

IVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA  
IBLIOTECA CENTRALĂ

nr. Inv. 629.784

Dulap 184 Lit. 3

SITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ  
ȘI INGINERIA MEDIULUI  
TIMIȘOARA

Ing. ȘTEFAN – AUREL TODINCA

CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE  
MINERALIZATE CU AMESTECUL COMPLEX:  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. DUMITRU BECHERESCU

1998

CUPRINS

02. f. /  
181 c

	pag.
1 CĂI DE REDUCERE A TEMPERATURII DE ARDERE A CLINCHERELOR.....	1
2 CLINCHERE CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE OBȚINUTE PRIN UTILIZAREA MINERALIZATORILOR SULFAȚI ȘI HALOGENURI.....	5
2.1 Acțiunea mineralizatorilor sulfat – halogenați asupra proceselor în fază solidă.....	5
2.2 Acțiunea mineralizatorilor sulfat - halogenați în procesele care au loc cu participarea topiturii.....	11
2.3 Acțiunea mineralizatorilor sulfat - halogenați în procesele de cristalizare și formare a alitului.....	16
3 CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE PE BAZĂ DE CLINCHERE PORTLAND MODIFICATE PRIN ADAOSURI MINERALIZATOARE SULFAT – HALOGENATE.....	21
4 DEȘEURI INDUSTRIALE UTILIZATE ÎN AMESTECURILE DE MATERII PRIME ALE CIMENTURILOR CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE.....	28
5 COMPUȘII MINERALOGICI AI CIMENTURILOR MINERALIZATE CU AMESTECURI SULFAT – HALOGENATE....	31
5.1 SULFOSILICATUL DICALCIC.....	31
5.1.1 Date cristalochimice.....	31
5.1.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $Ca_3(SiO_4)_2(SO_4)$ .....	32
5.1.2.1 Formarea $C_5S_2\bar{S}$ .....	32
5.1.2.2 Stabilitatea termică a $C_5S_2\bar{S}$ .....	34
5.1.3 Proprietățile hidraulice ale $C_5S_2\bar{S}$ .....	35
5.1.4 Cimenturi cu sulfosilicat de calciu.....	36
5.2 SULFATALUMINATUL TETRACALCIC.....	38
5.2.1 Date cristalochimice.....	38
5.2.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $C_4A_3\bar{S}$ .....	39
5.2.2.1 Formare $C_4A_3\bar{S}$ .....	39
5.2.2.2 Stabilitatea termică a $C_4A_3\bar{S}$ .....	42
5.2.3 Hidratarea sulfataluminaților de calciu.....	44
5.2.4 Soluțiile solide ale sulfataluminatului de calciu.....	45
5.2.5 Cimenturi pe bază de sulfataluminat de calciu.....	50
5.3 HALOGENOALUMINAȚII DE CALCIU.....	55
5.3.1 Structura cristalochimică a $C_{12}A_7$ și a compușilor săi halogenați: $C_{11}A_7-CaX_2$ .....	55
5.3.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $C_{11}A_7-CaF_2$ .....	57
5.3.3 Reactivitatea cu apa a $C_{12}A_7$ și a compușilor săi halogenați $C_{11}A_7-CaX_2$ .....	58
5.3.4 Cimenturi pe bază de halogenoaluminați de calciu.....	60

	<b>PARTEA EXPERIMENTALĂ</b>	
6	<b>FLUORELLESTADITUL</b> .....	65
6.1	Sinteza și caracterizarea structurală a fluorellestaditului: 3(2CaO·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> .....	65
6.2	Formarea și stabilitatea termodinamică a fluorellestaditului.....	70
6.3	Comportarea hidraulică a fluorellestaditului.....	76
6.3.1	Comportarea hidraulică a fluorellestaditului în prezența a diferite substanțe.....	80
6.4	Influența CaF <sub>2</sub> asupra compoziției fazale și a comportării hidraulice în sistemul: 2C <sub>2</sub> S·CaSO <sub>4</sub> – 3C <sub>2</sub> S·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> .....	84
6.4.1	Investigarea comportării hidraulice a unor probe din seria: 2C <sub>2</sub> S·CaSO <sub>4</sub> – 3C <sub>2</sub> S·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> arse la 1100 °C.....	88
6.5	Influența adaosului de sulfat asupra formării fluorellestaditului în seria 3C <sub>2</sub> S·nCaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> unde n = 1 – 4.....	91
6.6	Influența unor săruri de sodiu asupra formării și stabilității fluorellestaditului.....	101
6.7	Influența ionilor de bariu și titan asupra comportării hidraulice a fluorellestaditului.....	107
6.7.1	Compoziția fazală a seriei 3( (2-x)CaO·xBaO·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> unde 0 ≤ x ≤ 2.....	107
6.7.2	Comportarea hidraulică a seriei 3((2- x)CaO·xBaO·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> , unde 0 ≤ x ≤ 2, obținută prin calcinarea la 1100 °C.....	113
6.7.3	Compoziții fazale în seria: 3C <sub>2</sub> S·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> , pe probe arse la 1100 °C și comportarea lor hidraulică.....	114
7	<b>CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE ÎN SISTEMUL: CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaSO<sub>4</sub> – CaF<sub>2</sub></b> .....	118
7.1	Studiul comparativ în seria: C <sub>2</sub> F – C <sub>8</sub> A <sub>3</sub> F pe compoziții arse la 1250 °C respectiv topite.....	119
7.2	Influența adaosului mineralizator CaSO <sub>4</sub> + CaF <sub>2</sub> asupra proprietăților hidraulice ale unor compoziții din seria: C <sub>8</sub> A <sub>3</sub> F – C <sub>2</sub> F, arse la 1250 °C	125
8	<b>CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE, OBTINUTE DIN ȘLAMUL ROȘU DEȘEU DE LA FABRICAREA ALUMINEI ȘI CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ, MINERALIZATE CU AMESTECUL COMPLEX SULFAT DE CALCIU ȘI FLUORURĂ DE CALCIU</b> .....	134
9	<b>CONCLUZII</b> .....	142
10	<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	147

## 1. CĂI DE REDUCERE A TEMPERATURII DE ARDERE A CLINCHERELOR

Reducerea consumului de căldură la producerea cimentului, a fost și rămâne în continuare o problemă de maximă importanță atât pentru cercetătorii din domeniu cât și pentru producătorii de utilaje și tehnologii. Pentru anii 1990 această preocupare se suprapune peste cea a utilizării unor deșeuri industriale combustibile ca surse de combustibili secundari sau a unor deșeuri industriale ca sursă de materii prime, în tehnologii, instalații sau utilaje cu randamente energetice mari și consumuri scăzute de energie și cu o poluare redusă la limitele maxime posibile.

În procesul de clincherizare se consumă aproximativ 80% din cantitatea totală de energie necesară la producerea cimentului, iar o scădere cu 100 °C a temperaturii de clincherizare înseamnă economisirea a 60 - 120 kcal/kg clincher [1,2].

Se consideră la ora actuală că există 4 căi principale de reducere a temperaturii de ardere a clincherului la fabricarea cimenturilor:

- a) utilizarea mineralizatorilor;
- b) realizarea unor clinchere speciale cu compuși mineralogici cu temperatură joasă de ardere;
- c) utilizarea deșeurilor combustibile și a deșeurilor minerale;
- d) modernizări ale instalațiilor termotehnologice.

Cantitatea de căldură necesară la producerea clincherului de ciment portland prin procedeul uscat este între 800 - 950 kcal/kg clincher iar în procedeul umed de 1300 - 1550 kcal/kg clincher [3,4].

Producerea unor cimenturi speciale cu temperatură joasă de ardere implică însă și alte importante aspecte fizico- chimice, mineralogice și evident tehnologice care își pun amprenta asupra proprietăților clincherelor respectiv cimenturilor obținute.

O privire generală asupra acestora, așa cum le evidențiază un număr mare de cercetări realizate în ultimii ani [5], devine necesară pentru a înțelege contextul producerii și clasificării cimenturilor cu temperatură joasă de ardere. Se știe că în clincherele de ciment întotdeauna se găsesc componente minore în soluții solide incluzând  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,

$K_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$  care influențează relațiile de echilibru și pot produce diferențieri semnificative în raportul  $C_3S / C_2S$ .

Mineralizatorii pot fi utilizați în oricare din procedeele de obținere a cimentului: uscat, semiuscat sau umed, rolul lor fiind acela de a scădea temperatura de clincherizare și de a favoriza obținerea unor cimenturi cu rezistențe mecanice la întărire îmbunătățite.

Prin folosirea mineralizatorilor este posibilă scăderea temperaturii de formare a fazei topite, îmbunătățirea proprietăților fazei topite formate (vâscozitate și tensiune superficială), creșterea cantității acesteia și a vitezei de legare a  $CaO$  de către silice, alumina și oxidul de fier. Formarea granulelor de clincher în zona de clincherizare necesită un procent de clincher topit de 15 - 20%. Cu un procent mic de fază topită se produce un clincher fin, cu un procent mare de praf, care necesită mai multă energie la măcinare decât un clincher grosier. Mineralizatorii reduc limita inferioară de stabilitate a lui  $C_3S$  chiar la temperaturi mai joase decât cea normală de apariție. Tensiunea superficială a topiturii de clincher este semnificativ, redusă de cationii  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $P^{5+}$  și  $Mo^{3+}$  introduși cu unii mineralizatori, rezultând și o reducere a dimensiunii granulelor de clincher.

În cimenturile belitice active, silicatul dicalcic este prezent sub modifiția L stabilizată cu ioni alcalini sau alcalino-pământoși și prin răcire rapidă. Activarea cu  $SO_3$  este considerată eficace numai la o calce standard între 78 și 82.

Bariul care este conținut în câteva deșeuri industriale, contribuie la stabilizarea lui  $C_2S$  și accelerează interacțiunea acestuia cu apa. Molibdenul se concentrează în faza topită din clincher, îi reduce vâscozitatea și tensiunea superficială și ca rezultat favorizează legarea  $CaO$ . Conținutul secundar conținuți în clincherul de ciment pot avea un mare efect asupra timpului de priză și a întăririi cimentului.

Un nivel ridicat al sulfatilor (necombinați cu alcaliile) din clincher, scade conținutul de alit, sporesc conținutul de belit și ca urmare reduc rezistențele.

Amestecurile de  $CaSO_4$  sau  $BaSO_4$  și  $CaF_2$  s-au dovedit a fi mineralizatori efectivi fiind utilizate la scară industrială. În general cantitatea de mineralizator nu depășește 1- 2% din masa amestecului brut dar în unele situații care vor fi discutate în capitolele următoare, depășirea acestui procent prin utilizarea ca adaosuri la amestecul brut de

sulfați sau halogenuri cât și amestecuri de sulfați și halogenuri, duce la formarea în cantități semnificative în clinchere a unor minerale cu proprietăți hidraulice (o excepție discutabilă fiind fluorelestaditul) și temperaturi mai joase de formare decât temperatura de clincherizare a cimentului portland. Aceste minerale stabile la temperaturi obișnuite sunt constituenții mineralogici principali ai cimenturilor speciale cu temperatură joasă de ardere:

1.  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  - sulfataluminatul tetracalcic care în practică cel mai adesea formează soluții solide cu sulfatferiții de calciu:  $4\text{CaO}\cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot \text{SO}_3$ ;
2.  $2(2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot \text{CaSO}_4$  - sulfosilicatul dicalcic sau sulfospuritul;
3.  $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$  - halogenalumiinații de calciu;
4.  $3(2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  - fluorelestaditul.

Compoziția mineralogică a cimenturilor speciale cu temperatură joasă de ardere pe bază de compuși mineralogici cu temperatură joasă de ardere, poate fi formată din unul sau mai multe din primele trei minerale mai sus menționate în combinație cu compușii mineralogici ai cimentului portland dar foarte adesea o prezență semnificativă datorată condițiilor de neechilibru termodinamic la ardere sunt și fluorelestaditul și  $\text{CaSO}_4$ .

Cimenturile pe bază de compuși cu temperatură joasă de ardere sunt caracterizate prin reacție rapidă cu apa, timpi de priză scurți, rezistențe mecanice mari la primele termene și stabilitate la atacul sulfatic. Multe din aceste cimenturi sunt utilizate pentru proprietățile lor expansive. Avantajul acestor tipuri de cimenturi nu este numai de ordin energetic ci și în faptul că permit reintroducerea în circuitul economic a unor deșeuri în calitate de constituenți ai amestecului brut pentru ardere sau a unor deșeuri combustibile ca surse alternative de energie la combustibilii primari utilizați în mod obișnuit.

Proporția de combustibili clasici substituiți cu deșeuri combustibile a sporit la nivel mondial de la 3,1% în 1981 la 8,3% în 1990 față de consumul total de combustibil.

Aceste cimenturi sunt ecologice și prin faptul că au o calce standard mai scăzută decât cimenturile portland obișnuite și deci elimină în atmosferă mai puțin  $\text{CO}_2$ .

Diferitele metale grele care se găsesc în concentrații crescute în câteva deșeuri și în special în deșeuri combustibile, favorizează combinarea  $\text{CaO}$  în timpul arderii și cresc reactivitatea hidraulică a silicaților. Preocuparea la ora actuală este aceea de a se stabili

limitele și condițiile de fixare a diferitelor elemente grele în componenții mineralogici ai cimenturilor speciale cu temperatură joasă de ardere și de a se evita eliminarea în atmosferă de noxe rezultate din instalațiile de ardere.

