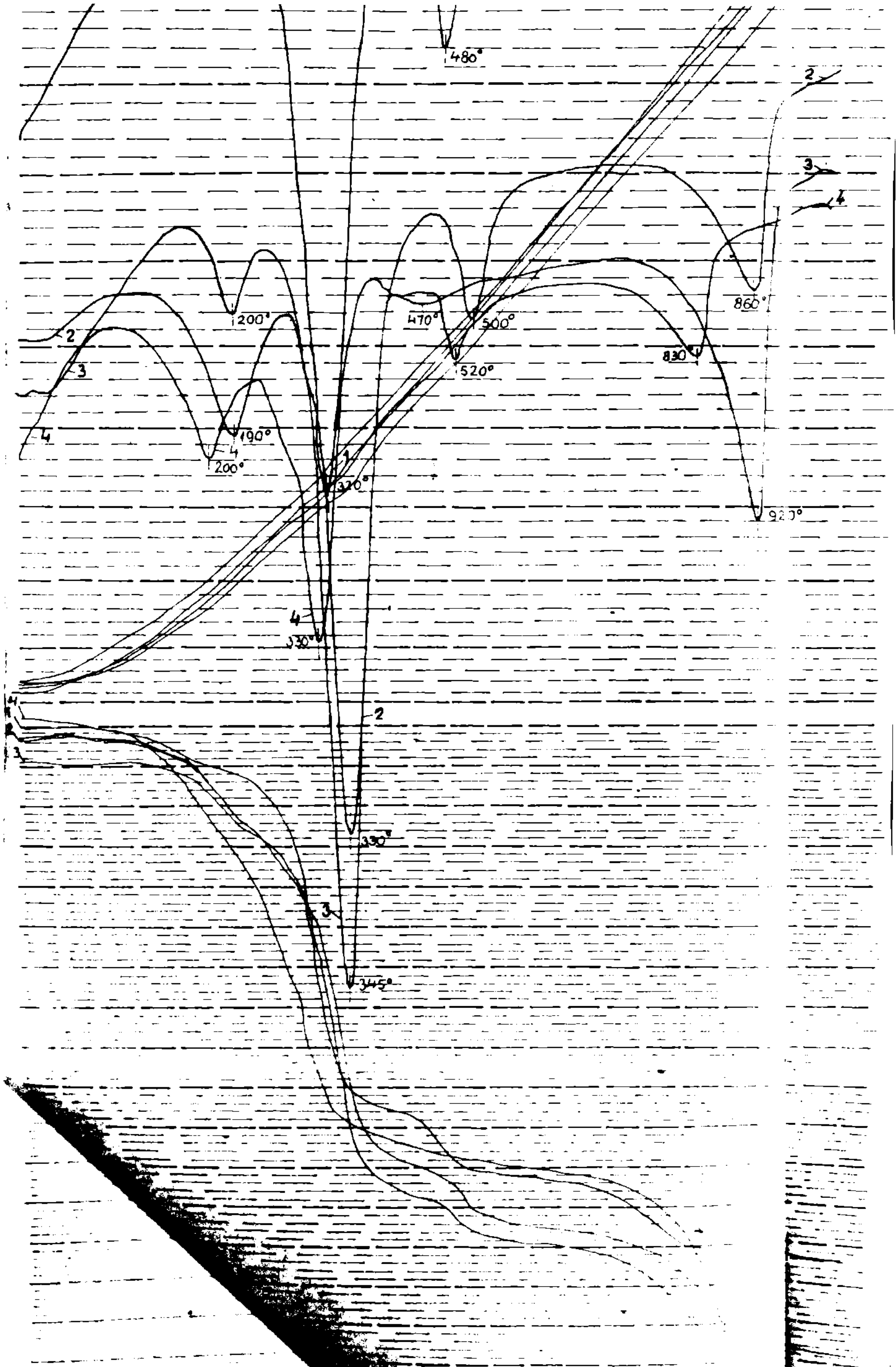
Fig 9 IMAGINILE CURBELOR DTA SI TG PT. SUPRAFETELE SPECIFICE NR. 1 SI 28 ZILE DELA INFR.



- 1. Supr. spec. 248 cm<sup>2</sup>/g hidr. la 1 zi
- 2. Supr. spec. 248 cm<sup>2</sup>/g hidr. la 28 zile
- 3. Supr. spec. 230 cm<sup>2</sup>/g hidr. la 1 zi
- 4. Supr. spec. 230 cm<sup>2</sup>/g hidr. la 28 zile

FIG 10 IMAGINILE CURBELOR DTA SI TG PT ...  
cm<sup>2</sup> BLEINE DUPA 1ZI SI 28 ZILE

... ÎN ÎNȚĂLĂ DE 2400 ...  
... ÎNȚĂRN



Observat:

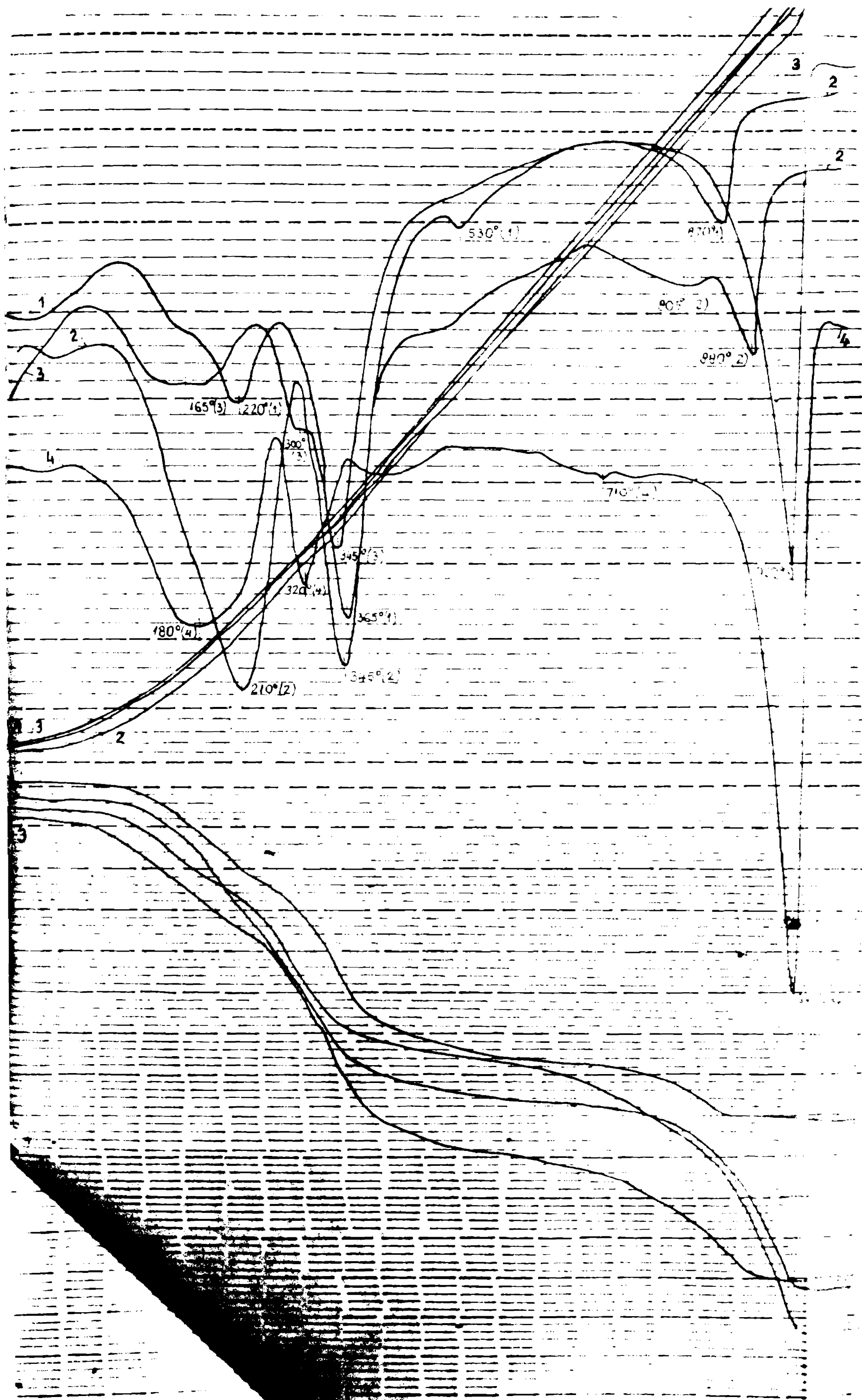
- 1. Suprafata 225
- 2. Suprafata 225
- 3. Suprafata 9975
- 4. Suprafata 9975

FIG. 15. MANDRELE CURBELOR D.T.A. ... RESPECTIV 9975

... SUPRAFATA ... 21 si 28 zile

... UTIALA ... ORATE





Observații

- 1. Suprafața suprafaței 121
- 2. Suprafața suprafaței 121
- 3. Suprafața suprafaței 20211e
- 4. Suprafața suprafaței 20211e

FIG 42 IMAGINILE CURBELOR DIFERENȚIALE ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA SPECIFICĂ LA O TEMPERATURĂ DE 2470  
 RESPECTIV 10 850 cm<sup>2</sup>/g. BUNĂ ȘI 26 ZILE DE LA ÎNCEPUTUL HIDRATĂRII

cazul  $C_3A$ . Aceasta se evidențiază printr-o modificare a intensității și o deplasare a temperaturilor la care au loc diferite efecte termice în funcție de evoluția hidratării.

După cum rezultă din analizele termice diferențiale o măcinare avansată a  $C_3S$  și  $C_3A$  determină accelerarea proceselor de hidratare într-o măsură mai mică decât în cazul  $C_4AF$  și mai ales al  $\beta-C_2S$ , ultimii doi compuși necesitând în același timp consumuri energetice mai mari pentru activare.

Evoluția proceselor de hidratare-hidroliză s-au urmărit și prin analiza spectrelor de difracție  $R_x$  pornind de la considerentul că, viteza diferită a acestor procese în funcție de suprafețele specifice (Blaine) respectiv de gradul de activare mecano-chimică va determina modificarea acestor spectre.

În acest scop din resturile epruvetelor de la încercările rezistențelor mecanice de la compresiune s-au pregătit egantioane pentru analizele spectrale de difracție  $R_x$  prin educerea lor în stare de pulbere fină și oprirea în continuare a hidratării cu alcool și eter absolut.

În cadrul fiecărui compus mineralogic sînt analizate spectrele  $R_x$  ai produsilor de hidratare realizați din diferite egantioane în vederea identificării acestora în funcție de finețea de măcinare înainte de hidratării și de durata acesteia.

Imaginile (parțiale) ale spectrelor  $R_x$  ai produsilor de hidratare ai  $C_3S$  sînt redată în figurile 19-22 în funcție de suprafețele specifice inițiale și durata hidratării (fiecare figură referindu-se la o singură suprafață specifică și toate termenele de încercare și în fig. 19-22 (fiecare figură referindu-se la un singur termen de încercare și la toate suprafețele specifice).

Analiza spectrelor  $R_x$  evidențiază apariția picurilor pentru valorile  $d\alpha = 4,91; 3,07; 3,02; 2,77; 2,73$  și  $2,63$  cu intensități diferite în funcție de suprafața specifică inițială a compușilor mineralogici înainte de hidratării și a termenului de încercare.

Valorile  $d\alpha = 4,91$  și  $2,63$  sînt caracteristice  $Ca(OH)_2$ ; valoarea  $d\alpha = 3,07$  este caracteristică mai multor compuși hidratați;  $C-S-H$  (I);  $C-S-H$  (II); tobermorit și ceonolit; avînd intensitatea maximă între toate picurile care apar în cazul acestora, iar valorile  $d\alpha = 3,02; 2,77$  și  $2,73$  sînt caracteristice  $C_3S$  nehidratat (34).

În figurile 19-22 sînt prezentate imaginile picurilor corespunzătoare  $d\alpha = 4,91$  și  $3,07$  care apar în moduri cel mai clar.

Imaginile spectrelor  $R_x$ , deci evoluția hidratării, fiind



ceat de aspectul și înălțimea picurilor caracteristice, sînt într-o măsură mai mare influențate de termenul de incercare (vezi fig.13-14) și într-o măsură mult mai mică de suprafețele specifice inițiale hidratării (fig.15-16). Astfel picurile corespunzînd  $d\alpha = 4,91$  și  $d\alpha = 2,65$  caracteristice  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , au înălțimi din ce în ce mai mari și o bază din ce în ce mai îngustă e dată cu creșterea duratei hidratării pentru toate suprafețele specifice inițiale (fig.13-14) indicînd o evoluție continuă a procesului de hidratare.

Influența măcinării avansate asupra vitezei hidratării se resimte numai la termenele scurte (1 și 3 zile); în cazul acestora înălțimea picurilor corespunzătoare  $d\alpha = 4,91$  și  $d\alpha = 3,07$  caracteristică portlanditului; fiind mai mare iar baze lor fiind mai îngustă (indicînd formații cristaline bine formate) pentru suprafețele specifice inițiale mai mari (fig.15-16).

Picurile corespunzînd valorii  $d\alpha = 3,07$  caracteristică compuşilor hidratați menționați evoluează în același fel ca cele caracteristice  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandit). Înălțimea relativ mică și baza largă a picurilor chiar și în cazul termenului de incercare la 28 zile și a suprafețelor specifice inițiale mari, indică un grad de cristalinare puțin avansat a acestor compuşii.

Tabela nr.15 redă pentru termenele de 1 și 28 zile intensitățile liniilor caracteristice (ilustrate în fig.3-16) în funcție de înălțimea lor, exprimată în mm.

Tabela nr.15

Supr. specif. (Alaine) și $d\alpha$	$d\alpha = 3,07$						$d\alpha = 4,91$					
	3500	4900	5550	6100	9750	12200	3500	4900	5550	6100	9750	12200
Termen de incerc.												
1 zi	5	9	5	6,5	7	9	13	16	19,5	24	26	30
28 zile	17	18	21	22	27	23	104	103,5	99	94	91	87

Tabela nr.16 reflectă creșterea procentuală în timp (la 28 de zile) a intensităților liniilor caracteristice  $d\alpha = 3,07$  și  $d\alpha = 4,91$  în comparație cu intensitățile aceluiași linii obținute după 1 zi de hidratare (considerate = 100) pentru diferite suprafețe specifice.

Tabela nr.17 reflectă creșterea procentuală a intensităților liniilor caracteristice  $d\alpha = 3,1$  și  $d\alpha = 4,91$  în funcție de suprafețele specifice, în comparație cu acelea corespunzătoare suprafeței specifice minime (considerată 100) pentru cele 2 termene de incercare.

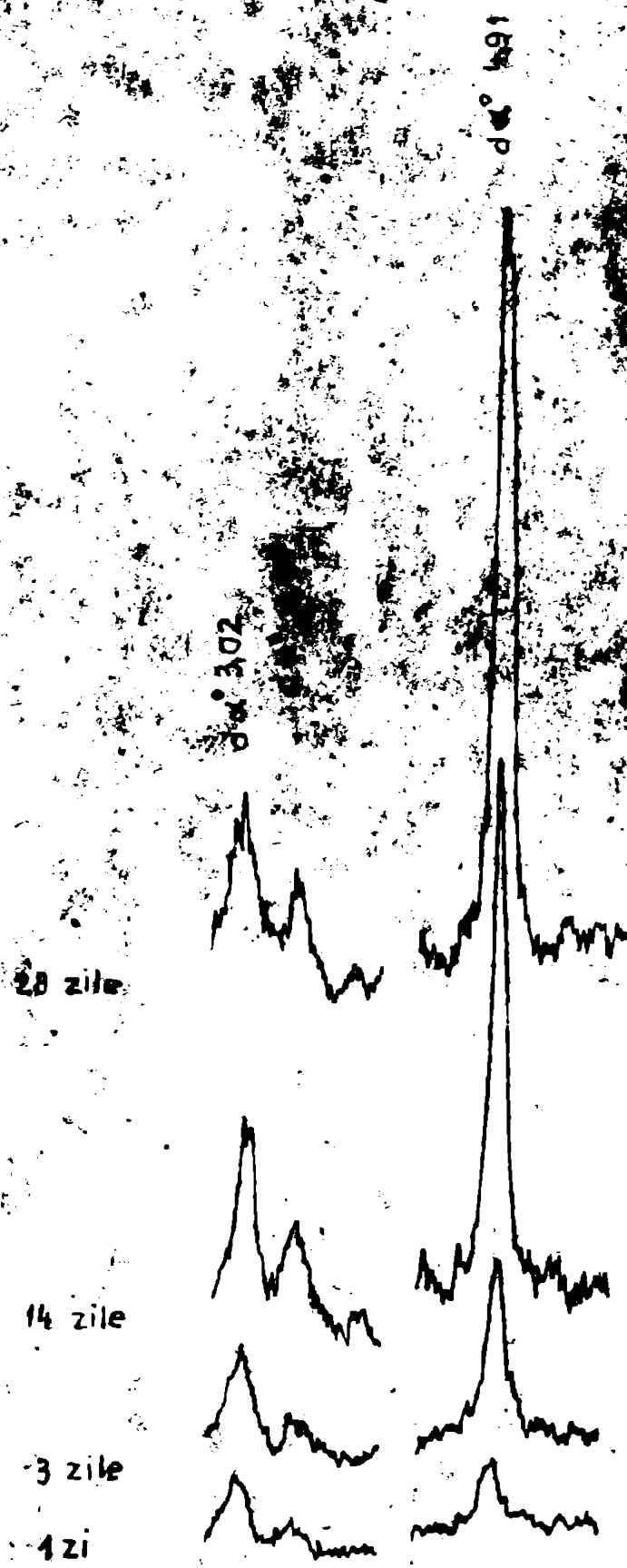


FIG. 4. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI  $C_3S$  PT.  $d_s 3.02$ ,  $d_s 3.07$  SI  $4.91$  ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFATA SPECIFICA ÎNȚIALA SI DURATA HIDRATĂRII ( $3500\text{cm}^2/\text{g}$ )

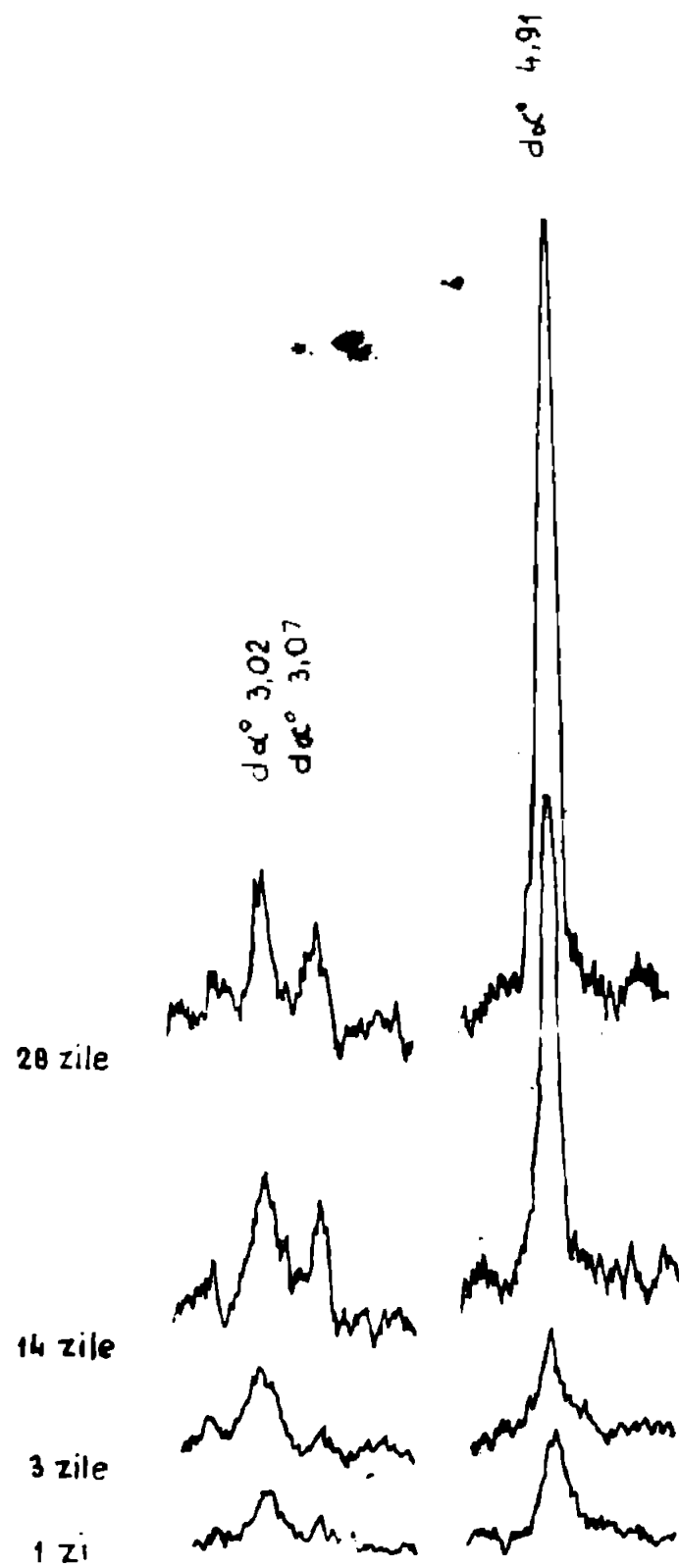
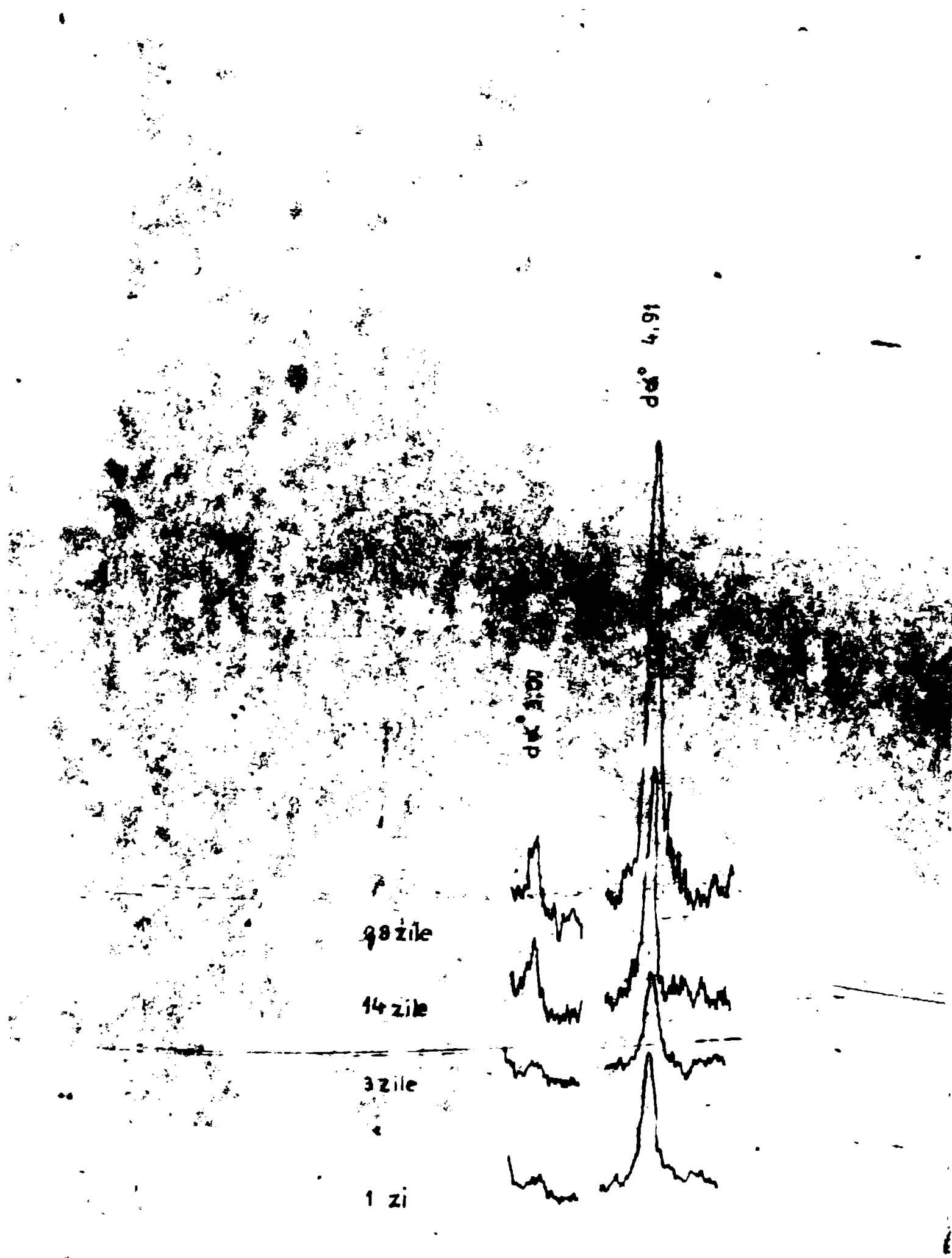


FIG. 14. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>S PT.  $d_{\alpha}^{\circ} 3,02$ ,  $d_{\alpha}^{\circ} 3,07$  SI  $d_{\alpha}^{\circ} 4,91$  IN FUNCTI DE SUPRAFATA SPECIFICĂ INITIALĂ SI DURATA HIDRATĂRII (49000 m<sup>2</sup>/g)



**FIG. 95** . IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSLOR DE HIDRATARE  
 AI C<sub>3</sub>S PENTRU  $\sigma_{sp}$  3,07; 4,91 ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA  
 SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ȘI DURATA HIDRATĂRII  
 (5550 cm<sup>2</sup>/g)

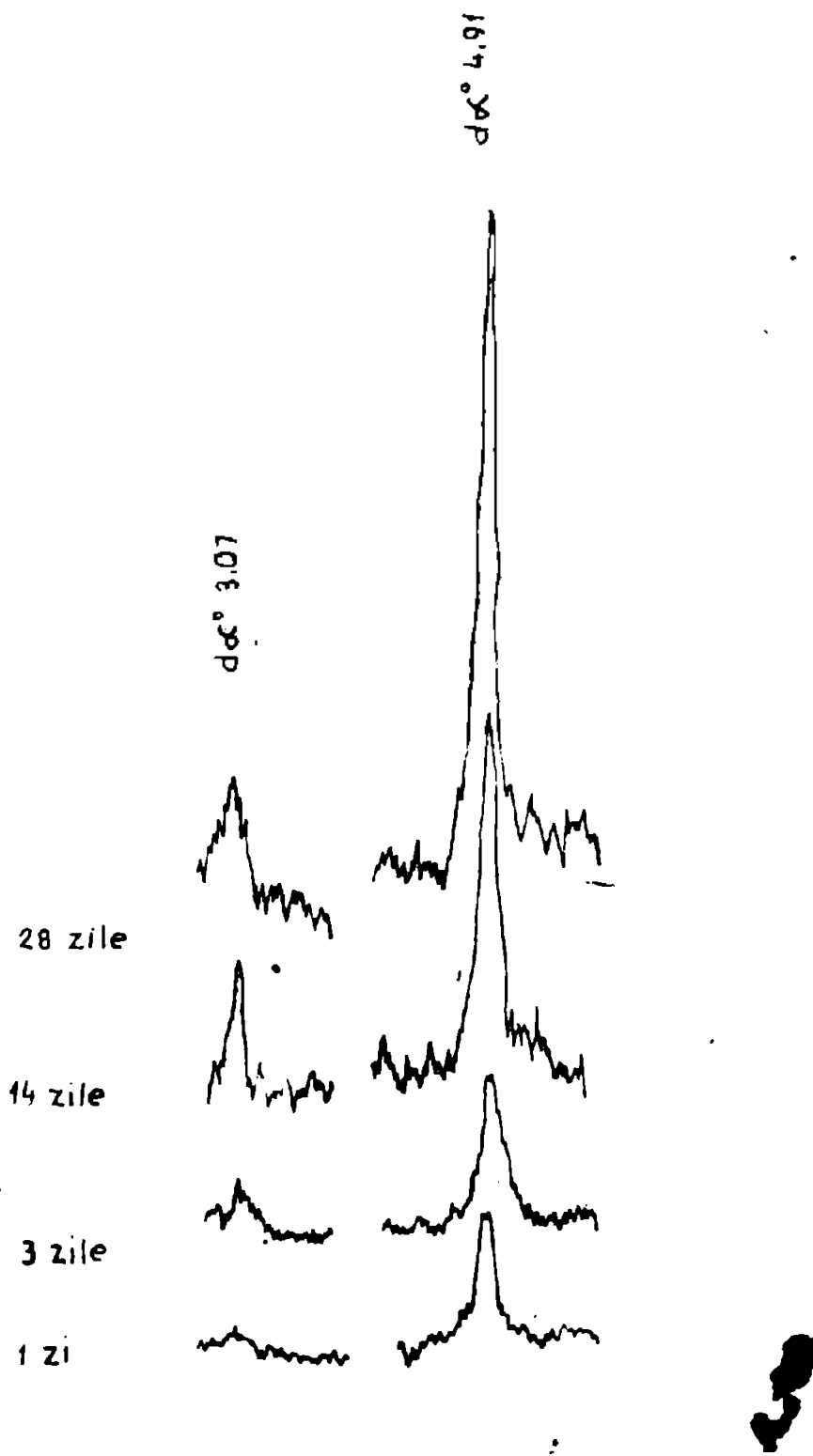


FIG. 16 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE  
 AI C<sub>3</sub>S PENTRU  $d\alpha^\circ$  3,07 SI 4,91 IN FUNCȚIE DE SUPRAFATA  
 SPECIFICĂ INITIALĂ SI DURATA HIDRATĂRII  
 (6100 cm<sup>2</sup>/g)

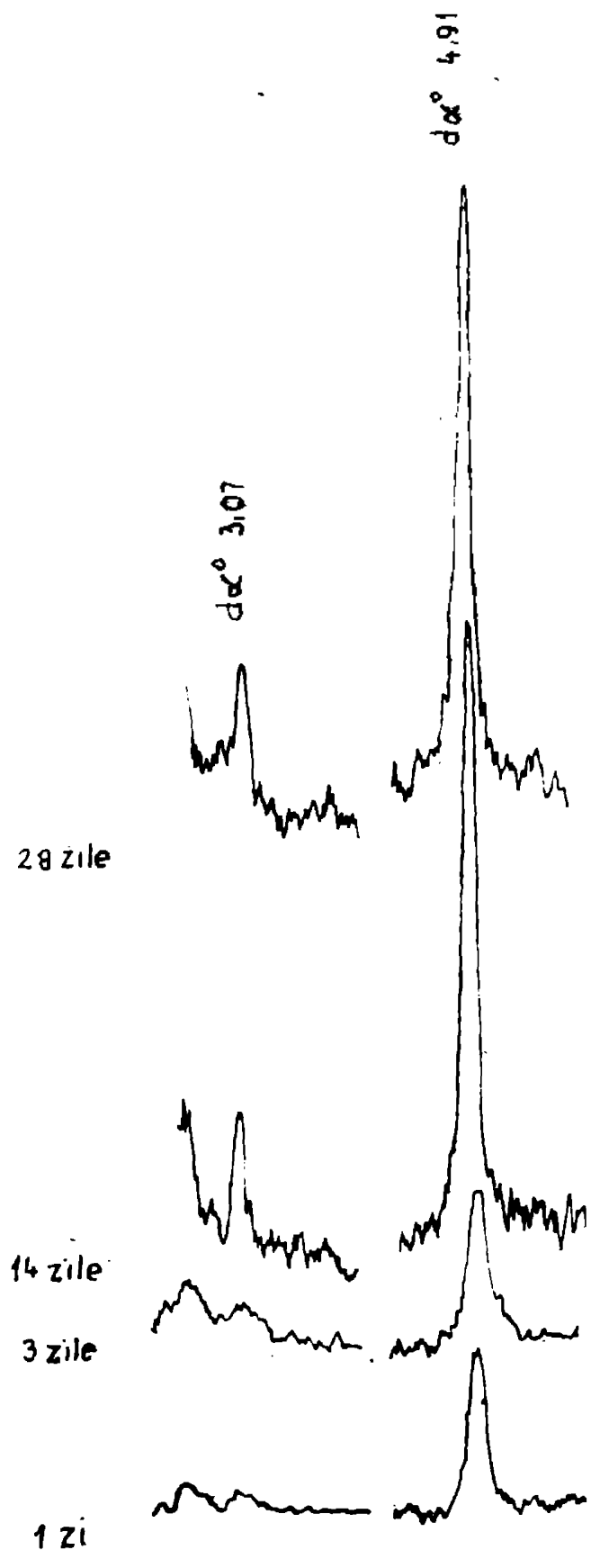


FIG. 17 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE A) C<sub>3</sub>S PENTRU  $d = 3.07$  SI  $4.91$  ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFATA SPECIFICA ÎNȚIALĂ SI DURATA HIDRATAȚII ( $9750 \text{ cm}^2/\text{g}$ )



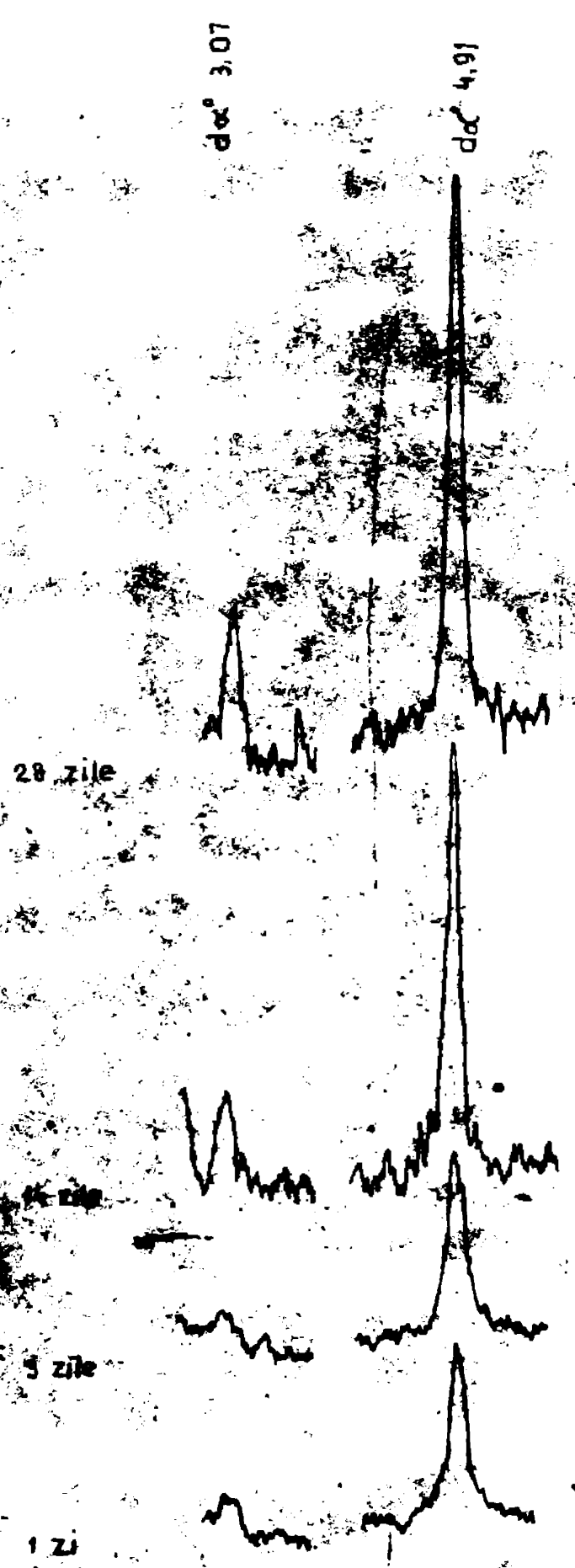


FIG. 2. IMAGINILE RONTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>S PENTRU d<sub>a</sub>° 3,07 SI 4,91 ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ȘI DURATA HIDRATĂRII (12.200 cm<sup>2</sup>/g)

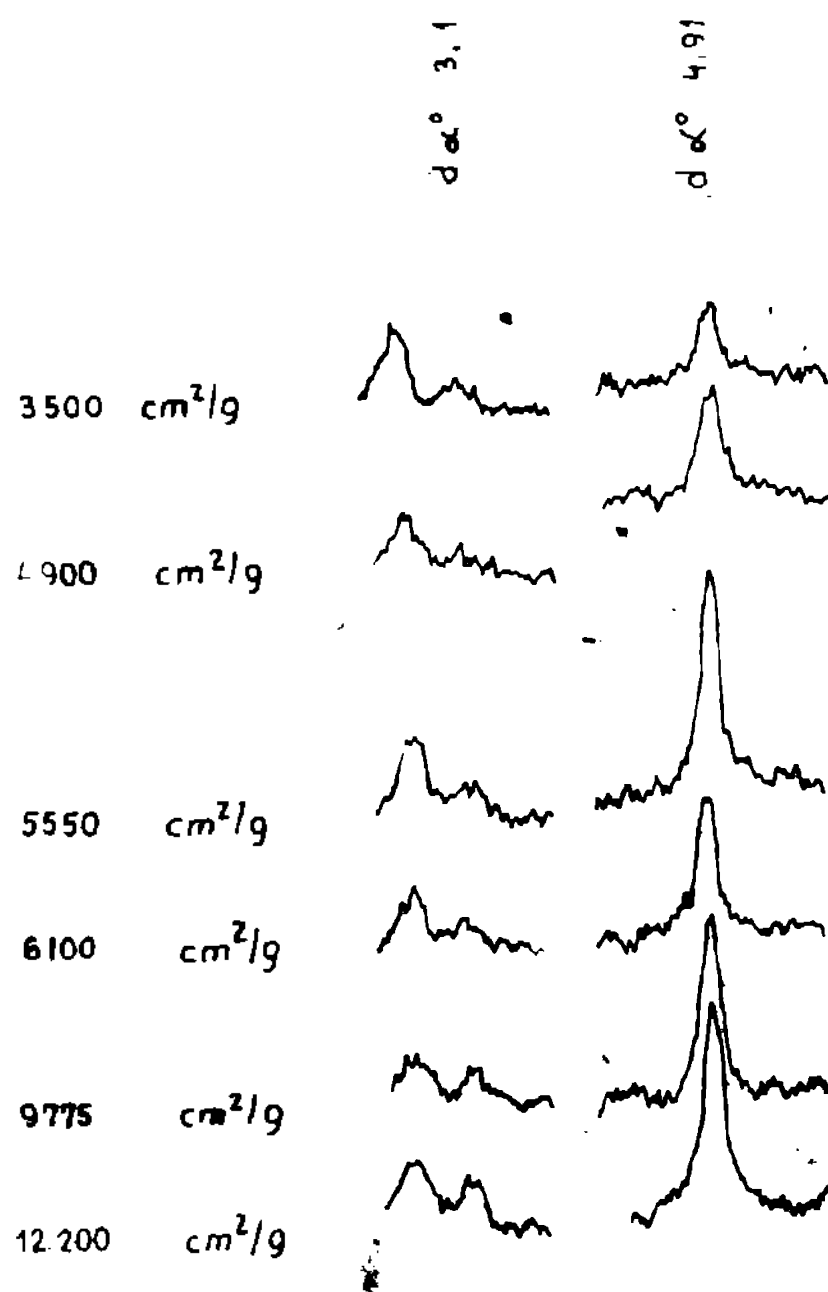


FIG. 10. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>S PENTRU d<sub>h</sub>° 4,91 ȘI 3,1 ÎN FUNCȚIE DE DURATA (IZ HIDRATĂRII ȘI SUPRAFETELE SPECIFICE

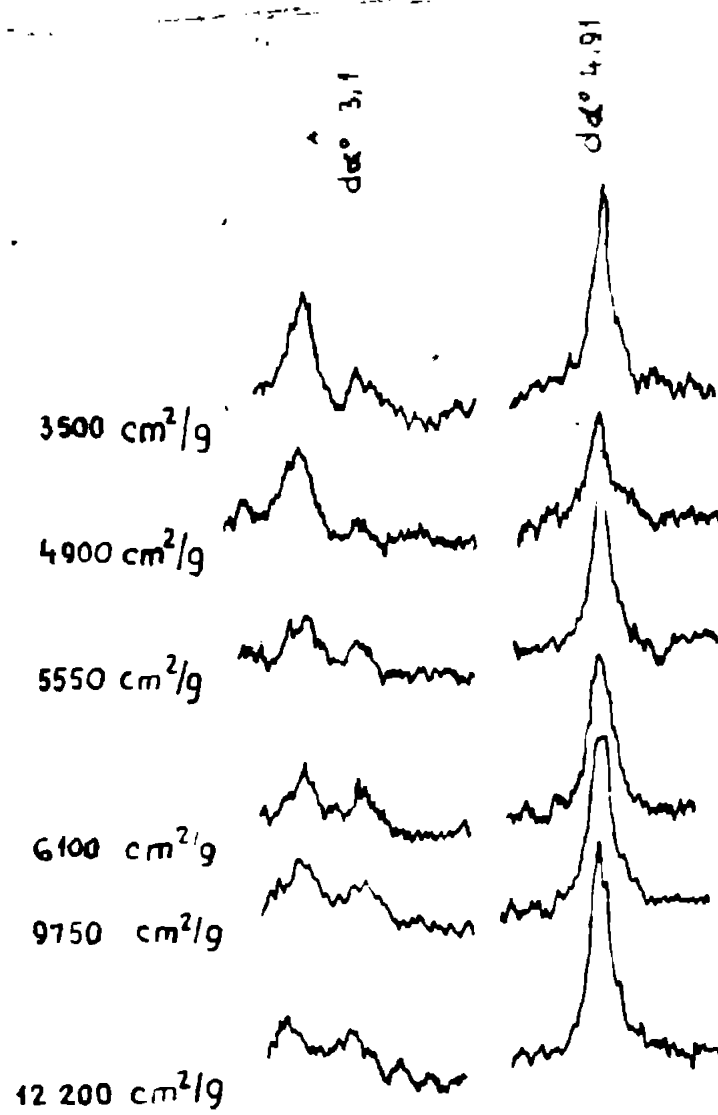


FIG 20. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSILOR DE HIDRATARE  
 AI C<sub>3</sub>S PENTRU  $d\alpha^\circ 3,1$  SI  $4,91$  IN FUNCTIE DE  
 DURATA (3 ZILE) HIDRATĂRII SI SUPRAFETHE SPECIFICE INITIALE

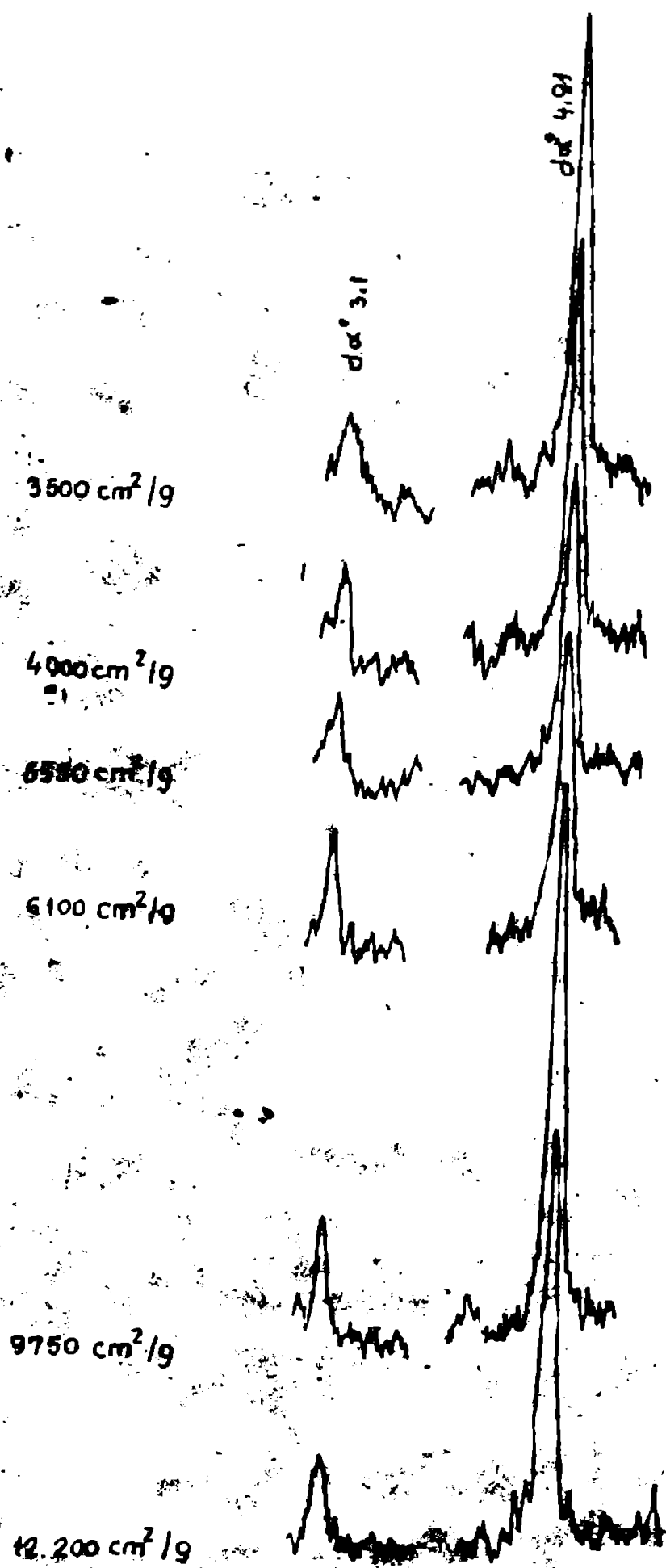


FIGURA 1. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE AI PROBEILOR DE HIDRATARE  
 A) C<sub>3</sub>S PULVERIZAT ÎN 100% ÎN FUNCȚIE DE DURATA (14 ZILE)  
 DE HIDRATARE ȘI SUPRAFETELE SPECIFICE INITIALE

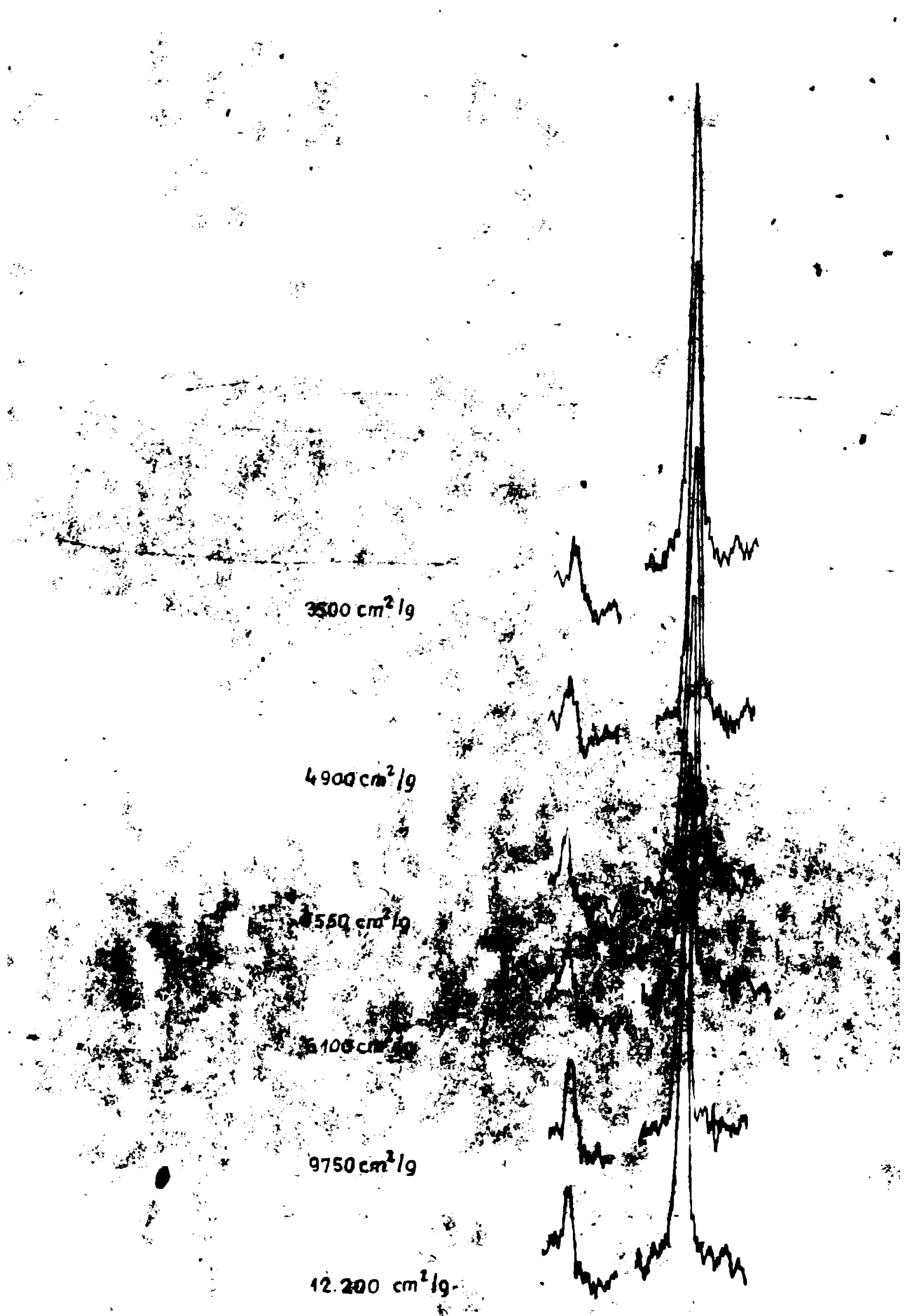


FIG. 22. IMAGINILE RO:GNOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>S PENTRU  $d_{sp}$  4,91 SI 3,1 IN FUNCTIE DE DURATA (28 ZILE) HIDRATAREI SI SUPRAFETELE SPECIFICE INITIALE

Tabelul nr.16

Supr. specif. (B) cm <sup>2</sup> /g și dα caract.	dα = 3,07						dα = 4,91					
	3500	4900	5550	6100	9750	12200	3500	4900	5550	6100	9750	12200
Termen de încerc.												
1 zi	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
28 zile	340	360	420	338	386	256	300	347	507	391	350	290

Tabelul nr.17

Supr. specif. (B) cm <sup>2</sup> /g și dα caract.	dα = 3,07						dα = 4,91					
	3500	4900	5550	6100	9750	12200	3500	4900	5550	6100	9750	1200
Termen de încerc.												
1 zi	100	100	100	130	140	180	100	123	150	184	204	230
28 zile	100	106	124	130	150	135	100	99	95	91	83	84

Din tabelul nr.15 și fig.13-18 reiese că intensitățile liniilor caracteristice  $d\alpha = 3,07$  și  $d\alpha = 4,91$  cresc în toate cazurile, odată cu durata hidratării, indiferent de mărimea suprafețelor specifice; creșterea procentuală în timp fiind cu atât mai intensă cu cât suprafața specifică inițială a fost mai mică. Evoluția intensității liniilor caracteristice  $d\alpha = 4,91$  sînt în acelaș sens cu variațiile corespunzătoare ale rezistențelor la compresiune (vezi tabelul nr.12).

Din tabelul nr.17 și fig.19-22 reiese că intensitatea liniilor caracteristice  $d\alpha = 4,91$  crește substanțial odată cu suprafața specifică numai în primele 24 ore de hidratare. Deci măcinarea avansată mărește mult viteza de hidratare, numai în primele ore. Aceasta este în concordanță și cu evoluția rezistențelor mecanice (tab.11) și cu rezultatele analizelor termice diferențiale. Variația intensității liniilor caracteristice nu este uniformă; odată cu creșterea suprafețelor specifice înregistrîndu-se scăderi în jurul valorilor medii (5300-6100 cm<sup>2</sup>/g) vezi fig.13-18; urmate de o nouă creștere. Aceasta s-ar putea explica prin determinările și însănătoșirile succesive ale rețelelor cristaline, în cursul măcinării.

Existența picurilor corespunzînd valorilor  $d\alpha = 3,02$ ; 2,77 și 2,73 indică prezența și a unei cantități de C<sub>2</sub>S nehidratat la toate



termenele de incercare. Din alura acestor picuri rezultă o descreștere a cantităților de  $C_2S$  nehidratat odată cu creșterea suprafeței specifice înainte de măcinare și odată cu creșterea duratei hidratării.

Ținând cont de faptul că în toate cazurile se pot evidenția aceleași picuri caracteristice, deși cu aluri diferite, fără dispariția unora dintre ele sau fără apariția altora noi, rezultă că produșii de hidratare sînt aceeași, iar formarea și evoluția lor este influențată într-o măsură mică de o măcinare avansată. Această concluzie confirmă detele obținute din dinamica variației rezistențelor mecanice la compresiune și din analizele termice diferențiale.

Imaginile (parțiale) ale spectrelor  $R_x$  ai produșilor de hidratare ai  $\beta-C_2S$  sînt redată în figurile 23-24, fiecare figură referindu-se la un singur termen de incercare : 1 sau 28 zile și la toate suprafețele specifice inițiale.

Analizele spectrelor  $R_x$  evidențiază apariția picurilor pentru valorile  $d\alpha = 2,87; 2,78; 2,75; 2,61; 2,41; 2,27; 2,18; 1,98$  cu intensități diferite în funcție de suprafața specifică inițială a produsului, înaintea hidratării și a termenului de incercare.

Valorile  $d\alpha = 2,41; 2,27; 2,18$  și  $1,98$  sînt caracteristice hidratat  $C_2S$  sau :  $[Ca_2(H SiO_4)(OH)]$  (34); valorile  $d\alpha = 2,78$  și  $2,75$  sînt caracteristice  $\beta-C_2S$  nehidratat, iar valorile  $d\alpha = 2,87$  și  $2,61$  ( $2,60$ ) apar atât la produsul hidratat cît și la cel nehidratat (34).

La termenul de incercare de 1 zi indiferent de suprafața specifică inițială; picurile caracteristice produsului hidratat au înălțimi mici și baze largi, pentru unele valori ale  $d\alpha$  fiind greu de evidențiat (fig.23); pe cînd cele caracteristice  $\beta-C_2S$  nehidratat sînt clar evidențiate avînd spectrul  $R_x$  identic cu al produșilor nehidratați (fig.5). Aceasta indică un grad de hidratare puțin avansat; în concordanță cu imaginile curbelor DTA și TG (fig.10 și a  $R_x$  scăzute (tab.11).

Imaginile spectrelor  $R_x$  la termenele de 3 și 14 zile sînt foarte puțin diferențiate față de acelea de 1 zi; ceea ce indică o evoluție foarte lentă a hidratării în acest interval.

La termenul de incercare de 28 zile, picurile caracteristice produsului hidratat sînt bine evidențiate în toate cazurile (fig.24), ceea ce indică o însemnată avansare a hidratării pînă la această vîrstă evidențiat și prin alura diferită a curbelor DTA și TG (fig.10).



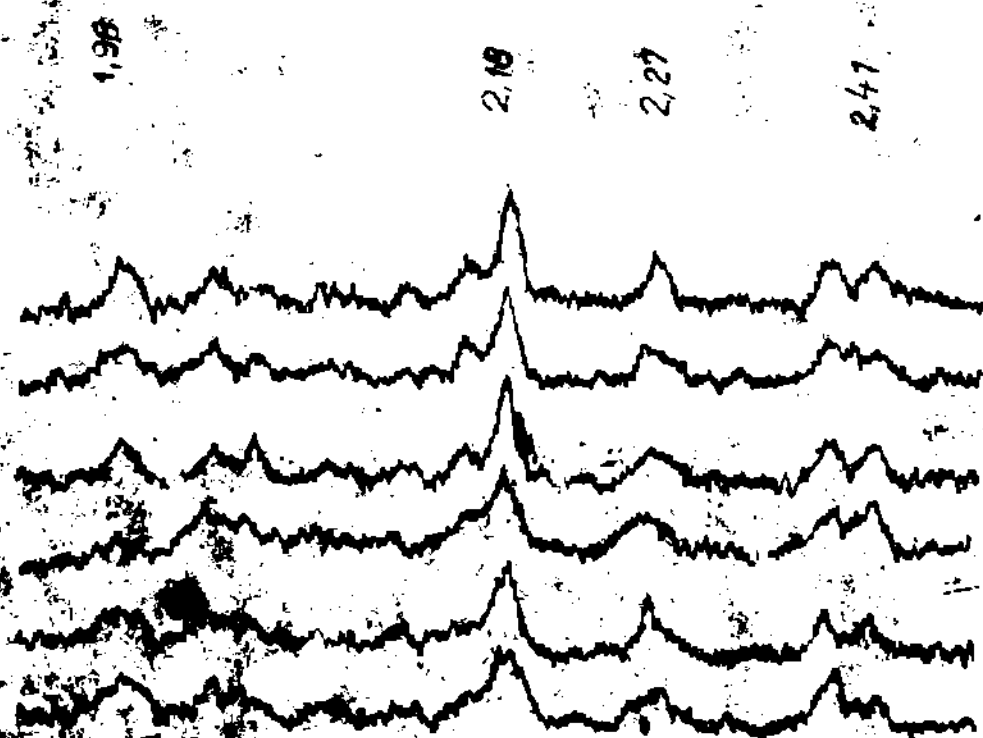


FIG. 23 IMAGINILE RÖNTGENGRAFICE ALE PROBEILOR DE HIDRATARE AI C28 LA 1ZI DE LA ÎNCEPEREA HIDRATĂRII ; 1,98; 2,18; 2,27; 2,47 ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚĂ SPECIFICĂ ÎNȚĂLĂ

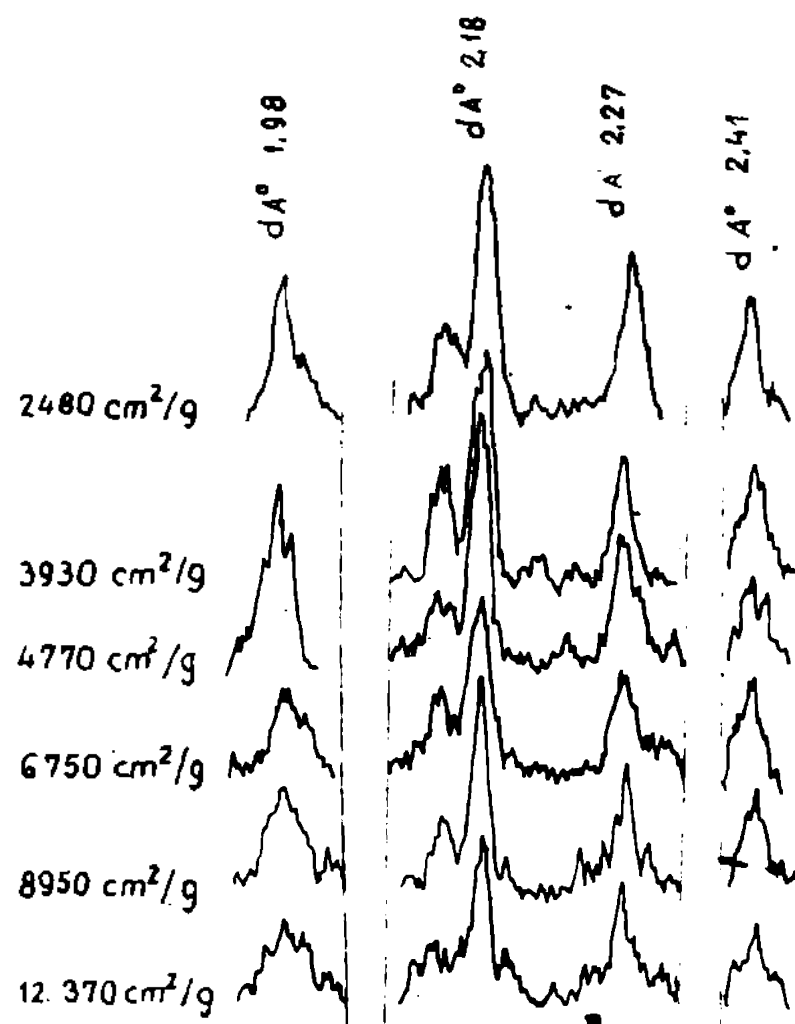


FIG. 24 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LA 28 ZILE DELA INCEPEREA HIDRATĂRII ; dA° 1.98 ;  
 dA° 2.18 ; dA° 2.27, dA° 2.41 IN FUNCȚIE DE SUPRAFATA  
 SPECIFICA INITIALA

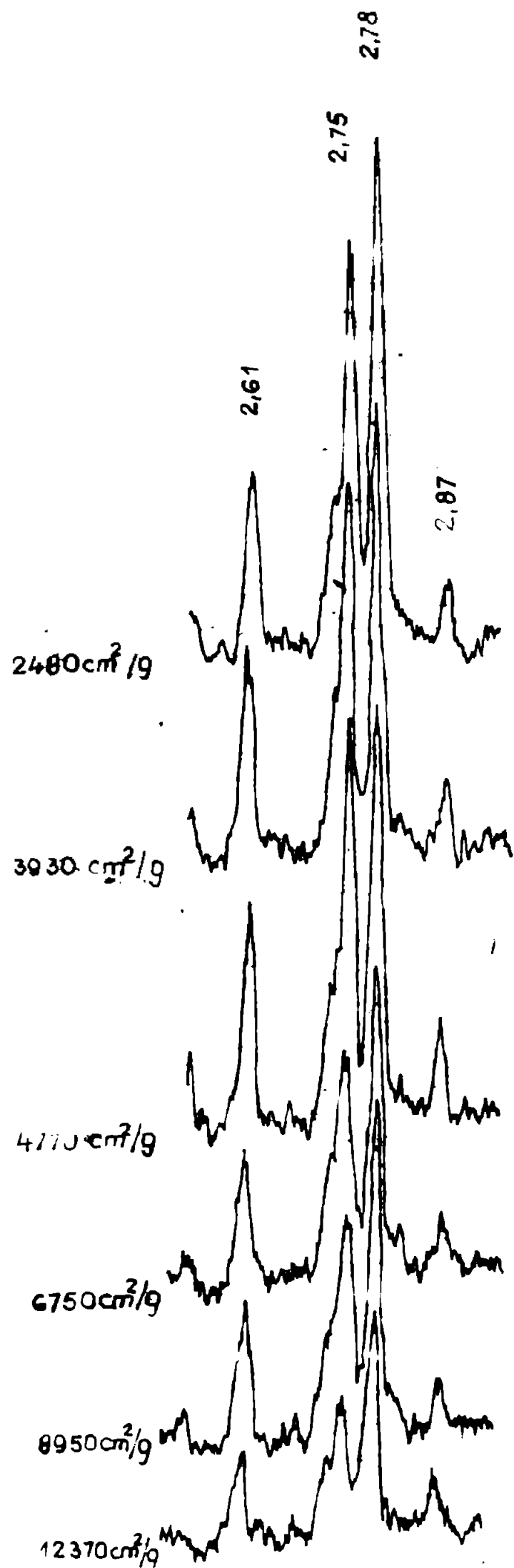


FIG. 25 IMAGINILE RÖNTGENOGRATICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>2</sub>S LA 28 ZILE DELA NE-PEFA HIDRATĂRII: 2,61; 2,75; 2,78; 2,87 ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚĂ

De asemenea, la acest termen (28 zile) se mențin și picurile caracteristice produsului nehidratat corespunzătoare valorilor  $d\alpha = 2,87; 2,78; 2,75$  și  $2,61$  ceea ce indică, că procesul de hidratare nu este terminat. Se constată însă o diminuare cu cât mai accentuată a acestor linii cu cât suprafața specifică inițială a fost mai mare. Aceasta indică o hidratare cu atât mai rapidă a  $\beta - C_2S$  cu cât suprafața specifică a produsului nehidratat a fost mai mare, respectiv activarea mecanico-chimică mai avansată.

Imaginile acestor linii sunt redată în fig.25. În tabelul nr.18 intensitățile liniilor caracteristice sînt indicate prin înălțimile lor în mm.

Tabelul nr.18

Supr. spec. (Blaine)						
$\frac{SS^2}{k}$	2480	3950	4770	6750	8950	12370
$d\alpha$ caracteristic						
2,78	89	80	71	55,5	57,5	40
2,75	72	66	67,5	41	38,5	28,5
2,60	55	38,5	36,5	25	24	18

Cele de mai sus sînt în concordanță și cu evoluția rezistențelor mecanice (tabelul nr.11) și cu alurile curbelor DTA și TG (fig.10).

Imaginile principalelor picuri caracteristice obținute prin analiza spectrelor de difracție  $R_x$  pentru produse de hidratare ai  $C_4AF$  sînt redată în fig.26-35 și în tabelul nr.19 întocmit similar cu cele pentru  $C_3S$ .

Analiza spectrelor  $R_x$  evidențiază apariția deosebit de clar a picurilor pentru valorile  $d\alpha = 5,3; 4,54; 3,4; 3,19; 2,85; 2,30$  și  $2,05$  în toate cazurile indiferent de termenul de încercare și de suprafața inițială a produsului hidratat.

Valorile  $d\alpha = 2,3$  și  $2,05$  sînt caracteristice  $C_3AH_6$  sau  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ; valoarea  $d\alpha = 5,3$  este caracteristică  $C_2AH_6$  sau  $Ca_2Al_2(OH)_{10}$ ; valorile  $d\alpha = 4,54; 3,4; 3,19$  sînt caracteristice  $C_4FH_6$  (35), iar valoarea  $d\alpha = 2,85$  este caracteristică  $C_4AH_7$  (34).

Din examinarea figurilor 26-35 și a tabelului nr.19 rezultă că are loc o hidratare avansată încă din primele 24 de ore chiar în cazul suprafețelor specifice mici; există diferențe neînsemnate între intensitățile liniilor caracteristice corespunzătoare diferențelor fineții de măcinare.

Tabelul nr.19

d $\alpha$ și termen de incerc.	d $\alpha$ = 5,3				d $\alpha$ = 4,54				d $\alpha$ = 2,85				d $\alpha$ = 2,3			
	1 și 10	3 și 14	14 și 10	28 și 10	1 și 10	3 și 10	14 și 10	28 și 10	1 și 10	3 și 10	14 și 10	28 și 10	1 și 10	3 și 10	14 și 10	28 și 10
2470	48	62	48	47	30	27	27	29	31	38	32	32	42	39	37	33
3820	38	21	66	53	40	18	42	38	30	27	46	36	42	21	48	41
4630	63	46	59	40	32	35	35	30	38	44	48	31	44	35	48	32
5470	38	41	51	35	21	32	34	29	45	46	38	30	46	46	38	29
8660	67	77	57	32	47	46	41	27	57	58	49	32	49	-	56	33
10850	56	67	40	29	39	35	27	-	40	45	28	-	39	44	29	24

Hidratarea avansează puțin în perioadele următoare intruic la celelalte termene de incercare în cazul tuturor suprafețelor specifice inițiale se regăsește picurile caracteristice acelaragi produși de hidratare care s-au evidențiat și la vîrsta de 1 zi, fără să apară altele noi alura lor fiind similară ca de altfel și a curbelor DTA și TG (fig.12) obținute la analizele termice diferențiale la diferite termene și suprafețe specifice inițiale .

Cele de mai sus indică inutilitatea unei măcinări avansate cu consum mare de energie în cazul acestui compus (C<sub>3</sub>AF).

Imaginile principalelor picuri caracteristice obținute prin analizele spectrale de difracție R<sub>x</sub> pentru produșii de hidratare ai C<sub>3</sub>A, sînt redute în fig.38-41 și tabelul nr.20, întocmite în mod similar cu figurile și tabelul pentru C<sub>4</sub>AF.

Analiza spectrelor R<sub>x</sub> evidențiază apariția deosebit de clară a valurilor d $\alpha$  = 5,13; 4,45; 3,56; 3,14; 2,814; 2,44; 2,3; 2,04; 1,81 și 1,679 corespunzătoare produsului cristalinat C<sub>3</sub>AH<sub>3</sub>, adică a Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> în toate cazurile indiferent de termenul de incercare și suprafața specifică inițială.

Din aspectul spectrelor R<sub>x</sub> rezultă o hidratare avansată încă din primă zi în cazul tuturor suprafețelor specifice inițiale, fapt confirmat și de alura curbelor DTA și TG. ale analizelor termice diferențiale. Hidratarea avansată puțin în continuare; alurile picurilor caracteristice rămîind aceleași.

Ca și în cazul C<sub>4</sub>AF și în cazul C<sub>3</sub>A măcinarea avansată nu își găsește justificarea; influențînd într-o măsură neînsemnată evoluția hidratării.