Cu toate că aceste cimenturi speciale se produc la scară industrială sau semiindustrială în SUA , Japonia sau China, nu există până la ora actuală o experiență ridicată asupra producerii lor comerciale sau ale utilizării lor în construcții pe scară largă, lipsind deocamdată datele care să ateste ponderea lor în producția mondială de ciment, ele fiind capabile la ora actuală doar să ajute sau să completeze producția de ciment portland obișnuit.

## **2. CLINCHERE CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE OBȚINUTE PRIN UTILIZAREA MINERALIZATORILOR SULFAȚI ȘI HALOGENURI**

Prin mineralizatori se înțeleg substanțe care adăugate la amestecul de materii prime pentru fabricarea cimentului în cantități reduse de  $0.1 \div 1\%$  (uneori ceva mai ridicat) accelerează procesul de formare a clincherului și-i îmbunătățesc calitatea.

Acțiunea mineralizatorilor este complexă, ea trebuind privită în conexiunea raporturilor chimice ce se stabilesc la temperaturi ridicate între constituenții masei de bază și ionii introduși în sistem de către adaosurile mineralizatoare.

Mineralizatorii nu se conservă în timpul transformării, în sensul că pot forma compuși cu reactanții sau cu produșii finali de reacție, sensul utilizării lor fiind acela de a ușura formarea și stabilizarea unor anumite minerale din clincher, de a contribui la formarea unei structuri și texturi dorite pentru clincher sau de a îmbunătăți viteza de reacție cu apa a acestora.

Acțiunea mineralizatorilor vizează toate cele 3 procese care au loc la formarea clincherului de ciment:

- acțiunea asupra proceselor în fază solidă până la apariția topiturii,
- acțiunea asupra proceselor care au loc cu participarea topiturii,
- acțiunea asupra proceselor de cristalizare, după formarea topiturii și în perioada de răcire a clincherului.

### **2.1 Acțiunea mineralizatorilor sulfat - halogenați asupra proceselor în fază solidă**

Reactivitatea substanțelor în fază solidă este influențată de un mare număr de factori [6] dintre care cei mai importanți sunt: temperatura, gradul de dispersie al reactanților, gradul de activare mecanică al suprafețelor reactanților, suprafața de contact dintre granule, capacitatea reactanților de a fixa produși ai descompunerii lor numiți “ reactanți în stare născândă “, etc.

Transformările în stare solidă își măresc viteza la o temperatură dată în prezența unor mici adaosuri sau impurități, în raport cu viteza reacției pentru cazul reactanților puri.



În general în prezența mineralizatorului se modifică structura reală a rețelei și ca urmare conținutul în entalpie liberă al acesteia, în așa fel încât se favorizează transportul de materie.

Acest lucru are loc fie prin micșorarea barierelor energetice care se opun mișcării particulelor în rețea (de exemplu slăbirea legăturilor Si – O în prezența anumitor ioni), fie prin mărirea mobilității particulelor pe seama creerii de căi de transport care cer o energie de activare mai redusă (mărirea numărului de defecte de rețea, lacune, dislocații, etc.).

Principalele căi de acțiune ale mineralizatorilor în fază solidă care s-au pus în evidență sub acest aspect sunt dezorganizarea rețelei și creerea de lacune.

Dezorganizarea rețelei prin formarea de soluție solidă cu mineralizatorul intervine atunci când în rețeaua unui reactant se introduc ioni de valență egală cu cea a ionilor gazdă, dar cu o rază ionică diferită. În acest fel, rețeaua este tensionată prin distorsionare și ionii dobândesc un plus de mobilitate.

Creerea de lacune în rețeaua reactanților duce implicit la o intensificare a difuziei deci a procesului elementar de bază pentru transformarea dorită. Înlocuirea unui ion al rețelei cu altul de valență diferită provoacă în unele cazuri apariția de lacune anionice sau cationice.

Cele două procese de bază implicate în reacția solid - solid sunt:

1. transportul reactanților prin stratul de produs
2. reacția chimică la interfața reactant-produs.

Viteza generală a reacției este determinată de vitezele relative ale acestor procese.

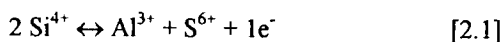
În ceea ce privește mecanismul prin care se face transportul de material, acesta este de difuzie. După Wagner [7] difuzia în cazul reacțiilor în fază solidă se realizează în cea mai mare parte pe seama migrării ionilor și electronilor, condiționată de starea de neechilibru a rețelei. Întrucât ionii se deplasează în rețea cu viteze diferite, iar sub acest aspect anionii prezintă în marea majoritate a cazurilor o mobilitate mai redusă decât a cationilor, rezultă conform acestei teorii că reacția în stare solidă se realizează predominant pe seama migrării cationilor.

Astfel poate avea loc difuzia numai a unor cationi într-o anumită direcție sau difuzia în sensuri contrare (la întâlnire) a unor cationi diferiți. În acest caz atât sarcinile, sensul și vitezele de migrare ale cationilor pot fi diferite și pentru păstrarea neutralității electrice a sistemului se realizează și un transport complementar de electroni.

Această situație poate fi întâlnită la stabilizarea formelor polimorfe ale silicatului dicalcic [8] atunci când stabilizarea  $\beta$ -C<sub>2</sub>S se face cu sulf și aluminiu.

Al și S pot substitui Si în structura C<sub>2</sub>S, astfel stabilizându-se forma polimorfă  $\beta$ -C<sub>2</sub>S în special la temperaturi peste temperatura de descompunere (~ 1170 °C în sisteme deschise) a sulfospuritului C<sub>5</sub>S<sub>2</sub> $\bar{S}$ .

Substituția are loc după schema:



deci mișcării a doi cationi de Si<sup>4+</sup> necompensați în cazul difuziei în sens contrar a unui cation de Al<sup>3+</sup> și S<sup>6+</sup> îi corespunde și deplasarea unui electron.

O altă substituție de același fel a fost semnalată de Grimmer și colaboratorii [9] care au determinat ca agenți stabilizatori P și Ba pentru formele  $\alpha'$  - sau  $\alpha$  - C<sub>2</sub>S în funcție de cantitatea de P și Ba (cantitățile mai mari favorizează forma  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S).

În acest caz s-a determinat că Ba<sup>2+</sup> substituie Ca<sup>2+</sup> iar P<sup>5+</sup> pe Si<sup>4+</sup>.

Difuzia unor cationi mai mari decât Ca<sup>2+</sup> sau a unor ioni care formează grupe anionice mai mici decât gruparea [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> stabilizează forma polimorfă  $\beta$ -C<sub>2</sub>S.

Rezultate foarte bune se obțin la înlocuirea radicalilor [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> cu grupe anionice având o sarcină mai mare și în același timp dimensiuni mai mici cum este [BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>.

În condițiile unei diferențe în mobilitatea ionilor care difuzează, ia naștere un potențial electric care duce la o reglare a vitezei de migrare, putându-se vorbi de o viteză medie aproximativ egală a ionilor diferiți.

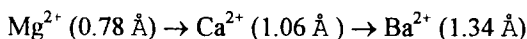
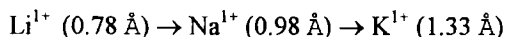
Deplasarea ionilor proprii în oxizi trebuie privită diferențiat pentru oxizii stoichiometrici față de cei nonstoichiometrici, concentrația mai mare de defecte de rețea la cei din urmă face ca viteza proceselor de difuzie să fie mai mare.

În soluții de oxizi în care există lacune de oxigen, deplasarea ionilor de oxigen se face prin lacunele respective, de aceea coeficientul de difuzie al oxigenului este în acest caz mai mare decât difuzia prin oxizii componenți ai soluției solide, luați separat.

În toată diversitatea mecanismelor enumerate mai sus, pătrunderea ionului mineralizator în rețeaua reactanților duce la ruperea legăturilor. Ca urmare poate avea loc o creștere a energiei libere a substratului, o labilizare a rețelei cristaline.

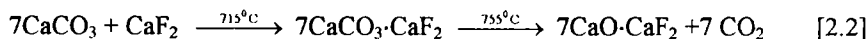
La folosirea ca mineralizatori a unor săruri simple, la același tip de anion procesul de difuzie decurge cu o viteză cu atât mai redusă cu cât raza cationului este mai mare.

Fluorurile elementelor din grupele I și II principale ale sistemului periodic au un efect de micșorare a temperaturii de decarbonatare a  $\text{CaCO}_3$  care scade în seriile:

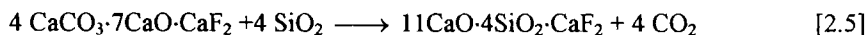


Acțiunea compușilor cu fluor asupra componentului argilos se manifestă prin ruperea legăturilor  $\text{Si} - \text{O}$  și  $\text{Al} - \text{O}$  cu distrugerea parțială a complexilor silicoaluminatici printr-o difuzie cuplată cu cea a ionilor  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{O}^{2-}$  în reactantul silicios, respectiv aluminos [10].

Mecanismul de acțiune al  $\text{CaF}_2$  în sistemul  $\text{CaCO}_3 - \text{CaF}_2$  este descris în [11] în următoarele etape, al căror mecanism principal de reacție este de difuzie:



Dacă în amestec este prezent și  $\text{SiO}_2$  atunci:



Se deschide perspectiva obținerii  $\text{C}_3\text{S}$  la temperaturi cu 150 - 200 °C mai joase decât cea din amestecurile de materii prime obișnuite [12].

Mineralul  $\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{19}\text{CaF}_2$  are celula ortorombică, densitatea 3.13 g/cm<sup>3</sup>, indicii de refracție  $n_g = 1.684$  și  $n_p = 1.676$  și este stabil între 1100 - 1185 °C.

La 1185 °C se topește cu descompunere în  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  și topitură.

V. Gutt [13] , consideră acest compus ca o soluție solidă de  $\text{CaF}_2$  în  $\text{C}_3\text{S}$  având formula  $3(\text{C}_3\text{S}) \cdot x\text{CaF}_2$ .

Dacă pentru compusul  $11\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$  nu există studii care să semnaleze prezența unor proprietăți hidraulice ale acestuia, el a deschis însă perspectiva studierii și a obținerii  $\text{C}_3\text{S}$  la temperaturi sub temperatura sa obișnuită de formare și stabilitate din sistemul  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ , prin reacții în fază solidă și utilizarea ca mineralizator a  $\text{CaF}_2$ .

Glaser și Shame [14] au demonstrat existența unei soluții solide având structura romboidală a  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  de compoziția  $\text{Ca}_3[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x][\text{O}_{5-x}\text{F}_x]$  a cărei limită de stabilitate termică este sub  $1250^\circ\text{C}$ . Utilizarea potențialului mineralizator al fluorinei este atins printr-o substituție cuplată  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{F}^-$  pentru  $\text{Si}^{4+}$  respectiv  $\text{O}^{2-}$ .

Aspectul important al dezvoltării mineralizatorilor aluminofluorurați este acela de a atinge stadiul final de formare a  $\text{C}_3\text{S}$  prin reacții care se produc în întregime în fază solidă. La apariția fazei lichide Al și F se concentrează în aceasta, ei tinzând să acționeze în continuare mai mult ca fondanți decât ca mineralizatori.

Rezultate optime ale sintezei  $\text{Ca}_3[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x][\text{O}_{5-x}\text{F}_x]$  s-au obținut pentru  $x \sim 0,15$  pentru care temperatura de sinteză prin reacții în fază solidă a putut fi coborâtă până la  $\sim 1050^\circ\text{C}$ , iar cimentul obținut prin măcinarea la suprafețe de aproximativ  $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$  cu un adaos de 2,5% ghips a permis obținerea unor rezistențe la compresiune între 205 și  $266 \text{ daN/cm}^2$ .

Pe de altă parte se poate observa că această soluție solidă poate fi privită și ca o soluție solidă între  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  și că ea arată posibilitatea de formare la arderea amestecurilor brute de ciment obișnuit a  $\text{C}_3\text{S}$  la temperaturi cu aproximativ  $100 - 150^\circ\text{C}$  mai scăzute decât cea normală de apariție.

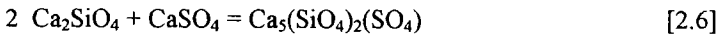
Christensen și Johansen [15] estimează că prin utilizarea optimă a F ca mineralizator se poate face o reducere a consumului energetic la ardere cu aproximativ  $25 \text{ Kcal/Kg}$ , însemnând o reducere de la 775 la  $750 \text{ Kcal/Kg}$  clincher.

Studiile și rezultatele acțiunii sulfatilor ca mineralizatori cu participarea la procese în fază solidă sunt mult mai modeste decât cele ale acțiunii halogenilor sau ale combinațiilor de halogenuri și sulfati.

Zhang [16] studiind reacția de sulfatare a  $\text{CaCO}_3$  în condiții care au asigurat nedescompunerea  $\text{CaCO}_3$  în  $\text{CaO}$ , a determinat că această reacție este de ordinul I și are o energie de activare de  $35.9 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pentru reacția de sulfatare propriuzisă și de  $66.5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pentru procesul de difuzie prin stratul de produs de reacție. S-a determinat astfel că la temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  și un timp de expunere de 10 minute pentru o concentrație în  $\text{SO}_2$  de 2000 ppm, rata de conversie a  $\text{CaCO}_3$  este de 70%.

W. Gutt și M.A. Smith [17] studiind sistemul  $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{CaSO}_4$  au determinat un singur compus ternar care se formează prin reacții în fază solidă:  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$ , care la  $1298 \text{ }^\circ\text{C}$  [18] se descompune în  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{CaSO}_4$ . Formarea sulfosilicatulului de calciu este semnalată în [19] la temperaturi sub  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , dar echilibrul prin reacții în fază solidă este caracteristic în acest sistem pentru zonele care nu sunt bogate în  $\text{CaF}_2$  și  $\text{CaSO}_4$ . În aceste din urmă zone, faza lichidă apare la  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , dar ele nu prezintă un interes semnificativ pentru chimia cimentului.

Reacția în fază solidă:



are o cinetică controlată de procesul de difuzie, fiind reprezentată de o ecuație

$$\text{Ghinsling - Brounstein [20]: } G(\alpha) = 1 - (2/3) \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad [2.7]$$

și o energie de activare  $E_a = 157 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [21].

Chiar și în cimenturile sulfataluminat belitice (studii în sistemul  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4$ ), cercetătorii firmei Onoda [22] confirmă aceste aspecte și semnalează formarea  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}\bar{\text{S}}$  încă de la  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (alături de  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ), iar la temperaturi de peste  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  începe o ușoară descompunere a sa cu formarea  $\text{C}_2\text{S}$ .

La  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  descompunerea  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}\bar{\text{S}}$  este aproape complectă și principalele 4 minerale ale clincherului:  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{CaSO}_4$  sunt formate, excesul de  $\text{CaSO}_4$  (cel nefixat în  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) contribuie apoi la stabilizarea formei  $\beta$ -  $\text{C}_2\text{S}$ .

Chiar dacă cinetica formării acestor minerale este influențată de prezența fazei feritice care de pe la  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  poate să fie semnificativ transformată în fază topită, procesele mai sus menționate sunt puțin afectate de acest aspect, ele desfășurându-se predominant prin reacții în fază solidă.

Se consideră la ora actuală [23] că la temperatura de ardere (1250 - 1300 °C) specifică cimenturilor cu temperatură joasă de ardere, aproximativ 8% SO<sub>3</sub> este încorporat în matricea cristalină a C<sub>2</sub>S, ceea ce împiedică formarea C<sub>3</sub>S. Adăugarea în sistem a unor mici cantități de CaF<sub>2</sub> scade cantitatea de SO<sub>3</sub> încorporat în belit la < 5%, ducând la formarea unor clinchere mai bogate în C<sub>3</sub>S și C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ și a unor cimenturi cu rezistențe la compresiune favorabile la un adaos optim de ghips.

Cantitatea de SO<sub>3</sub> încorporată în rețeaua C<sub>2</sub>S este mai puțin influențată de cantitatea de fază topită și într-o mai mare măsură de tipul de cationi prezenți în amestecul brut (în special Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [24], găsindu-se în faza belitică a unor clinchere sulfataluminat belitice dizolvată o cantitate de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și alcalii, la aproximativ jumătate din cea a unui ciment portland obișnuit și o cantitate de SO<sub>3</sub> mult mai mare decât în acestea [22].

Studiindu-se echilibrele în fază solidă din sistemul CaO – C<sub>2</sub>S – CaSO<sub>4</sub> – CaF<sub>2</sub> [19], în intervalul de temperatură 1000 - 1150 °C au fost găsiți doi compuși binari: 2C<sub>2</sub>S·CaF<sub>2</sub> și 3C<sub>3</sub>S·CaF<sub>2</sub>. Primul compus sintetizat de Andrews [25] este stabil peste 1040 °C iar cel de al doilea sintetizat de Gutt și Osborne [26] este stabil între 1120 și 1175 °C.

Gilioli & Co. [19] consideră că la 1150 °C compoziția lui 3C<sub>3</sub>S·CaF<sub>2</sub> este mai bine reprezentată prin 19CaO·7SiO<sub>2</sub>·2CaF<sub>2</sub> pentru care S. Akaiawa a găsit formula: 11CaO·4SiO<sub>2</sub>·CaF<sub>2</sub> [27] similar cu datele din [11].

Singurul compus ternar din acest sistem este fluorelestaditul 3C<sub>2</sub>S·3CaSO<sub>4</sub>·CaF<sub>2</sub> care este stabil în intervalul de temperatură 900 - 1260 °C și care acționează ca un compus intermediar în procesul de clincherizare al cimenturilor mineralizate cu amestecuri de sulfați și floruri.

## **2.2 Acțiunea mineralizatorilor sulfat - halogenați în procesele care au loc cu participarea topiturii**

Apariția fazei lichide accelerează formarea mineralelor din clincher ca o consecință a intensificării procesului de legare a CaO și de formare a alitului. Temperatura de apariție a fazei topite și implicit a proceselor mai sus menționate este

determinată de compoziția oxidică a amestecului brut și de natura și cantitatea mineralizatorilor utilizați.

Topitura de clincher de compoziție eutectică ( $\epsilon_2$ ) din parageza:  $C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$  aparținând sistemului:  $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ , este la temperatura de 1338 °C, în tabelul 2.1 fiind prezentate comparativ compozițiile eutectice și temperaturile pentru sistemele binare ale sărurilor mineralizatoare:

$CaF_2 - CaSO_4$ ,  $CaF_2 - CaCl_2$ ,  $CaCl_2 - CaSO_4$ .

Tabelul 2.1

nr. crt.	Sistemul:	Proporția de săruri în % procente molare			Temperatura de topire [°C]
		CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
1	CaF <sub>2</sub> - CaSO <sub>4</sub>	50	-	50	951
2	CaF <sub>2</sub> - CaCl <sub>2</sub>	15.5	80.5	-	651
3	CaCl <sub>2</sub> - CaSO <sub>4</sub>	-	87.5	12.5	708

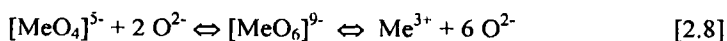
Se observă că în sistemele binare sulfat-halogenat de calciu, temperatura de apariție a fazei topite este cu aproximativ 400 - 600 °C mai coborâtă decât în parageza:  $C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF$ , în care se încadrează clincherele portland obișnuite.

Mecanismele de acțiune ale topiturilor sulfat-halogenate în corelație cu compoziția chimică a clincherelor sunt deosebit de complexe, așa cum se va arăta în continuare.

#### Structura topiturilor de clincher

Topitura din clincher trebuie privită ca un lichid cu o anumită structură compusă din radicali ai acidului silicic ce apar predominant sub forma unor complecși  $[SiO_4]^{4-}$ , ioni de  $Ca^{2+}$  și particule amfotere de  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  care formează în funcție de condiții grupări  $[MeO_4]^{5-}$  sau  $[MeO_6]^{9-}$ , alți ioni alcalini sau alcalino-pământoși care au tendința de a depolimeriza lanțurile formate prin selecționarea ionilor de oxigen legați covalent cu care formează structuri de coordinație proprie.

Caracterul amfoter al ionilor de  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  condiționează apariția unui echilibru între diferitele lor forme de coordinație [28].



Prezența în topitura de clincher de compoziție eutectică  $\varepsilon_2$  ( $\text{CaO} = 54.8\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 6.0\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22.7\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 16.5\%$ ) a sulfatilor:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , deplasează echilibrul [2.8] în sensul formării complexilor octaedrici  $[\text{MeO}_6]^{9-}$ , materializată de fapt prin creșterea cantității de complecși aluminatici octaedrici  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  în detrimentul celor tetraedrici  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ .

Adaosul de  $\text{MgO}$  (adică existența amestecului  $\text{R}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SO}_3$  în topitură, de exemplu la un conținut de  $\text{R}_2\text{O} = 0.4\%$ ,  $\text{MgO} = 4.4\%$  și  $\text{SO}_3 = 3.2\%$ , așa cum s-a studiat în [28]), deplasează echilibrul acido-bazic [2.8] în sensul formării complexilor  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedrici și produce simultan o depolimerizare a radicalilor acidului silicic.

În prezența elementelor - p - se observă destructurarea cea mai puternică a sistemului, prin scăderea bazicității sistemului și creșterea numărului grupărilor  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  și  $[\text{FeO}_6]^{9-}$ . Prezența ionilor mineralizatori  $\text{Cl}^-$  și  $\text{F}^-$  deplasează echilibrul [2.8] în sensul formării ionilor de aluminiu în coordinație octaedrică.

Topiturile ce conțin amestecul mineralizator:  $\text{CaF}_2 - \text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4$  sau  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ , dau sticle cu același spectru IR cu cele ce conțin  $\text{F}^-$  și  $\text{Cl}^-$ , dar apar și oscilațiile caracteristice grupărilor  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### Vâscozitatea topiturilor

Scăderea vâscozității topiturii realizată pe seama distrugerii scheletului său de complecși anionici și prin creșterea mobilității ionilor  $\text{Ca}^{2+}$ , intensifică procesele de difuzie în topitură și în consecință crește viteza reacțiilor chimice.

Sulfatii alcalini (care pot apărea uneori în cantități semnificative chiar în materiile prime ale fabricilor de ciment), cresc mobilitatea topiturii dar mai puțin intensiv decât la acțiunea individuală a grupărilor anionice  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , apărând și o anomalie a comportării  $\text{K}_2\text{SO}_4$  comparativ cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (curbele 1 și 6 din fig. 2.1), explicată prin bazicitatea mai ridicată a ionilor  $\text{K}^+$  (conform regulii Kassel, are loc o accentuare a proprietăților bazice cu creșterea razei ionului:  $r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Na}^+} = 0.79 \text{ \AA}$  și o scădere a energiei de legătură  $\text{Me} - \text{O}$ ).



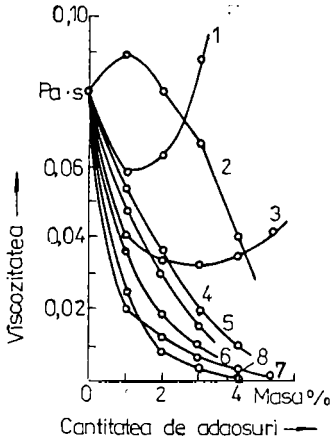


fig. 2.1.

- 1-  $K_2SO_4$ ; 2-  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ; 3-  $MgO$ ;
- 4-  $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ ;
- 5-  $K_2SO_4 + Na_2SO_4 + MgSO_4$ ;
- 6-  $Na_2SO_4$ ; 7-  $R_2O + MgO + SO_3$ ;
- 8-  $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$

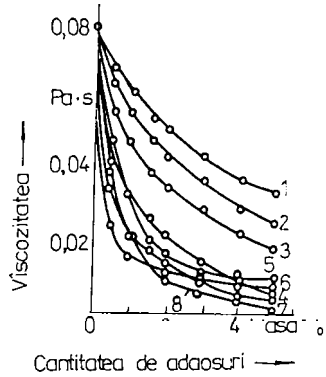


fig. 2.2

- 1-  $CaSO_4$ ; 2-  $CaCl_2$ ; 3-  $CaF_2$ ; 4-  $HCl$ ;
- 5-  $CaCl_2 + CaSO_4$ ;
- 6-  $CaCl_2 + CaF_2$ ;
- 7-  $HF$ ;
- 8-  $CaF_2 + CaSO_4$ ;

Figurile: 2.1 și 2.2, Izotermele vâscozității la 1450 °C în funcție de conținutul de adaos mineralizator [28]

O micșorare intensivă a vâscozității topiturii are loc în prezența halogenilor și a amestecurilor de săruri:  $CaF_2 + CaSO_4$ ,  $CaCl_2 + CaSO_4$ ,  $CaCl_2 + CaF_2$  introduse în raporturi de masă corespunzătoare eutecticelor lor date în tabelul 2.1. Se observă din fig. 2.2 că sistemele de săruri compuse sunt mai eficiente decât cele de săruri singulare și depășesc chiar eficacitatea halogenurilor [fig. 2.2, curbele 4 și 7], ceea ce este foarte vizibil la concentrații sub 1%.

$MgO$  la o concentrație sub 1% (fig. 2.1 curba 3) acționează deosebit de intensiv, explicabil prin slăbirea rezistenței complexilor heterogeni, dar în amestecul complex cu sulfatați metalelor alcaline (figura 2.1 curba 7,  $R_2O = 0.4\%$ ,  $SO_3 = 3.2\%$ ,  $MgO = 4.4\%$ ) în adaos de 0.5 - 2.5 % față de topitură, produce o scădere apreciabilă a vâscozității de la 0.08 Pa·s la 0.01 Pa·s. Peste concentrația de 2.5% nu mai are loc o scădere semnificativă a vâscozității datorită faptului că echilibrul dinamic între complexii

tetraedrici și octaedrici ai elementelor amfotere Al și Fe nu mai poate fi deplasat în domeniul octaedric. Se apreciază deci că echilibrul acido - bazic dintre diferitele forme de coordinație ale ionilor de  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  au o influență hotărâtoare asupra vâscozității topiturii de clincher, fiind puternic influențat de prezența sulfatilor și a halogenurilor cât și de diverșii cationi ce compun aceste săruri mineralizatoare.

### Tensiunea superficială

Tensiunea superficială care este determinată de structura topiturii și în principal de stratul superficial, se modifică la adaosul diferitelor elemente nu numai ca urmare a modificării activității superficiale a ionilor deja existenți în topitură, dar și din cauza mării capacități de adsorbție a ionilor adăugați.

Tensiunea superficială a topiturii eutectice de clincher portland este la  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $\sigma = 0.55\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  și scade în prezența sulfatilor alcalini (fig. 2.3) la  $\sigma = 0.374\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  la 3%  $Na_2SO_4$  și  $\sigma = 0.356\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  la 3%  $K_2SO_4$  (explicabile prin valoarea mai scăzută a energiei de legătură K - O de 46 KJ/mol comparativ cu Na - O de 84 KJ/mol ).