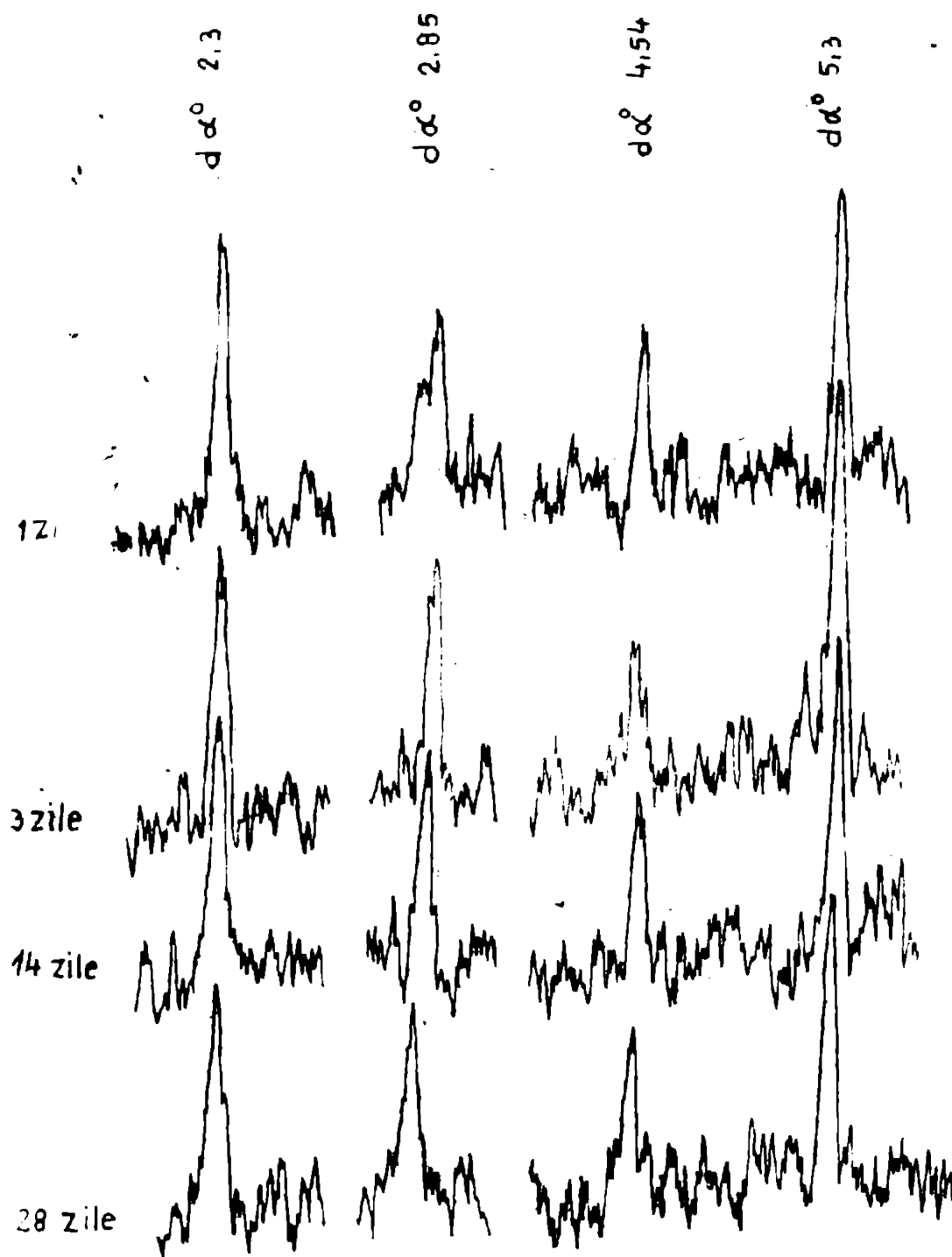


FIG. 26 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE  
 A) C<sub>4</sub>AF PENTRU  $d\alpha^\circ$  2.3; 2.85; 4.54; 5.3 ÎN FUNCȚIE DE  
 SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ȘI DURATA HIDRATĂRII  
 (2470 cm<sup>2</sup>/g)

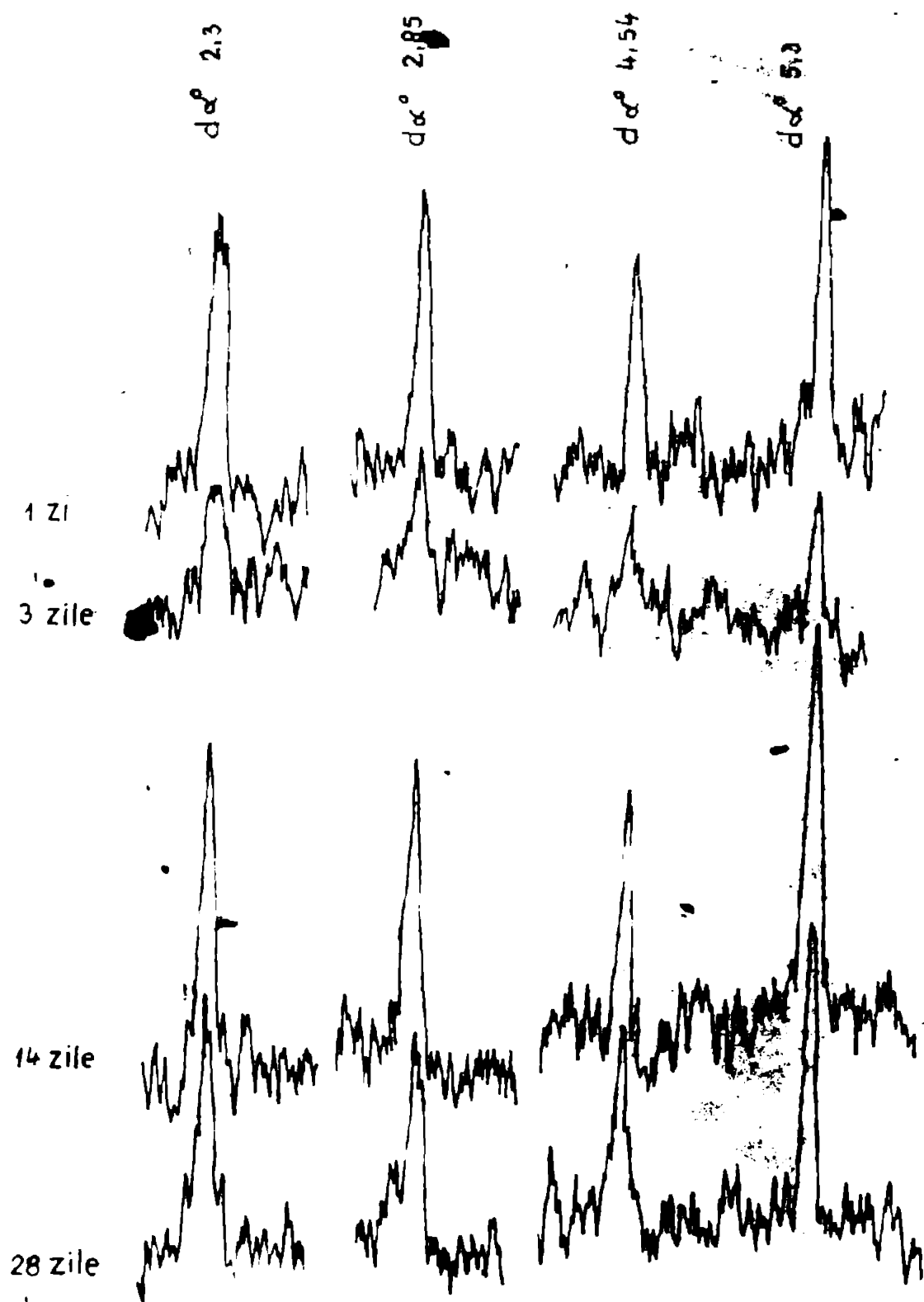


FIG. 27. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>4</sub> AF PENTRU  $d\alpha^0 = 2.3 ; 2.85 ; 4.54 ; 5.3$  ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ȘI DURATA HIDRATĂRII ( $3820 \text{ cm}^2/\text{g}$ )



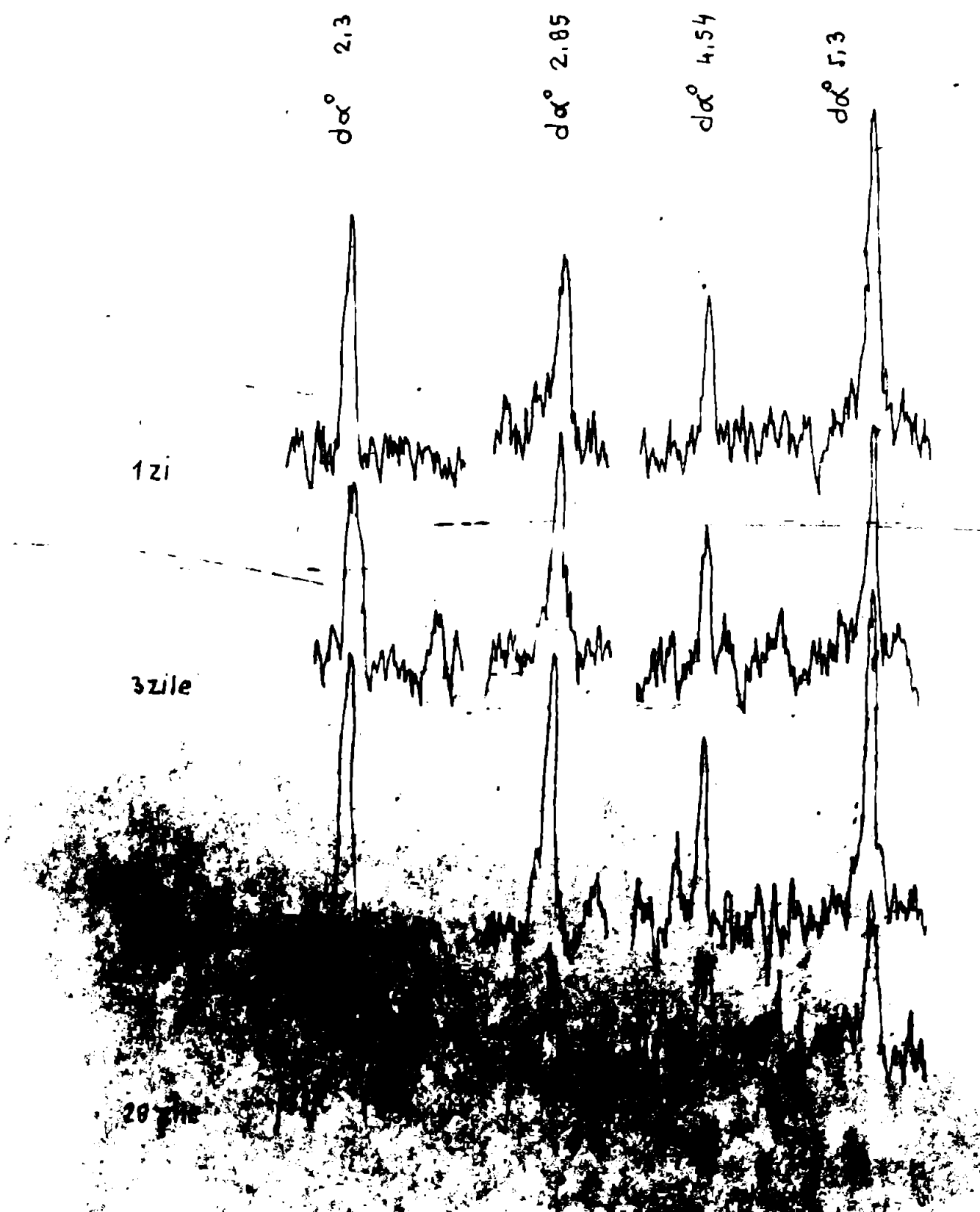


FIG. 20. IMAGINILE RONTGENOGRAME ALE PULBERELOR DE HIDRATARE AI CA AF PENTRU  $d\alpha^\circ$  2,3; 2,85; 4,54; 5,3 IN FUNCTIE DE SUPRATA SPECIFICA INITIALA SI DURATA HIDRATarii ( $4630 \text{ cm}^2/\text{g}$ )

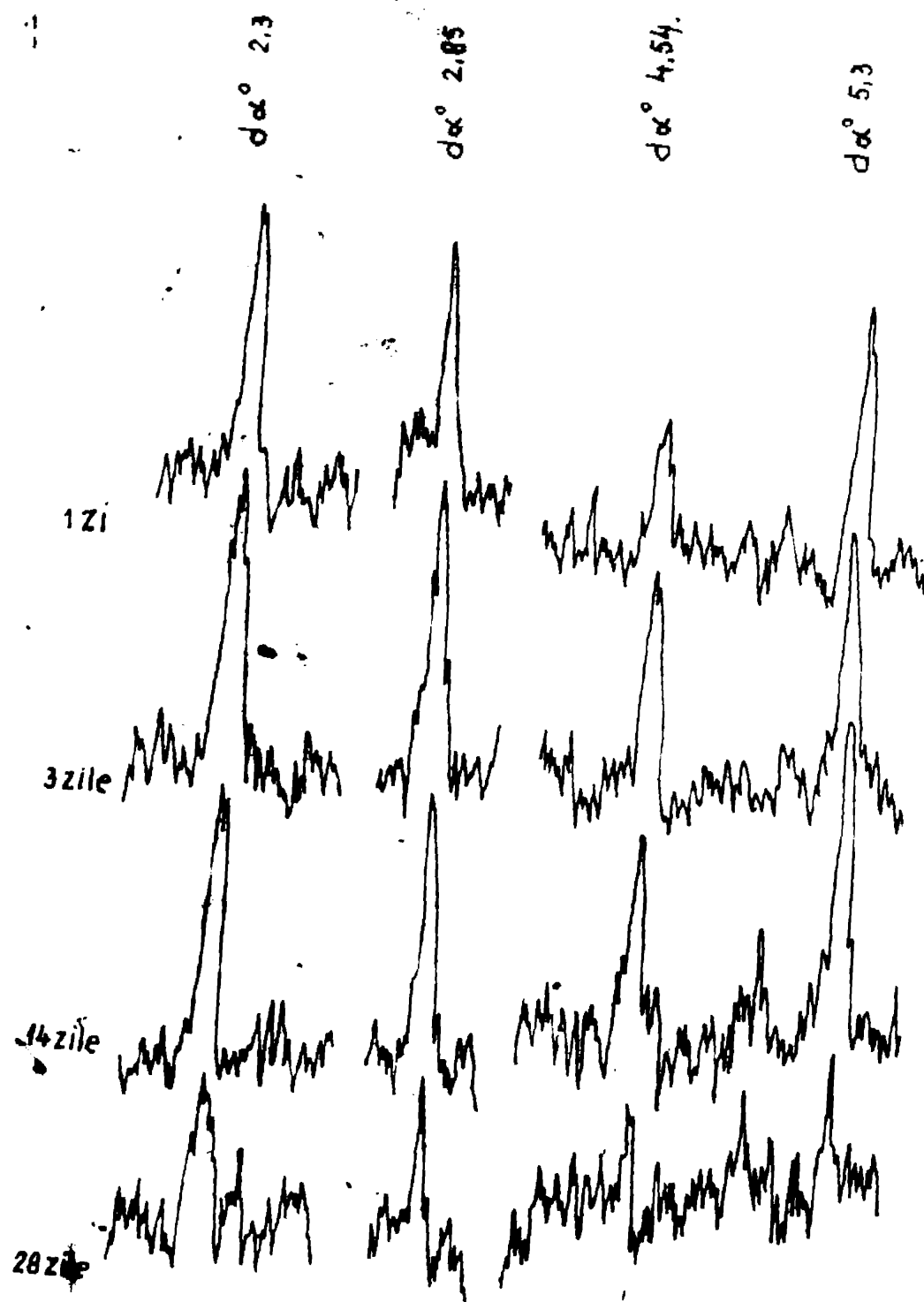


FIG. 29 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE  
 AI C<sub>4</sub>AF PENTRU  $d\alpha^\circ$  2,3; 2,85; 4,54; 5,3; ÎN FUNCȚIE DE  
 SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ȘI DURATA HIDRATĂRII  
 ( $3-70 \text{ cm}^2/\text{g}$ )

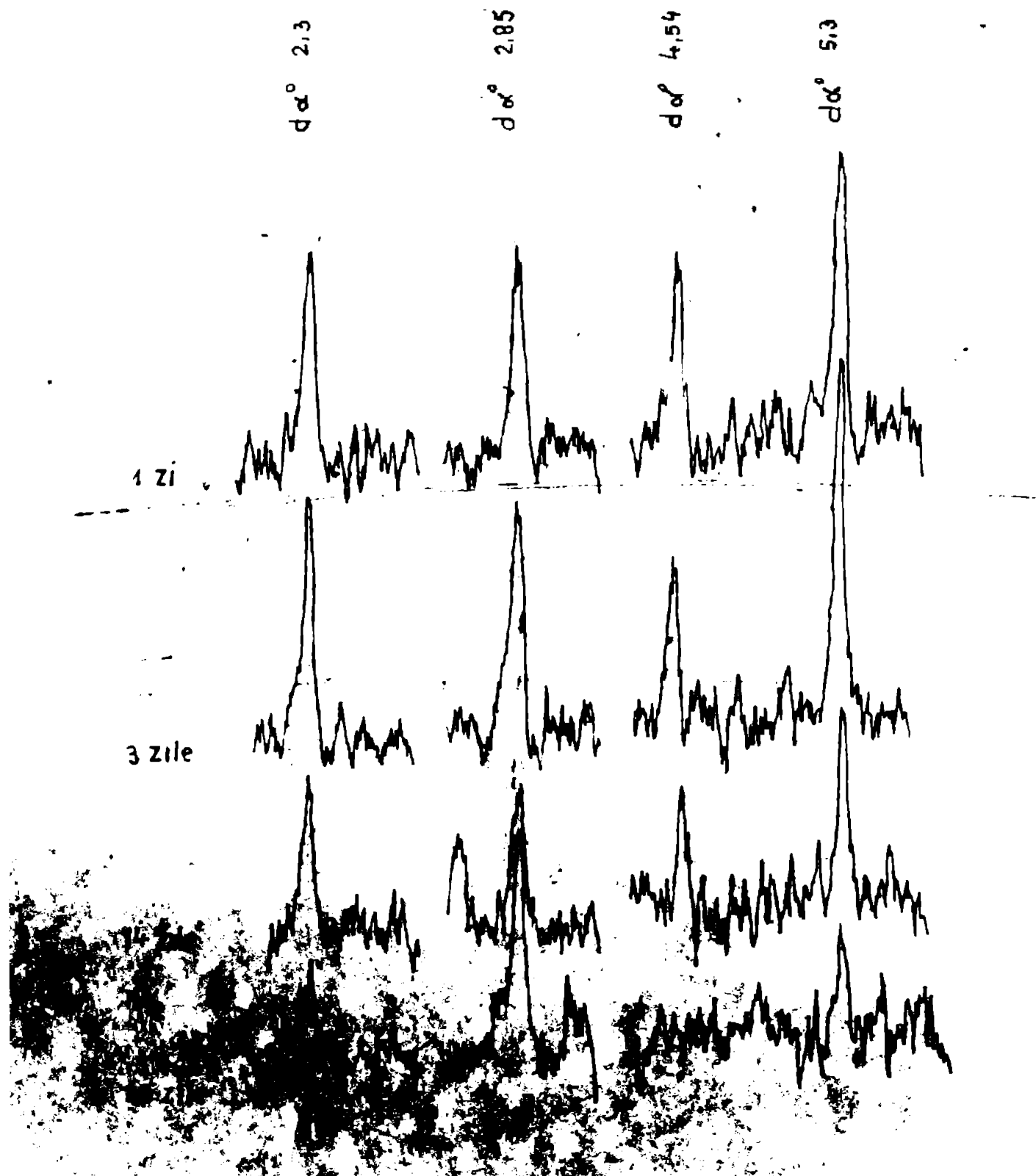


FIG. 95 IMAGINILE RONTGNOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>4</sub> AF PENTRU d<sub>sp</sub> 2,3; 2,85; 4,54; 5,3 IN FUNCTIE DE SUPRAFATA SPECIFICA INITIALA SI DURATA HIDRATarii (10.850 cm<sup>2</sup>/g)

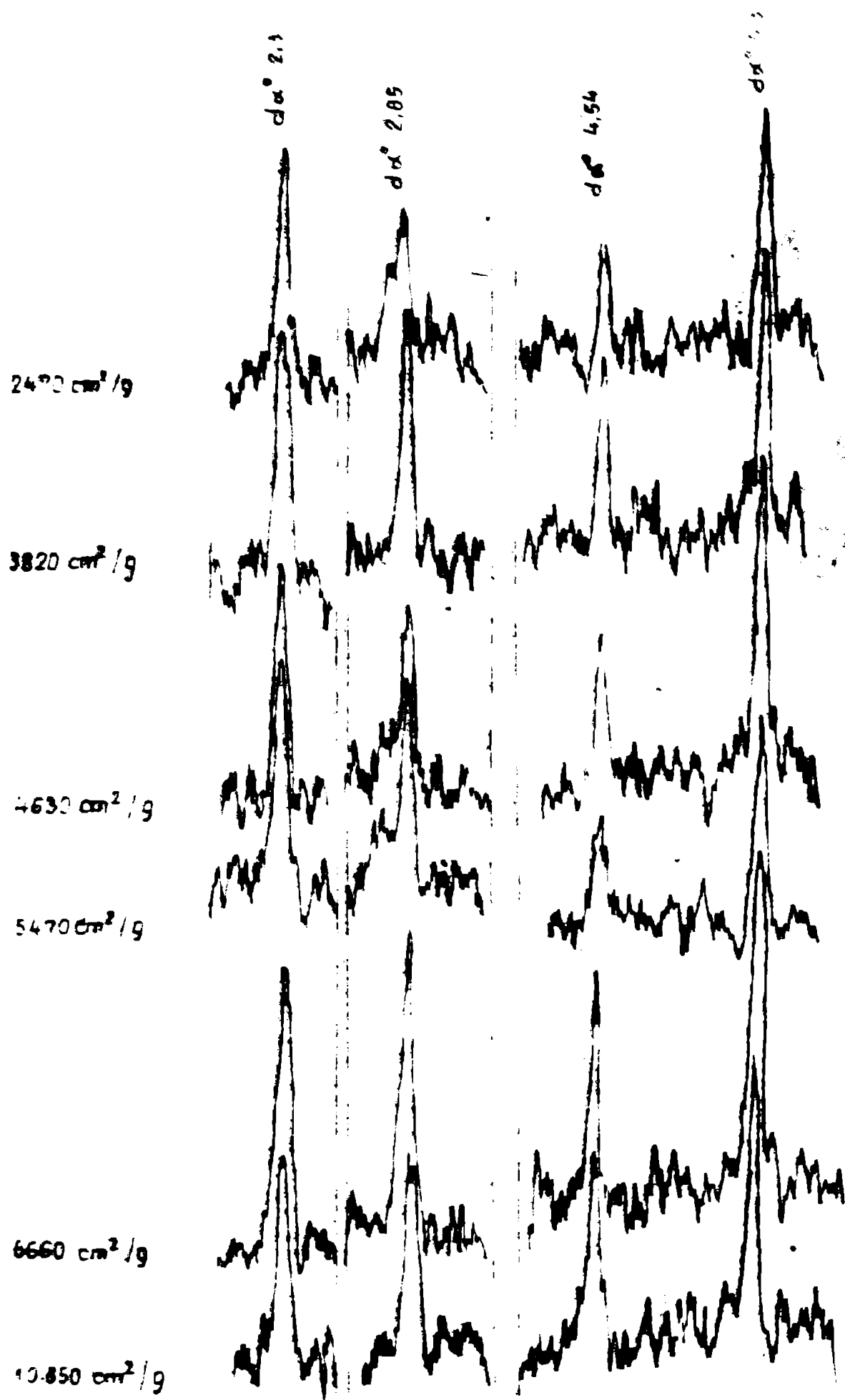


FIG. 22 IMAGILE RONTGENGRAFICE ALE PRODUSORILOR DE HIDRATARE AI CaF<sub>2</sub> PENTRU d<sub>h</sub>° 2.1; 2.05; 4.54; 9.3 ÎN FUNCȚIE DE DURATA (ZI) ÎNDELTĂRII ÎN SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ

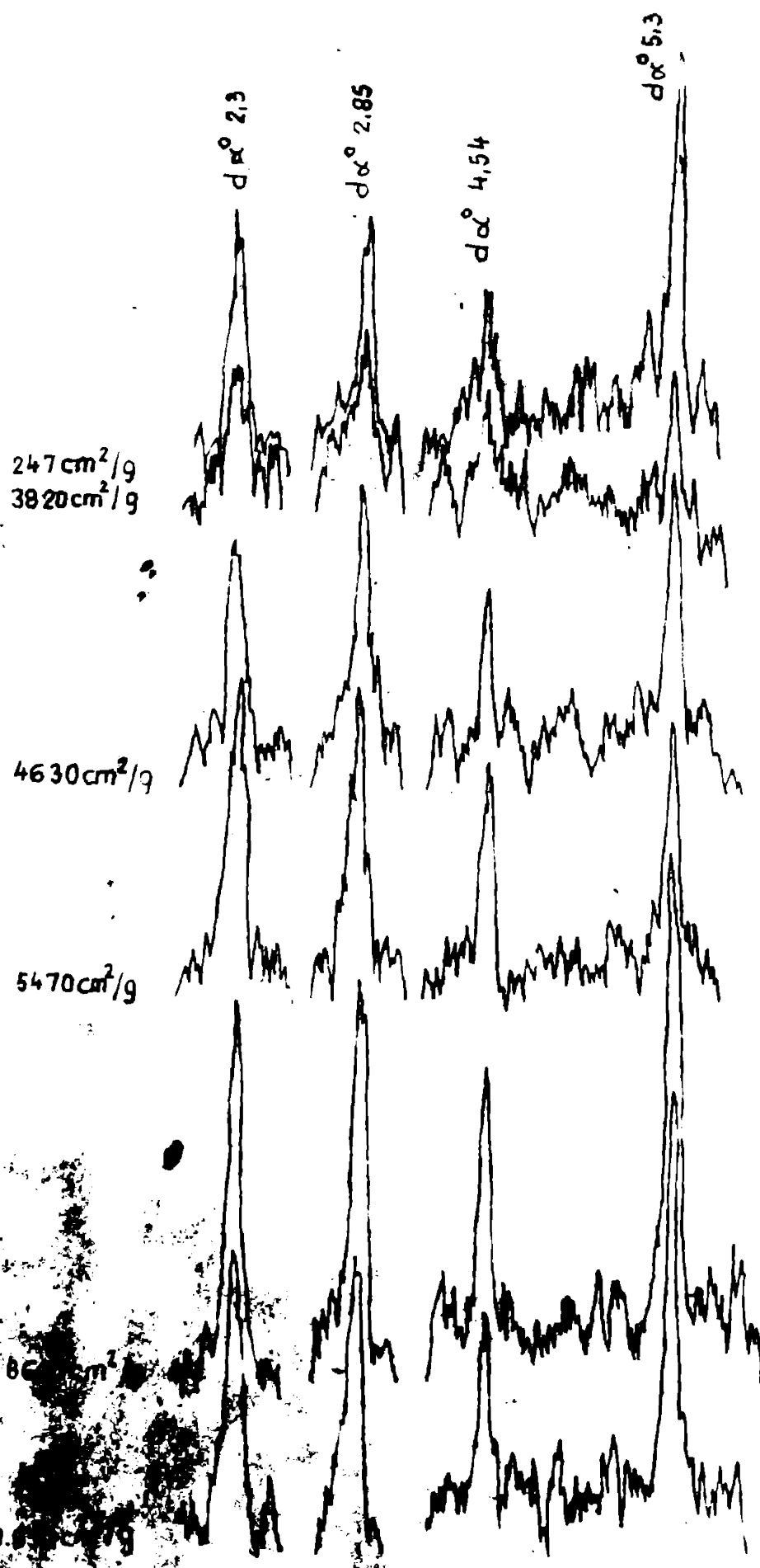


FIG. 99. IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSOR DE HIDRATARE  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O PENTRU dα° 2,3; 2,85; 4,54; 5,3 ÎN FUNCȚIE DE  
 DURATA (ZILE) HIDRATĂRII ȘI SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ.

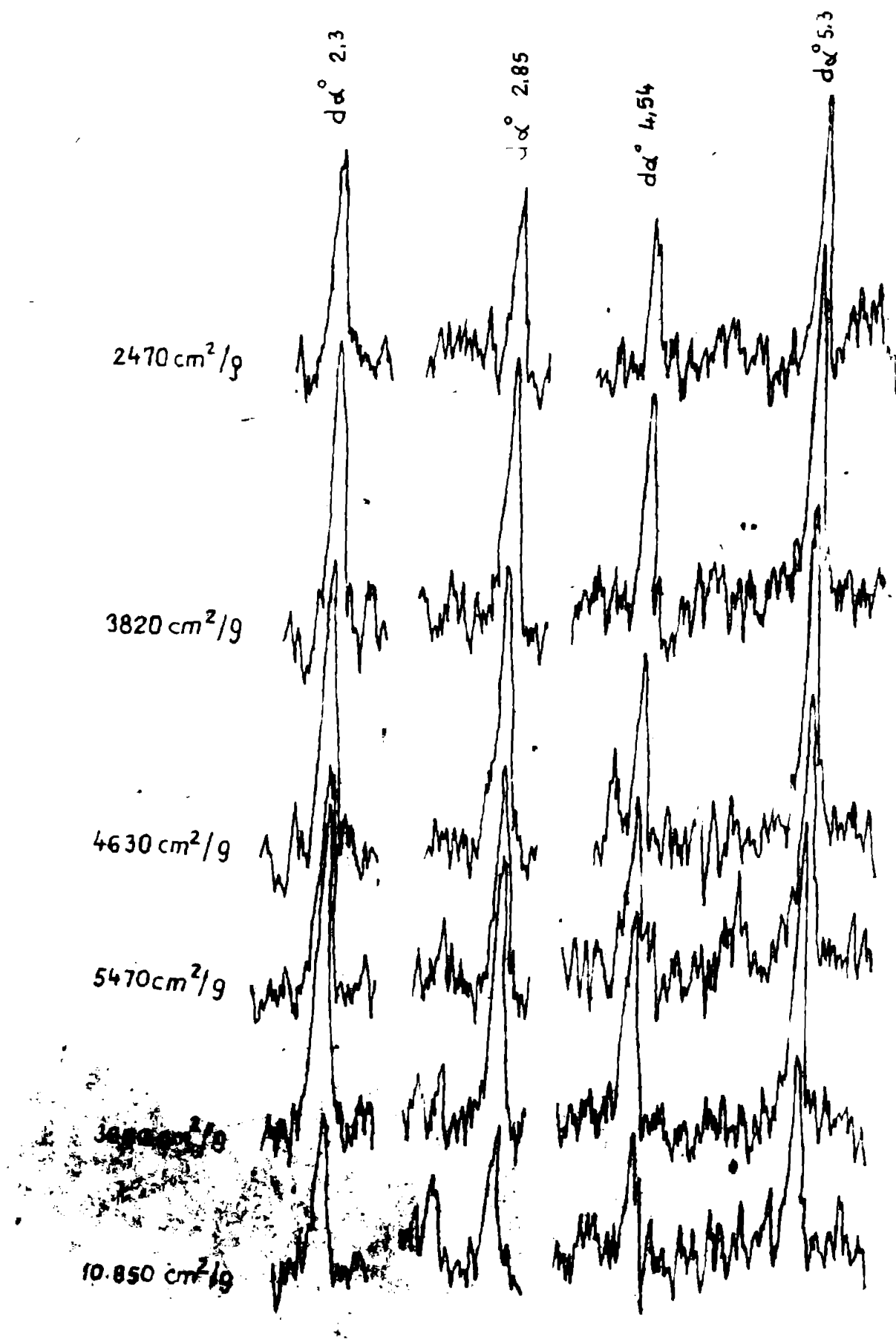


FIG. 34 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>4</sub>AF PENTRU  $d_a^\circ$  2,3; 2,85; 4,54; 5,3 IN FUNCTIE DE DURATA (14 ZILE) HIDRATĂRII ȘI SUPRAFATA SPECIFICA INITIALĂ