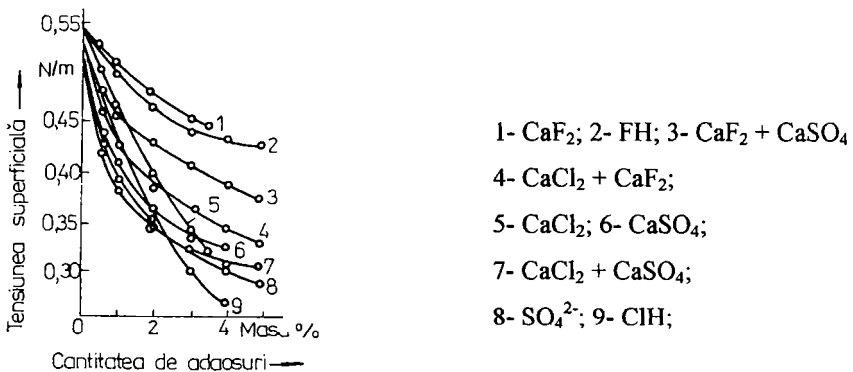


Fig. 2.3 Izotermele la  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ale tensiunii superficiale în funcție de conținutul de adaosuri [28].

În prezența ionilor  $F^-$  și  $Cl^-$ , vâscozitatea topiturii eutectice scade puternic (fig. 2.3, curbele 2 și 9).

Prin îmbogățirea stratului superficial al topiturii cu ioni de halogenură crește aciditatea lichidului ce se găsește în zona de contact dintre particulele de  $CaO$  și  $C_2S$ . Prin aceasta în acest strat, conținutul de grupări  $[MeO_6]^{9-}$  crește pe seama grupărilor  $[MeO_4]^{5-}$  ceea ce duce la o scădere a vâscozității. În stratul intermediar foarte mobil al topiturii formate este accelerată astfel difuzia ionilor  $Ca^{2+}$  și  $SiO_4^{2-}$ , activându-se procesul de dizolvare și cristalizare.

Activitatea superficială mai ridicată a ionilor de  $Cl^-$  față de  $F^-$  este explicată prin faptul că ionii  $F^-$  se concentrează în mai mare măsură față de  $Cl^-$  în sfera de coordinație a ionilor  $Ca^{2+}$ , ceea ce îngreunează împingerea lor în stratul superficial al topiturii. Din acest motiv, energia superficială a topiturii se micșorează în mai mare măsură la schimbul  $O^{2-}$  cu  $Cl^-$  în stratul superficial.

În prezența sărurilor complexe din sistemele:  $CaCl_2 - CaSO_4$ ,  $CaF_2 - CaCl_2$  și  $CaF_2 - CaSO_4$ , intensitatea scăderii tensiunii superficiale poate fi ordonată în următoarea serie:  $CaF_2 + CaSO_4 < CaF_2 + CaCl_2 < CaSO_4 + CaCl_2$

Pentru toate probele sulfatice sau halogenate studiate cât și pentru amestecurile lor complexe, tensiunea superficială scade semnificativ până la concentrații ale acestora în topitură de 1.5 - 2%, după care modificările nu mai sunt atât de importante.

După cum se menționează și în [29] valorile scăzute ale tensiunii superficiale ale topiturilor de clincher (în prezența sulfaților alcalini) pot să producă o înrăutățire a aglomerării particulelor în cuptoarele rotative, drept pentru care se accentuează formarea de praf de clincher și se sugerează [30] existența unui raport optim tensiune superficială /vâscozitate la arderea clincherelor.

### **2.3 Acțiunea mineralizatorilor sulfat - halogenați în procesele de cristalizare și formare a alitului**

Dimensiunea cristalelor mineralelor din clincher cât și textura acestora depind de o serie de parametri ai procesului de ardere (temperatură, viteză de răcire etc), de

caracteristici ale topiturii și ale fazelor solide formate ce sunt în echilibru cu aceasta, de natura și cantitatea sărurilor mineralizatoare prezente în sistem.

În prezența mineralizatorilor scade vâscozitatea topiturii intensificându-se astfel procesele de difuzie și de nucleație, de asemenea scade tensiunea superficială intensificându-se difuzia ionilor în stratul intermediar și activându-se astfel procesele de dizolvare și cristalizare.

Prin stratul superficial al topiturii are loc adsorbția grupărilor anionice și ca urmare a mobilității reduse a complexilor acidului silicic are loc o concentrare a acestora în zone ale topiturii în apropierea fazelor cu conținut de silice ce se dizolvă.

La conținuturi de silice de 0.5 până la 0.8%, fazele acestea sunt dizolvate complet în matricea oxidică corespunzătoare topiturii de clincher.

În [31] se arată că în prezența sărurilor mineralizatoare apare o dezamestecare a topiturii de clincher în două faze: o topitură oxidică cu ionii sării mineralizatoare adăugate în ea și o topitură de sare ce conține ioni ai componentelor oxidice.

Mărimea zonelor de dezamestecare trebuie corelată și cu parametrii cationului sării mineralizatoare prin potențialul ionic  $Z/r$ , tăria câmpului cationic  $Z/r^2$  ( $Z$  - valența cationului,  $r$  - raza ionică) sau electronegativitatea cationului.

Astfel la utilizarea  $K_2SO_4$  ca mineralizator, mărimea zonelor separate prin dezamestecare în topitura de clincher de compoziție eutectică este de  $(0.6 \div 1.3) \cdot 10^3 \text{ \AA}$  pentru o concentrație de 1%  $K_2SO_4$  - comparativ cu  $(1 \div 3) \cdot 10^3 \text{ \AA}$  pentru 1%  $Na_2SO_4$  - iar la o concentrație de 2%  $K_2SO_4$  zonele individuale încep să se unească formând o structură de tip rețea elicoidală, pentru ca la concentrații de peste 3% matricea oxidică să nu mai poată "ține" domeniile mari ale topiturii de sare care migrează în straturile superficiale, unde datorită densității scăzute ( $\rho_{K_2SO_4} = 1820 \text{ Kg/m}^3$ ,  $\rho_{Na_2SO_4} = 1930 \text{ Kg/m}^3$  și  $\rho_{\text{topitură de clincher}} = 2800 \text{ Kg/m}^3$ ), sarea mineralizatoare formează un strat la suprafață peste topitura oxidică. Acest proces produs de excesul de mineralizator în topitura eutectică poartă numele de macrodezamestecare, un proces cu caracter cinetic care face ca din topitura oxidică să apară picături de sulfat (alcalin) care la răcire rapidă cristalizează.

623.434 (1/2)

Din punct de vedere al obținerii unui clincher de calitate, adică o bună formare a granulelor de clincher în zona de sinterizare și o utilizare normală a cuptorului rotativ, macrodezamestecarea este de nedorit. Picăturile de topitură de compoziție alcalino-sulfatică au o vâscozitate ( $\sigma$ ) redusă și duc la agregarea făinii brute ce se sinterizează la particole mici sub formă de praf de clincher ce influențează negativ activitatea cuptorului și reduc activitatea hidraulică a clincherului [32].

În topiturile cu conținut de halogen, separările apar la concentrații mai scăzute ale anionilor decât la topiturile cu conținut de sulfat. La un conținut total de 0.3 până la 0.5% al combinațiilor cu fluor, clor sau sulf în clincher este de așteptat apariția de zone microdezamestecate în topitura oxidică, cu influență asupra mecanismului și cineticii formării alitului.

Tendența topiturii spre dezamestecare crește cu ridicarea acidității anionilor în seria:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$  precum și cu creșterea bazicității elementelor s:  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{1+} \rightarrow \text{K}^{1+}$ . Topiturile compuse sare - oxid formate la dezamestecare în sistemele de săruri:  $\text{SO}_4^{2-} - \text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4$ ,  $\text{R}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{MgO}$  ș.a.m.d., au o vâscozitate cu 1 până la 2 ordine de mărime mai scăzută și o tensiune superficială de 2 până la 4 ori mai scăzută decât cele ale topiturilor ce apar în sistemul  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Solubilitatea  $\text{CaO}$  în topiturile compuse pe baza sărurilor mai sus menționate crește cu ridicarea temperaturii în domeniul 950 - 1227 °C cu un gradient de temperatură de  $2 \cdot 10^{-2} \%$ /grad, cea mai mare solubilitate a  $\text{CaO}$  (12 - 15%) apărând în topituri de  $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4$  la 1100 - 1300 °C.

Solubilitatea  $\text{CaO}$  în aceste topituri de săruri scade în ordinea:  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ .

În topiturile compuse de săruri saturate în  $\text{CaO}$ , se dizolvă până la 1.83%  $\text{SiO}_2$  la 1000 °C în sistemul  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$  și până la 1% oxid de aluminiu și fier, iar în sistemul  $\text{CaF}_2 - \text{CaSO}_4$  la o temperatură de 1200 °C sunt dizolvate: 1.55%  $\text{SiO}_2$ , 0.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și 1.20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

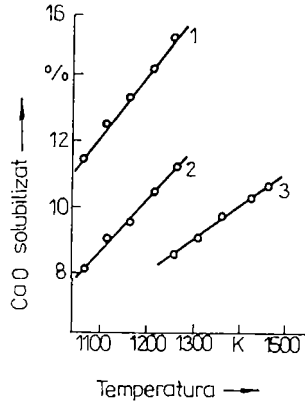


Fig. 2.4 Influența temperaturii asupra solubilității CaO în topituri eutectice de săruri:  
1.  $\text{CaCl}_2 + \text{CaSO}_4$  2.  $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$  3.  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  [31].

CaO se dizolvă mai rapid în topiturile de săruri mai puțin vâscoase. Aceste topituri preiau funcția unui mediu de transport pentru cationii de calciu ce difuzează în domeniile locale îmbogățite în acid silicic, domenii în care are loc formarea și cristalizarea alitului. La cristalizarea topiturilor de săruri ce se dezamestecă datorită saturării cu oxizi de Ca, Si, Al și Fe, se formează paralel cu sărurile simple și combinații și faze silicaticе, primordial  $\text{C}_3\text{S}$ . La cristalizarea topiturilor de săruri, de la utilizarea mineralizatorilor sulfat-halogenati saturate cu oxizi, se formează 4 - 9%  $\text{C}_3\text{S}$  dovedindu-se astfel posibilitatea formării alitului în topiturile de săruri ce se separă.

Studiile din acest domeniu [33, 34, 35] arată rolul benefic, chiar deosebit de important al adaosului de MgO la amestecurile de săruri mineralizatoare, a cărui prezență într-un sistem de săruri ce se dezamestecă, prin creșterea energiei superficiale a topitului oxidice, crește solubilitatea sulfatilor (alcalini) în această topitură și scade spațiile de segregare. În [36] se specifică faptul că un conținut ușor ridicat de MgO în amestecul brut ajută la incorporarea fluorului în alit și îi sporește acestuia reactivitatea.

Formarea  $C_3S$  este legată de solubilitatea  $CaO$  în topiturile din clincher, de aceea efectul mineralizator al sulfatilor, halogenurilor sau amestecurilor lor este raportat la acest "indicator" [37].

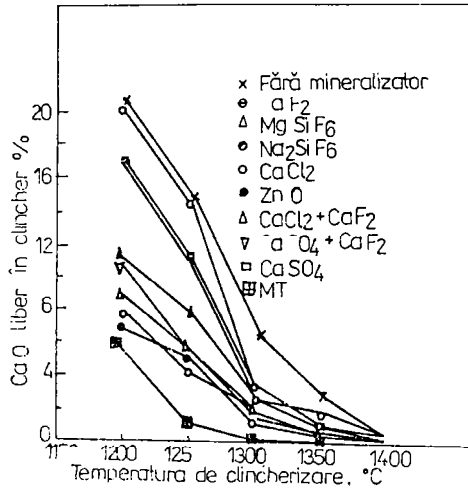


Fig. 2.5 Efectul temperaturii de clincherizare asupra cantității de  $CaO$  legat într-o compoziție de clincher portland, la utilizarea diferitelor săruri sulfat halogenate ca mineralizatori [37].

### 3. CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE PE BAZĂ DE CLINCHERE PORTLAND MODIFICATE PRIN ADAOSURI MINERALIZATOARE SULFAT - HALOGENATE

Clincherele de ciment portland obținute prin utilizarea mineralizatorilor se mai pot numi și clinchere de ciment portland modificat datorită faptului că prin utilizarea mineralizatorilor se intensifică reacțiile de formare a mineralelor, se modifică limitele de stabilitate termică a acestora și se obțin minerale cu o activitate hidraulică îmbunătățită, ceea ce face ca în cimenturile mineralizate, compoziția mineralogică să fie puțin diferită de cea a unor clinchere portland rezultate din același amestec brut sau față de cea calculată cu relațiile lui Bogue.

Utilizarea mineralizatorilor sulfat - halogenați are ca rezultate vizibile:

a) accelerarea proceselor de formare a mineralelor din clincher cu modificări ale structurii și texturii acestora și b) formarea de noi compuși mineralogici în clinchere care dau proprietăți specifice pentru aceste clinchere, dar în multe situații trebuie luată în considerare și c) influența diverșilor cationi ce însoțesc amestecurile mineralizatoare, a căror "activitate" este considerată în multe cazuri mai importantă decât cea a grupărilor anionice în sine.

a) Această situație este cel mai bine ilustrată de utilizarea unor amestecuri mineralizatoare sulfat - halogenate într-un procent de max 1 – 3% în amestecul brut, când se obține în special reducerea temperaturii de ardere (cu 100 - 150 °C), creșterea cantității de alit și stabilizarea formelor belitice active.