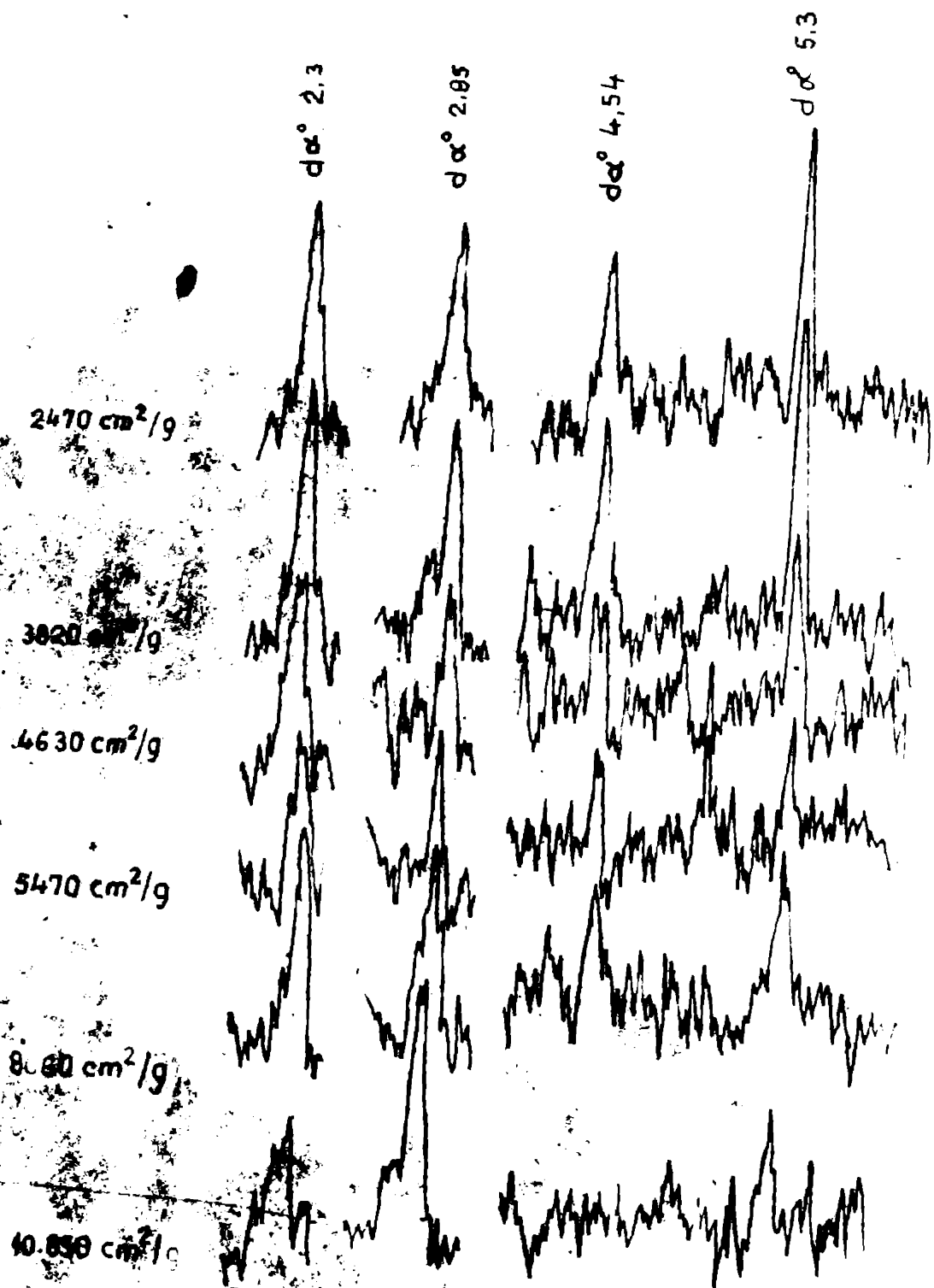
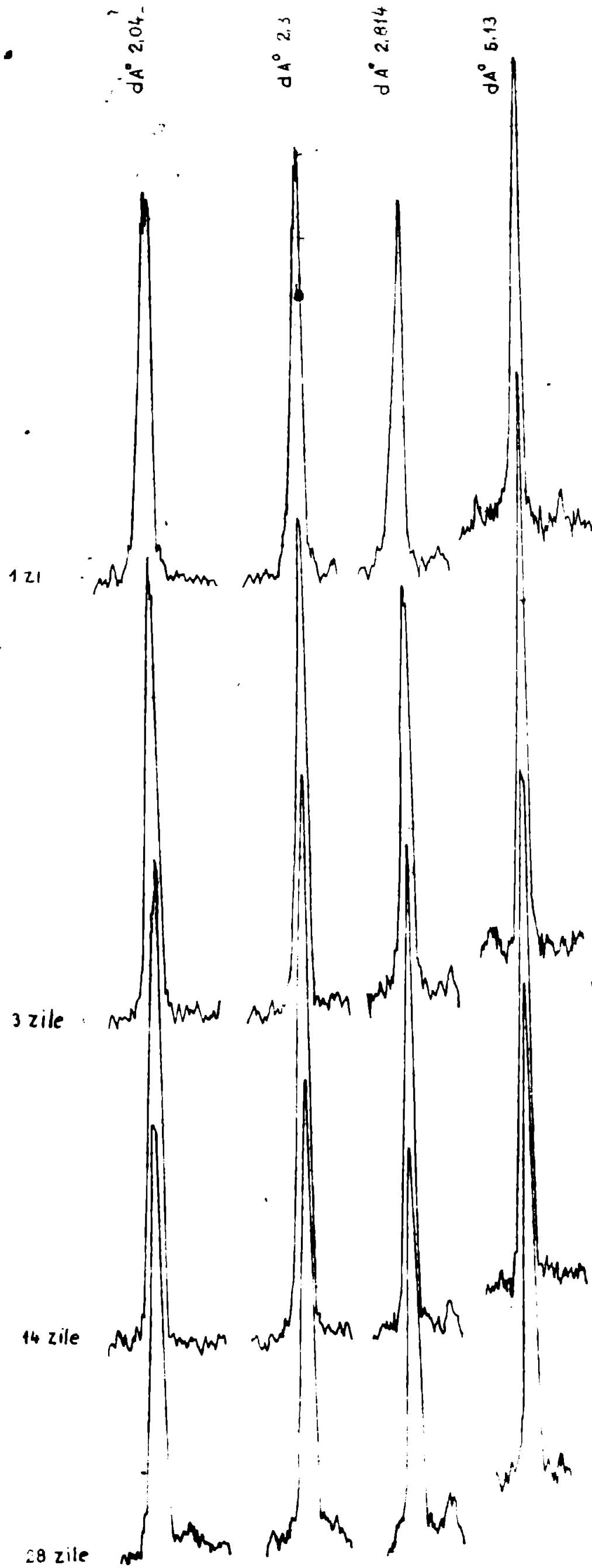


FIG. 35 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE ALE PRODUSELOR DE HIDRATARE AI C<sub>4</sub>AF PENTRU  $d\alpha^\circ$  2,3; 2,85; 4,54; 5,3 ÎN FUNCȚIE DE DURATA (28 ZILE) HIDRATĂRII ȘI SUPRAFATA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ





IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE AI  
 C<sub>3</sub>A PENTRU  $2\theta$  2.04; 2.3; 2.814; 5.13 ÎN FUNCȚIE DE  
 SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ  
 (2280 cm<sup>2</sup>/g)

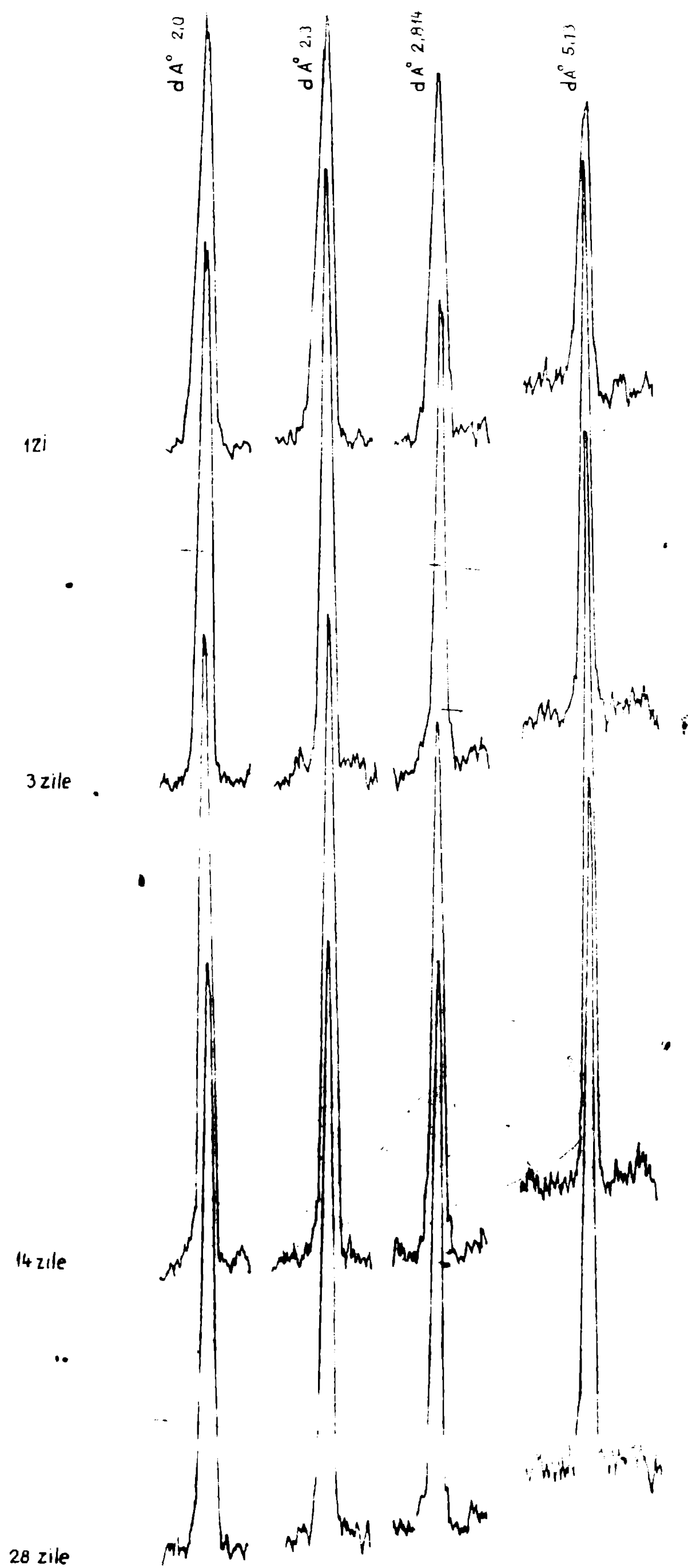


FIG. 37 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>A PEȘTURI dA° 2,04 ; 2,3 ; 2,814 ; 5,13 ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFEȚA SPECIFICĂ ÎNȚĂLĂ (3530 cm<sup>2</sup>/g)

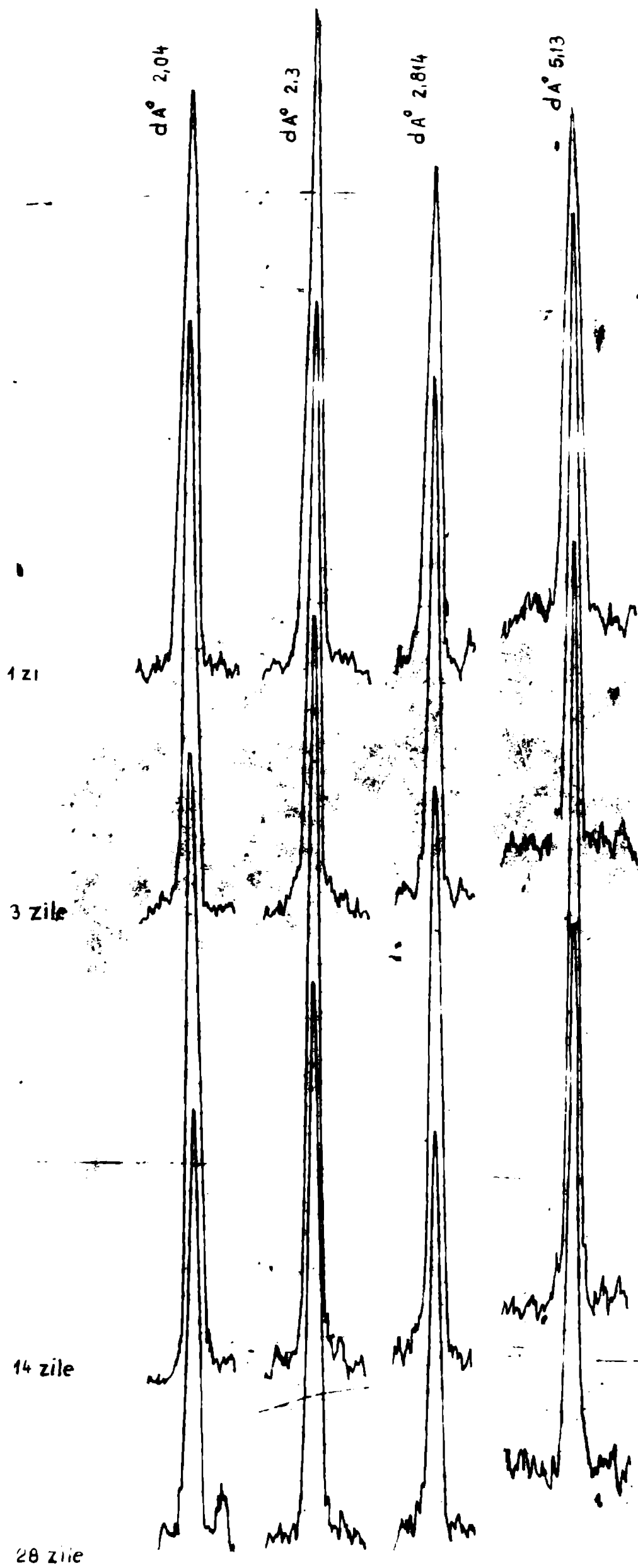


FIG. 24

IMAGINILE RONTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE  
 AI  $C_3A$  PENTRU  $dA^\circ$  2.04; 2.3; 2.814; 5.13 IN FUNCTIE DE  
 SUPRAFATA SPECIFICA INITIALA  
 ( $4850 \text{ cm}^2/\text{g}$ )

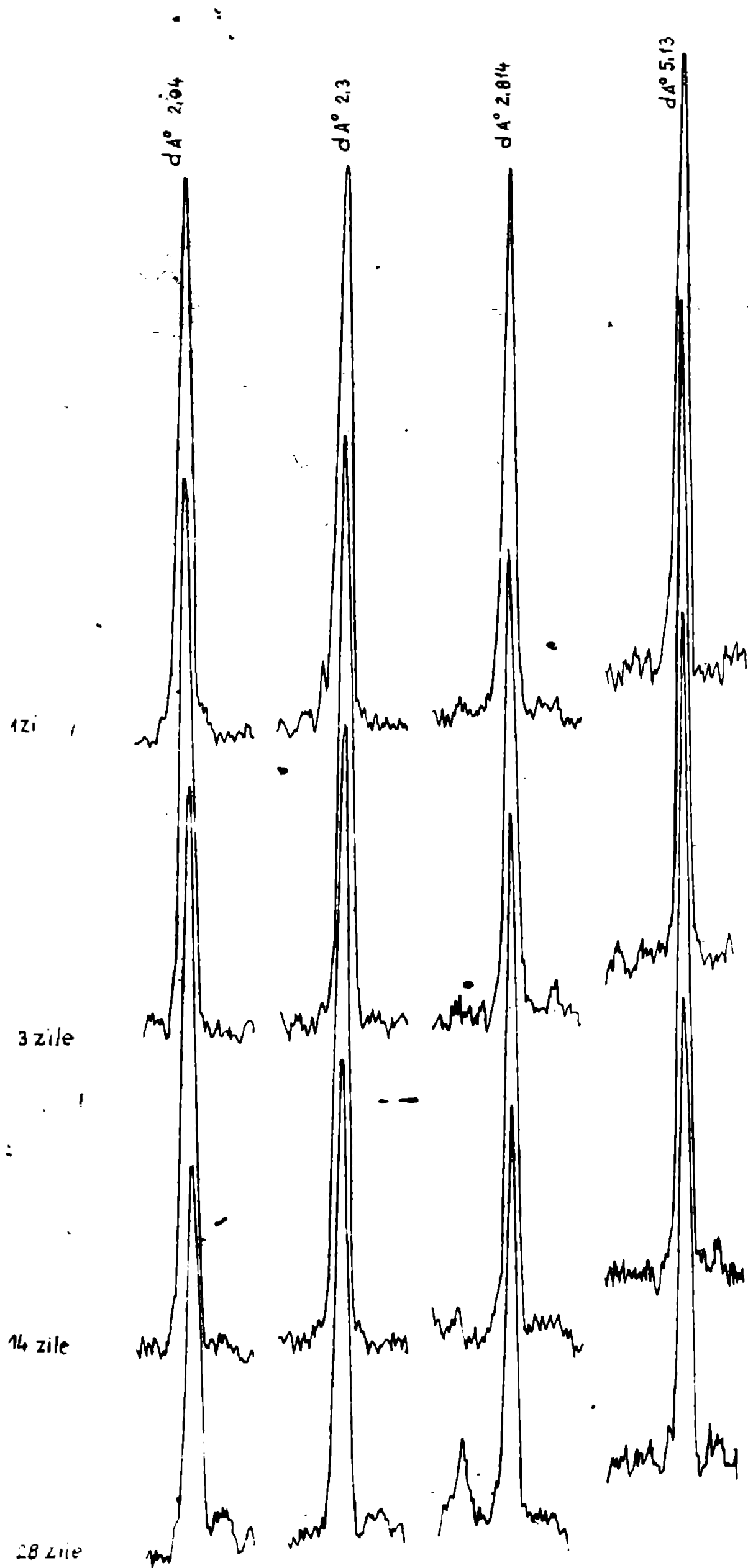


FIG. 99: IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE AI  $C_3A$  PENTRU  $d_A^\circ 2.04$ ;  $2.3$ ;  $2.814$ ;  $5.13$  ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ ( $5300 \text{ cm}^2/\text{g}$ )

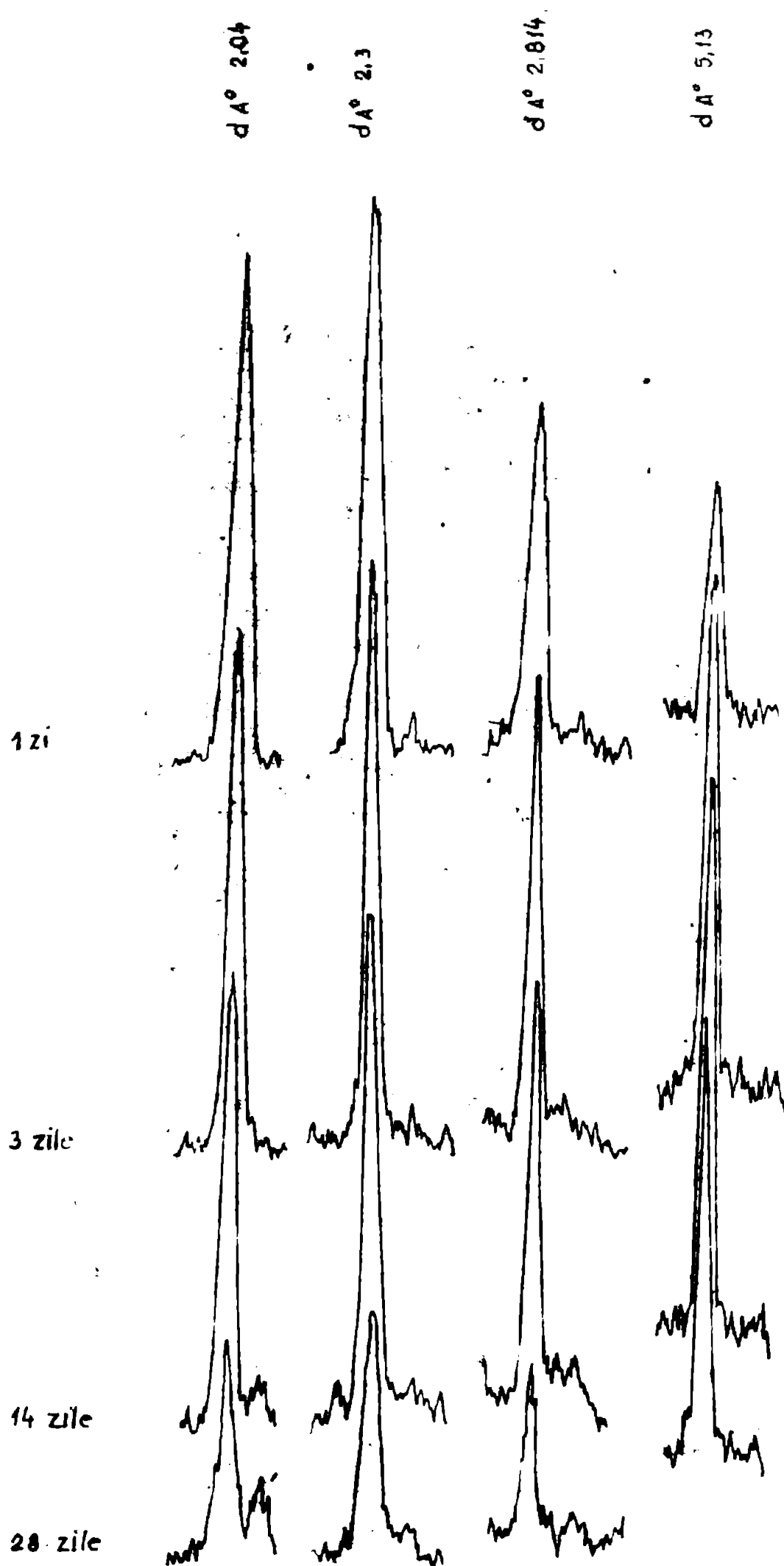


FIG. 40. IMAGHILE RÖNTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE AI C<sub>3</sub>A PENTRU  $dA^\circ$  2,04 ; 2,3 ; 2,814 ; 5,13 ; ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ÎNȚIALĂ (8630 cm<sup>2</sup>/g)

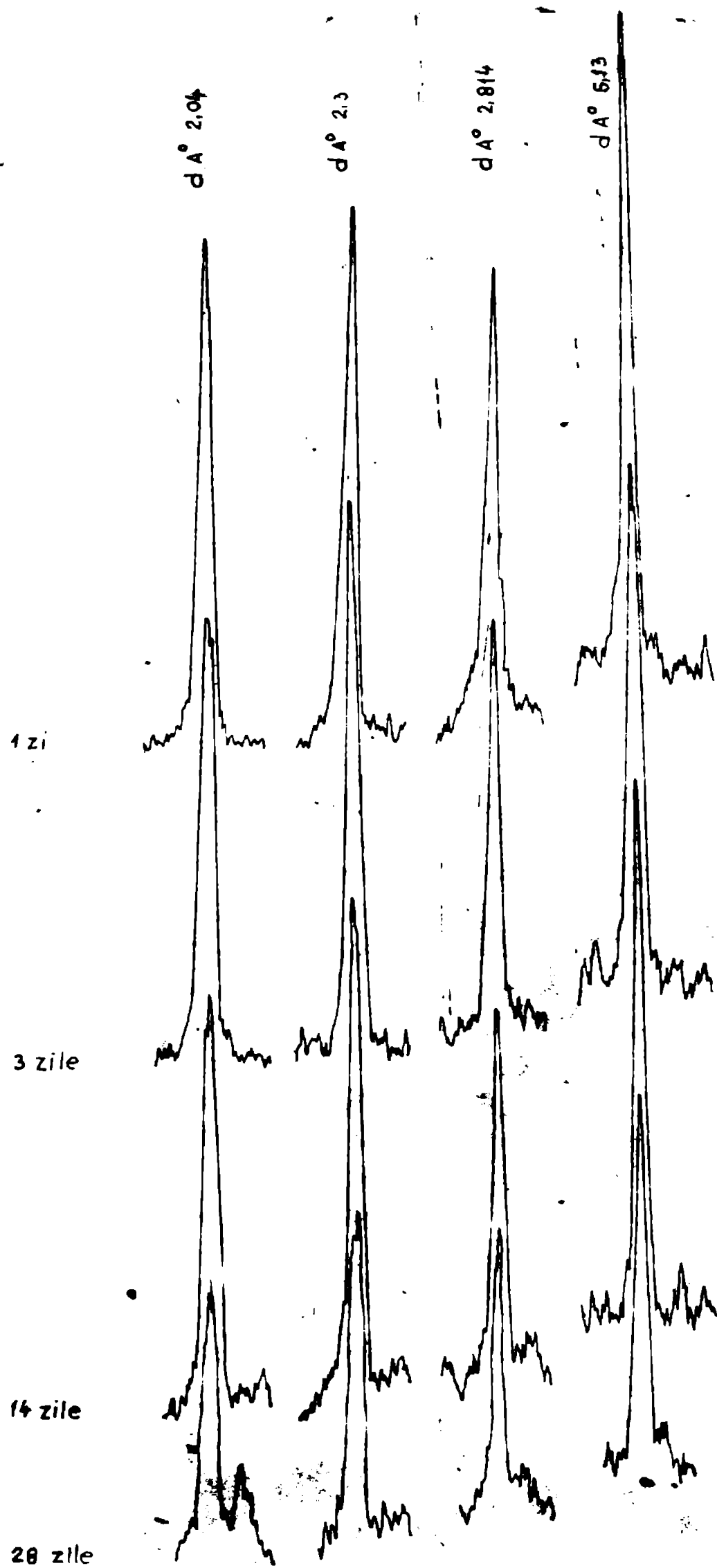


FIG. 41 IMAGINILE RÖNTGENOGRAFICE AI PRODUSILOR DE HIDRATARE AI  $C_3A$  PENTRU  $dA^\circ$  2.04, 2.3, 2.814, 5.13, ÎN FUNCȚIE DE SUPRAFATA SPECIFICA INITIALA ( $9975\text{cm}^2/\text{g}$ )



Tabelul nr.20

d $\alpha$ și termen de 2 $\alpha$ - 90°C. Supra- specif. Alino (cm <sup>2</sup> /g)	d $\alpha$ = 5,13				d $\alpha$ = 2,814				d $\alpha$ = 2,3				d $\alpha$ = 2,04			
	1	3	14	28	1	3	14	28	1	3	14	28	1	3	14	28
2280	105	133	117	119	78	60	102	85	89	104	117	100	86	96	110	95
3530	74	132	175	167	60	104	115	129	52	132	179	133	93	116	134	128
4890	110	136	161	122	95	105	114	84	129	118	146	112	113	115	110	87
5300	151	142	143	109	110	95	112	99	109	119	127	97	108	111	109	77
8630	49	95	108	88	58	79	75	32	91	97	84	41	82	86	75	36
9975	127	105	111	82	84	79	71	59	94	95	91	62	89	78	74	60

**2.1.1. Concluzii**

Din datele prezentate în capitolul 2.1. rezultă următoarele concluzii :

-constituenții chimico-mineralogici ai cimentului portland atestă diferențe notabile de măcinabilitate. C<sub>3</sub>S și C<sub>2</sub>A se remarcă printr-o aptitudine de măcinare ridicată în comparație cu C<sub>4</sub>AF și β-C<sub>3</sub>S, atât în mediu uscat cât și în mediu umed. Aceasta se evidențiază prin consumuri energetice de câteva ori mai mari pentru ultimii doi compuși în comparație cu primii doi, pentru a se realiza aceleași suprafețe specifice Alino;

-deci în toate cazurile se remarcă o încetare practică totală a procesului de măcinare după o anumită perioadă de timp; aglomerarea apure la suprafețe specifice și durate de măcinare diferite în funcție de constituenții mineralogici;

-gradul de amorfizare urmărit prin analiza spectrelor de difracție R<sub>x</sub> s-a dovedit a fi în concordanță cu aptitudinea la măcinare a mineralului;

-influența gradului de amorfizare asupra proprietăților de hidratare și întărire a fost diferită la cei 4 constituenți mineralogici;

-în cazul C<sub>3</sub>S activarea mecanico-chimică datorită unei măcinări avansate se reflectă printr-o viteză mare de hidratare în termene scurte (24 ore) și într-o măsură mult mai mică în termene lungi (28 zile); afirmație atestată de rezultatele încercărilor la compresiune, de analizele termice diferențiale și de analizele spectrelor de difracție R<sub>x</sub>;

-activarea mecano-chimică determină accelerarea procesului de hidratare și de întărire într-o măsură mult mai mare în cazul  $\beta$   $C_2S$  decât pentru  $C_3S$  și ceilalți constituenți mineralogici; influența măcinării avansate rezumându-se la teste termale analizate dar îndeosebi la termenele lungi;

-viteza procesului de hidratare hidrolitică este influențată extrem de puțin de o măcinare avansată în cazul  $C_3A$ ; compuzii hidratate formându-se rapid la termene scurte chiar în cazul unor suprafețe specifice inițiale scăzute.

-în cazul  $C_4AF$  măcinarea avansată influențează favorabil viteza de hidratare ca și în cazul  $C_3S$ , numai în primele 24 de ore.

### C A P I T O L U L III

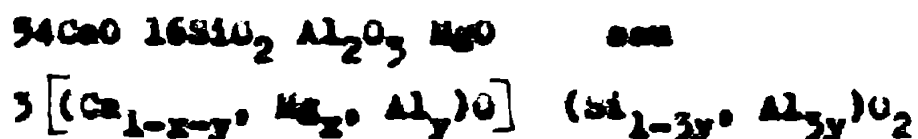
#### ACTIVAREA MECANO-CHIMICĂ A CONSTITUENȚILOR MINERALOGICI DIN CLINCHERELE INDUSTRIALE

##### 3.1. Caracteristicile chimico-mineralogice ale clincherelor utilizate

Spre deosebire de constituenții mineralogici corespunzători formulelor :  $C_3S$ ;  $C_2S$ ;  $C_3A$  și  $C_4AF$  sintetizați în laborator; din exiși p.a. compoziția mineralelor din clincherete industriale nu coincide cu compoziția teoretică a acestora. Silicații aluminați și aluminaferiții de calciu au o mare tendință de a forma soluții solide (36) (37).

Astfel :

-La cimenturile cu conținut ridicat de  $Al_2O_3$ ; silicatul tricaleic formează soluții solide cu cantități limitate de aluminat tricaleic. Ținând seama de edițiile izomorfe se propun pentru alit formule ca :



-În clincheretele de ciment portland belitul nu corespunde silicatlui bicaleic pur. În rețeaua sa se includ sub formă de soluție solidă aluminații feriiți compuzii ai manganului etc. În clincherete tehnice belitul este de fapt o soluție solidă de  $\beta$   $CaOSiO_2$  cu compuzii menționați mai înainte.

-Excesul de exiși ai metalelor alcaline este inclus în faza sticlousă, sau formează combinațiile :  $K_2S_{12}$  și  $N.C_3A_3$ , care pot influența formarea alitului.

-Celitul I nu este un compus pur (aluminoforit tetraedric); existind relații de isomorfie între  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  și  $CaO \cdot Fe_2O_3$ . Compoziția fazei aluminoforitice este dependentă de repartul  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ . De asemenea acest compus adăunează izomeri  $K_2O$  și  $MgO$  pînă la 1 %.

-Celitul II reprezintă forma cristalină de soluție solidă de ciment tricalcic cu trialuminatul calce-sodie :



Aplicarea riguroasă a formulelor lui Bagus la calcularea compozițiilor chimico-minerale, ale clincherelor industriale, pe baza compoziției lor oxidice aduce erori, intrucît în acestea silicații, aluminații și aluminoforiții de calce nu apar în stare pură ci sub formă de soluții solide.

Ca urmare rezultatele obținute la studiul activării mecanice a compozițiilor pure, rezultate menționate în capitolul 2, nu se vor suprapune întocmi în cazul activării mecanice a cimenturilor portland, fapt determinat de compoziția diferită a constituenților existenți în clinchere.

Pentru a studia influența reală a activării mecanice asupra mineralilor din clincher s-a procedat la separarea acestora urmată apoi de studiul activării mecanice.

În scopul evitării s-au utilizat clinchere industriale provenite de la întreprinderile de la Brașov, Micaș și Pieni.

Compozițiile minerale în echilibru complet ale celor trei clinchere calculate cu ajutorul formulelor lui Bagus, din rezultatele analizelor chimice ale compozițiilor oxidice, în procente de masă sînt redate în tabelul nr.21.

Tabelul nr.21

Compoziția Prev. clincher.	Compoziția oxidică (S de masă)				Compoziția mineralogică (S de masă)				$C_3A$	$C_2S$
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$		
Micaș	67,88	21,33	5,07	5,75	71,63	7,27	3,76	17,33	75,39	24,62
Brașov	67,25	24,18	4,60	3,95	55,17	29,33	5,50	12,00	58,67	41,33
Pieni	65,85	21,87	6,67	5,63	48,72	26,06	8,15	17,07	56,87	43,13

Clincherul de la Micaș corespunde unui ciment alitic normal; în funcție de compoziția mineralogică avînd :  $C_3S > 60\%$ ;  $C_2S < 15\%$  și  $C_4AF$  între 10% și 18%.

În conformitate cu clasificarea modulară a lui S. Selocela, care corespunde unui ciment fero-portland Ferrari avind :  $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $0,64 < M_{Al} < 1$  și  $85 < S_K < 100$ .

Clincherele de la Brașov și de la Fieni după clasificarea în funcție de compoziții chimico-mineralogice corespund unor cimenturi portland normale avind :  $C_2S < 60\%$ ;  $17\% < C_2S < 37,5\%$  și  $C_4AF$  între  $10\%$  și  $18\%$ . În conformitate cu clasificarea modulară a lui S. Selocela, cimentul provenit de la Brașov corespunde unui ciment fero-portland silicios avind :  $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $0 < M_{Al} < 1,4$  și  $85 < S_K < 100$ ; iar cel provenit de la Fieni unui ciment fero-portland nesilicios avind :  $1 < M_{Si} < 1,8$ ;  $0 < M_{Al} < 1,4$  și  $85 < S_K < 100$ .

Fazele de topire respectiv de solidificare și formarea fazei lichide în sistemul cuaternar :  $C_3S-C_2S-C_4AF-C_{12}A_7$  sînt studiate pe baza compoziției oxidice și mineralogice ale celor trei clinchere, utilizîndu-se formulele lui Dahl.

Din datele tabelului Nr.22 rezultă că cele trei clinchere se încălzesc în traseul de topire corespunzînd cazului II a caracterizat prin  $M_{Al} < 1,38$ ;  $C_2S/C_3A > 0,5$  și  $C_3A/C_4AF < 0,64$ .

Tabelul nr.22

Date carea	$M_{Si}$	$M_{Al}$	$S_K$	$\frac{C_2S}{C_3A}$	$\frac{C_3A}{C_4AF}$	Cantitatea de fază lichidă în % de masa			
						1778 °C	1400 °C	1450 °C	$\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{100}$
Bicas	1,975	0,885	0,979	1,9460	0,2127	11,65	27,55	28,10	10,80
Brașov	2,828	1,164	0,890	5,3327	0,4583	17,05	22,35	22,68	8,55
Fieni	1,778	1,185	0,870	3,1975	0,4774	25,55	32,19	32,68	12,50

Traseul de topire corespunzînd cazului II urmează curbă limită  $C_2S$  comună compartimentelor de cristalizare primară ale :  $C_3S$ ;  $C_2S$  și  $C_4AF$ . Topiturile stau în echilibru în prezența acestor trei faze solide;  $C_3A$  intrînd complet în fază topită. În continuare traseul de topire se deplasează pe suprafața limită dintre  $C_3S$  și  $C_2S$  și intră în topire  $C_4AF$  iar topitura stă în echilibru în fazele solide  $C_3S + C_2S$  (36).

Cantitățile de fază lichidă la 1778°C sînt cu atât mai mari cu cît  $M_{Al}$  este mai mic. La temperatura de 1450°C cantitățile de fază lichidă sînt proporționale cu suma  $Al_2O_3$  și  $Fe_2O_3$ .