G.K. Moir [38] exemplifică obținerea unor cimenturi înalt alitice ( ~ 80% alit ) pornindu-se de la un amestec brut care are o calce standard  $S_k = 1$  și care au fost mineralizate cu amestecul complex:  $2\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.5\% \text{CaF}_2$ . Aceasta a dus la scăderea temperaturii de ardere de la aproximativ 1550 °C (la care exista un oxid de calciu liber de 5.5% pentru clincherul nemineralizat), la o temperatură de 1450 °C la utilizarea mineralizatorului și rezultând un conținut de 2.0 % în oxid de calciu liber.

Temperatura minimă ( 1370 °C ) la care conținutul de CaO liber din clincher nu a depășit 2% a fost obținută prin utilizarea amestecului mineralizator de 6%  $\text{CaSO}_4$  și 0.5



%  $\text{CaF}_2$ , ceea ce a dus însă la prezența în clincher și a unor compuși sulfatați și la obținerea unui ciment cu întărire rapidă, ce a avut la 3 zile de întărire, 77% din rezistența finală de la 28 de zile (care a fost de 60.7 MPa). Dinamica de variație a rezistențelor în perioada de întărire a fost crescătoare.

Așa cum s-a menționat, utilizarea singulară a fluorurilor ca mineralizator are un efect benefic asupra formării alitului după cum este prezentat și în [39] în care se arată că pentru un clincher având  $S_k = 0.96$ ,  $M_{Si} = 2.2$  și  $M_{Al} = 2$ , utilizarea mineralizatorului  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  în procent de 0.5% la o temperatură de ardere de 1350 °C, a dus la modificarea procentului de alit respectiv belit, care au fost de 43.2% respectiv 28.9% pentru cimentul nemineralizat, la 58.6% respectiv 14.2% pentru cimentul mineralizat.

La introducerea mineralizatorilor este importantă nu numai cantitatea de mineralizator ci și ordinea tehnologică a operațiilor de introducere a mineralizatorului.

În [40] urmărindu-se influența  $\text{CaF}_2$  asupra a 3 tipuri de clinchere obținute industrial:

- a) pentru un clincher alitic  $S_k = 0.92$ ,  $M_{Si} = 2.3$ ,  $M_{Al} = 1.2$
- b) pentru un clincher cu întărire rapidă:  $S_k = 0.89$ ,  $M_{Si} = 2.4$ ,  $M_{Al} = 1.2$
- c) pentru un clincher destinat cimenturilor rezistente la sulfați:  $S_k = 0.83$ ,  
 $M_{Si} = 2.2$ ,  $M_{Al} = 0.92$ .

în care mineralizatorul s-a introdus astfel la măcinarea amestecurilor: calcar +  $\text{CaF}_2$ , cenușă +  $\text{CaF}_2$  și amestecul brut +  $\text{CaF}_2$ , s-a constatat că s-a obținut un conținut maxim de alit în amestecurile: cenușă +  $\text{CaF}_2$ . Astfel pentru clincherul alitic prin utilizarea mineralizatorului prin amestecul măcinat de cenușă +  $\text{CaF}_2$ , alitul a crescut de la 61% (pentru amestecul nemineralizat) la 70%, în timp ce belitul a scăzut de la 21% la 6%.

Măcinarea  $\text{CaF}_2$  împreună cu calcarul au dus la scăderea conținutului de alit sub valoarea calculată deși aceste amestecuri au realizat cele mai bune rezistențe mecanice ale cimenturilor, combinat cu cel mai mic procent de CaO liber în clincher la toate temperaturile de ardere.

În funcție de particularitățile instalațiilor de ardere și condițiile tehnologice de introducere, utilizarea mineralizatorului halogenat în cantități reduse (< 1 %) pare a influența semnificativ reacțiile în fază solidă cu formarea belitului (și evident de stabilizare termică a acestuia) așa cum se observă și din [41], în care se precizează că

utilizarea fluorului (sau clorului) ca mineralizator accelerează formarea belitului și modifică zona reacțiilor exoterme din cuptor.

Rolul benefic al utilizării halogenilor asupra formării alitului este confirmat și în [42] în care se arată că utilizarea a 2%  $\text{CaF}_2$  în amestecul brut pentru clincherul de ciment portland a sporit considerabil cantitatea de alit și a scăzut temperatura de ardere cu 50 -150 °C, fluorura fiind mai eficientă decât clorura de calciu, iar în [43] se arată că utilizarea amestecului complex:  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  într-un cuptor vertical, crește conținutul de alit și dă un clincher mai bine cristalizat.

În [44] investigându-se efectul  $\text{CaF}_2$  asupra vitezei de formare a  $\text{C}_3\text{S}$  din  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{CaO}$  în intervalul de temperatură 1350 - 1500 °C, viteza de reacție a crescut cu un factor de 2.4 și 2.8 la 1350 °C prin adăugarea de 0.5% respectiv 1%  $\text{CaF}_2$ , în timp ce la 1500 °C factorul de creștere a fost de 1.2 respectiv 1.7.

Blanco Varela & Co [45] descrie efectul mineralizator și implicit de economisire de energie la ardere, prin utilizarea unei cenuși zburătoare cu un conținut ridicat de  $\text{CaO}$  liber și sulfat, iar ca adaos mineralizator halogenat la amestecul brut pentru ardere s-a folosit  $\text{CaF}_2$ . Compoziția procentuală a cenușii respectiv a amestecului brut au fost:  $\text{SiO}_2 = 11.85$  respectiv 16.15,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.34$ ; 1.93,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.93$ ; 1.21,  $\text{CaO} = 57.35$ ; 46.04,  $\text{MgO} = 0.093$ ; 0.14,  $\text{SO}_3 = 10.54$ ; 1.62,  $\text{Na}_2\text{O} = 0.1$ ; 0.01,  $\text{K}_2\text{O} = 0.38$ ; 0.01, iar  $\text{CaF}_2 = 0.52$  %. La 1125 °C amestecul brut conținea fluorelestaditul ( $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$ ) și 10 %  $\text{C}_3\text{S}$ , iar 1187 °C conținea 35 %  $\text{C}_3\text{S}$ . La 1337 °C reacțiile de formare a principalelor minerale din clincher:  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  erau terminate. La 1175 °C exista o fază lichidă fluorosulfatică.

Așa cum se arată într-un brevet spaniol [46], se pot folosi ca sursă de sulf combustibili conținând sulf, în acest caz au fost adăugate alături de acesta și anhidrit sau ghips astfel încât conținutul de  $\text{SO}_3$  din clincher să fie de 1.4 - 3.8%. Pentru realizarea amestecului complex mineralizator s-a adăugat amestecului brut și 0.6 - 1.5%  $\text{CaF}_2$ , astfel încât raportul  $\text{SO}_3 / \text{F}$  din clincher să fie 6.0 - 6.5, existând astfel un raport molecular  $\text{CaSO}_4 / \text{CaF}_2$  (4.96 - 5.73), destul de apropiat de cel din fluorelestadit.

Amestecul brut conținând: calcar 78.36%, nisip 14.20%, ghips 5.79% și deșeu de  $\text{CaF}_2$  1.63%, a dus la obținerea unui clincher de compoziție:  $\text{SiO}_2 = 23.85\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.25\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.42\%$ ,  $\text{CaO} = 68.77\%$ ,  $\text{MgO} = 0.55\%$ ,  $\text{SO}_3 = 3.56\%$ ,  $\text{CaF}_2 = 1.16\%$ .

Prin utilizarea calcarului, zgurii de furnal, ghipsului și fluorurii de calciu s-a obținut un amestec brut cu un  $M_{\text{Al}} = 0.3 - 2.5$ ,  $\text{CaF}_2 = 0.6 - 1.5\%$ ,  $\text{SO}_3/\text{F} = 6 - 6.5$  care a avut o temperatură de ardere  $< 1350^\circ\text{C}$ .

b) La adăugarea unui procent mai mare de 3% (și în general între 3 - 8%) din amestecul mineralizator complex sulfat - halogen la amestecul brut pentru clinchere de tip portland, în clinchere pot fi găsiți alături de compușii mineralogici ai cimentului portland și compuși mineralogici specifici cimenturilor cu temperatură joasă de ardere:  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ , etc., cât și diverse faze sulfatate (sulfatați ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, etc.) dacă temperatura de clincherizare nu depășește domeniul de stabilitate termică al acestora. Se admite astăzi că în funcție de particularitățile instalației de ardere și compoziția amestecului brut, amestecul mineralizator se distribuie în principal la: a) formarea fazei sulfataluminatferitice respectiv halogenate b) până la 5 - 8 % din  $\text{SO}_3$  poate fi încorporat în matricea cristalină a  $\text{C}_2\text{S}$  [23], c) iar 4 - 11% din ( $\text{SO}_3$ ) inițial se volatilizează, d) iar o semnificativă parte poate forma soluții solide cu componenții fazei topite din clincher.

Prezența a 10%  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  în compoziția mineralogică a clincherului duce la încorporarea  $\Sigma (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \sim 5.02\%$  și 1.31%  $\text{SO}_3$  (echivalent 2.23%  $\text{CaSO}_4$ ).

Anne Marie Puri [47] studiind influența adaosului mineralizator complex  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  în procente de 5 - 10% într-un amestec brut caracterizat prin:  $S_k = 0.94 - 0.96$ ,  $M_{\text{Al}} = 1.2 - 1.4$  și  $M_{\text{Si}} = 1.71 - 1.83$ , constată o scădere a temperaturii de ardere la  $1250 - 1300^\circ\text{C}$  cât și o creștere a amplitudinii interferențelor de raze X specifice alitului cu creșterea proporției de adaos mineralizator. În același timp în clincherele mineralizate cu 7.5 și 10% adaos mineralizator și arse la  $1250^\circ\text{C}$  se semnaleză existența unei cantități de sulfataluminat de calciu (interferențe de raze X la  $3.72 - 3.74 \text{ \AA}$ ), pentru ca la  $1300^\circ\text{C}$  interferențele de raze X specifice acestui compus să scadă în intensitate ca urmare a descompunerii acestuia în baza stabilității sale termice limitate.

Apreciind efectul mineralizator al adaosului de  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  (raport molar 3:1) prin proprietățile de rezistență mecanică ale cimenturilor, s-a constatat un efect optim pentru proporții de 5 - 7.5% adaos mineralizator.

Într-un brevet german [48] este descrisă obținerea unui ciment cu o temperatură joasă de ardere de 1150 - 1350 °C pornind de la un amestec brut pentru clinchere portland cu utilizarea unui amestec mineralizator sulfat + halogenauri.

Clincherul de ciment are un conținut total de  $\text{SO}_3$  de 3 - 8% și compoziția mineralogică în limitele:  $\text{C}_3\text{S} = 30 - 80\%$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} = 5 - 30\%$ ,  $\text{C}_4\text{AF} < 30\%$ ,  $\text{C}_2\text{S} < 40\%$ ,  $\text{C}_3\text{A} < 20\%$ . Rezistențele mecanice ale unui asemenea ciment sunt cel puțin egale cu cele ale unui ciment portland obișnuit din același amestec brut nemineralizat și ars la temperatura normală de clincherizare.

Studiind comportarea unor cimenturi portland albe [49] obținute din materii prime care conțin  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$ , Blanco- Varela și colaboratorii folosesc un amestec brut convențional pentru cimenturi albe (notat A) și un altul în care o parte din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fost substituit cu mineralizatorii ghips și fluorină (notat B), așa cum este redat în tabelul 3.1

Tabelul 3.1

Compoziția	Cimentul A	Cimentul B
pierderi la calcinare	3.98	0.82
CaO	65.65	65.30
SiO <sub>2</sub>	21.28	24.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.92	1.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.37
MgO	0.83	0.55
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0.21	0.15
CaF <sub>2</sub>	0.59	1.65
SO <sub>3</sub>	3.23	2.78

Suma  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  din amestecul brut a fost: 6.08% pentru cimentul A și 6.41% pentru cimentul B, compozițiile mineralogice determinate prin analiză cantitativă cu raze X fiind redată în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

cimentul	$\text{C}_3\text{S}_{\text{SS}}$	$\text{C}_2\text{S}_{\text{SS}}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	fluorellestadit
A	69.59%	8.7%	10%	0.9%	-
B	65.9%	16.7%	4.6%	1.12%	5%

Cimentul A a prezentat o viteză de hidratare mai mare și rezistențe mecanice mai bune la primele termene, dar rezistențele mecanice sunt la termenele finale (28 de zile) foarte apropiate ca valori ( $> 500 \text{ daN/cm}^2$ ) pentru ambele cimenturi.

Întrucât nu sunt diferențe semnificative în compozițiile mineralogice ale celor două cimenturi, se consideră că viteza și căldura mai mică de hidratare ale cimentului B se datorează unui conținut mai mic de alit cât și faptului că prin încorporarea  $\text{F}^-$  și  $\text{Al}^{3+}$  în structura alitului reactivitatea acestuia cu apa scade. Cimentul B conține o cantitate de ~ 2.8 ori mai mare de  $\text{CaF}_2$  comparativ cu cimentul A, ceea ce face ca pe fondul unor compoziții mineralogice apropiate și chiar al participării  $\text{F}^-$  la formarea de soluții solide cu principalele minerale din clincher, să existe suficient  $\text{CaF}_2$  pentru formarea  $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$  (fluorellestaditul). Existența fluorellestaditului ca fază minerală în clincher care este indicat ca neparticipant la procesul de hidratare, duce la blocarea  $\text{CaSO}_4$  care nu poate participa astfel la formarea etringitului și la celelalte mecanisme ale procesului de priză și întărire ale cimentului.

c) Numeroase din studiile recente abordează însă influența diferiților oxizi ce pot însoți amestecul mineralizator sulfatic, halogenat sau amestecul sulfat- halogenat.