La clincherele de la Brașov și Fieni avind conținuturi de  $C_3S + C_3A$  respectiv de  $C_2S$  și  $C_4AF$  similare; dar rapoarturi diferite

Între  $C_2S/C_3A$  și  $C_3A/C_4AF$  există diferențe mari în ceea ce privește cantitatea de fază lichidă compoziție ei și dinamica formării sale.

### 3.2. Separarea mecanică a constituenților mineralogici

Pornindu-se de la presupunerea că și în clincherelor industriale aptitudinile la măcinare ale compozițiilor chimico-mineralogice și cimenturilor sînt diferite; s-a încercat separarea lor mecanică.

În acest scop clincherelor au fost măcinate în moară cu role pînă la suprafață specifică Blaine de circa 2500  $cm^2/g$ ; după care pulberile au fost separate în două fracțiuni granulometrice: fracțiunea cu dimensiunile granulelor sub  $61\mu$  și fracțiunea cu dimensiunea granulelor peste  $61\mu$ . Înainte de măcinare granulele de clincher de peste 3 mm s-au măcinat într-un desintegrator.

Fracțiunile obținute au fost supuse analizelor chimice ale compozițiilor oxidice, iar pe baza lor, cu ajutorul formulelor lui Meghe s-au calculat compozițiile mineralogice. Rezultatele sînt redate în tabelul nr.23.

Tabelul nr.23

Prov. clincher.	Fracțiunea	Compoziția oxidică în % de masă uscată la 100%				Compoziția mineralogică în % de masă uscată la 100%			
		$CaO$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$C_3S$	$\beta-C_2S$	$C_4AF$	$C_3A$
Bicas	sub $61\mu$	67,93	20,34	6,13	5,60	73,27	1,68	18,57	4,47
Bicas	peste $61\mu$	67,83	22,31	5,33	4,53	68,10	12,77	16,13	3,00
Brașov	sub $61\mu$	68,83	21,87	4,25	5,05	73,73	7,27	12,79	6,19
Brașov	peste $61\mu$	65,76	26,14	3,66	4,17	53,58	30,46	11,10	4,86
Fieni	sub $61\mu$	66,18	21,00	5,72	7,02	53,66	20,07	17,33	8,94
Fieni	peste $61\mu$	65,37	22,91	5,52	6,20	42,28	33,88	16,76	7,08

Compozițiile mineralogice ale celor două fracțiuni granulometrice analizate (tabelul nr.23) arată că a avut loc o surcare însoțită de fracționare a fracțiunii fine în  $C_3S$  și o separare netă a  $\beta-C_2S$ , regăsit în cea mai mare parte în fracțiunea grosieră. De asemenea rezultă și o diferențiere a conținutului în  $C_3A$  și într-o mai mică măsură a fazei aluminofertice în sensul creșterii cantității acestor doi compoziți în fracțiunea sub  $61\mu$ . Cele de mai sus sînt mai clar evidențiate în tabelul nr.24.

Diferența cea mai mare în ceea ce privește conținuturile în  $C_3S$  și  $\beta-C_2S$ , între cele două fracțiuni se constată în cazul cimentului obținut din clincherul de la Brașov. În acest caz fracțiunea sub  $61\mu$  corespunde unui ciment alitic; fracțiunea peste  $61\mu$  unui



ciment belitic, în timp ce cimentul necortat unui ciment portland normal.

Tabelul nr.24

Prov. cimentului	$2C_2S$ în fracț. peste $61\mu$	$2C_3S$ în fracț. sub $61\mu$	$2C_3A$ în fracț. sub $61\mu$	$2C_4AF$ în fracț. sub $61\mu$
	$2C_2S$ în fracț. sub $61\mu$	$2C_3S$ în fracț. peste $61\mu$	$2C_3A$ în fracț. peste $61\mu$	$2C_4AF$ în fracț. peste $61\mu$
Bicas	7,56	1,10	1,49	1,15
Bragov	6,94	2,20	1,31	1,15
Fieni	1,69	1,27	1,26	1,03

Comportarea la măcinare a siliceșilor de calciu și a  $C_3A$  formați în clincherele industriale, este similară cu aceea a compozițiilor chimico-mineralelogice preparate în stare pură (într-o mai mare măsură în cazul  $\beta-C_2S$ ); spre deosebire de comportarea aluminaferiților de calciu.

Condițiile de formare în cuptoarele industriale ale compozițiilor chimico-mineralelogice oferă o explicație a acestei comportări.

Cele trei clinchere studiate se încălzesc în timpul de topire corespunzând cazului II-a; unde topitura conținând  $C_3A$  și  $C_4AF$  stă în echilibru cu fazele solide  $C_3S$  și  $C_2S$ ; care se comportă asemănător la măcinare cu compoziții pure. După răcire faza sticloasă conține în totalitate aluminașii și aluminaferiții. Prin măcinarea acesteia nu apar deosebiri semnificative în procentul de masă al celor doi compoziții în fracțiunile granulometrice studiate.

Aplicarea riguroasă ale formulelor lui Bagge la calcularea compozițiilor chimico-mineralelogice ale celor două fracțiuni granulometrice în cazul tuturor cimenturilor, aduce erori în aprecierea fazei aluminaferitice care în realitate se găsește în topitură. În sprijinul acestei afirmații sînt și rezultatele analizelor chimice potrivit cărora există o proporționalitate directă între cantitățile de fază lichidă (sticloasă) din clinchere și cantitățile de  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  care se regăsesc în acestea (vezi tab.nr.22). Conținutul ridicat în  $Al_2O_3$  și  $Fe_2O_3$  în fracțiunea fină ca și în cea grosieră provine mai ales din faza sticloasă, decât din constituenții mineralogici  $C_4AF$ ; avînd în vedere aptitudinea la măcinare mai mare a fazei sticloase decât a celei cristaline. Din această cauză așa cum rezultă și din tabelul nr.23 cantitățile de  $C_3A$  și  $C_4AF$  în cele două fracțiuni granulometrice ale cimenturilor calculate în % de masă după formulele lui Bagge sînt asemănătoare.



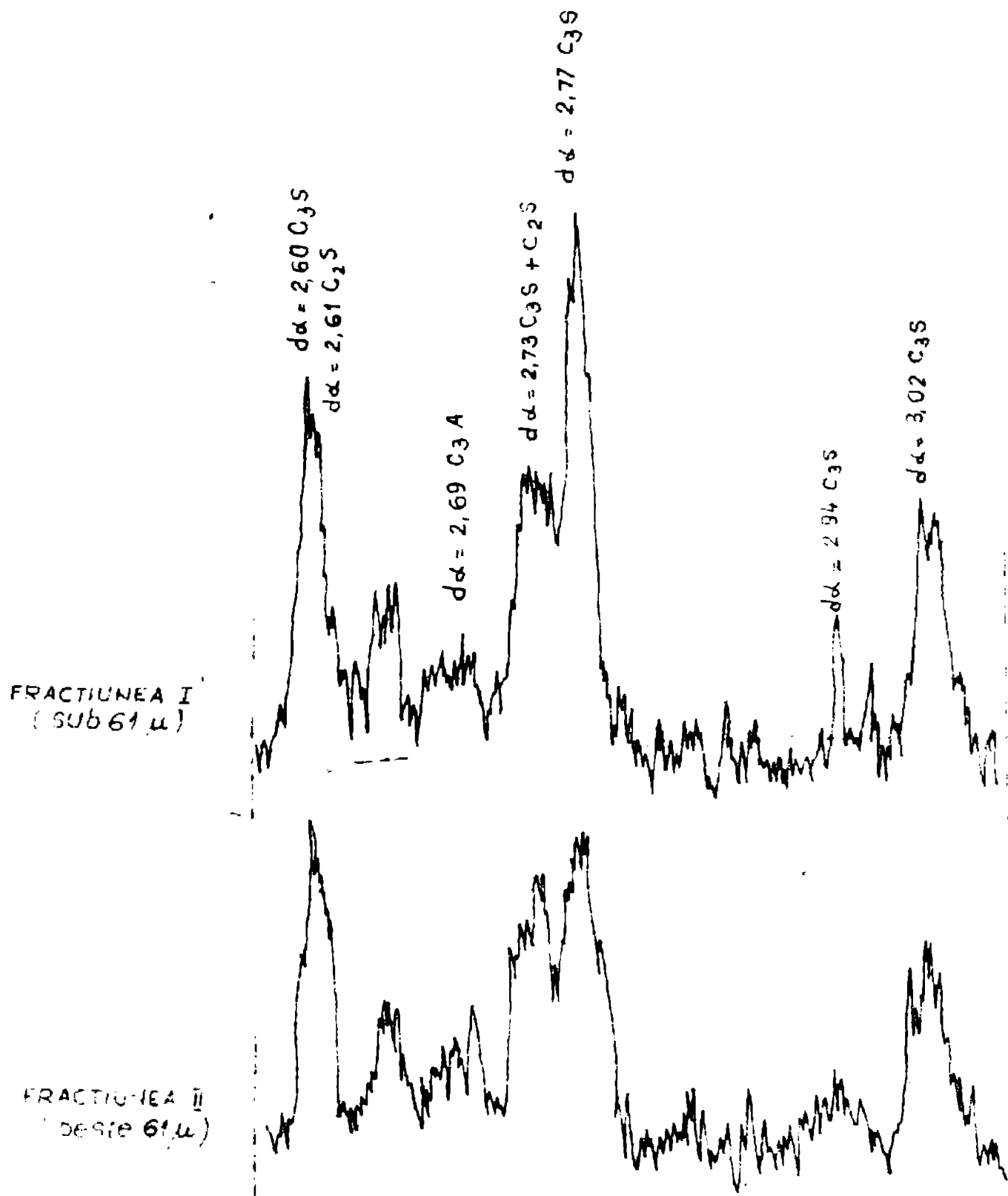


FIG. 42 IMAGINILE SPECTRELOR RX ALE FRACTIUNILOR I SI II  
PROVENITE DELA CLINCHERUL DELA BICAZ

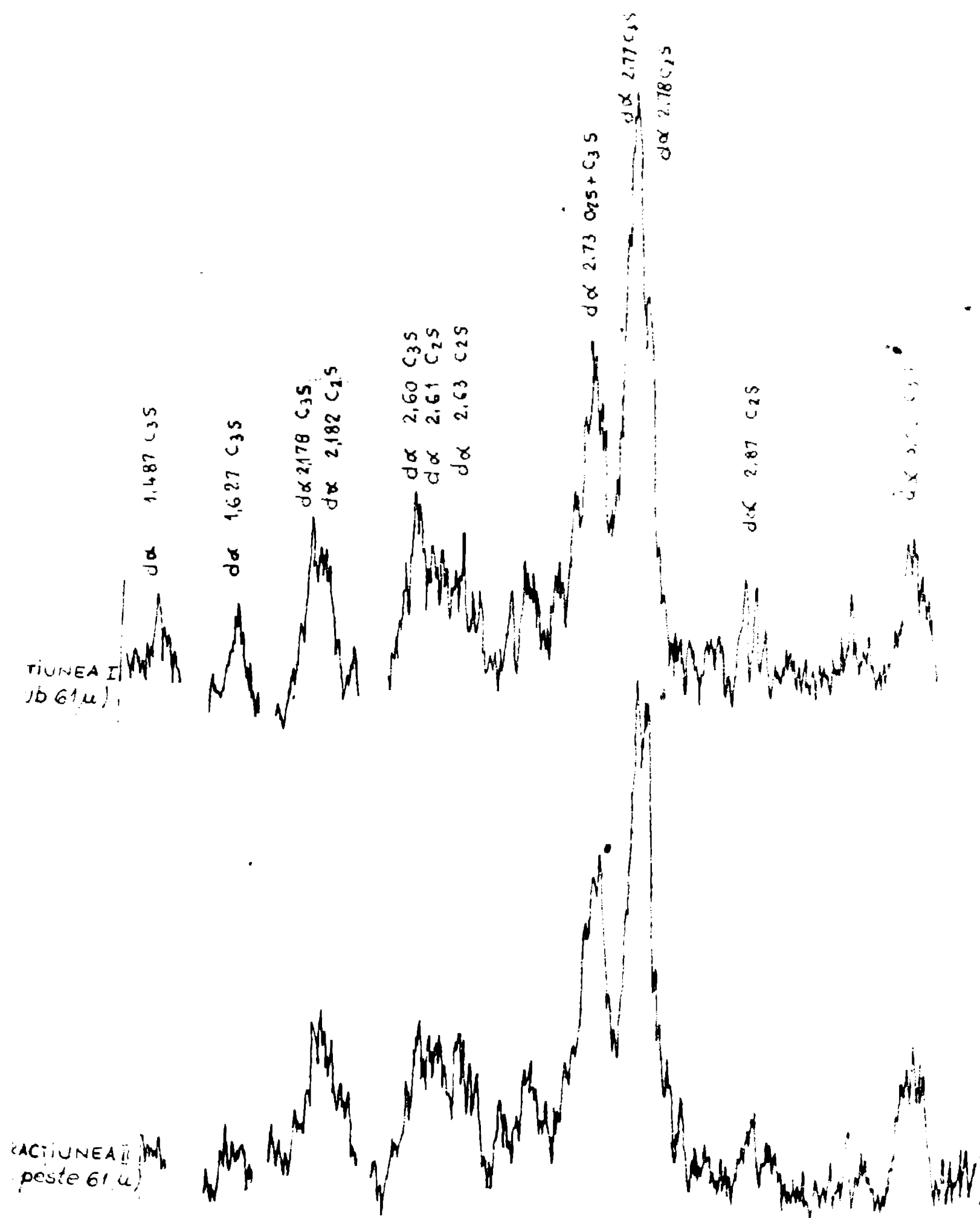


FIG. 43 IMAGINILE SPECTRELOR R<sub>x</sub> ALE FRACTIUNILOR I SI II  
 PROVENITE DELA CLINCHERUL DELA BRASOV

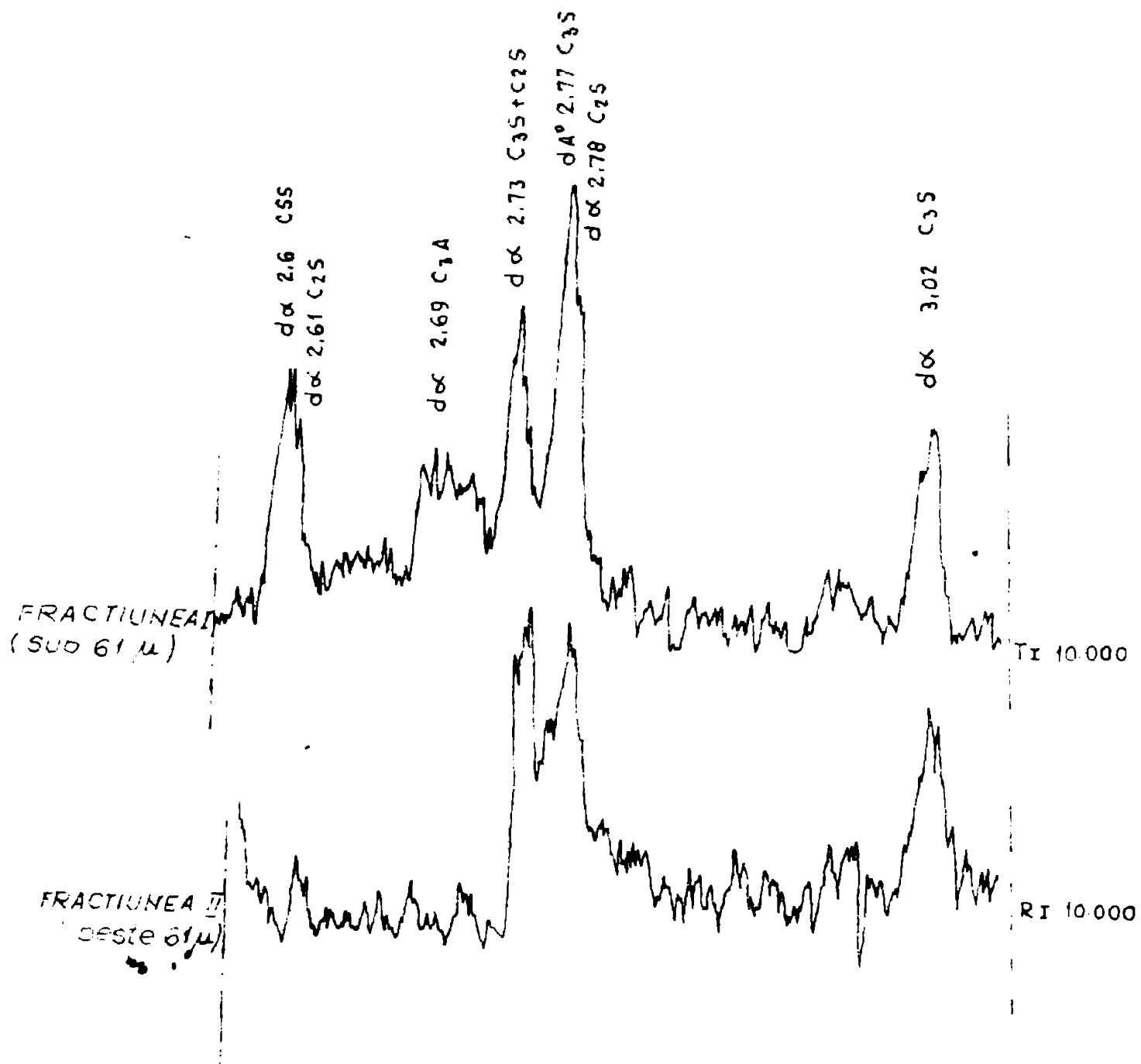


FIG 44 IMAGINILE SPECTRELOR R<sub>x</sub> ALE FRACTIUNILOR I SI II PROVENITE DELA CLINCHERUL

În afara analizei chimice a fracțiunilor rezultate, pentru stabilirea gradului de separare pe constituenți mineralogici, fracțiunile au fost supuse analizei difracțometrice și totodată s-au determinat și densitățile lor.

Compoziția chimico-mineralogică a celor două fracțiuni se evidențiază și prin densitățile lor diferite. Valorile densităților determinate cu pycnometrul, utilizându-se alcool etilic absolut (trecurt în tabelul nr.25), confirmă rezultatele analizelor chimice.

Tabelul nr.25

Proveniența clincherului	Densitatea în g/cm <sup>3</sup>			Supraf. spec. (Blaine) în cm <sup>2</sup> /g		
	Material nesortat	Fracț. sub 61 $\mu$	Fracț. peste 61 $\mu$	Material nesortat	Fracț. sub 61 $\mu$	Fracț. peste 61 $\mu$
Bleas	3,15	3,06	3,18	2450	3100	1900
Bragev	3,18	3,15	3,21	2700	3250	1800
Ficci	3,18	3,17	3,19	2400	3050	1900

Rezultă valori mai reduse ale densităților fracțiunilor sub 61 $\mu$  decât pentru fracțiunile peste 61 $\mu$ ; indicând în primele concentrații mai mari de C<sub>3</sub>S iar în ultimele de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S.

De remarcă că toate fracțiunile sub 61 $\mu$  nu au prezentat suprafețe specifice Blaine mult mai mari decât materialul nesortat (vezi tabelul nr.25).

Efectul separării mecanice asupra compoziției mineralogice a celor două fracțiuni granulometrice rezultate din fiecare ciment s-a analizat și pe baza spectrelor de difracție R<sub>x</sub> fiind cont de proporționalitatea existentă între intensitățile liniilor caracteristice ale unui compus mineralogic, și concentrația sa. Imaginile spectrelor sînt redată în figurile nr.42; nr.43 și nr.44.

În tabelul nr.26 sînt prezentate intensitățile (măsurate în cm) liniilor caracteristice ale constituenților mineralogici pentru C<sub>3</sub>S d $\alpha$ =3,02; d $\alpha$ = 2,75 și d $\alpha$ = 2,77; pentru  $\beta$ -C<sub>2</sub>S d $\alpha$ = 2,78; pentru C<sub>3</sub>A d $\alpha$ = 2,69 iar pentru C<sub>4</sub>AF d $\alpha$ = 2,63.

Din tabelul nr.26 rezultă intensități mai mari ale liniilor caracteristice ale C<sub>3</sub>S pentru fracțiunile sub 61 $\mu$  și mai mici pentru fracțiunile peste 61 $\mu$ ; în cazul  $\beta$ -C<sub>2</sub>S situația fiind inversă. Cele de mai sus confirmă de asemenea ca și valorile densităților fracțiunilor granulometrice rezultate analizelor chimice. În cazul C<sub>3</sub>A și C<sub>4</sub>AF care se găsesc în faza sticloasă liniile caracteristice nu apar cu claritate.

Tabelul nr.26

Compoziția și d. & caracter Cimentul și fracțiunea	C <sub>3</sub> S			β C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
	3,02	2,75	2,77	2,78	2,69	2,65
Bicas fracț. sub 61μ	45	59	90	-	22	Ma separe clar
Bicas fracț. peste 61μ	27	35	46	30	16	clar
Brașov fracț. sub 61μ	30	67	117	77	21	29
Brașov fracț. peste 61μ	25	64	98	94	23	29
Fieni fracț. sub 61μ	33	50	70	40	Ma se pot dife- renția clar	
Fieni fracț. peste 61μ	30	48	46	60	Ma se pot dife- renția clar	

Rezultatele primelor încercări de separare a constituenților mineralogici prin metodele menționate mai sus sunt concludente; în cazul C<sub>3</sub>A și C<sub>4</sub>AF s-a procedat în continuare la o separare pe fracțiuni în limite mai înguste de dimensiuni a particulelor.

În acest scop clincherul de la Brașov a fost separat cu ajutorul sitelor având 7200; 10.000; 11.500; 14.000 și 20.000 ochiuri pe cm<sup>2</sup> în fracțiuni granulometrice și amare : 61-72μ; 57-61μ; 51-57μ și 42-51μ .

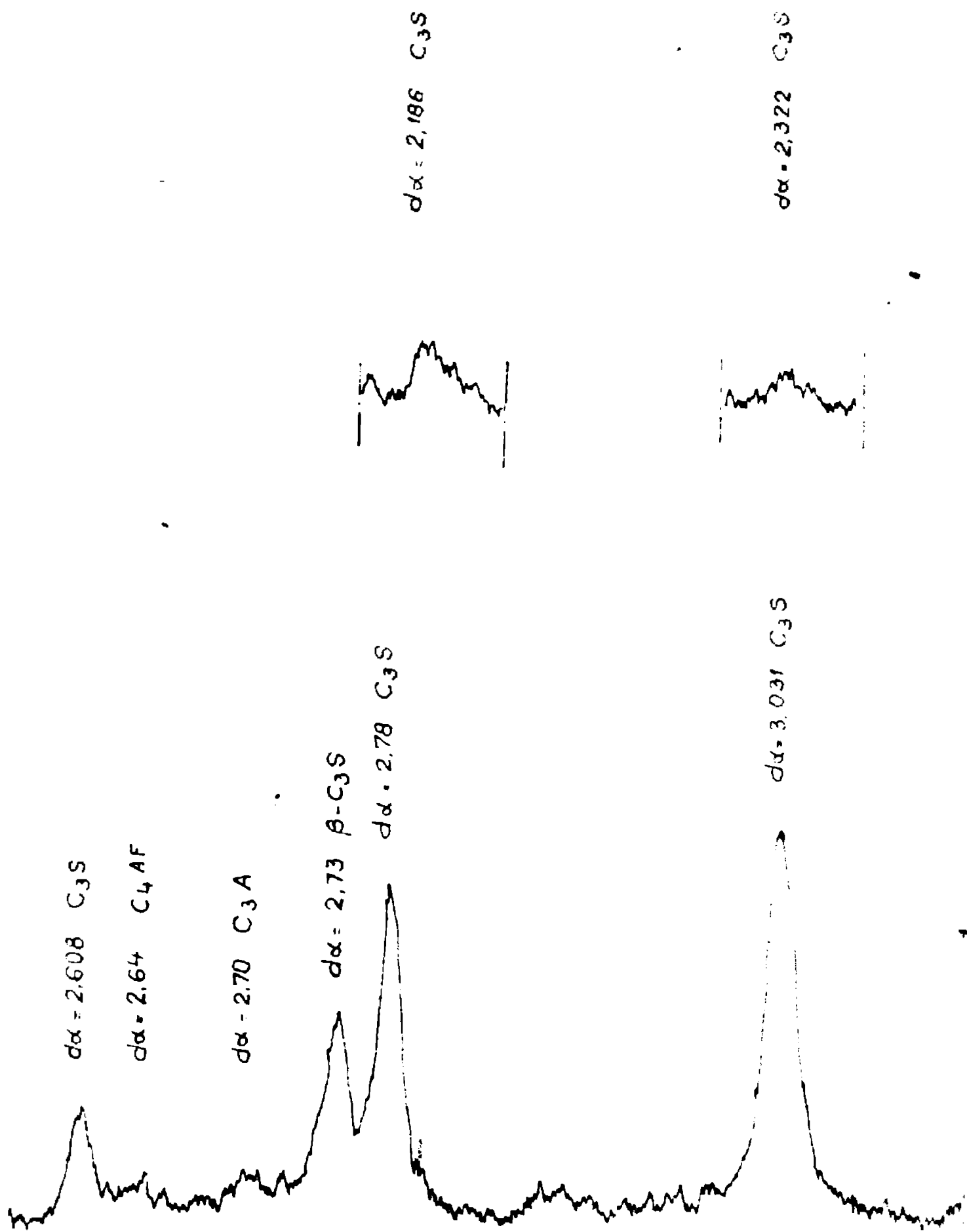
Fiecare fracțiune granulometrică a fost supusă unei analize sedimentometrice, utilizând ca lichid tetraclorură de carbon; luându-se ca sâmbă depuneri circa 500 din material.

Atât depunerile cât și suspensiile provenite de la toate fracțiunile au fost uscate după care li s-a făcut analiza chimică determinându-li-se conținuturile procentuale de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pe baza rezultatelor s-au calculat conținuturile procentuale de masă ale C<sub>3</sub>A și C<sub>4</sub>AF, utilizându-se formulele lui Rahn (36). Rezultatele sînt redată în tabelul nr.27.

Tabelul nr.27

Fracțiunea granulometrică	% de masă C <sub>4</sub> AF din		% de masă C <sub>3</sub> A din	
	depunere	suspensie	depunere	suspensie
61 - 72μ	12,06	11,86	3,19	5,81
57 - 61μ	12,52	11,75	3,26	6,48
51 - 57μ	12,86	11,25	3,16	6,85
42 - 51μ	12,99	11,41	3,68	6,10

În nici unul din cazuri nu s-a obținut o concentrare masivă de C<sub>4</sub>AF în depunerile nici unei fracțiuni cum era de așteptat; deși



5.45 SPECTRUL DE DIFRACTIE RX AL FRACTIUNII SUB  $61\mu$  AL CIMENTULUI DELA DEVA



În suspensiile fiecărei fracțiuni granulometrice s-a realizat o concentrare dublă de  $C_3A$  decât în depozeri.

În concluzie rezultă că nici astfel nu s-a putut realiza o separare netă a  $C_3A$  de  $C_4AF$ .

Comportarea la măcinare a silicazilor de calciu formați în clincherele industriale, fiind similară cu aceea a compuzilor mineralogici preparați în stare pură; s-a mai încercat o variantă de separare mecanică a  $C_3S$  într-o proporție mai mare în fracțiunea fină.

În acest scop un clincher de ciment portland normal provenind de la Deva a fost supus măcinării în meara cu rotoare un timp scurt, până la o suprafață specifică Blaine de circa  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , după care s-a separat fracțiunea cu dimensiunile granulelor sub  $61\mu$ ; prin osierare pe sita cu  $10.000$  ochiuri/ $\text{cm}^2$ . Restul de pe sită de asemenea s-a măcinat tot până la o suprafață specifică Blaine de cea  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ; după care s-a separat fracțiunea sub  $61\mu$ . Operația s-a mai repetat încă odată. Clincherul de la care s-a pornit a avut o compoziție mineralogică de  $91,37\%$   $C_3S$ ;  $25,50\%$   $C_2S$ ,  $12,19\%$   $C_3A$  și  $10,94\%$   $C_4AF$  (în % de masă aduse la  $100\%$ ).

Fracțiunile fine obținute (care nu au prezentat decât  $10,5\%$  din clincherul supus măcinării) s-au omogenizat după care s-a procedat la determinarea suprafeței specifice Blaine; a spectrului de difracție  $R_x$  și a compoziției oxidice pentru a se putea calcula compoziția mineralogică pe baza formulelor lui Bogue.

În fig.nr.45 este redată imaginea spectrului de difracție  $R_x$ , care indică o concentrație mare de  $C_3S$  ale cărei linii caracteristice apar clar (vezi și fig.nr.4 spectrul de difracție al  $C_3S$  pur).

Tabelul nr.28 redă compoziția oxidică și mineralogică a fracțiunii sub  $61\mu$  și suprafața specifică a acestei fracțiuni.

Tabelul nr.28.

Prov. alin-cher.	Frac-țiun-nea	Supraf. specif. $\text{cm}^2/\text{g}$	Comp.oxidică în % de masă adusă la 100%				Comp.mineralogică în % de masă adusă la 100%			
			CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> A
Deva	sub $61\mu$	3200	71,41	23,76	2,73	2,10	88,37	1,65	0,34	3,66

Din cele de mai sus rezultă că s-a putut realiza prin variația de separare încercată o concentrare mare a  $C_3S$  în fracțiunea fină.

### 3.5. Activarea mecano-chimică a fracțiilor obținute

În vederea studierii influenței activării mecanice a compuşilor chimico-mineralogici formați în clincherale industriale, în comparație cu activarea lor mecano-chimică în stare pură; cele două fracțiuni granulometrice provenite din măcinarea și sortarea primelor trei clinchere și fracțiunea fină de la al petrușca nu fost supuse unui proces de măcinare avansată în mari vibratoare de laborator.

Gradul de disipare obținut a fost controlat prin măsurarea suprafețelor specifice Blaine ale pulberilor obținute.

Măcinarea s-a efectuat în vederea obținerii a cîte șase eşantioane de pulberi cu suprafețe specifice similare cu cele realizate în cazul activării mecano-chimice a compuşilor chimico-mineralogici puri (vezi cap.2).

Suprafețele specifice pînă în jur de 6500 cm<sup>2</sup>/g s-au obținut prin măcinare uscată, utilizându-se raporturi bile/material de 10/1. La valoarea menționată a suprafeței specifice se remarcă în toate cazurile, o încetare practică totală a procesului de măcinare, explicabilă prin fenomenele întâlnite în mod curent în procesul de măcinare uscată (aglomerarea particulelor fine; formarea de cruste pe corpurile de măcinare; ridicarea temperaturii etc).

În vederea obținerii unei măcinări mai avansate probele au fost supuse măcinării umede; se vedea utilizându-se CCl<sub>4</sub> în raporturi bile/lichid/material similare cu cele utilizate la măcinarea compuşilor chimico-mineralogici puri.

În vederea studierii influenței gradului de amorfizare asupra proprietăților de hidratare-hidroliză și întărire ale constituenților mineralogici s-a urmărit dinamică variației creșterii rezistențelor mecanice la compresiune. În acest scop s-au confecționat epruvete cubice cu latura de 1,41 cm din paste avînd raporturi a/c de 4,5/10 și care au fost încercate la diferite termene de întărire. Pînă la datele încercărilor eburile s-au păstrat în cutia cu aer umed.

Prima serie de probe s-a efectuat pe clincherul de Brașov care prezintă și diferența cea mai mare a compoziției chimico-mineralogice între cele două fracțiuni granulometrice obținute prin separare mecanică după primul procedeu unde fracțiunea sub 61 $\mu$  corespunde unui ciment alitic, iar cea peste 61 $\mu$  unui ciment belitic. Valorile rezistențelor la compresiune în daN/cm<sup>2</sup> ale epruvetelor obținute din acest ciment la diferite termene de încercare sînt trecute în tabelul nr.29 și ilustrate în figura nr.46. Tabelul nr.30 reflectă creșterile  $\theta$ -ale în timp ale rezistențelor la compresiune în comparație cu cele obținute

după 1 zi (considerate = 100) pentru aceiași cantitate.

Tabelul nr.29

Ms în  $\text{cm}^2/\text{cm}^2$  ale epruvetelor obținute din cimentul de la Brașov

Supraf. specific. (Blains) aproximativ	Fracțiunea și termenul de incalzire	Fracțiunea sub $61 \mu$				Fracțiunea peste $61 \mu$			
		1	3	14	28	1	3	14	28
		si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile
3000	61	116	200	250	36	58	100	130	
4500	90	165	256	290	50	81	129	154	
5600	157	240	290	354	77	120	152	203	
6500	225	280	352	415	105	138	207	272	
9600	320	387	463	482	150	184	275	345	
12000	362	445	490	517	173	225	335	425	

Tabelul nr.30

Cresterile  $\%$ -ale în timp de Rc în comparație cu Ms la 1 zi ale epruvetelor obținute din cimentul de la Brașov.

Supraf. specific. (Blains) aproximativ	Fracțiunea și termenul de incalzire	Fracțiunea sub $61 \mu$				Fracțiunea peste $61 \mu$			
		1	3	14	28	1	3	14	28
		si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile
3000	100	190	329	410	100	161	278	361	
4500	100	187	284	311	100	162	258	308	
5600	100	157	186	232	100	156	197	263	
6500	100	124	148	184	100	151	197	318	
9600	100	121	145	151	100	123	183	213	
12000	100	123	135	143	100	130	194	246	

După cum rezultă din datele tabelilor nr.29-30 și din fig. nr.46; măcinarea la diferite suprafețe specifice determină evoluții diferite în timp ale proceselor de hidratare-hidroliză, respectiv întărire în funcție de fracțiunea din care provin cantioanele, adică de compoziția chimico-mineralogică a acestora. Fracțiunea peste  $61 \mu$  cu conținut ridicat de  $\beta C_2S$  și scăzut de  $C_3S$  corespunde unui ciment belitic; iar fracțiunea sub  $61 \mu$  cu conținut ridicat de  $C_3S$  și scăzut de  $\beta C_2S$ , unui ciment alitic.

Creșterile procentuale ale rezistențelor la compresiune, în comparație cu cele obținute după 6 și de întărire, în cazul probelor provenite din măcinarea fracțiunii peste  $61\mu$ , sînt mai mari decît cele corespunzătoare eșantionelor rezultate din măcinarea fracțiunii sub  $61\mu$ ; pentru suprafețe specifice de la  $5600\text{ cm}^2/\text{g}$  în sus; la toate termenele de încercare. Situația este inversă pentru suprafețe specifice inițiale sub această valoare.

În cazul fracțiunilor sub  $61\mu$  bogate în  $C_3S$  măcinarea avansată are efect pozitiv în deosebi asupra rezistențelor la compresiune la termene scurte (1 și 3 zile) și în mai mică măsură la termenele mai lungi (14 și 28 zile).

Sperurile procentuale ale rezistențelor la compresiune respectiv evoluția hidrolizei și a hidratării în timp ale epruvetelor realizate din fracțiunea sub  $61\mu$ ; în comparație cu cele obținute la 1 și sînt cu atât mai însemnate cu cît suprafețele specifice inițiale ale pulberilor cu fost mai mici. Procesele de hidratare-hidroliză în cazul măcinării avansate a acestei fracțiuni se pot considera încheiate la trei zile, sperurile de rezistență după această dată fiind mici.

Spre deosebire de aceasta în cazul fracțiunii bogate în  $\beta-C_2S$ , măcinarea avansată se reflectă asupra rezistențelor mecanice la toate termenele dar în deosebi la cele lungi.

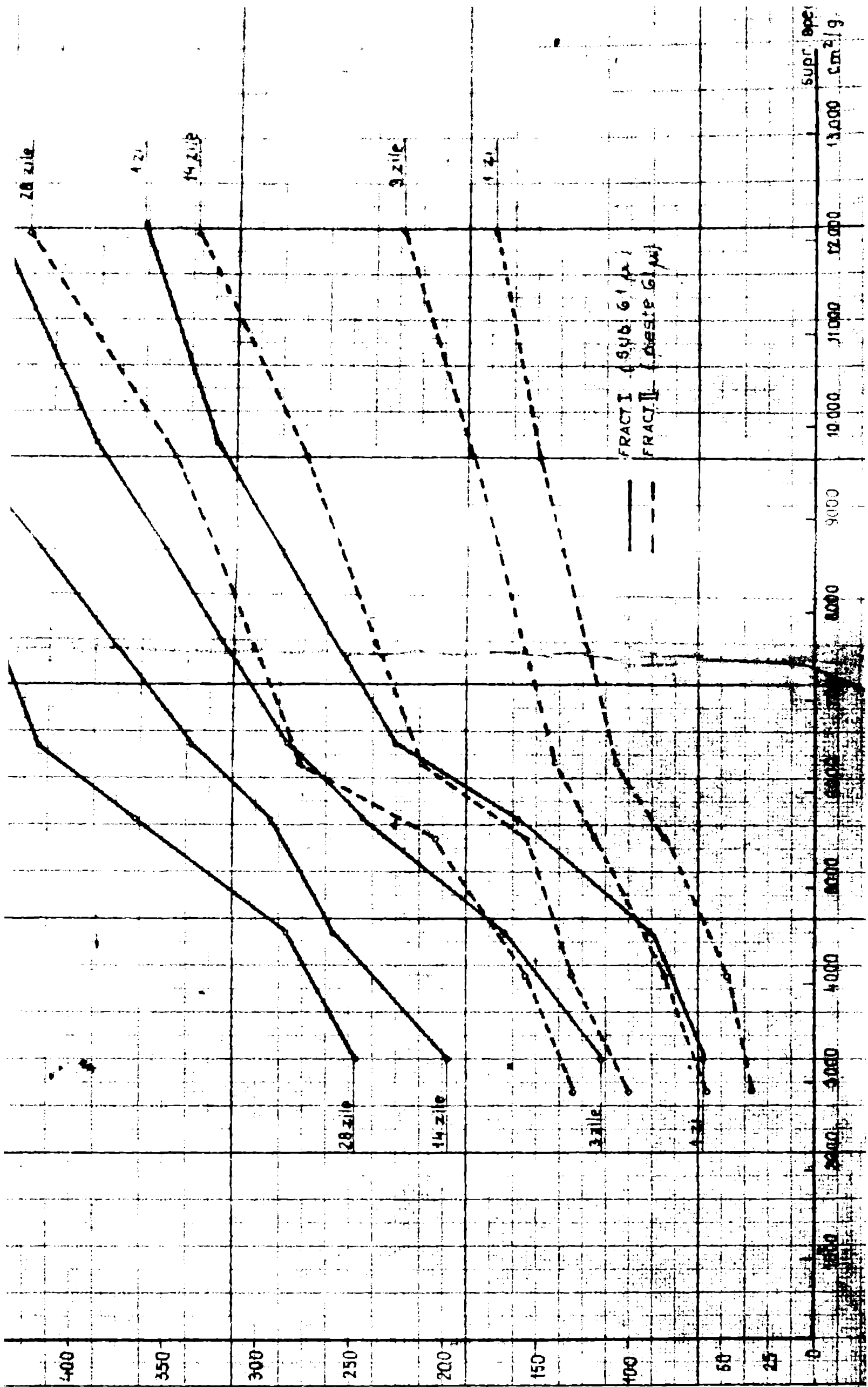
Astfel de exemplu la 28 zile proba corespunzătoare unei suprafețe specifice de  $12.000\text{ cm}^2/\text{g}$  are o rezistență la compresiune de 3,5 ori mai mare decît cea corespunzătoare unei suprafețe specifice de  $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ .

Comportarea la întărire respectiv evoluția proceselor de hidratare-hidroliză a celor două fracțiuni provenite din cimentul de la Brașov și activate mecanico-chimic, reflectă conținutul procentual în cei doi silicați de calciu.

Fracțiunea sub  $61\mu$  bogată în  $C_3S$  se comportă asemănător cu  $C_3S$  în stare pură, iar cea peste  $61\mu$  bogată în  $\beta-C_2S$  se comportă similar cu  $\beta-C_2S$  pur.

Deci și în cazul silicaților de calciu formați în cuptoarele industriale activarea mecanico-chimică determină evoluția proceselor de hidroliză-hidratare în același sens ca la compoziții pure.

Valorile rezistențelor la compresiune în cazul epruvetelor obținute din fracțiunile cimentului de la Bicas, exprimate în  $\text{daN}/\text{cm}^2$  și evoluția lor procentuală în timp sînt redată în tabelele nr.51 și nr.52 și ilustrate în fig.nr.47.





Tabelul nr.31

Me în  $\text{dal/cm}^2$  ale epruvetelor obținute din cimentul de la Bicas.

Fracțiunea și termenul de încercare	Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1	3	14	28	1	3	14	28
Supraf. specif.(Alina) aproximativ	si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile
3000	64	116	191	238	55	104	173	212
4300	80	161	244	267	71	144	222	246
5600	158	228	274	342	138	206	252	318
6300	215	266	315	390	192	242	295	370
9600	309	365	435	449	270	320	407	434
12000	340	420	460	485	310	390	440	480

Tabelul nr.32

Cresterile  $\lambda$ -ale în timp ale Me în comparație cu Me la 1 și ale epruvetelor obținute din cimentul de la Bicas.

Fracțiunea și termenul de încercare	Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1	3	14	28	1	3	14	28
Supraf. specif.(Alina) aproximativ	si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile
3000	100	181	298	372	100	189	315	385
4300	100	201	309	354	100	202	312	346
5600	100	144	173	216	100	149	182	230
6300	100	124	142	181	100	126	153	192
9600	100	118	141	145	100	119	151	161
12000	100	124	155	143	100	126	142	155

Fracțiunile provenite din cimentul de la Bicas în funcție de conținutul lor în siliciu de calciu se pot considera ambele cimenturi alitice. Diferența dintre ele constă într-un conținut de 7,5 ori mai mare de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  în fracțiunea de peste  $61\mu$  (vezi tabelul nr.23 și nr.24).

După cum rezultă din tabelele nr.29-32 și fig.nr.46-47, măcinarea la diferite suprafețe specifice determină evoluții similare în timp ale proceselor de hidratare-hidroliză respectiv de întărire ale eșantionelor provenite din cele două fracțiuni granulometrice ale cimentului de la Bicas și al fracțiunii sub  $61\mu$  al cimentului de la Broșev. În toate trei cazurile comportarea la întărire este similară cu a  $\text{C}_2\text{S}$  pur, procesul de hidratare-hidroliză fiind practic

incheiat după trei zile. Influența  $\beta$ - $C_2S$  concentrat în întregime în fracțiunea peste  $61\mu$ , datorită conținutului său redus (circa 13%) chiar în această fracțiune, se evidențiază în creșterea măsură la termenul de 28 zile în cazul suprafețelor specifice mari.

Valorile rezistențelor la compresie în cazul epruvetelor obținute din cimentul de la Fieni, exprimate în  $daN/cm^2$  și evoluția lor procentuală în timp în comparație cu  $R_c$  obținută la 1 zi de întărire sînt redată în tabelul nr.33 și nr.34 și ilustrate în fig.nr.48.

Tabelul nr.33

$R_c$  în  $daN/cm^2$  ale epruvetelor obținute din cimentul de la Fieni.

Supraf. specific.(Blaine) aproximativ	Fracțiunea și termenul de încercare		Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1 zi	5 zile	14 zile	28 zile	1 zi	5 zile	14 zile	28 zile		
	3000	57	95	150	186	49	77	124	156	
4300	66	124	190	212	57	105	157	179		
5600	120	175	215	272	100	145	180	230		
6300	164	205	234	323	135	168	226	290		
9600	230	276	342	384	180	215	300	355		
12000	260	312	384	432	205	265	347	415		

Tabelul nr.34

Creșterile  $R_c$ -ale în timp ale  $R_c$  în comparație cu  $R_c$  la 1 zi ale epruvetelor obținute din cimentul de la Blean

Supraf. specific.(Blaine) aprox imativ	Fracțiunea și termenul de încercare		Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1 zi	5 zile	14 zile	28 zile	1 zi	5 zile	14 zile	28 zile		
	3000	100	167	268	326	100	157	253	318	
4300	100	191	288	321	100	184	275	314		
5600	100	146	179	227	100	145	180	230		
6300	100	125	155	197	100	124	167	215		
9600	100	120	151	167	100	119	167	197		
12000	100	120	148	166	100	129	179	202		

Ambale fracțiuni provenite din cimentul de la Fieni, din punctul de vedere al conținutului în silicați de calciu se pot considera cimenturi portland normale dar avînd conținuturi sensibile diferite în cei doi silicați.



incheiat după trei zile. Influența  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  concentrat în întregime în fracțiunea peste  $61\mu$ , datorită conținutului său redus (circa 13%) chiar în această fracțiune, se evidențiază în creșterea măsurată la termenul de 28 zile în cazul suprafețelor specifice mari.

Valorile rezistențelor la compresie în cazul epruvetelor obținute din cimentul de la Fieni, exprimate în  $\text{daN/cm}^2$  și evoluția lor procentuală în timp în comparație cu  $R_c$  obținută la 1 zi de întărire sînt redată în tabelul nr.33 și nr.34 și ilustrate în fig.nr.48.

Tabelul nr.33

$R_c$  în  $\text{daN/cm}^2$  ale epruvetelor obținute din cimentul de la Fieni.

Supraf. specific. (diapine) aproximativ	Fracțiunea și termenul de încercare		Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1 zi	3 zile	14 zile	28 zile	1 zi	3 zile	14 zile	28 zile		
	si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile		
3000	57	95	150	186	49	77	124	156		
4300	66	128	190	212	57	105	157	179		
5500	120	175	215	272	100	145	180	230		
6300	164	205	234	323	135	168	226	290		
9600	230	276	348	384	180	215	300	355		
12000	260	312	384	432	205	265	347	415		

Tabelul nr.34

Creșterile  $\%$ -ale în timp ale  $R_c$  în comparație cu  $R_c$  la 1 zi ale epruvetelor obținute din cimentul de la Bicas

Supraf. specific. (diapine) aproximativ	Fracțiunea și termenul de încercare		Fracțiunea sub $61\mu$				Fracțiunea peste $61\mu$			
	1 zi	3 zile	14 zile	28 zile	1 zi	3 zile	14 zile	28 zile		
	si	sile	sile	sile	si	sile	sile	sile		
3000	100	167	268	326	100	157	255	318		
4300	100	191	288	321	100	184	275	314		
5600	100	146	179	227	100	145	180	230		
6300	100	125	155	197	100	124	167	215		
9600	100	120	151	167	100	119	167	197		
12000	100	120	148	166	100	129	179	202		

Ambale fracțiuni provenite din cimentul de la Fieni, din punctul de vedere al conținutului în silicați de calciu se pot considera cimenturi portland normale dar avînd conținuturi sensibil diferite în cei doi silicați.

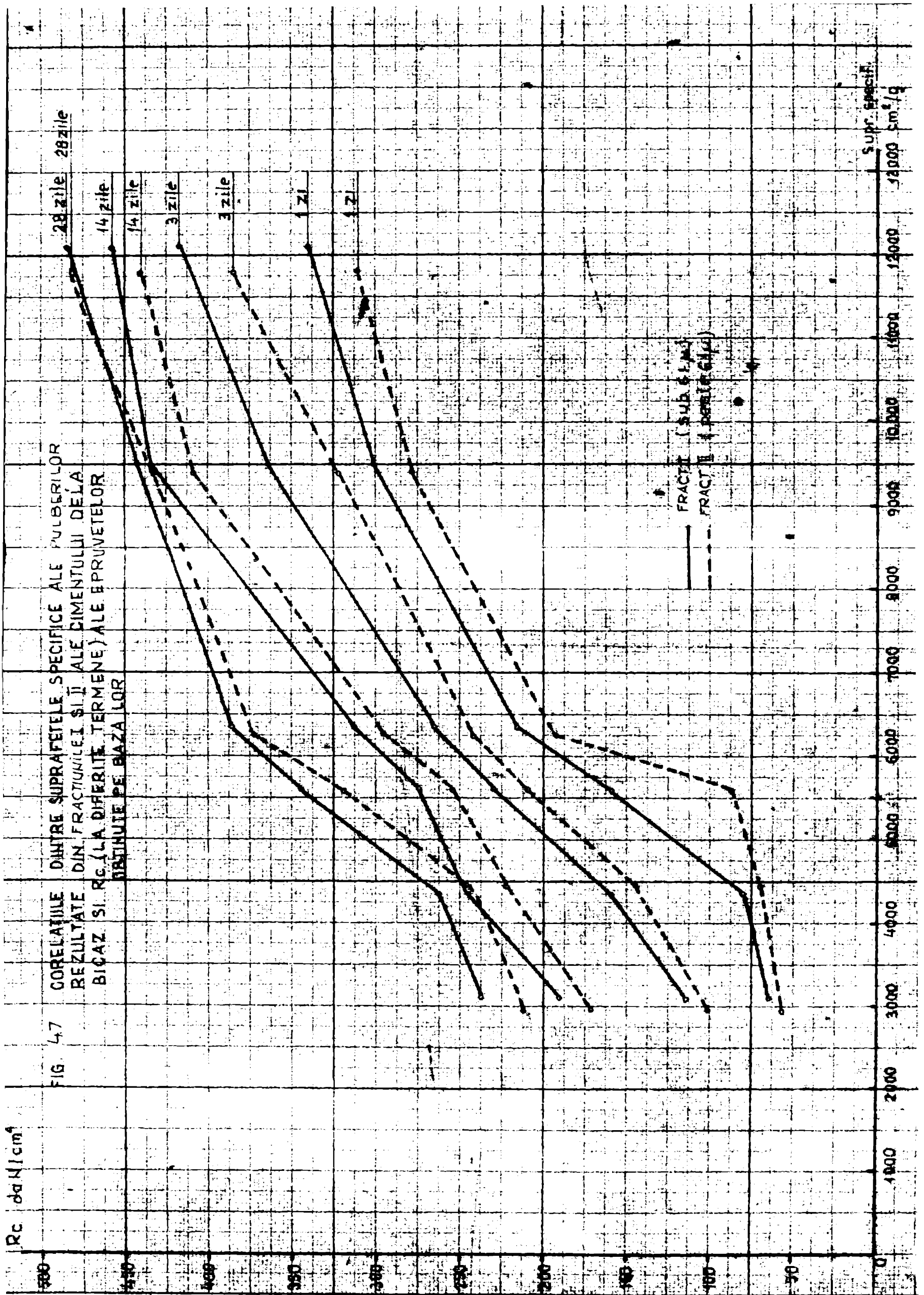
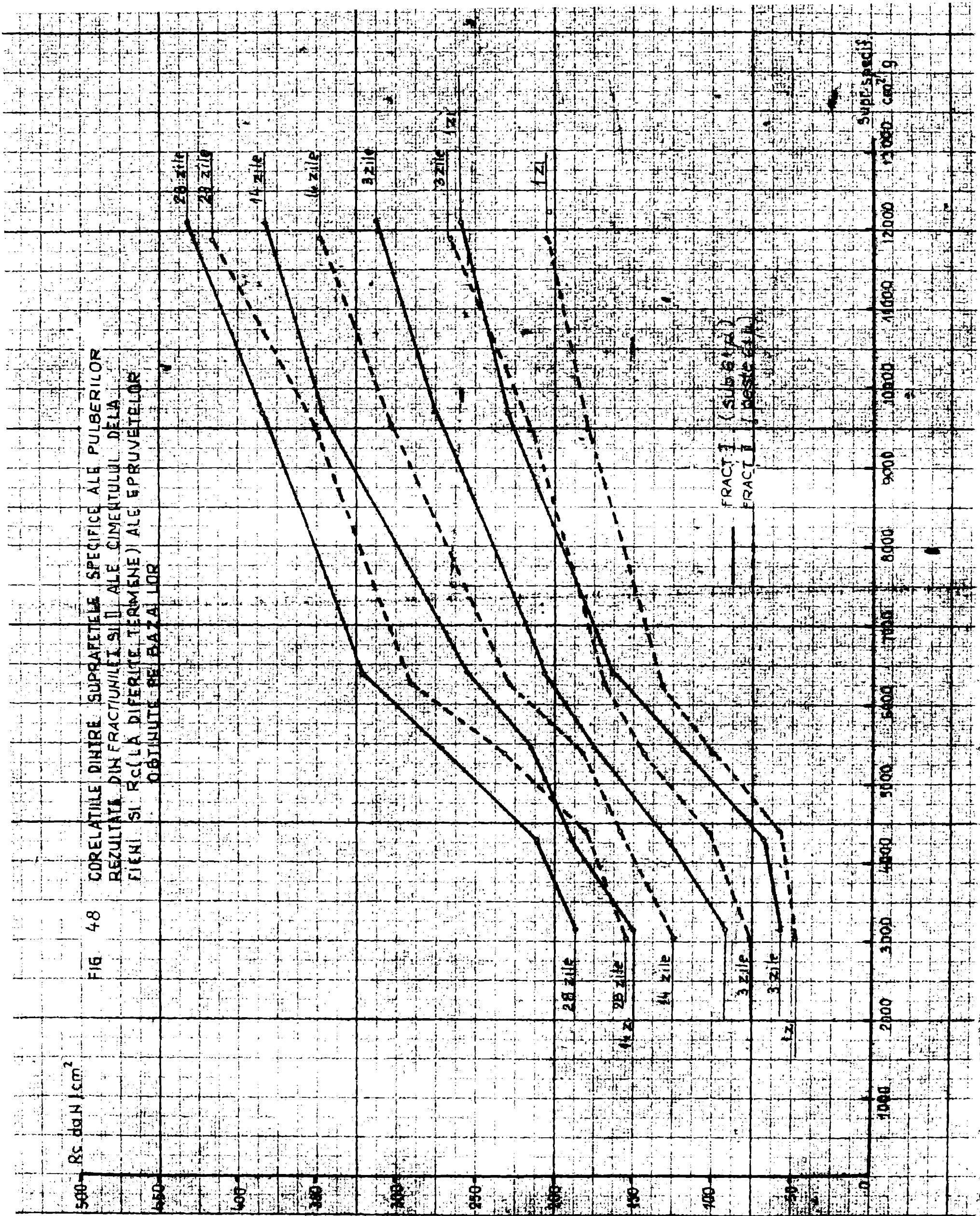




FIG 48 CORELATIILE DINIRE SUPRAFETELE SPECIFICE ALE PULBERILOR  
 REZULTATE DIN FRACTIUNILE SI II ALE CIMENTULUI DELA  
 FIENI SI RC (LA DIFERITE TERMENE) ALE EPRUVETELOR  
 OBTINUTE PE BAZA LOR

$R_c$  da.N /  $cm^2$

Sup. specif.  $g/cm^2$



După cum rezultă din tabelele nr.53 și nr.54 și din fig. nr.48 comportarea la întărire ale eșantionelor provenite din cele două fracțiuni reflectă compoziție procentuală în cei doi silicați de calciu. În cazul fracțiunii sub 61  $\mu$  mai bogată în  $C_2S$  activarea necesar-chimică datorată unui micșinari avansate se reflectă printr-o viteză de hidratare ceva mai mare la termenele scurte (până la 3 zile); iar în cazul fracțiunii peste 61  $\mu$  mai bogată în  $B C_2S$  la termene mai lungi (28 zile).

Valerile rezistențelor la compresivă în cazul eșantionelor obținute din cimentul de la Deva (fracțiune sub 61  $\mu$ ) exprimate în  $daN/cm^2$  și evoluția lor procentuală în timp în comparație cu  $R_c$  obținută la 1 și de întărire sînt redată în tabelele nr.55 și nr.56.

Tabela nr.55.

$R_c$  în  $daN/cm^2$  ale eșantionelor obținute din fracțiunea fină al cimentului de la Deva.

Suprafața specifică (Blaine)	3200	4850	5500	6500	9600	11900
<b>Termen de încercare</b>						
1 zi	59	75	161	232	338	382
3 zile	117	170	250	304	408	470
14 zile	206	267	313	349	490	518
28 zile	258	294	375	438	510	548

Tabela nr.56

Cresterile  $R_c$ -ale în timp ale  $R_c$  în comparație cu  $R_c$  la 1 zi în fracțiune fină a cimentului de la Deva.

Supraf. specif. Blaine	3200	4850	5500	6500	9600	11900
<b>Termen de încercare.</b>						
1 zi	100	129	271	400	582	658
3 zile	100	145	213	260	348	402
14 zile	100	150	152	169	278	251
28 zile	100	114	144	164	207	212

Compararea datelor din tabelele nr.55 și nr.56 cu cele din tabelele nr.11 și nr.13 (cap.2) rezultă că fracțiunea sub 61  $\mu$  bogată în  $C_2S$  obținută prin micșinarea clincherului de la Deva se comportă similar cu  $C_2S$  în stare pură.

Ca o concluzie generală se poate afirma că măcinarea avansată dă rezultate deosebite privind accelerarea proceselor de hidratare hidroliză în cazul clincherelor slab alitice și belitice; pentru cele alitice neavind sens intrucât siliciții de același rezultat în cuptoarele industriale se comportă similar în ceea ce privește activarea neco-chimică cu cea preparată în stare pură (vezi cap.2).

#### 2.4. Concluzii

Compozițiile mineralogice ale fracțiunilor sub și peste  $4\mu$ , obținute prin separare mecanică din clincherelor industriale după o măcinare până la o suprafață specifică de circa  $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ; indică o îmbogățire a fracțiunii fine în  $C_2S$  și o separare netă a  $\beta-C_2S$  în fracțiunea grosieră.

Separarea fracțiunii fine (sub  $4\mu$ ) după o măcinare de pînă la  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  permite o concentrare avansată a  $C_2S$  în aceasta.

Încercările de separare ale fazei aluminatice de fază aluminoferitică; nici prin procedee mecanice și nici prin procedee sedimentometrice nu a dus la rezultate pozitive.

Date de mai sus au fost confirmate prin analize chimice, sarcile difractometrice și determinarea densităților fracțiunilor.

Comportarea la activarea neco-chimică a siliceșilor de calciu din fracțiunile provenite în urma măcinării clincherelor industriale, este similară cu aceea a siliceșilor de calciu pre preparați în laborator în stare pură. Dinamica creșterii rezistențelor la compresiune în funcție de durată și suprafețele specifice ale pulberilor, reflectă conținutul lor în cei doi silicași de calciu în fracțiunea cercetată.

Din punct de vedere practic măcinarea avansată dă rezultate deosebite privind accelerarea proceselor de hidratare-hidroliză în cazul clincherelor slab alitice; unde acvută precuus se întruie practie după trei zile chiar în cazul unor suprafețe specifice de măriniă medii.

C A P I T O L U L IV

INFLUENȚA TIPULUI DE MACINARE ASUPRA ACTIVĂRII MECANO-  
CHIMICE ȘI A GRADULUI DE UTILIZARE A POTENTIALULUI HI-  
DRAULIC A UNOR CLINCHERE INDUSTRIALE

4.1. Caracteristicile chimico-mineralogice ale clincherelor  
studiate

În scopul menționat s-a trecut la măcinarea a trei clinchere  
provenite de la Combinatul de lianți și azbociment Fieni.

În tabelul nr.57 este redată compoziția chimică mineralogică  
a clincherelor utilizate.

Tabelul nr.57

Date sursa Clin- cher	Comp.oxidică				Comp.mineralogică				$M_{Si}$	$M_{Al}$	CaCO <sub>3</sub> în făină brută	$S_K$
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF				
1	65,61	20,87	5,7	5,58	62,23	13,03	8,67	16,96	1,83	1,02	76,0	95,7
2	67,57	21,89	5,8	2,79	63,07	13,26	10,68	8,48	2,54	2,09	77,1	97,0
3	65,89	22,86	6,2	2,51	48,93	28,62	12,28	7,63	2,61	2,48	76	90,6

Clincherul 1 în conformitate cu clasificarea modulară a lui  
S.Soloculu (56) corespunde unui ciment ferro-portland silicios având  
 $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $0 < M_{Al} < 1,4$  și  $85 < S_K < 100$ .

În funcție de compoziția sa mineralogică corespunde unui ciment  
alitic normal având:  $C_3S > 60\%$ ;  $C_2S < 15\%$ ;  $C_3A$  între 7 și 15% și  $C_4AF$   
între 10-18%. Satisfăce condițiile cerute unui ciment P-500.

Clincherul 2 după clasificarea modulară corespunde unui ciment  
portland normal:  $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $1,4 < M_{Al} < 3,5$  și  $S_K=97$ . În funcție de  
compoziția mineralogică corespunde unui ciment alitic normal. Satisfăce  
condițiile cerute de un ciment RIN 200.

Clincherul 3 după clasificarea modulară corespunde unui ciment  
portland normal:  $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $1,4 < M_{Al} < 3,9$  și  $S_K=90,6$ . În funcție de  
compoziția mineralogică corespunde unui ciment portland normal:  
 $37,5 < C_3S < 60\%$ ;  $15\% < C_2S < 37,5\%$ ;  $7\% < C_3A < 15\%$ . Satisfăce condițiile  
STAS cerute pentru un ciment M-400.

Formarea clincherelor se poate deduce din studiarea traseelor  
de topire respectiv de solidificare în sistemul eutectic CaO-C<sub>2</sub>S-  
-C<sub>4</sub>AF-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Acesta din urmă se stabilește pe baza compoziției oxidice



și mineralogice ale celor trei clinchere (tabelul nr.37).

Astfel clincherul 1 se încadrează în cazul II adică tracuni de topire se situează pe suprafața limită dintre  $C_3S$  și  $C_2S$ .

În acest caz a intrat în topire  $C_4AF$ , topitura fiind în echilibru cu fazele solide  $C_3S$ ,  $C_2S+liq$ . Cazul II-a este caracterizat prin  $M_{Al} < 1,58$  și  $\%C_2S/\%C_3A > 0,50$ .

Clincherele 2 și 3 se încadrează în cazul I-a adică tracuni lor de topire se deplasează pe suprafața limită dintre  $C_3S$  și  $C_2S$ , în acest caz intră în topire  $C_3A$ , topitura fiind în echilibru cu fazele solide  $C_3S+C_2S+liq$ . Cazul I-a se caracterizează prin  $M_{Al} > 1,58$  și  $\%C_2S/\%C_3A > 0,75$ , respectiv  $C_3S > 0,77 C_3A - 0,17 C_4AF$ .

Alitelor ferunde-se în prezența fazei lichide, cantitatea acestuia prezintă o deosebită importanță.

Fermea fazei lichide în cazul clincherelor analizate se prezintă în tabelul nr.38. Calculule privind conținutul procentual de fază lichidă la diferite temperaturi sînt făcute pe baza formulilor lui Dahl (36).

Tabelul nr.38

Date caracter. Clincher	Comp.clincherului				Conț.in fază lichidă			Raport b/a	Raport c/b
	CaO+SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M <sub>Al</sub>	1550°C	1400°C	1450°C		
					(%) a	(%) b	(%) c		
1	86,48	5,70	5,58	1,2	26,88	32,61	31,90	1,21	0,98
2	89,46	5,81	2,79	2,09	16,88	25,38	25,55	1,59	1,09
3	88,75	6,24	2,51	2,48	14,79	25,75	26,88	1,60	1,15

Din tabelul de mai sus rezultă că la cele trei clinchere cantitățile de fază lichidă fermată la temperatură joasă sînt direct proporționale cu procentele de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și invers proporționale cu mărimea M<sub>Al</sub>.

În cazul clincherului 1 avînd cel mai ridicat conținut de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatura joasă (1550°C) se formează o mare cantitate a fază lichidă, care prin ridicarea în continuare a temperaturii (pînă la 1450°C) crește puțin.

Spre deosebire de aceasta în cazul clincherelor 2 și 3 cu conținuturi reduse de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatură scăzută se formează cantități mult mai mici de fază lichidă care însă cresc substanțial la temperatura mijlocie (1400°C) pentru a ulterior la temperatura înaltă (1450°C) să crească mai lent.



Compoziția granulometrică a clincherelor este redată în tabelul nr.39.

Tabelul nr.39

Compoziție granulometrică	% de masă al granulelor			
	> 7 mm	4 - 7 mm	2 - 4 mm	< 2 mm
Clincher				
1	10,1	14,00	3,07	45,20
2	2,60	65,90	12,56	18,94
3	1,81	87,78	9,76	0,66

#### 4.2. Influența tipului de măcinare asupra spectrului granulometric al pulberilor obținute

Cele trei clinchere au fost măcinate uscat fără adăug de gips, în mori de porțelan cu bile de porțelan, respectiv în mori cu role, la suprafețe specifice (Blain) de circa 2500; 3000 respectiv 3500 cm<sup>2</sup>/g.

Fiecărei probe de pulbere de ciment obținute i s-a făcut analiză granulometrică. Prin cernere pe site având: 10.000; 5900; respectiv 3160 ochiuri/cm<sup>2</sup>; s-au obținut câte patru fracțiuni granulometrice: sub 61μ, între 61-80μ, între 81-109μ și peste 109 μ.

În tabela nr.40 sînt redată ponderile în procente de masă ale fracțiunilor granulometrice obținute prin măcinarea clincherelor în cele două tipuri de mori.

După cum rezultă din datele tabelului nr.40 cele trei clinchere prezintă spectre granulometrice diferite determinate atât de valoarea gradului de măcinare cît și de tipul de măcinare utilizat (mora cu bile și mora cu role).

Astfel clincherul 1 la fineșea de măcinare relativ scăzută (aproximativ 2500 cm<sup>2</sup>/g) nu prezintă diferențe evidente a compoziției granulometrice între cele două tipuri de măcinare. Odată cu creșterea fineșii de măcinare, apare o diferențiere netă între cele două tipuri de măcinare, cea executată în morile cu role determinând o creștere substanțială a fracțiunilor fine (sub 80 μ 96%), raportată la ponderea acestora la măcinare în mora cu bile (83%).

În cazul clincherului 2, această diferențiere, nu apare, clincherul comportîndu-se aproape identic la cele două tipuri de măcinare.

Clincherul 3 are de asemenea o comportare aproape identică la cele două tipuri de măcinare.

Această comportare la măcinare a clincherelor studiate trebuie pusă atât pe seama fizicii procesului de măcinare diferențiat prin cele două tipuri de agregate de măcinare folosite cît și de structură și textura clincherului respectiv, caracteristici determinate de procesul de clincherizare și racire (vezi tabelul nr.38).

Tabelul nr.40

Clincherul	Supraf. specif. (cm <sup>2</sup> /g)	Moara cu bile				Moara cu role			
		Fraciuni				Fraciuni			
		<61 $\mu$	61-80 $\mu$	80-109 $\mu$	>109 $\mu$	<61 $\mu$	61-80 $\mu$	80-109 $\mu$	>109 $\mu$
1	2500	27,67	41,20	30,92	0,21	30,50	47,30	14,90	7,30
	3000	34,25	50,25	14,81	0,71	45,47	45,28	10,95	0,30
	3500	39,01	44,36	16,15	0,50	63,69	33,10	1,81	1,40
2	2500	44,32	55,39	0,20	0,10	77,00	20,20	2,50	0,30
	3000	45,05	52,75	1,90	0,30	78,50	18,40	2,90	0,20
	3500	49,90	46,29	2,41	-	78,00	21,20	0,70	0,10
3	2500	46,80	34,57	17,45	1,20	34,10	36,61	24,57	4,72
	3000	48,85	41,85	8,92	0,40	44,50	45,00	12,40	0,10
	3500	67,27	25,49	9,04	0,20	46,67	49,90	5,35	0,10

Cantitatea in procente de masă a fracțiunii <61 $\mu$ ; pentru toate suprafețele specifice, în cazul măcinării în morile cu bile crește în scadală semn cu mășinarea  $M_{A1}$  și invers proporțional cu conținutul de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectiv de C<sub>4</sub>Af și cu  $M_{A1}$ . Aceeași tendință se constată și la măcinarea în mori cu role pentru clincherule 1 și 2 cu conținut similar în C<sub>3</sub>S și C<sub>2</sub>S.

Clincherul 3 deși are valoarea cea mai mare a  $M_{A1}$  și valori similare de  $M_{S1}$  și  $\lambda$ -ului de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu clincherul 2; se abate de la regulă menționată mai sus; procentul de granule sub 61 $\mu$  fiind mai mic la măcinarea în morile cu role. Cauza acestei comportări a clincherului poate fi atribuită conținutului ridicat de C<sub>2</sub>S și mai scăzut de C<sub>3</sub>S în compoziția sa. C<sub>2</sub>S este componentul care prezintă caracteristici cu totul deosebite la măcinare în comparație cu C<sub>3</sub>S (vezi cap.2); efectul de despicare a cristalelor provocat de măcinare în mori cu role fiind puțin pronunțat. Acțiunea rolilor provoacă în cursul măcinării o defarfare elastică a cristalelor de C<sub>2</sub>S.