Se cunoaște efectul deosebit de bun al  $\text{MgO}$  [34] în amestecurile sulfat halogenate înlăturând efectul de inhibare al formării alitului pe care îl provoacă  $\text{CaSO}_4$  utilizat ca unic mineralizator, iar în cele halogenate [50] ajută la încorporarea fluorului în alit. Participarea  $\text{MgO}$  la formarea alitului este avantajată de solubilitatea scăzută a acestuia în diferitele forme polimorfe ale  $\text{C}_2\text{S}$  [51].

În tabelul 3.3 este arătată solubilitatea (%) MgO comparativ cu alți oxizi în  $\alpha$ - $C_2S$  cât și scăderea temperaturii de transformare  $\alpha$ - $C_2S \rightarrow \alpha'$ - $C_2S$ .

Tabelul 3.3

Efectul oxidului	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Solubilitatea în $\alpha$ $C_2S$ [%]	0.5	2.5	8	8	1	1	0.5
Scăderea temperaturii de transformare [ $\Delta^\circ C$ ]: $\alpha$ - $C_2S \rightarrow \alpha'$ - $C_2S$	20	61	73	151	66	21	29

Prezența CaF<sub>2</sub> nu modifică solubilitatea maximă a MgO în  $\beta$ - $C_2S$  care este la 1050 °C de 0.5% [52]. Prezența acestor impurități are și o acțiune benefică asupra proprietăților hidraulice ale componenților mineralogici ai clincherului de ciment.

În [33] se arată că o combinație de mineralizatori TiO<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> proveniți din utilizarea șlamului roșu ( de la fabricarea aluminei ) și a ghipsului alături de MgO provenit dintr-un deșeu rezultat la prelucrarea zăcămintelor de fier și-au dovedit eficacitatea prin creșterea conținutului de C<sub>3</sub>S cu aproximativ 15% și scăderea temperaturii de ardere cu aproximativ 100 °C.

Astfel, Abakumov și colab. [53] găsesc că  $\gamma$ - $C_2S$  este inert numai în absența unor impurități insuficiente în structură. Când BaO, MgO, FeO au format cu acesta soluții solide,  $\gamma$ - $C_2S$  a arătat proprietăți hidraulice.

Influența adaosurilor complexe CaF<sub>2</sub> – MeO<sub>x</sub> unde MeO<sub>x</sub> = TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [54] asupra proceselor de mineralizare, formare și stabilizare a fazelor precum și a activității hidraulice a unor compoziții pe bază de ortosilicat de calciu au demonstrat că aceste amestecuri complexe nu stabilizează forma  $\beta$ - $C_2S$ , agravând viteza de pulverizare a probelor. În prezența oxizilor metalelor menționate, forma  $\gamma$ - $C_2S$  inertă la apă în stare pură, s-a dovedit a prezenta activitate hidraulică ca urmare a distorsiunilor rețelei cristaline a  $C_2S$  prin intrarea în ea a cationilor metalelor cu formarea de soluții solide.

Un clincher cu temperatură joasă de ardere ( 1350 °C ) pentru obținerea unor cimenturi cu stabilitate sulfatică a fost obținut [55] folosindu-se amestecul mineralizator: 0.5 - 1.5%  $\text{CaF}_2$ , 3 - 6%  $\text{CaSO}_4$ , 0.15 - 0.5%  $\text{ZnO}$  și 0.25 - 0.5%  $\text{NiO}$ , dintr-un amestec de materii prime caracterizat printr-un modul de alumină obișnuit.

S-a stabilit că în prezența  $\text{CaF}_2$  are loc stabilizarea fazei  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  în timp ce conținutul de  $\text{C}_3\text{A}$  scade. Prezența  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  și  $\text{NiO}$  previne scăderea rezistențelor cimenturilor în cursul procesului de întărire, scade temperatura de ardere și cantitatea de  $\text{CaO}$  liber.

Un astfel de ciment după o păstrare timp de 12 luni într-o soluție de 5%  $\text{MgSO}_4$  a avut o rezistență la compresiune mai mare de 430  $\text{Kg/cm}^2$ , fără modificarea exterioară a formei probelor.

#### **4. DEȘEURI INDUSTRIALE UTILIZATE ÎN AMESTECURILE DE MATERII PRIME ALE CIMENTURILOR CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE**

Tot mai multe deșeuri sunt cercetate și introduse în gama de materii prime pentru fabricarea cimenturilor, datorită unor multiple avantaje economice ce se obțin prin utilizarea acestora:

- reducerea consumului de energie electrică la prepararea amestecului brut întrucât deșeurile industriale rezultă de regulă sub forma unor pulberi fine,

- reducerea consumului de combustibil la arderea clincherului în urma eliminării parțiale a unor reacții endoterme de descompunere a materiilor prime clasice: argilele și calcarele, care sunt parțial substituie cu aceste deșeuri,

- reducerea consumului de combustibil pe seama scăderii temperaturii de clincherizare, datorită conținutului de microelemente cu efect mineralizator introduse cu deșeurile,

- îmbunătățirea calității clincherului prin utilizarea diferitelor deșeuri în cantități optime,

- obținerea unor așa numite “ cimenturi ecologice” la a căror fabricare sunt eliminate în atmosferă cantități mai mici de bioxid de carbon datorită consumului mai redus de combustibili la ardere cât și a substituirii unei părți din calcar cu deșeuri ce

conțin calciu necarbonat sau al utilizării unor amestecuri brute cu o calce standard mai scăzută decât cea a cimenturilor portland obișnuite,

- reducerea sau eliminarea efectului poluant al deșeurilor respective prin fixarea lor în clinchere de ciment.

Cele mai utilizate deșeuri industriale la fabricarea unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere sunt:

Zgurile de furnal și în special cele cu proprietăți latent hidraulice slabe, sunt utilizate în amestecul brut în vederea scăderii temperaturii de clincherizare și a reducerii consumului de combustibil datorită eliminării reacțiilor endoterme de descompunere a materiilor prime argiloase și calcaroase și a utilizării reactivității crescute a fazelor silicice și aluminice deja existente în zgură [56, 57, 58, 59].

Cenușile de termocentrală sunt utilizate în calitate de component aluminosilicatic pentru amestecul de materii prime obținându-se o reducere a consumului de combustibil și ridicarea activității hidraulice a clincherului [60, 61].

Cenușile de termocentrală se pot utiliza într-o tehnologie de obținere simultană a clincherului de ciment portland și a aluminei [62].

Desulfoghipsul este utilizat pe scară mai largă ca mineralizator în cimenturile mineralizate cu sulfați. Desulfoghipsul se obține prin absorbția  $\text{SO}_3$  din gazele de ardere ale termocentralelor pe bază de cărbune cu conținut crescut de sulf, în suspensii de  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{Ca(OH)}_2$  în “procedeu umed” sau prin introducerea în curentul de gaze a unor pulberi de  $\text{CaO}$  foarte activ în așa numitul “procedeu uscat”. Compoziția chimică aproximativă a desulfoghipsului obținut prin primul procedeu este:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cong 96 \div 98\%$ ,  $\text{Na}^+ < 0.1\%$ ,  $\text{K}^+ < 0.5\%$ ,  $\text{Fe}^{3+} < 0.1\%$ ,  $\text{Mg}^{2+} < 0.1\%$ ,  $\text{CO}_3^{2-} < 0.05\%$ ,  $\text{Cl}^- < 0.05\%$ ,  $\text{F}^- < 0.05\%$ , valoare pH = 5 ÷ 8, umiditate ~ 7 ÷ 10%, iar conținutul de metale grele este deosebit de scăzut [48, 63].

Fosfoghipsul este un foarte utilizat mineralizator la obținerea clincherelor sau în cantități mai mici este valorificat la obținerea în producție simultană a clincherului de ciment și a acidului sulfuric [64]. Fosfoghipsul este utilizat la obținerea unor clinchere speciale sulfataluminat- belitice [65], a unor clinchere sulfoaluminice cu o



temperatură de ardere în domeniul 1200 - 1300 °C [ 66, 67 ] sau a unor cimenturi sulfataluminate expansive [68].

Zgurile de la extragerea unor metale neferoase prin conținutul ridicat de microelemente asigură scăderea temperaturii de clincherizare și sporirea activității hidraulice a clincherului. În acest scop s-au utilizat: zgură ferotitanică [69], zgură silico-calcică (Si – Ca ) de compoziție aproximativă: CaO = 57.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.0%, SiO<sub>2</sub> = 22.1% și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.4% și ca mineral principal C<sub>2</sub>S [70], zgură de la obținerea aluminiului [71], deșeuri cu conținut de bariu [72], deșeuri de la fabricarea titan-magneziului [73], zgură de convertizor [74], zguri fosforoase de la cuptorul cu arc electric ce pot substitui CaO și argila din amestecul brut [75, 76].

Șlamul belitic (nefelinic) rezultat la prelucrarea rocilor apatito - nefelinice, de la obținerea aluminei sau în procedeul combinat de fabricare a aluminei și cimentului, poate fi utilizat ca materie primă pentru fabricarea cimentului, ca adaos la amestecul brut sau ca adaos la clincherul de ciment portland, asigurându-se creșterea productivității cuptorului cu 20 - 30% [2], reducerea consumului de combustibil [77] și ridicarea rezistențelor mecanice ale cimenturilor [78, 79].

Șlamul roșu deșeu de la fabricarea aluminei prin procedeul Bayer este deosebit de utilizat la fabricarea unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere în special sulfat-aluminatice și halogen- aluminatice [33, 80, 81, 82].

Utilizarea unor deșeuri miniere și din alte ramuri industriale la obținerea unor clinchere de ciment are o extensie tot mai largă din cauza bivalenței utilitare a procesului: obținerea unor cimenturi cu consumuri reduse de energie și înglobarea unor deșeuri toxice în clinchere combinată cu înlăturarea efectului lor toxic.

Se folosesc în acest sens o largă varietate de deșeuri provenind de la: îmbogățirea cărbunilor [83], îmbogățirea minereurilor de fier [84], de molibden- fier [85], de la îmbogățirea minereurilor de pământuri rare [86, 87] și a calcopiritei [88], obținerea AlCl<sub>3</sub> [89], obținerea fosforului [90], steril rezidual de turnătorie [91], deșeuri din producția de aluminiu [92], șlam clorurat din producția de titan- magneziu [93], noroi de la fabricarea sodei [94], noroi provenit din apele scurse la fabricarea azbocimentului [95], deșeu de la îmbogățirea baritei [96], precum și alte deșeuri [96, 97, 98, 99, 100].

## 5. COMPUȘII MINERALOGICI AI CIMENTURILOR MINERALIZATE CU AMESTECURI SULFAT - HALOGENATE

Cimenturile speciale obținute prin utilizarea în amestecul brut a sulfatilor și fluorurilor (halogenurilor) pot avea în compoziția lor mineralogică pe lângă compuși mineralogici specifici cimenturilor portland: silicatul tricalcic ( $C_3S$ ), silicatul bicalcic ( $C_2S$ ), aluminatul tricalcic ( $C_3A$ ), faza alumoferitică ( $C_4AF$ ) și unul sau mai multe din următoarele minerale: sulfosilicatul dicalcic  $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$  ( $C_5S_2\bar{S}$ ), sulfoaluminatul tetracalcic  $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$  ( $C_4A_3\bar{S}$ ), halogen heptaluminatul de calciu  $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaX_2$   $X = F, Cl$  ( $C_{11}A_7CaX_2$ ) și fluorellestaditul  $3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ .

### 5.1. SULFOSILICATUL DICALCIC

#### 5.1.1 Date cristalochimice

Sulfosilicatul dicalcic  $2C_2S \cdot CaSO_4$  sau  $Ca_5(SiO_4)_2(SO_4)$  este izostructural cu mineralul silicocarnotit și aparține sistemului rombic având o simetrie spațială de grup  $Pcmm$  și parametrii celulei elementare:  $a = 10,182 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,398 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,850 \text{ \AA}$ , un volum al celulei elementare  $V = 1071,0(3) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , o densitate a acesteia de  $D_m = 2950 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$  și o densitate calculată din datele RX de  $D_m = 2972 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$  [21].

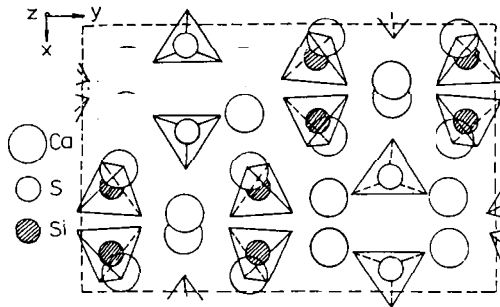


Fig. 5.1.1. Structura sulfosilicatului dicalcic proiecție pe planul (001) [21].

### 5.1.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$

#### 5.1.2.1 Formarea $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$

Studiile de analiză fazală cu raze X au confirmat că în sistemul:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4$ , formarea  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  are loc din fazele intermediare  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{CaSO}_4$  conform reacției:



Formarea  $\text{C}_2\text{S}$  a fost observată de la temperaturi în jurul a  $720^\circ\text{C}$ , conținutul său crescând continuu fără a reacționa cu  $\text{CaSO}_4$  sub temperatura de  $850^\circ\text{C}$  de unde începe formarea  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  conform ecuației [5.1].

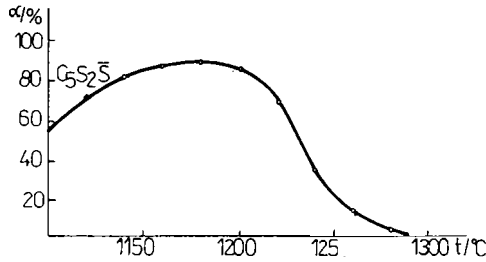


Fig. 5.1.2. Raportul de transformare  $\alpha\%$  pentru compusul  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ , din precursori conform ec.(1), la o viteză de încălzire de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , determinat prin analiză cantitativă RX [101].