Efectul de despicare a cristalelor de C<sub>3</sub>S este mai pronunțat în cazul morilor cu role decât în morile cu bile unde mășinarea materialului are loc în cea mai mare parte pe seama frecării dintre corpurile de măcinare și granulele de material. Proporția de granule sub 61 este mai mare la măcinarea în mori cu role ale clincherelor 1 și 2 cu conținuturi ridicate de C<sub>3</sub>S și scăzute de C<sub>2</sub>S.

Existențele în mărșire ale fazelor pure din clincher fiind diferite, compoziția chimico-mineralogică a particulelor ale diferite dimensiuni nu este uniformă. Frașionile mai fine obținute din acelaș clincher au un conținut mai ridicat de  $C_2S$  (7). Gradul de concentrare al  $C_2S$  în particulele mai fine este diferit în funcție de felul măcinării.

Compoziții mineralogice ai clincherelor au densități diferite crescând în ordinea  $C_3A < C_3S < C_2S < C_4AF$ . Rezultă că cimenturile respectiv sorturile granulometrice mai bogate în  $C_3S$  și  $C_3A$  au densități mai mici decât acelea mai sărace în acești componenți, respectiv mai bogate în  $\beta C_2S$  și  $C_4AF$ .

Fiecare sort granulometric trebuie să aibe o compoziție mineralogică și o densitate deosebită față de alte sorturi și de densitatea cimentului înainte sortării.

Densitățile în  $g/cm^3$  ale sorturilor sub și peste  $61\mu$  în cazurile celor două tipuri de măcinare ale celor trei cimenturi sînt redacte în tabelul nr.41.

Tabelul nr.41

Tipul de clincher	Suprafața specifică în $cm^2/g$ înainte sortării	Densitatea înainte sortării	Felul măcinării			
			Moara cu bile		Moara cu roți	
			$< 61\mu$	$> 61\mu$	$< 61\mu$	$> 61\mu$
1	2500	2,960	2,853	3,000	2,833	3,026
	3000		2,897	2,953	2,941	3,000
	3500		2,926	2,978	2,975	2,942
2	2500	2,990	2,976	3,003	2,977	3,002
	3000		2,986	2,995	2,990	2,990
	3500		2,990	2,990	2,995	2,985
3	2500	3,080	3,060	3,105	3,031	3,112
	3000		3,065	3,100	3,064	3,109
	3500		3,080	3,080	3,083	3,081

După cum rezultă din datele tabelului nr.41 sorturile avînd granulajia sub  $61\mu$ , prezintă densități mai mici la toate trei cimenturile și pentru ambele tipuri de măcinare decât sorturile avînd granulajia peste  $61\mu$ ; ceea ce indică o concentrație mai mare de  $C_3S$  și de  $C_3A$  în primul și de  $\beta C_2S$  și  $C_4AF$  în al doilea sort.

Diferențele densităților deci și ale compozițiilor mineralogice ale celor două sorturi sînt cu atât mai mari, în cazul ambelor tipuri de măcinare cu cît suprafețele specifice ale pulberilor

Înainte de sortării au fost mai mici. Această se datorește aptitudinii la măcinare mai ridicată ale  $C_3S$  și  $C_3A$ ; care trec într-o proporție mai mare, dar totuși diferențiat în funcție de tipul de măcinare, în granulele cu dimensiuni mai mici, decât  $\beta C_2S$  și  $C_4AF$  în prima perioadă a măcinării.

Odată cu avansarea în timp a măcinării fracțiunea mai fină se îmbogățește în compuşii mai greu măcinabili; iar o parte dintre granulele cu dimensiuni mici având compunături predominante de  $C_3S$  și  $C_3A$  formate anterior; datorită fenomenului de aglomerare care apare mai repede la acești compuşii, trece în fracțiunea mai grosieră.

Diferențele de densitate și de compoziție mineralogică între granulele de diferite dimensiuni, scad odată cu avansarea măcinării. Acest fenomen are loc cu o intensitate mai mică sau mai mare în funcție de compoziție și modal de formare al ciliacberului și al tipului de măcinare.

#### 4.3. Influența tipului de măcinare asupra activării pulberilor la ciment ca rezultat al activării mecanice a acestora

În cazul măcinării are loc o activare a cimentului datorită unor perturbări de rețea (deplasarea unor ioni din locurile ideale în alte planuri) care pe lângă mărirea suprafeței, mărește și energia internă a corpului solid, crescând reactivitatea față de partenerii de reacție (hidratarea și hidroliza în cazul cimentului) (5) (16). Aceste efecte au intensități diferite în cazul celor două tipuri de măcinare; evidențindu-se și prin dezvoltarea unor rezistențe la compresiune diferite în cazul unor suprafețe specifice (Blaine) identice, pentru același ciment (vezi tabelul nr.42).

Activarea mecano-chimică apare la consumuri energetice diferite pentru diferiți compuşii chimice-mineralogici (vezi cap.2).

La durate scurte de măcinare defectele de rețea cresc rapid la toți compuşii, apoi mai lent, până ating un maxim după care scad având loc o înălbățire a rețelei. Aceste maxime apar la durate mai mici în cazul  $C_3A$  și  $C_3S$  și la durate mai mari la  $C_2S$  și  $C_4AF$  (vezi cap.2). Activarea mecano-chimică precede o creștere a defectelor de rețea la toate fazele și apoi o înălbățire a rețelei. Ambele au loc mai repede la  $C_3S$  decât la  $C_2S$  în cazul aceluși tip de măcinare. Intensitatea acestor deformări și rapiditatea apariției lor este influențată concomitent de compusul mineralogic și de tipul de măcinare; fiind mai mare pentru  $C_3S$  în cazul măcinării în morile în rola.

mărimea particulelor scade rapid la durate scurte de macinare în ritm diferit în funcție de compus și de felul macinării, aceasta evidențiindu-se prin procente diferite ale fracțiunilor sub și peste  $61\mu$  obținute (vezi tabelul nr.40).

După durate de activare mari, efectul optim se diminuează prin apariția echilibrului dintre măcinare și aglomerare în momente diferite la cele două tipuri de macinare și la cei patru compusi mineralogici.

Amerfisarea cimentului reflectă mai bine comportamentul său fizic și chimic decât suprafața liberă formată prin macinare, cele două tipuri de măcinare provocând amerfisări de intensitate diferită, evidențiindu-se și prin rezistențe la compresiune diferite pentru aceeași suprafață specifică în cazul tuturor cimenturilor.

Efectul activării mecano-chimice a fost studiat urmărindu-se dinamica creșterii rezistențelor mecanice. În acest scop din fracțiunile granulometrice obținute s-au confecționat epruvete-cuburi cu latura de 1,41 cm din paste compactate prin vibrare și având un conținut de 30% apă (pentru ambele sorturi) și un adăes de ipsos pentru reglarea prizei de 3% pentru fracțiunea cu granulația sub  $61\mu$  și de 2% pentru fracțiunea având granulația peste  $61\mu$  care au fost încercate după o prealabilă păstrare în cutia cu aer umed.

Rezultatele medii obținute prin încercarea pentru fiecare termen a 3-5 cuburi fără defecte, la compresiune și exprimate în  $\text{daN/cm}^2$  sînt trecute în tabelul nr.42 și ilustrate în figura nr.49.

Din analiza datelor tabelului nr.42 rezultă o confirmare ale considerațiilor teoretice făcute anterior, privind activarea mecano-chimică diferită a clincherelor în funcție de tipul de macinare.

Cu olt rezistența la compresiune la 7 zile este mai mare în cazul ambelor fracțiuni și tipuri de macinare, cu atât procentul ei de creștere la 28 zile este mai mic.

La 28 zile în cazul fracțiunilor sub  $61\mu$ , indiferent de suprafața specifică inițială a echantionului, tipul de macinare și felul cimentului apar creșteri mai mici ale rezistențelor la compresiune, față de cele obținute la 7 zile, decât în cazul fracțiunilor peste  $61\mu$ . Cele de mai sus indică o concentrație de  $C_3S$  mai mare în prima fracțiune și de  $C_2S$  în cea de-a doua; cumsecîndu-se din capitolul 2 comportarea silicajilor de calciu în stare pură în ceea ce privește dinamica creșterii rezistențelor mecanice.



Tabelul nr.42

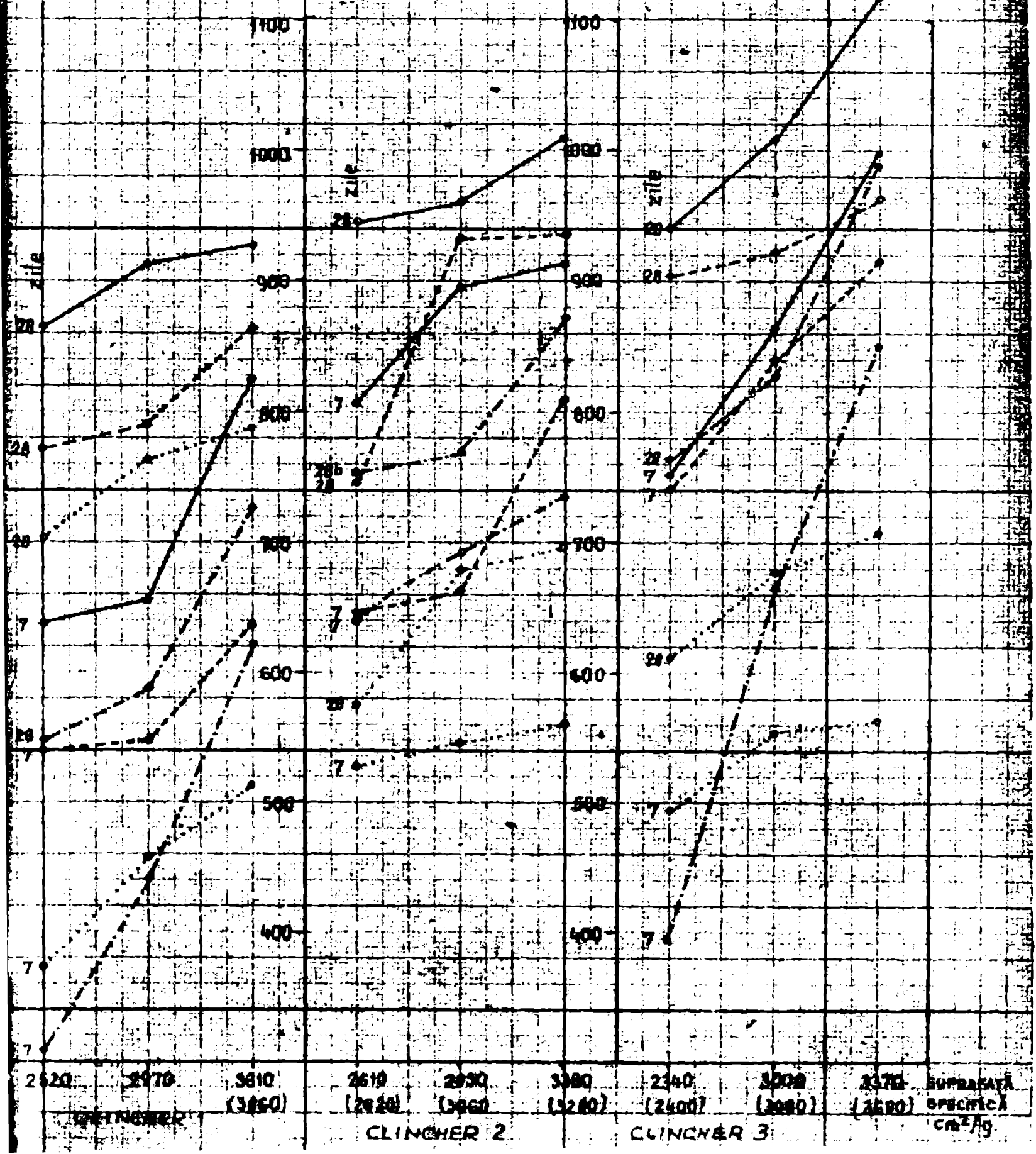
Tipul Suprafetei de specificat clin- cher ativă în cm <sup>2</sup> / Blains	Măsură cu silo											
	Sort < 61 $\mu$		Sort > 61 $\mu$		Sort > 61 $\mu$							
	No 7 silo	No 28 silo	No 7 silo	No 28 silo	No 7 silo	No 28 silo						
	dan/cm <sup>2</sup>	dan/cm <sup>2</sup>	dan/cm <sup>2</sup>	dan/cm <sup>2</sup>	dan/cm <sup>2</sup>	dan/cm <sup>2</sup>						
1	539	767	1,42	364	701	1,93	635	862	1,34	308	546	1,77
	547	792	1,45	496	765	1,68	657	911	1,39	440	589	1,34
	655	868	1,35	512	787	1,54	824	927	1,12	620	726	1,17
2	644	746	1,16	528	577	1,09	806	945	1,17	661	757	1,32
	666	931	1,40	550	679	1,23	894	961	1,08	694	769	1,11
	810	934	1,15	559	695	1,24	915	1008	1,10	738	878	1,18
3	739	906	1,20	497	611	1,23	751	945	1,25	396	763	1,93
	841	921	1,10	557	676	1,21	864	1009	1,15	668	828	1,24
	914	961	1,05	565	709	1,08	995	1118	1,12	848	989	1,17



FIG. 49

LEGENDA

- fract sub 6 $\mu$  măcinare în moară cu bile
- fract " " măcinare în moară cu roți
- fract peste 6 $\mu$  măcinare în moară cu bile
- fract " " măcinare în moară cu foie



Pe măsură creșterii duratei măcinării în ambele tipuri de moli, datorită micșorării diferenței compoziției chimico-minerale-gice dintre cele două fracțiuni și activării tot mai pronunțate a  $C_2S$ , diferențele dintre rezistențele la compresiune la 7 și 28 zile se reduc treptat.  $C_2S$  apare într-o proporție din ce în ce mai mare în fracțiunea fină, iar o parte din  $C_3S$  datorită fenomenului de aglomerație trece în fracțiunea grosieră. Cele de mai sus sînt confirmate și de mărirea densității fracțiunilor.

Măcinarea în moară cu rotoare s-a dovedit mai eficientă în ceea ce privește activarea mecanico-chimică pentru fracțiunile sub  $61 \mu$ , rezistențele la compresiune la ambele termene de încercare, în toate cazurile, indiferent de tipul de clincher și suprafața specifică inițială fiind mai mari decît în cazul măcinării în moară cu bile.

Măcinarea în moară cu rotoare este mai eficientă pentru fracțiunile sub  $61 \mu$ , la ambele termene de încercare pentru toate suprafețele specifice inițiale ale pulberilor obținute din clincherul 1 și 2 în comparație cu aceleași fracțiuni obținute din clincherul 3 care are un conținut mai ridicat de  $C_2S$  și mai scăzut de  $C_3S$  în comparație cu primele două.

Eficiența măcinării în moară cu rotoare pentru fracțiunea sub  $61 \mu$  este mai mare în cazul clincherului 1 în comparație cu clincherul 2, ultimul avînd  $M_{A1}$  și conținutul  $K$ -al de  $Fe_2O_3$  mai ridicat în comparație cu primul.

Creșterea rezistențelor la compresiune ale fracțiunilor sub  $61 \mu$ , la termenul de încercare de 7 zile, eșată cu creșterea suprafeței specifice a cimentului necartat este procentual mai mare în cazul măcinării în moară cu rotoare decît în moară cu bile, ceea ce asemenea confirmă o mai bună activare mecanico-chimică în cazul primului tip de măcinare pentru pulberile cu conținuturi ridicate de  $C_3S$ .

La fracțiunile peste  $61 \mu$  avînd concentrații mai mari de  $C_2S$  decît fracțiunile sub  $61 \mu$ , măcinarea în moli cu rotoare apare mai eficientă în toate cazurile numai pentru suprafețe specifice inițiale mai mari de  $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$  și la termenul de încercare de 28 zile.

La fracțiunile de peste  $61 \mu$  de la toate clincherurile, provenite de la pulberile avînd 2500 respectiv  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , măcinarea în moli cu rotoare apare cu atît mai puțin eficientă cu cît concentrația  $C_2S$  în aceste fracțiuni este mai mare.

Creșterea rezistențelor la compresiune ale ambelor sorturi, eșată cu avansarea măcinării este mai rapidă pentru eșantioanele cu

suprafețe specifice similare în cazul măcinării în moara cu rotoare.

Din cele de mai sus se poate trage concluzia că măcinarea în moara cu rotoare este atât mai eficientă cu cât conținutul în  $C_3S$ ,  $M_{Al}$  și %  $Fe_2O_3$  în pulberi este mai mare și cel de  $C_2S$  este mai mic.

Activarea mecanico-chimică a  $C_2S$  la moara cu bile apare mai repede decât la moara cu rotoare, deci în final (în cazul pulberilor fine) aceasta din urmă este mai eficientă.

#### 4.4. Concluzii

Clincherule studiate prezintă spectre granulometrice diferite determinate atât de valoarea gradului de măcinare cât și de tipul de măcinare utilizat.

Spectrele granulometrice diferite obținute în cazul unor suprafețe specifice (Blaine) similare, respectiv comportarea la măcinare a clincherelor studiate, în afara fizicii procesului de măcinare diferențiat prin cele două tipuri de agregate folosite depind și de structura și textură clincherului respectiv, caracteristici determinate de procesul de clincherizare și de reacție a clincherului.

Cantitatea în greutate de masă a fracțiunii sub  $61\mu$  pentru toate suprafețele specifice, în cazul măcinării în morile cu bile crește în același sens cu mărimea  $M_{Al}$  și invers proporțional cu conținutul de  $Fe_2O_3$  respectiv de  $C_4AF$  și cu  $M_{Si}$ . Aceeași tendință se constată și la măcinarea în mori cu rotoare pentru clincherule 1 și 2 cu conținut similar în  $C_3S$  și  $C_2S$ .

Clincherul trei degi are valoarea cea mai mare a  $M_{Al}$  și valori similare ale  $M_{Si}$  și % de  $Fe_2O_3$  cu clincherul 2 se abate de la regula menționată mai sus, procentul de granulare sub  $61\mu$  fiind mai mic la măcinarea în morile cu rotoare. Causa acestei comportări a clincherului poate fi atribuită conținutului ridicat de  $C_2S$  care prezintă caracteristici deosebite la măcinare în cooperare cu  $C_3S$ . Acțiunea rotelor provoacă în cursul măcinării o deformare elastică a cristalelor de  $C_2S$ .

Fracțiunile mai fine obținute din același clincher au conținuturi mai ridicate de  $C_3S$ . Gradul de concentrare al  $C_3S$  în particulele mai fine este diferit în funcție de felul măcinării și este pus în evidență prin mărimea densității fracțiunilor.

Diferențele de densitate și de compoziție mineralogică între granulele de diferite dimensiuni sînd odată cu avansarea măcinării. Acest fenomen are loc cu o intensitate diferențiată în

funcție de compoziția și modul de formare al clincherului și de tipul de măcinare utilizat.

Tipuri diferite de măcinare implică activări mecano-chimice de amploare diferită. Gradul de utilizare al potențialului hidraulic al clincherelor industriale depinde de activarea lor datorată tulburărilor de rețea respectiv amorfizării care are loc cu intensități diferite în funcție de tipurile de măcinare.

Activarea mecano-chimică diferită realizată de cele două tipuri de măcinare este amplificată și de diferențele dintre compoziția chimico-mineralogică și modurile de formare ale clincherelor cercetate.

Pe măsura creșterii suprafeței specifice radii concentrarea de alit în fracțiunea mai fină scade, dar gradul de activare mecano-chimică crește după cum atestă evoluția densităților și ale rezistențelor la compresiune.

Măcinarea în moara cu role este cu atât mai eficientă în comparație cu măcinarea cu moara cu bile cu cât conținutul fracțiunilor cercetate este mai mare în  $C_3S$  respectiv cu cât  $M_{Al}$  și %-ele de  $Fe_2O_3$  sînt mai mici.

Activarea mecano-chimică a  $C_2S$  la moara cu bile apare mai repede decît la moara cu role deși în final în cazul pulberilor cu suprafețe specifice mari acest din urmă tip de măcinare este mai eficient.



P A R T E A II

C A P I T O L U L V

RELATII INTRE MACRODISPERSIA GRANULOMETRICA A CLINCHERELOR  
SI COMPOZITIA LOR MINERALOGICA

5.1. Consideratii generale

Fermarea clincherului de ciment portland și compoziția sa chimico-mineralogică medie, depind de un număr mare de factori atât fizici cât și chimici, legați de valorile :  $S_K$ ,  $M_{Al}$  și  $M_{Si}$  ale amestecului brut, de conținutul de oxizi secundari cu afecți mineralizator și de diagrama de ardere.

Aceste aspecte sînt evidențiate în principalele lucrări de sinteză privind chimia fizică a silicaților de către numești autori ca : Selececu; Křib; Dahl; Boghe etc.

Mai puține cercetări au fost consacrate studierii procesului formării granulelor de clincher în captorul rotativ petrivit căruia fiecare particulă formată își are istoria și compoziția sa chimico-mineralogică bine determinată.

B.S.Albet (38) urmărind procesele transformărilor chimice și fizice ale granulelor de materie primă de-a-lungul supțerului rotativ arată că, transformările chimice ale granulelor de materie primă constituate ale fșinii brute încep între  $300^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}$  dar cantitățile de  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$  legate în noile componente cristaline situate la suprafața granulelor de calcit și silice în acest interval de temperatură sînt neînsemnate. În intervalul de temperatură  $600$ - $800^{\circ}\text{C}$  cantitățile de  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$  legate în compuși creșe de la 0 la 35%, pentru  $\text{CaO}$  și de la 5 la 15% pentru  $\text{SiO}_2$ .

Identificarea noilor compuși :  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{Ca}$ , fin dispersați se realizează prin analize petrografice și difractometrice care se completează reciproc. În intervalul de temperaturi între  $950$ - $1000^{\circ}\text{C}$ , grosimea straturilor reactante de la suprafața granulelor crește la dublu, odată cu modificarea structurii straturilor nou fermate, de la forme neregulate la granule prismatice și cristale fibroase. Cantitatea de  $\text{CaO}$  liber crește de la 56 la 44%, datorită descompunerii la  $\text{CaCO}_3$ .

Analizele petrografice și difractometrice indică în acest interval de temperatură scăderea conținutului de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{C}_2\text{As}$  și creșterea conținutului de  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  și  $\text{C}_2\text{S}$ . În intervalul de temperatură  $1050-1300^\circ\text{C}$  are loc formarea mineralilor de bază din clincher:  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  și  $\text{C}_4\text{AF}$  terminându-se reacțiile în fază lichidă. Cantitatea de  $\text{SiO}_2$  legat se modifică puțin, iar cantitatea de  $\text{CaO}$  începe să scadă. Structura fazelor cristaline din nou se modifică și apar cristale sferolitice de  $\text{C}_2\text{S}$  și de  $\text{C}_3\text{AS}$  nestabil care se descompun în  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{CA}$ . Ultimul reacționează cu  $\text{CaO}$ , formând  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  iar la temperaturi înalte  $\text{C}_3\text{A}$ . La temperaturi de peste  $1250-1300^\circ\text{C}$  începe apariția fazei lichide, cantitatea de  $\text{CaO}$  crește, intensitatea liniilor analitice de  $\text{C}_2\text{S}$  scade și apare  $\text{C}_3\text{S}$ .

Din studierea transformărilor fizice ale materialului de-a lungul cupterului rezultă o variație ale rezistențelor la compresiune ale granulelor din cupter, în limitele  $2-40 \text{ daN/cm}^2$  la variații ale temperaturii între  $100-1100^\circ\text{C}$ . La toate temperaturile granulele aici prezintă rezistențe mai ridicate decât cele mari, datorită uniformității în ceea ce privește îndalțurarea umidității de la suprafață și din interiorul structurilor - la temperaturi joase - și o mai însemnată dezvoltare a reacțiilor în fază solidă a aluminașilor cu basicitate scăzută - la temperaturi ridicate.

Între  $300-500^\circ\text{C}$  rezistențele la compresiune ale materialelor sunt datorită tensiunilor interne care apar în granule ca urmare a deformațiilor rezultate la uscare și încălzirea mineralilor argileoase. Între  $500-700^\circ\text{C}$  rezistențele la compresiune ale granulelor de diferite mărimi cresc prin formarea unor combinații intermediare, constituite în cea mai mare parte din aluminași cu basicitate scăzută și evidențiate prin analize petrografice și difractometrice.

Scăderea rezistențelor la compresiune între  $700-1100^\circ\text{C}$  are loc datorită unei puternice restructurări a materialului și a defăgurării intense a disociației  $\text{CO}_2\text{Ca}$ , însoțită de scăderea densității materialului cu circa  $50\%$ , a dilatării cu aproximativ  $10\%$  și a micșorării densității. Datorită acestor cauze precum și operației topiturii la temperaturi de  $1250^\circ\text{C}$  și peste, granulele se desfac, căpătând deformații plastice. Cele mai mari grade de mărunțire ale materialului legate de modificările rezistențelor la compresiune în intervalul de temperatură:  $100-1100^\circ\text{C}$ , au loc în acele părți ale cupterului unde se elimină apa legată și în zona de decarbonare. În această din urmă zonă materialul aproape se pulverizează.



Creșterea procentului de granule cu dimensiuni sub 1 mm, până la circa 55% pe seceteala mișgerării granulelor mai mari, se observă în porțiunile de cuptor corespunzând intervalelor de temperatură între 150-500°C și 900-1100°C. Între 500-900°C datorită formării de combinații intermediare are loc aglomerarea granulelor, predominând cele cu diametre de peste 1 mm.

În zona de sintetizare, unde se atinge temperatura maximă din cuptor - în jur de 1450°C - are loc o rapidă modificare a compoziției granulometrice a materialului, sub influența fazei topite, pe o lungime de 1-2 m al cuptorului. Aci conținutul în granule mari cu diametrul peste 10 mm crește de la 1,5% la 69%, iar cel de particule mici sub 1 mm scade corespunzător de la 55% la 6%. Aglomerarea particulelor mărunte de material în clincher la un regim mai puțin intens de ardere decurge mai încet iar granulele sînt mai puțin compacte.

Modalitățile de aglomerare sînt numeroase, dar în condiții practice de ardere industrială, toate au loc în paralel. Este posibil ca în diferite stadii ale clincherizării să predomină una din variantele posibile de formare ale granulelor. Studiul secțiunilor și alefuite ale granulelor de clincher prelevate din zonele de clincherizare ale cuptoarelor arată că perii din zonele de contact, la începutul perioadei de clincherizare au forme neregulate și dimensiuni mari (0,4-0,5 mm). Pe măsura desăvirșirii procesului de agregare, dimensiunile perilor particulelor se micșorează iar forma lor se apropie de cea sferică. Acest proces este cu atât mai intens cu cît  $M_{Si}$  și  $M_{Al}$  sînt mai mici. Perii observați în granulele de clincher se formează nu numai datorită degajării de gaze din material ci și în procesul de agregare.

Cercetarea chimico-mineralogică a granulelor prelevate în zona de clincherizare a cuptoarelor indică că fiecare particulă formată, are compoziția sa chimico-mineralogică și structura sa cristalografică determinată printre altele și de procesul de agregare. Cu ușurare a creșterii prin lipire a particulelor mici de diferite compoziții mineralogice și structuri cristalografice și a proceselor care au loc în timpul creșterii, compoziția mineralogică, mărimea și structura cristalografică finală a granulelor de alit nu este uniformă. În cadrul aceluși granule straturile succesive de la suprafață la interior au de asemenea compoziții diferite. Straturile de la suprafață și în general cele cu un conținut de fază topită mai ridicat conțin cristale de alit mai

mari și de forme mai regulate. Diferența de structură dintre structuri este determinată de diferența mare de temperatură între suprafața și intervalul granulelor. Diferența curenților de topitură și încălzirea lor este diferită în funcție de forma compactității și aplatizarea acestora.

Caracteristicile de aglomerare și microstructura granulelor sînt influențate de temperatura de ardere, durata de menținere în zona de clincherizare, compoziția chimico-mineralogică -  $S_K$ ,  $M_{Al}$ ,  $M_{Si}$  - și rezistențele lor la compresiune.

Rezultă că în cazul compozițiilor caracterizate prin indici mai redugi de exemplu :  $S_K$  sub 0,8;  $M_{Si} < 2$  și  $M_{Al} < 1,5$ ; aglomerarea are loc între 1300-1400°C mai intensă decît între 1400-1500°C.

Amestecurile cu valori mai mari ai :  $S_K$ ,  $M_{Al}$  și  $M_{Si}$  se aglomerează între 1400-1500°C. Creșterea temperaturii de ardere și a pierului la 1400°C și micșorarea :  $S_K$ ,  $M_{Al}$  și  $M_{Si}$  este însoțită de creșterea indicelui de lipire și a gradului de diferențiere a structurii cristalografice a clincherului în zonele de contact - de lipire a granulelor mici - pe baza creșterii soi a cristalelor de alit. Cinetica procesului de agregare depinde de vîscozitatea fazei topite care la rîndul ei depinde de valoare  $M_{Al}$ . Din datele experimentale a reieșit că valoarea optimă a  $M_{Al}$  pentru care este posibilă aglomerarea între 1300-1400°C se află între limitele  $5 < M_{Al} < 9$ . Valoarea minimă a  $M_{Al}$  la care materialul ajunge în stare de topitură și se lipește de pereții cuprului se găsește în intervalul  $0,64 < M_{Al} < 1$  pentru temperaturi cuprinse între 1300-1400°C. Praful de clincher bogat în fază topită și care conține cristale mari de alit provine în urma distrugerii mecanice ale straturilor de la suprafața ale clincherului.

### 5.2. Date experimentale

Pentru ilustrarea considerațiilor făcute în paragraful 5.1. s-au efectuat două serii de experimentări. În prima dintre ele s-au studiat relațiile existente între compozițiile granulometrice, mineralogice și mineralogice, pe baza unor analize röntgen structurale efectuate asupra unor clinchere industriale provenite de la Combinatul de lianți și asbeciment de la Fieni. În a doua serie de experimentări s-au studiat aceleași relații pe baza unor analize microscopice ale secțiunilor gîlfuite realizate în cazul a două clinchere provenite de la fabrica de ciment din Deva și a unui clincher provenit de la fabrica de ciment din Alegei.

**5.2.1. Clincherele de la Fieni**

În tabelul nr.43 sînt reduse compozițiile chimice și mineralogice ale celor 3 clinchere provenite de la Fieni și notate în continuare  $F_1$ ,  $F_2$  și  $F_3$ .

Tabelul nr.43

Date caracter. Clincher	Comp.oxidică				Comp.mineralogică						CaCO <sub>3</sub> în făină brută	S <sub>K</sub>
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	M <sub>3</sub> Si	M <sub>3</sub> Al		
F 1	65,61	20,87	5,7	5,58	62,23	13,03	8,67	16,56	1,85	1,02	76,0	95,7
F 2	67,57	21,89	5,8	2,79	65,07	13,26	10,68	8,48	2,54	2,09	77,1	97,0
F 3	65,89	22,26	6,2	2,51	48,3	26,62	12,28	7,69	2,61	2,48	76	90,6

-Clincherul F 1 în conformitate cu clasificarea modulară a lui S.Solomon (36) corespunde unui ciment fero-portland alitic avînd :  $1,8 < M_{31} < 3$  ;  $0 < M_{11} < 1,4$  și  $85 < S_K < 100$ .

În funcție de compoziția sa mineralogică corespunde unui cement alitic normal avînd : C<sub>3</sub>S > 60% ; C<sub>2</sub>S < 15% ; C<sub>3</sub>A între 7 și 15% și C<sub>4</sub>AF între 10 și 18%. Satisfacă condițiile cerute unui ciment P-500.

-Clincherul F 2 după clasificarea modulară corespunde unui ciment portland normal -  $1,8 < M_{31} < 3$  ;  $1,4 < M_{11} < 3,5$  și  $S_K=97$ -. În funcție de compoziția mineralogică corespunde unui ciment alitic normal. Satisfacă condițiile cerute de un ciment NIM-200.

-Clincherul F 3 după clasificarea modulară corespunde unui ciment portland normal -  $1,8 < M_{31} < 3$  ;  $1,4 < M_{11} < 3,5$  și  $S_K=90,6$  -. În funcție de compoziția mineralogică corespunde unui ciment portland normal -  $37,5\% < C_3S < 60\%$  ;  $15\% < C_2S < 37,5\%$  ;  $7\% < C_3A < 15\%$ . Satisfacă condițiile SEM cerute pentru un ciment N-400.

Clincherele s-au separat în patru fracțiuni granulometrice: fracț. > 7 mm; fracț. între 4 și 7 mm; fracț. între 2-4 mm și fracț. sub 2 mm; Compoziția granulometrică a celor 3 clinchere fiind redată în tabelul nr.44.

Tabelul nr.44

Clincher	Fracțiunea	% de masă ai granulelor			
		fracț. > 7 mm	fracț. 4-7 mm	fracț. 2-4 mm	fracț. < 2 mm
F 1		10,1	14,0	30,7	45,2
F 2		2,6	65,9	12,56	18,94
F 3		1,81	87,78	9,76	0,66

Relațiile dintre procesul de aglomerare a materiilor prime din cuptor și compoziția mineralogică a fracțiunilor granulometrice ale clincherelor de ciment rezultă din studierea traseelor de topire respectiv de solidificare în sistemul cantitar  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ . Acestea din urmă se stabilesc pe baza compoziției oxidice și mineralogice ale celor trei clinchere (tabelul nr.44).

Astfel clincherul F 1 se încălzează în cazul II-1-a adică traseul de topire se situează pe suprafața limită dintre  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_2\text{S}$ . În acest caz a intrat în topire  $\text{C}_3\text{A}$ , topitura fiind în echilibru cu fazele solide  $\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}+\text{liq}$ . Cazul II-a este caracterizat prin :  $M_{\text{Al}} < 1,38$  și  $\% \text{C}_2\text{S} / \% \text{C}_3\text{A} > 0,50$ .