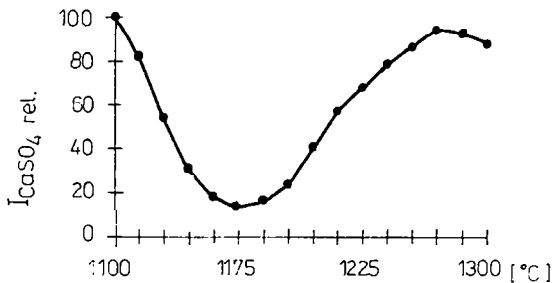


Fig.5.1.3 Intensitatea relativă  $I_{\text{rel}}$  a liniei (002, 020) de difracție de raze X, a compusului  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ , după încălzirea timp de două ore a sistemului:  $2\text{C}_2\text{S} + \text{C}\bar{\text{S}}$  la diferite temperaturi [21].

Comportarea termică a  $\text{CaSO}_4$  în sistemul:  $2\text{C}_2\text{S} + \text{CaSO}_4$ , așa cum se observă și din figura 5.1.3, arată prin determinarea intensității relative a liniei de difracție (002, 020) a  $\text{C}\bar{\text{S}}$  din spectrul de raze X, o descreștere continuă a conținutului acestui compus până la o temperatură de peste  $1175^\circ\text{C}$ , cauzată de formarea  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  conform ecuației 5.1, cu consumarea corespunzătoare a  $\text{C}\bar{\text{S}}$  și  $\text{C}_2\text{S}$ . Descompunerea termică a  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  (în  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{C}\bar{\text{S}}$ ) începe în intervalul de temperatură  $1180 - 1200^\circ\text{C}$  pentru un sistem deschis, dar este în conformitate cu Gutt și Smith [17] la  $1298 \pm 2^\circ\text{C}$  pentru un sistem închis, ceea ce este semnificativ mai mult și arată influența puternică a presiunii parțiale de vapori de  $\text{SO}_3$ . Posibilitatea creșterii numărului de defecte structurale prin eliberarea  $\text{SO}_3$  din structura  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  în atmosferă este considerată principala cauză a scăderii puternice a temperaturii de descompunere a  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  în sisteme deschise. Descompunerea  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  duce așa cum se observă și din fig.5.1.3 la creșterea intensității relative a liniei de difracție (002, 020) a compusului  $\text{C}\bar{\text{S}}$  în intervalul de temperatură  $1175 - 1250^\circ\text{C}$ , pentru ca apoi să se producă o nouă scădere a acesteia. Această diminuare a proporției de  $\text{CaSO}_4$  la temperaturi peste  $1250^\circ\text{C}$  se datorează intensificării reacției de descompunere:

$$\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 \uparrow + 1/2 \text{O}_2 \uparrow \quad [5.2]$$

ceea ce duce la apariția în sistem a unor cantități suplimentare de  $\text{CaO}$ , făcând posibilă apariția și a  $\text{C}_3\text{S}$ , care este stabil la temperaturi peste  $1287^\circ\text{C}$ .

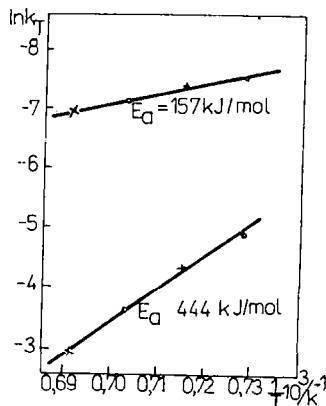


Fig. 5.1.4. Reprezentarea constantei vitezei de reacție:  $\ln k_T$  funcție de  $(1/T)$  temperatură conform ecuației Arhenius pentru reacția de difuzie (1) ( $2\text{C}_2\text{S} + \text{C}\bar{\text{S}} = \text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ ) și de formare a  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$  din precursori printr-o reacție de ordinul 2 [21].

Pentru reacția în fază solidă [5.1], care are o cinetică controlată de difuzie, gradul de transformare  $G(\alpha)$  se supune ecuației cinetice:

$$G(\alpha) = 1 - (2/3) \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367 \cdot t / t_{0.5} = K_T \cdot t \quad [5.3]$$

și are o energie de activare  $E_a = 157$  KJ/mol.

La sinteza  $C_5S_2\bar{S}$  din precursori ( $Ca(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $SiO_2$  gel), gradul de transformare  $G(\alpha)$  se supune ecuației cinetice de ordinul 2:

$$G(\alpha) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{t}{t_{0.5}} = K_T \cdot t \quad [5.4]$$

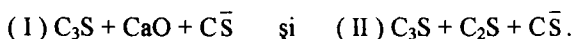
Energia de activare  $E_a = 444 \pm 7$  KJ/mol, mai mare pentru cazul formării din precursori față de cea din sistemul ( $2C_2S + C\bar{S}$ ) descris de ec.[5.2], poate fi atribuită necesarului de energie pentru formarea compușilor intermediari  $Ca_2SiO_4$  și  $CaSO_4$ .

#### 5.1.2.2 Stabilitatea termică a $C_5S_2\bar{S}$

Stabilitatea termică a  $C_5S_2\bar{S}$  în prezența aluminaților, a silicatului tricalcic și a fazei lichide în general este de o importanță vitală pentru chimia cimenturilor cu temperatură joasă de ardere. Astfel, în prezența aluminaților în sistemul:  $CaO - C_2S - C\bar{S}$ , combinația de faze:  $3C_3A + C_5S_2\bar{S}$  devine instabilă la temperaturi peste 1180 °C și se transformă în combinația de faze:  $6CaO + 2C_2S + C_4A_3\bar{S}$ . Silicatul tricalcic, fiind o importantă fază din clincherele portland, a fost intens studiată stabilitatea termodinamică a amestecurilor fazale ale  $C_5S_2\bar{S}$  cu acesta [102, 103, 104, 105].

Gutt & Smith [17; 102] au stabilit coexistența dintre  $C_3S$  și  $C_5S_2\bar{S}$  admitând coexistența în sistemul  $CaO - SiO_2 - CaSO_4$  la temperaturi peste 1300 °C a silicatului tricalcic în soluție solidă cu  $Ca^{2+}$  și  $SO_4^{2-}$ .

Studii de dată mai recentă [21] în sistemul  $C_3S - C_5S_2\bar{S}$  în care se încadrează și amestecul fazal  $2C_3S + C_5S_2\bar{S}$ , arată că: a) la temperaturi sub 1180 °C unde  $C_5S_2\bar{S}$  este stabil termodinamic,  $C_3S$  se descompune în  $CaO + \beta-C_2S$ ; b) în intervalul de temperatură 1180 - 1290 °C devine instabil și  $C_5S_2\bar{S}$  și astfel echilibrul termodinamic devine stabil între fazele:  $C_2S + CaO + C\bar{S}$ ; c) la temperaturi peste 1290 °C unde  $C_3S$  este stabil există două sisteme ternare termodinamic stabile:



În sistemul  $C_3S - C\bar{S}$ , amestecurile fazale în raportul:  $2C_3S + C\bar{S}$ , au arătat o stabilitate termodinamică la încălzirea în intervalul de temperatură 1150 - 1330 °C similară cu cea din sistemul  $C_3S - C_5S_2\bar{S}$ . În sistemul  $CaO - CA - C_2S - C\bar{S} - C_4AF$ , descompunerea termică a  $C_5S_2\bar{S}$  în cele mai relevante amestecuri de faze pentru domeniile de existență ale cimenturilor cu temperatură joasă de ardere, are loc la 1115°C, temperatura subsolidus este la aproximativ 1270 °C iar faza  $C_4AF$  este compatibilă cu toate fazele din acest sistem. Există două sisteme stabile la temperaturi peste 1115 °C alcătuite din câte cinci faze:



și care sunt deosebit de importante pentru cimenturile cu temperatură joasă de ardere.

Prezența fazei lichide este relevantă în sistemul:  $CaO - CA - C_2S - C\bar{S} - C_4AF - K\bar{S}$ , în care topitura apare la ~ 985 °C (prin topirea  $C_2K\bar{S}_3$ ), accelerând descompunerea lui  $C_5S_2\bar{S}$  în  $2C_2S + C\bar{S}$  la temperaturi sub 1030 °C. Se constată deci că în majoritatea cimenturilor cu temperatură joasă de ardere prezența compusului  $C_5S_2\bar{S}$  se datorează neatingerii condițiilor de echilibru termodinamic.

### 5.1.3 Proprietățile hidraulice ale $C_5S_2\bar{S}$

În literatura de specialitate, mulți cercetători consideră că  $C_5S_2\bar{S}$  are proprietăți slabe hidraulice și unii chiar că ar fi lipsit de proprietăți hidraulice [106, 107, 108,109], alți autori [110, 111] consideră însă că  $C_5S_2\bar{S}$  are proprietăți hidraulice și o durabilitate mai bună decât  $\beta - C_2S$ , iar după autoclavizare se transformă într-un ciment cu întărire rapidă și rezistențe mari.

Georgescu M. [112] găsește o comportare hidraulică mai slabă pentru sulfoslicatul dicalcic comparativ cu  $\beta - C_2S$  stabilizat cu sulf ( obținut în prezența a 3.5%  $SO_3$  ) sau bor. Hidratarea  $C_5S_2\bar{S}$  începe printr-un proces de dizolvare la suprafața granulelor urmat de formarea  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  și a unui hidro-sulfosilicat  $2C_2S \cdot mCaSO_4 \cdot nH_2O$  unde  $m < 1$ . Viteza scăzută de hidratare a  $C_5S_2\bar{S}$  a fost confirmată și prin studiile de analiză termică diferențială [ATD] [67], găsindu-se o cantitate totală de apă liberă și de hidratare în probe la 7 zile de hidratare de 2.5%, iar la un termen de 2 ani de hidratare de 12,2%.

Prezența acestui mineral în clincherele sulfataluminatice este considerată a contribui la stabilitatea dimensională a cimenturilor.

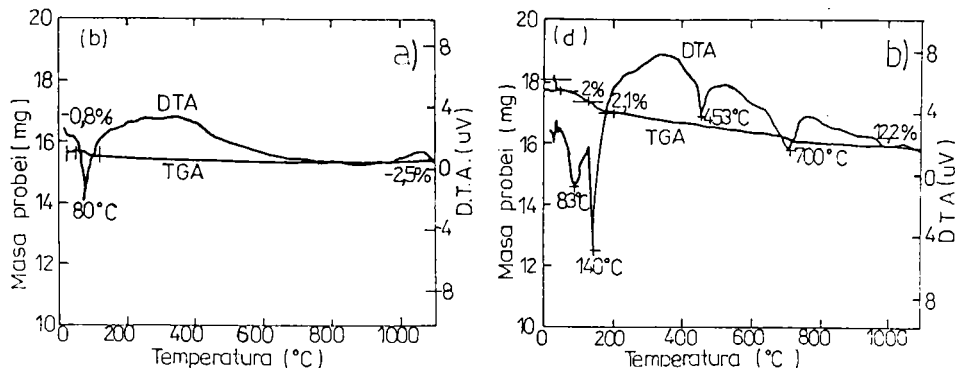


Fig.5.1.5 Analiza termică diferențială a  $C_5S_2\bar{S}$  după: a) 7 zile de hidratare și b) 2 ani de hidratare, la o umiditate relativă de 100% și o temperatură de 55 °C [67].

#### 5.1.4 Cimenturi cu sulfosilicat de calciu.

Sulfosilicatul de calciu  $2(C_2S) \cdot CaSO_4$  sau  $C_5S_2\bar{S}$ , este o fază mineralogică importantă a unor cimenturi sulfataluminat silicatică putând constitui în unele cazuri chiar o fază majoră a acestora.

Pentru a stabili compozițiile optime ale unor cimenturi sulfoaluminat silicatică, Atakuziev [113] a urmărit variația rezistențelor mecanice ale unor amestecuri cu conținut diferit de sulfataluminat de calciu și sulfosilicat de calciu respectiv a fazei belitice ( $\beta - C_2S$ ).

Tabelul 5.1.1

Nr crt.	Raportul mineralelor	Rezistențele la compresiune [ daN/cm <sup>2</sup> ] la termenul de [zile]:				
		1	3	7	28	90
1	5% $C_4A_3\bar{S}$ + 95% $C_5S_2\bar{S}$	72	77	86	99	136
2	10% $C_4A_3\bar{S}$ + 90% $C_5S_2\bar{S}$	77	80	82	115	145
3	15% $C_4A_3\bar{S}$ + 85% $C_5S_2\bar{S}$	88	88	91	121	165
4	20% $C_4A_3\bar{S}$ + 80% $C_5S_2\bar{S}$	110	110	121	176	231
5	30% $C_4A_3\bar{S}$ + 70% $C_5S_2\bar{S}$	150	140	165	198	275
6	40% $C_4A_3\bar{S}$ + 60% $C_5S_2\bar{S}$	182	198	187	247	308

- continuare -

Nr crt.	Raportul mineralelor	Rezistențele la compresiune [ daN/cm <sup>2</sup> ] la termenul de [zile]:				
7	5% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 95% β - C <sub>2</sub> S	44	44	66	88	121
8	10% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 90% β - C <sub>2</sub> S	55	55	78	92	136
9	15% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 85% β - C <sub>2</sub> S	77	77	88	110	156
10	20% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 80% β - C <sub>2</sub> S	110	99	132	165	202
11	30% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 70% β - C <sub>2</sub> S	121	125	146	198	231
12	40% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ + 60% β - C <sub>2</sub> S	132	128	158	251	286

Se observă că cimenturile formate din amestecuri de sulfataluminat de calciu și sulfosilicat de calciu, dezvoltă rezistențe ceva mai ridicate decât amestecurile de C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ și β - C<sub>2</sub>S. Toate aceste amestecuri prezintă o întărire rapidă: început de priză la 10 - 15 minute și sfârșitul de priză la 20 - 25 minute.