Clincherele F 2 și F 3 se încălzează în cazul I-a; adică traseul lor de topire se deplasează pe suprafața limită dintre  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_2\text{S}$ ; acest caz intrând în topire  $\text{C}_2\text{S}$ , topitura fiind în echilibru cu fazele solide  $\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}+\text{liq}$ . Cazul I-a se caracterizează prin :  $M_{\text{Al}} > 1,38$  și  $\% \text{C}_2\text{S} / \% \text{C}_3\text{A} > 0,72$ ; respectiv  $\text{C}_2\text{S} > 0,77 \text{C}_3\text{A} - 0,17 \text{C}_4\text{AF}$ .

Altfel formulându-se în prezența fazei lichide, cantitatea acesteia prezintă o deosebită importanță.

Formarea fazei lichide în cazul clincherelor analizate se prezintă în tabelul nr.45. Calcululele privind conținutul procentual de fază lichidă la diferite temperaturi sînt făcute pe baza formulelor lui Dahl.

Tabelul nr.45

Date caracteris. Clincher	Comp. clincherului				Cont. în fază lichid.			rap. rap	rap. rap
	CaO+SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	M <sub>Al</sub> $\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$	la	la	la		
					1338°C (%) a	1400°C (%) b	1450°C (%) c		
F 1	86,48	5,70	5,58	1,2	26,86	32,61	31,90	1,21	0,98
F 2	89,46	5,81	2,79	2,09	16,38	23,38	29,55	1,39	1,09
F 3	88,75	5,24	2,51	2,48	14,79	23,75	26,88	1,60	1,13

Din tabelul de mai sus rezultă că la cele 3 clinchere, cantitățile de fază lichidă formată la temperatură joasă sînt direct proporționale cu procentele de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și invers proporționale cu mărimea  $M_{\text{Al}}$  și cu procentul de masă al granulelor de clincher frăgi. > 7 mm.

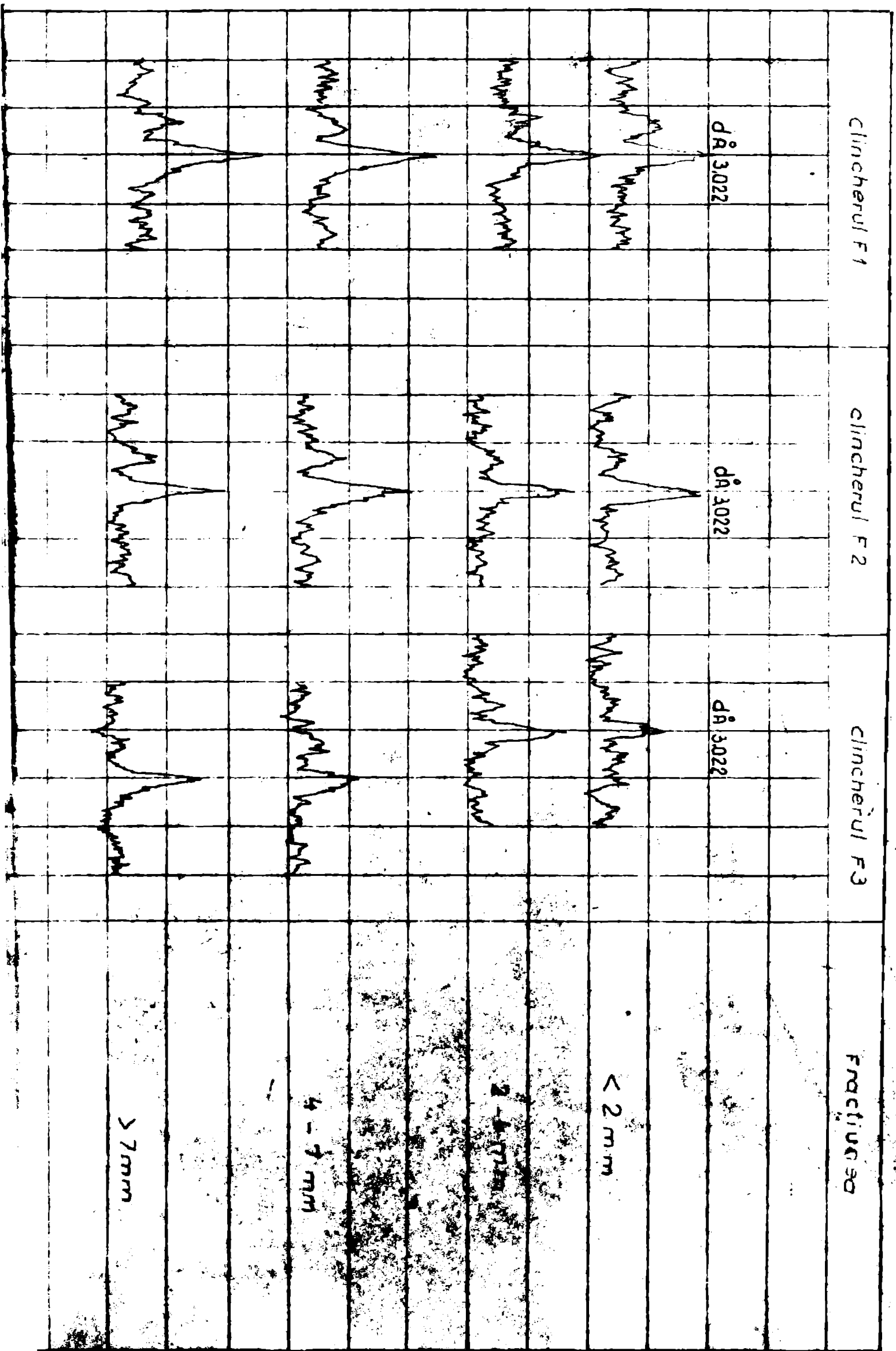
În cazul clincherului F 1 avînd cel mai ridicat conținut de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la temperatură joasă (1338°C) se formează o mare cantitate de fază lichidă; care prin ridicarea în continuare a temperaturii pînă la 1450°C crește puțin.

Spre deosebire de aceasta în cazul clincherelor F 2 și F 3 cu conținuturi reduse de  $Fe_2O_3$ , la temperatură scăzută ( $1350^{\circ}C$ ) se formează cantități mult mai mici de fază lichidă, care însă crește substanțial la temperatură mijlocie ( $1400^{\circ}C$ ), pentru ca ulterior la temperatură mai înaltă ( $1450^{\circ}C$ ) să crească lent.

În cazul clincherului F 1 datorită cantității mari de fază lichidă rezultată la o temperatură mai joasă ( $1350^{\circ}C$ ) are loc o aglomerare mai rapidă și se formează cea mai mare cantitate de granule cu dimensiunea maximă, adică frământarea poate 7 mm. Aceasta este în concordanță și cu unele concluzii ale lui D.S. Alouj (38) amintite în capitolul 5.1. care indică aglomerare mai intensă a materialului între  $1300^{\circ}C$  și  $1400^{\circ}C$ , decât între  $1400-1500^{\circ}C$ , în cazul unui  $M_{H_2} < 2$  și a unui  $M_{Al} < 1,5$ . Pe parcursul arderii cantitatea de fază lichidă crește puțin, iar granulele formate inițial, datorită parcurerului mai lung de-a-lungul captorului către zone mai calde, se fărâmițează treptat, ajungând în final să rezulte o repartiție granulară de felul celei din tabelul nr.44; cu creșterea procentuală progresivă a granulelor tot mai mici. Aceasta fărâmițare se datorește faptului că viscozitatea topiturii formate inițial, bogate în fier, (conform traseului de topire intră în topire  $C_4A$ ), pe măsură ce granulele ajung în zone mai calde ( $1400-1500^{\circ}C$ ), scade treptat alături de coeziunea particulelor. Considerăm că odată cu scăderea viscozității topiturii, granulele mari formate inițial, care au un conținut mai mic de topitură decât implicit și de alit și a căror coeziune este astfel mai mică se fărâmițează mai ușor decât cele cu un conținut de topitură mai ridicat. Conținutul procentual de alit în granule în cazul clincherului F 1 scade odată cu scăderea dimensiunii acestora, fapt confirmat de analizele difracționice.

În cazul clincherelor F 2 și F 3 și în special la această din urmă, cantitățile de fază lichidă sînt mai mici, apar la temperaturi mai ridicate, aglomerarea are loc mai tîrziu, iar granulele formate au dimensiuni mai mici (prezintă dimensiunea între 4-7 mm). Acestea parcurgînd un drum mai scurt pînă la evacuarea fărâmițarea lor are loc într-o proporție mai mică, ceea ce are ca rezultat o pondere mai scăzută a granulelor sub 4 mm. Viscozitatea fazei topite lipsite de fier (intră în topire  $C_3A$ ) este mai mică, topitura se formează la temperaturi mai mari, iar sfărîmarea granulelor formate are loc într-o măsură mai mică.







Cele de mai sus sînt în concordanță și cu rezultatele studiului lui M.S.Albay (38) care indică aglomerare mai intensă de abia între 1400-1500°C atunci cînd  $M_{Al}$  și  $M_{Si}$  sînt mai mari decît 1,5 respectiv 2, ceea ce este și cazul clincherelor F 2 și F 3.

Relațiile între dimensiunile granulelor și compoziția lor mineralogică au fost studiate pe baza analizei röntgen structurale. În acest scop s-au urmărit variațiile intensităților liniei  $d \alpha = 3,022 \text{ \AA}$  caracteristici  $C_2S$  ilustrate în fig.50 enunțată.

În tabelul nr.46 se indică înălțimile relative ale picurilor caracteristice alitului corespunzând  $d \alpha = 3,022 \text{ \AA}$  obținute în cazul analizelor sorturi granulometrice ale clincherelor cercetate. Picul cu înălțimea maximă a fost luat ca 100 în cazul fiecărui clincher, indiferent de fracțiunea cîreia îi aparține. Pentru restul picurilor s-a indicat înălțimea relativă față de acesta din urmă.

Tabelul nr.46

Clincherul	Fracțiunea (>7 mm)	Fracțiunea (4-7 mm)	Fracțiunea (2-4 mm)	Fracțiunea (<2 mm)
F 1	100	95,32	87,50	78,15
F 2	92,75	100	80,01	83,64
F 3	87,49	74,91	100	79,99

Maximind datele din tabelul nr.46 și considerînd că înălțimea cel mai mare a picului caracteristic alitului pentru valoarea  $d \alpha = 3,022 \text{ \AA}$  indică și o concentrație mai mare de alit; rezultă un comportament diferit în acest cuprins în cele 4 fracțiuni granulometrice ale fiecărui clincher. Concentrația maximă în alit se deplasează către fracțiunile granulometrice din ce în ce mai mici în măsură în care  $F_{C_2S}$  lichida se formează în cantități din ce în ce mai mici la temperaturi mai scăzute. Cu oît conținutul de alumină este mai mare, cu oît concentrația maximă de alit apare în compoziția granulelor de clincher de dimensiune mai mici. Cele de mai sus se pot verifica și din compararea datelor trecute în tabelele nr.46 și 45.

Există astfel o corelație între compoziția chimică brută care determină traseul de topire în cuptor, respectiv cantitatea de fază lichidă și evoluția feratăii acestora și între concentrația în alitul rezultat; care este diferită la diversele fracțiuni granulometrice ale clincherului.

Concluzia generală este că, concentrațiile maxime în alit în cazul fiecărui clincher nu apar la aceeași fracțiune granulome-

trică, iar pe de altă parte, în cazul fiecărui clincher aceleași fracțiuni granulometrice prezintă ponderi diferite.

Caracteristicile de aglomerare și microstructura granulelor sînt influențate de temperatura de ardere, durata de menținere în zona de clincherizare, compoziția chimico-mineralogică ( $S_K$ ,  $M_{Al}$ ,  $M_{Si}$ ) și rezistența la compresiune ale granulelor. Cristalele de silic de mărime maximă se formează pentru valori mici ale  $S_K$  (0,75),  $M_{Si}$  (<1,2) și  $M_{Al}$  (<0,64) și la valori mari ale temperaturii maxime de ardere (1470°C) și de menținere în zona de clincherizare (25')

3.1.7. Clincherele de la Deva și Aloteș

S-au realizat trei clinchere dintre care două au provenit de la Deva și unul de la Aloteș. În continuare se notează cu simbolurile B II, A III și A.

Tabelul nr.47 cuprinde compoziția lor chimică și mineralogică.

Tabelul nr.47

Date carac- ter.	Comp.oxidică				Comp.mineralogică				$M_{Si}$	$M_{Al}$	$S_K$
	$C_2S$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$			
B II	65,57	21,55	6,05	5,55	58,92	17,12	13,33	10,79	2,22	1,70	95
A	59,61	22,75	6,21	3,63	54,51	21,65	10,29	11,04	2,21	1,70	92
D III	64,32	20,20	6,26	5,52	47,35	23,52	11,24	10,03	2,09	1,92	98

Toate trei clincherele în conformitate cu clasificarea redată a lui S.Solomon (16) corespund unor clinchere portland normale avînd  $1,8 < M_{Si} < 3$ ;  $0 < M_{Al} < 1,4$  și  $25 < S_K < 100$ .

În funcție de compozițiile lor mineralogice cele trei clinchere de asemenea corespund unor clinchere portland normale avînd  $60\% > C_3S > 57,5\%$  și  $10\% < C_4AF < 37,5\%$  și  $15\% > C_3A > 7\%$  și  $18\% > C_2S > 10\%$ .

Compoziția granulometrică a celor trei clinchere este reeată în tabelul nr.48.

Tabelul nr.48

Frac- țiunea	a 99 mm și granulelor			
	fracțiunea > 7 mm	fracțiunea 4-7 mm	fracțiunea 2-4 mm	fracțiunea sub 2 mm
B II	29,34	20,70	23,27	26,70
A	36,38	22,67	24,73	26,22
D III	28,70	16,99	27,41	27,49

Traseele de topire respectiv de solidificare ale celor trei clinchere în sistemul eutectar  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_{12}\text{A}_7$  se înca-  
 rează în cazul I A caracterizat prin  $M_{\text{Al}} > 1,38$ ;  $(\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{A}) > 0,75$ ,  
 respectiv  $\text{C}_2\text{S} > 0,77 \text{C}_3\text{A} - 0,17 \text{C}_4\text{AF}$ ; adică traseul de topire arată  
 curba limită  $\text{E}_2\text{E}_2$  comună compartimentelor de cristalizare primară  
 $\text{C}_2\text{S}+\text{C}_2\text{S}$ ;  $\text{C}_3\text{A}$ . Topiturile de-a-lungul acestei curbe stau în echi-  
 libră cu fazele solide  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  intrând complet în topire  
 $\text{C}_4\text{AF}$ . În continuare traseul se deslășește pe suprafața limită  
 dintre  $\text{C}_2\text{S}=\text{C}_2\text{S}$ , în acest caz a intrat în topire  $\text{C}_2\text{S}$ , topitura stă  
 în echilibru cu fazele solide  $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S} + \text{liq}$ .

Formarea fazei lichide în cazul clincherelor analizate se  
 prezintă în tabelul nr.49. Calculurile privind compoziția și de fază  
 lichidă la diferite temperaturi sînt făcute pe baza formulelor lui  
 Dahl.

Tabelul nr.49

Date cerc.	Comp. clincherului				Cont. în Al de fază lich.			b/a	c/b
	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	% Al	1350°C a	1450°C b	1450°C c		
D II	86,92	6,05	3,55	1,70	21,47	25,80	27,42	1,20	1,06
A	87,40	6,21	3,63	1,71	21,77	26,45	27,90	1,20	1,06
D XII	84,98	6,36	3,32	1,92	20,08	26,20	27,61	1,33	1,06

Lin datele de mai sus rezultă că în cele trei clinchere  
 cantitățile de fază lichidă formate la temperatură joasă sînt direct  
 proporționale cu procentele de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și invers proporționale cu mă-  
 rimea  $M_{\text{Al}}$  și cu  $a$  de masa de granulelor de ciment din frăgișorul  
 $> 7 \mu\text{m}$ .

Creșterea cantităților de fază lichidă la temperatură mai  
 înalte (adică 1400°C respectiv 1450°C cîm. întră în topire și  $\text{C}_3\text{A}$  este  
 cu atât mai mare cu cît  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sînt mai ridicate.

În cazul clincherului a datorită uscatății mai mari de fază  
 lichidă rezultată la o temperatură mai joasă (1350°C) are loc o aglo-  
 merare rapidă și se formează cea mai mare cantitate de granule în  
 dimensiunea maximă ( $r_{\text{max}} > 7 \mu\text{m}$ ).

Conținutul de aluminiu și cantitățile de fază lichidă la 1350°C  
 sîntul apropiate în toate trei clincherele și procentele de masă ale  
 fracțiunilor  $> 7 \mu\text{m}$  sînt de valori apropiate care sînt proporționale  
 cu  $M_{\text{Al}}$ .

Pe parcursul arderii cantitatea de fază lichidă la toate trei clincherurile care au același tip de traseu de topire, crește relativ puțin (vezi tabelul nr.49), iar granulele formate inițial datorită parcursului mai lung de-a lungul cuptorului către zone mai calde se frământă treptat; ajungând în final să rezulte o repartiție granulometrică de felul celui din tabelul nr.48. Frământarea se datorează faptului că viscositățile topiturilor formate inițial, bogate în SiO<sub>2</sub> (conform traseului de topire între în topire C<sub>2</sub>AF), pe măsură ce granulele ajung în zone mai calde (1400-1500°C) scade treptat ducând la coagularea particulelor.

Relațiile între dimensiunile granulelor și compoziția lor mineralogică au fost studiate analizându-se la microscop secțiunile glefuite ~~la microscop~~ ale granulelor aparținând celor 4 fracțiuni.

În figurile nr.51, nr.52 și nr.53 sînt redată imaginile microscopice ale secțiunilor glefuite și atașate cu acid ale celor patru fracțiuni granulometrice provenite de la clincherurile D II, A și D III la o mărime de 400 ori. Fotografiiile au fost făcute pentru zonele centrale ale granulelor respective. Rezultă structuri mineralogice diferite în funcție de dimensiunea granulelor provenite de la același clincher.

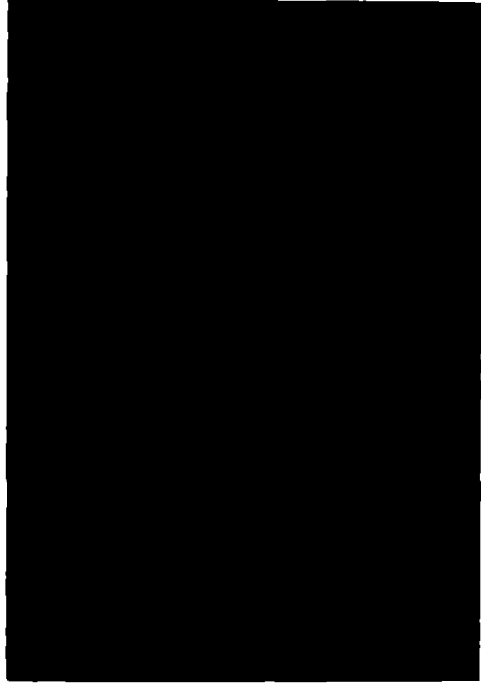
Examinând imaginile din fig.nr.51 (clincherul D II) rezultă că în fracțiunea >7 mm predomină belitul.

În celelalte fracțiuni granulometrice predomină albitul. În fracțiunea între 4 și 7 mm cristalele de albit au o formă mai regulată, pe cînd în fracțiunile mai mici au forme mai regulate și dimensiuni mai mari în special în fracțiunea 2-4 mm.

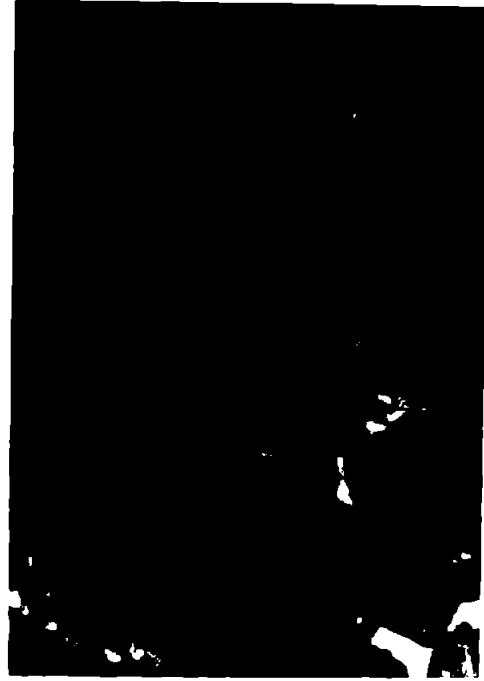
Figura nr.52 (clincherul A) în fracțiunea >7 mm indică predominarea aproape în exclusivitate a cristalelor de belit. În fracțiunea între 4 și 7 mm apar numeroase cristale de albit dar albitul și belitul în cantitate relativ mare. În fracțiunile mici și în special aceea între 2-4 mm predomină cristale de albit de dimensiuni mari și forme mai regulate.

Imaginile din fig.nr.53 (clincherul D III) în mod similar cu cazurile anterioare indică concentrații mari de albit în granulele >7 mm, apariția a numeroase granule de albit în fracțiunea între 4 și 7 mm și o predominare notabilă a cristalelor de albit în fracțiunile mici.

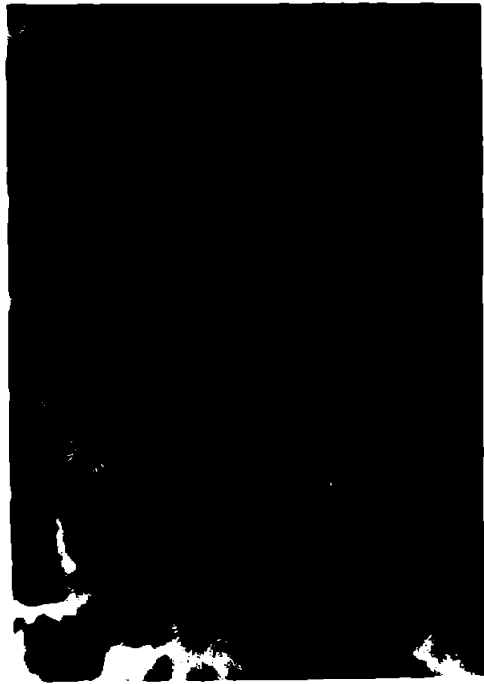
Comparând imaginile la microscop ale granulelor facim



a



b



c

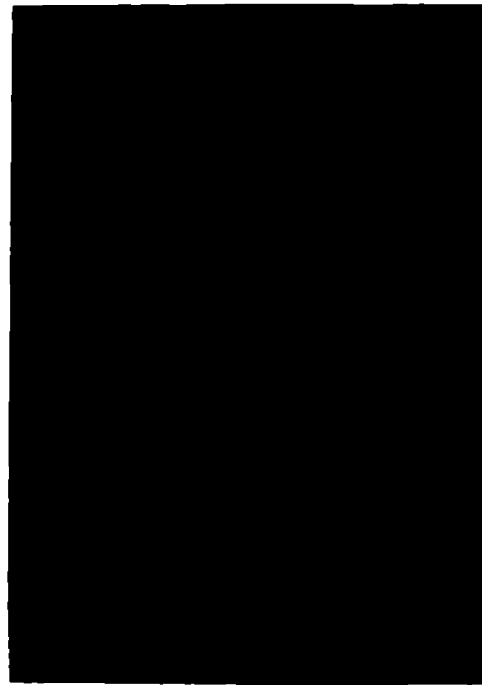


d

Fig. 51. Imaginile microscopice ale secțiunilor precipitatilor generalizate, provenite de la aliajul 0.21 :  
a)  $d_{gr} > 7 \mu m$ ; b)  $d_{gr} = 1-7 \mu m$ ; c)  $d_{gr} = 2-4 \mu m$ ;  
d)  $d_{gr} < 2 \mu m$ .



a



b



c



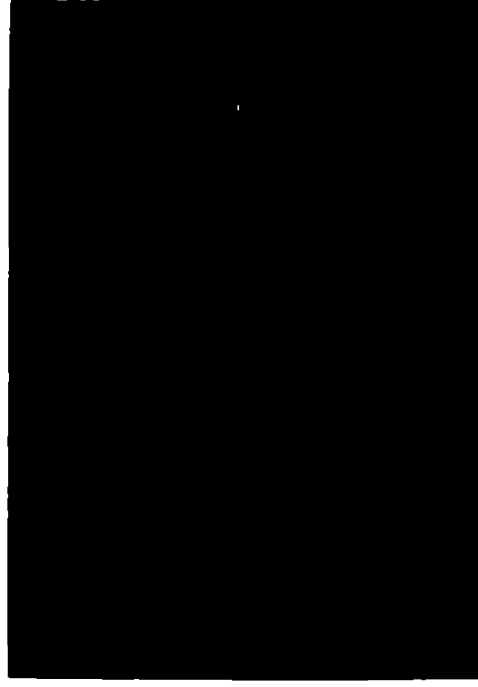
d

**Fig. 52. Imaginile microscopice ale ecgizunilor fragmenilor  
granitice provenite de la cilindrii a :**  
a) frag.  $> 7 \text{ mm}$ , b) frag.  $4-7 \text{ mm}$ , c) frag.  $2-4 \text{ mm}$ ;  
d) frag.  $< 2 \text{ mm}$ .





a



b



c



d

Figura 55. Stadiile microscopice ale respirațiilor simbiotice  
gamastraca provenite de la cianobacterii : a) 1-2  
ani, > 7 ani; b) 3-4 ani; c) 5-6 ani;  
d) 7-8 ani.

parte din aceeași fracțiune granulometrică a celor două clinchere se constată similitudini în ceea ce privește forma și mărimea cristalelor de alit și belit. Astfel în fracțiunea  $> 7$  mm predomină belitul, iar în celelalte alitul în special în fracțiunea 2-4 mm, conținând cristale de alit mai bine formate. Aceste similitudini se explică prin faptul că cele trei clinchere au compoziții chimice și mineralogice apropiate, iar traseele de topire respectiv de solidificare se învecinează foarte în cazul I-A.

Straturile din miezul granulelor mari formate la temperaturi mai joase sînt bogate în belit. Mieul granulelor mari chiar sînd acestea ajung în zonele mai calde ale cuptorului rămînea mai rece decât suprafața lor, iar transformarea belitului în alit are loc mai greu. În cazul granulelor cu dimensiuni mai mici (4-7 mm) cantitatea de alit din mieul lor este mai mare. Granulele mici provenind din distrugerea mecanică a celor mari, în părțile periferice ale acestora, odată cu pătrunderea lor în zonele mai calde conțin cantitățile cele mai mari de cristale de alit bine format.

Totodată în granulele mai mici difuzia curenilor de topitură care contribuie la formarea alitului are loc mai ușor.

### 5.3. Concluzii

Concluzia generală este că diferențele fracțiunii granulometrice ale clincherelor industriale de diferite tipuri : portland normal, fere-portland etc. au compoziții chimico-mineralogice diferite.

Există o corelație între compoziția făinii brute, care determină traseul de topire în cuptor, respectiv cantitatea de fază lichidă și evoluția formării acestora, și între dimensiunile și compoziția chimico-mineralogică a fracțiunilor granulometrice formate.

În funcție de compoziția făinii brute și condițiile de ardere se poate influența formarea unui clincher care să prezinte o concentrație ridicată de alit în anumite serturi granulometrice în comparație cu conținutul mediu în acest compus al întregului material care iese din cuptor.

Separînd fracțiunile granulometrice mai bogate în alit de restul clincherului și măcinîndu-le separat se poate obține un ciment cu calități superioare. Aceste fracțiuni se macină cu consumuri energetice mai scăzute în comparație cu fracțiunile granulometrice mai sărace în alit și mai bogate în celelalte compoziții chimico-mineralogice.

In același timp măcinarea unor fracțiuni monogranulare de clincher (și aici se referim și la fracțiunile mai sărace în alit) prin dozarea corespunzătoare a corpurilor de măcinare, este mai ușoară și cu randament mai mare, decât al unui amestec format din granule cu dimensiuni diferite după cum rezultă din lucrările lui Papadakis (24).

Cimenturile fere-portland posibil de realizat la temperaturi de ardere maxime mai scăzute, due la realizarea unor clinchere cu o pondere rezonabilă (circa 50%) a fracțiunilor granulometrice bogate în alit și deci mai ușor măcinabile.

Și în cazul cimenturilor portland normale se pot obține ponderi ridicate de fracțiuni granulometrice bogate în alit ușor măcinabile.

## B I B L I O G R A F I A

Nr. crt.	Autori	Titlu	Publicația
1.	Teoream I.	Bazele tehnologiei lianților	28.Tehnică București 1975
2.	Vannat M.	L'influence de la granulométrie des ciments sur les propriétés physiques et mécaniques des mortiers et bétons	Revue des matériaux de construction et de travaux publics Nr.550-553.
3.	Bako M.	A cementőrés egyes kérdéseiről	Építőanyag Nr.1/1965 pg.7-11
4.	Bako B.	A finomsőrés területén végzett kutatások néhány eredménye	Építőanyag Nr.4/1974 pg.121-133
5.	Schröder R. Schmama H.	Über die Veränderung von zement und seiner Einzelphasen durch mechanische Aktivierung und Lagerung	Silikattechnik 22(1971) Heft 10
6.	Bako M.	Anyagok érlelhetősége és az érlelhetőség mérésének	Építőanyag Nr.12/1974
7.	Kleinburg R.H.	Kornverteilung und Normfestigkeit von Portlandzement	Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor Ingenieurs
8.	Talabér J.	Cementipari közikönyv	Budapest
9.	Juhász Z.	Szilikátdományok mechanikai aktiválása	Kémiai Közlemények 31 kötet pg.227-266
10.	Juhász Z.	Újabb eredmények a mechanikai reakciók kinetikájának kutatásában	Építőanyag Nr.9/1975
11.	Schröder R. Dusterf W.	Die mechanische Aktivierung von Quarz	Kristall und Technik Band 1 Heft 1/1976
12.	Schröder R. Kutser M.I. Hoffmann B.	Über die mechanische Aktivierung von Kaolinit	Tanindustrie-Zeitung Nr.626/1970/ Heft 10 pg.410-416
13.	Schröder R. Morn U. Hoffmann B.	Mechanische Aktivierung von Magnesiumoxyd für Chemische Reaktionen	Kristall und Technik 1-3/1972 pg.369-378

Mr. art.	Autori	Titlu	Publicația
14.	Opaszi L. Mrapka I.	A mechanikai dispergalasi folymat scanning elektromi-kreatkópi vizsgálata	Építőanyag Nr.7/1956
15.	Jernhardt C. Meegh H.	Mechanische Aktivierung von Quarz und Kalkstein in Labormöhlen verschiedenen Typen.	Építőanyag Nr9/1975 pg.321-360 (trad. din l. germană)
16.	Günter K. Köhling H. Schumann H. Demster H. Schradler R.	Beitrag zur Vibreaktivierung von Zement	Silikattechnik 18(1967) Heft 12
17.	Marxhártai Kocsis M.	Aprítás és anyagszekeszt változás sugárcelomban	Építőanyag nr.8/1975
18.	Bokk S. Opaszi L.	A finomszűrés hatásai és hatásfoka	Építőanyag nr.4/1974, pg.121-155
19.	Schradler R. Hoffmann B. Plénits H. Hemberger J.	Über aktiviertes Calciumoxyd	Zement-Kalk-Gips Nr.5/1970
20.	Schradler R. Hoffmann B.	Über die mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Band 369/1969
21.	Grotechyan A.G. Donyborova L.W.	Der Einfluss organischer oberflächenaktiven Stoffe auf die Internisierung des Mahlvorgangs und auf die Eigenschaften von Portlandzementen	Silikattechnik 22(1971) Heft 12
22.	Nagy H.	Orlót segítő anyagoknál végzett kísérletek a Tatabányai cementgyárban	Építőanyag Nr.8/1975
23.	Meszl M.E. Krichtin G.I.	Felületaktív anyagok hatása cementipari nyersanyagok előlére	Építőanyag nr.11/1976, (trad. din limba rusă)
24.	Opaszy L.	Ujabb eredmények az Orlót segítő anyagok hatásmechanizmusának kutatásában	Építőanyag Nr.8/1975
25.	Scheibe W. Dambrows H. Herman M.	Die Beeinflussung der Haftkräfte in Mahlprodukten durch Mahlhilfsmittel	Építőanyag Nr.8/1975 (trad. din limba germană)

Mr. art.	Author	Titlu	Publicatia
26.	Heilich A. Rechercescu D. Thaler H.	Cuptoare și utilaje în industria siliciilor	Ed. Didactică și Pedagogică București 1973
27.	Beka B.	Le processus du broyage et son état d'équilibre	Revue des matériaux de construction et de travaux publics Nr. 558-559/1962
28.	Beka B.	A finansírlés határai és határfoka	Építőanyag Nr. 2/1973
29.	Popadakis M.	Contributions à l'étude des broyeurs à boulets industriels	Revue des matériaux de construction et de travaux publics Nr. 542 pg. 259-308
30.	Holló A.	A széntes nyersanyagok és cementálás terén szerzett gyakorlati tapasztalatok	Építőanyag Nr. 3/1976
31.	Riggesbunker B Polysius A.G.	Fundamentál a nyersanyagok széntelésének és a klinker őrlésének területén	Építőanyag Nr. 5/1975
32.	Kalostori J.	„Előzetes gyalogalmi Őrlés” hatása az őrlés területén és ennek hatása az őrlés szerkezetére	Építőanyag Nr. 9/1976
33.	Dambrowski H. Droscher G.	Einfluss der schiefen Hilfsmittel auf den elektrischen Widerstand von Zement	Építőanyag Nr. 8/1975 (trad. din limba germană)
34.	Taylor H.M.	Mineralogy of cement	Isodatelstva literatury po straitelstvu Moskva 1966 (trad. din limba engleză)
35.	Uglov V.S. Timosov V.V.	Metodi fiziko-khimičeskogo analiza lignicit bescestu	Usudovstvovanie izdelatelstva vigeala čiala Moskva 1963
36.	Selacala S.	Chimia fizică a siliciilor tehnice (ediția II-a)	Ediție tehnică București 1968
37.	Drăgăi I.	Tehnologia lianților și betonelor (ediția a II-a)	Institutul Politehnic „Traian Vuia” Timișoara 1960
38.	Albaș, S.U.	Isledovanie prirodoformirovaniia serca klinkera va vrazščivaniia posich	Abstraherat Moskva 1965