Pe baza acestor rezultate Atakuziev & Co [113] au realizat cimenturi albe folosind materiile prime: fosfoghips 42.69%, argilă caolinitică 17.79% și calcar 39.52%, iar compoziția mineralogică calculată a clincherului a fost: C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>S̄ = 63.20%, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ = 21.20%, CaSO<sub>4</sub> nelegat = 8.60% și C<sub>4</sub>AF = 3.75%. Temperatura de ardere a fost de 1300 °C. S-au obținut cimenturi cu un timp de priză între 10 minute începutul și 30 de minute sfârșitul de priză iar apa de consistență normală în funcție de finețea de măcinare a fost între 30 - 37%.

La o măcinare corespunzând unor suprafețe specifice între 3000 - 5000 cm<sup>2</sup>/g., la un termen de întărire de 3 zile s-au atins între 55 și 83% din valoarea rezistențelor la compresiune la 180 de zile, care au fost între 420 și 600 daN/cm<sup>2</sup>. În toate cazurile rezistențele la compresiune au o dinamică crescătoare, iar prezența C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>S̄ a făcut ca prin viteza sa lentă de hidratare, sporul de rezistențe la 180 de zile să fie între 10 și 15% față de cel de la 28 de zile.

Fabricarea acestor cimenturi asigură reducerea corespunzătoare a consumului de combustibil cu 30%, scăderea consumului de energie electrică la măcinare de 1,5 ori și creșterea producției cuptorului rotativ cu 25% față de cimentul portland obișnuit (OPC).



## 5.2. SULFATALUMINATUL TETRACALCIC

Prima evidențiere a existenței compusului  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  (sau  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) este făcută în 1957, când Rogozina [114] studiind sistemul ternar:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$  a găsit un nou compus cu formula  $1.6 \div 3.6\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3$ . Klein și Troxell [115] preparând un ciment expansiv dintr-un amestec de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ghips și bauxită prin ardere la  $1350^\circ\text{C}$  au găsit în acesta, faza ternară  $5\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  sau  $9\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3$ . Ulterior s-a dovedit că acest compus este  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ , pentru care Halstead și Moore [116] au făcut studii foarte laborioase determinându-i: densitatea  $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ , indicele de refracție 1.57, punctul de topire în sistem închis la  $1600^\circ\text{C}$  și constantele rețelei cristaline,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  având o structură cristalină cubică centrată cu parametrul celulei:  $a_0 = 18.39 \text{ \AA}$ . Mai recent Zhang și colaboratorii [117], studiind monomineralul  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , au indicat că  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  aparține sistemului tetragonal, având constantele rețelei cristaline:  $a_0 = b_0 = 13.031 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.163 \text{ \AA}$  și grupul spațial  $D^{6d} - P_4C_2$ . În 1991, Feng Xiuji [118] a arătat că valoarea constantei rețelei cristaline obținută prin difracția RX a monocristalului de  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  este  $a_0 = 9.167 \text{ \AA}$ , în timp ce la analiza RX pe pulbere de  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  această constantă a fost mult mai apropiată de  $2a_0$ .

### 5.2.1 Date cristalochimice.

Sulfataluminatul tetracalcic  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}](\text{SO}_4)$ , aparține unei structuri de tip sodalită.

Formula generală pentru compușii din familia sodalitului este:  $\text{M}_8[\text{T}_{12}\text{O}_{24}]\text{X}_2$ .

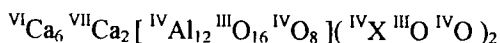
Tetraedrele de  $[\text{TO}_4]$  din sodaliți ( $\text{T} = \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , etc.) care ocupă colțurile celulei elementare, sunt prinse în inele de 4 sau 6 membri care formează o rețea tridimensională deschisă în ale cărei goluri sunt situați cationii M ( $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , etc.) și anionii X ( $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.). Rețeaua sodalitului este capabilă să se adapteze la dimensiunea și forma ionilor ce ocupă aceste goluri. Sodaliții naturali au rețeaua  $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Sodaliții aluminați  $[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]^{12-}$  suferă în cea mai mare parte una sau mai multe transformări de fază de la forma cubică de temperatură înaltă la forme non - cubice numite “ colaps parțial “ [21].

Mecanismul prin care rețeaua  $[T_{12}O_{24}]$  își reduce volumul, constă într-o rotație colectivă a tetraedrilor  $[TO_4]$  în jurul axei lor  $\bar{4}$  după unghiul de înclinare  $\varphi$  și o torsionare a muchiilor tetraedrului  $[TO_4]$  după unghiul de legătură  $O - T - O$  notat  $\varepsilon$ . Simetria maximă a sodalitelui cubic este  $Im\bar{3}m$ , în timp ce a celui parțial “ colapsat “ sau non cubic este  $I\bar{4}3m$  sau  $P\bar{4}3m$ . “ Colapsul parțial “ reduce volumul celulei elementare la valoarea:

$$V = a^3 = [4 \cdot l \cdot (\sin \frac{\varepsilon}{2} \cos \varphi + \cos \frac{\varepsilon}{2})]^3 \quad [5.5]$$

unde  $l$  este lungimea legăturii  $T - O$ .

Poziția atomilor de oxigen (24) în structura sodalitelui cu simetria  $I\bar{4}3m$  este influențată de unghiurile de înclinare  $\varphi$  și torsiune  $\varepsilon$  al rețelei. Pentru tetraedrul netorsionat  $TO_4$ ,  $\varepsilon = 109,47^\circ$ . Formula de coordonare a sodaliților aluminați este:



așa cum a fost stabilită pentru:  $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ .

Simetria pentru cea mai mare parte a sodaliților aluminați, în condiții normale de presiune și temperatură, este mai mică decât a celor cubici.

Calorimetria diferențială și măsurătorile optice au stabilit existența unor transformări de fază reversibile pentru toți sodaliții aluminați cunoscuți care au în golurile rețelei anioni coordinați tetraedric  $X = SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ , etc.

Temperaturile de transformare sunt cuprinse între 300 - 700 °K.

Structura  $Ca_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$  s-a stabilit a fi cubică cu grupul de simetrie spațială  $I\bar{4}3m$  iar dimensiunea actual acceptată a parametrului celulei elementare este:

$$a_0 = 18,39 \cdot 10^{-10} \text{ m. [118].}$$

## 5.2.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $C_4A_3\bar{S}$ .

### 5.2.2.1. Formare $C_4A_3\bar{S}$ .

Datele despre cinetica formării  $C_4A_3\bar{S}$  arată că temperatura formării lui depinde de reactivitatea amestecului de materii prime, dar în toate cazurile în procesul de sinteză al sulfataluminatului de calciu mai întâi se formează  $CA$ , iar după aceea din el se formează  $3(CA) \cdot CaSO_4$  [119].

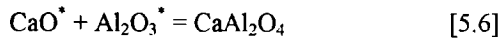
Așa cum menționează Kuznețov și Kravcenco [120], succesiunea reacțiilor este determinată de particularități structurale ale monoaluminatului de calciu (CA), în structura lui distingându-se trei tipuri de atomi de calciu notați:  $Ca_1$ ,  $Ca_2$ ,  $Ca_3$ .

În jurul fiecărui atom de  $Ca_2$  și  $Ca_3$  se găsesc șase atomi de oxigen iar în jurul fiecărui atom de  $Ca_1$  câte patru atomi de oxigen. Energia totală de legătură Ca — O în CA este de 1091.6 kJ/mol, energia fiecărei legături Ca — O în cazul  $Ca_2$  și  $Ca_3$  este egală cu 191.9 kJ/mol iar în cazul  $Ca_1$  cu 121.3 kJ/mol. În cursul procesului de încălzire legăturile  $Ca_1$  — O se rup mai repede decât legăturile  $Ca_2$  — O și  $Ca_3$  — O și în baza eliberării legăturilor între  $Ca_1$  și ionii de oxigen, se ivesc noi legături cu formarea  $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ .

Studiindu- se cinetica reacțiilor în fază solidă, de formare a  $C_4A_3\bar{S}$  [21] pornind de la soluții precursorare obținute prin amestecarea soluțiilor de:  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  și al unui sol de  $SiO_2$ , toate chimic pure, după uscarea amestecurilor și eliminarea compușilor volatili prin descompunerea nitraților la aproximativ 870 °K s-a observat că sinteza începe cu două procese paralele:

- 1- formarea și recristalizarea  $CaAl_2O_4$  alături de recristalizarea  $CaSO_4$  (procesul rapid).
- 2- formarea  $C_4A_3\bar{S}$  (procesul lent).

Formarea  $CaAl_2O_4$  cel mai probabil se produce prin reacția dintre oxizii activați  $CaO^*$  și  $Al_2O_3^*$  (dezvoltați din precursori) conform reacției:

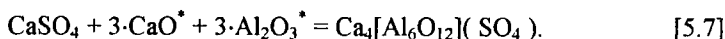


Formarea  $CaAl_2O_4$  are loc prin difuzia  $Ca^{2+}$  în  $Al_2O_3$  pentru că energia de activare de 159 KJ/mol pentru formare  $CaAl_2O_4$  este comparabilă cu energia de activare pentru autodifuzia  $Ca^{2+}$  în  $CaO$  care ia valori între:  $142 \div 268$  KJ/mol.

În sistemul de precursori studiat nu au putut fi identificate prin analiza RX (realizată cu un difractometru Philips 1540, utilizând radiația  $Cu_{K\alpha}$ ), alte faze cristaline intermediare de aluminați de calciu cu excepția aluminatului monocalcic și de aceea formarea de  $CaAl_2O_4$ , are loc cel mai probabil conform ecuației [5.6].

Cel de al doilea proces (procesul lent), de formare a  $C_4A_3\bar{S}$  are loc în două etape.

Prima etapă a reacției are loc între particolele de  $CaSO_4$  și oxizii activați de  $CaO^*$  și  $Al_2O_3^*$ :



Reacția [5.7] este controlată de difuzia  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Al}^{3+}$  prin suprafața aproximativ sferică a particulelor de  $\text{CaSO}_4$  acoperită cu oxizi activați.

S-a determinat că viteza de conversie se supune ecuației cinetice:

$$G(\alpha) = \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^2 = 0.0426 \cdot \frac{t}{t_{0.5}} = k_T \cdot t \quad [5.8]$$

cu o energie de activare  $E_a = 338 \pm 6$  kJ/mol.

Această dependență este liniară atâta timp cât cea de a doua etapă de formare:



nu este tipul predominant de reacție de sinteză prin creșterea cantității de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  și al descreșterii concentrației reactanților  $\text{CaO}^*$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$ . Reacția [5.9] se supune și ea cineticii de reacție [5.8], însă cu o energie de activare mult mai mică:  $E_a = 223 \pm 8$  kJ/mol.

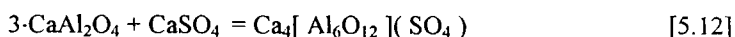
Cele două etape de formare ale  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  nu pot fi total separate una de cealaltă și cele două mecanisme de reacție se suprapun parțial.

Constantele de reacție  $K_{1T}$  și  $K_{2T}$  pentru reacțiile [5.7] și [5.9] au fost:

$$\ln K_{1T} = -\frac{40709}{T} + 22.774 \quad [5.10]$$

$$\ln K_{2T} = -\frac{26818}{T} + 12.000 \quad [5.11]$$

Studiul cineticii reacției izotermele:



pornindu-se de la aluminat monocalcic presintetizat (CA) și  $\text{CaSO}_4$ , a arătat că gradul de conversie se supune ecuației cinetice:

$$G(\alpha) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{t}{t_{0.5}} = k_T \cdot t \quad [5.13]$$

unde  $\alpha = f(t)$  este fracția din produsul de reacție sintetizat izotermal în timpul  $t$  iar  $t_{0.5}$  este timpul de înjumătățire al reacției.

Energia de activare determinată a fost  $E_a = 763 \pm 6$  kJ/mol, o asemenea valoare ridicată a energiei fiind atribuită rearanjării structurale în fază solidă în care o structură de tip tridimic a  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  este convertită într-o structură de tip sodalitic.

Constanta de reacție calculată pentru ecuația [5.13] este:  $\ln k_T = -\frac{91747}{T} + 55.948$  [5.14]

Studiul cineticii formării mineralelor în sistemul:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4$  realizat de Kuznețov și Kravcenco [120], arată că ordinea de formare a acestora este:  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  și apoi cu creșterea temperaturii se formează  $3(\text{CA})\cdot\text{CaSO}_4$  și  $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CaSO}_4$ .

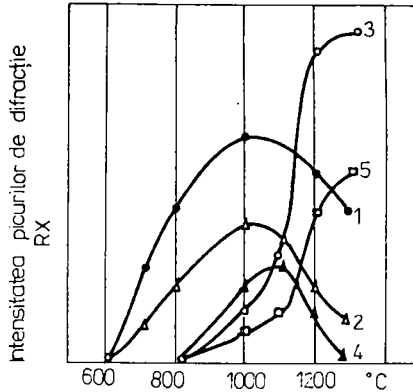


Fig. 5.2.1 Evoluția compoziției fazale a clincherului sulfataluminatic în funcție de temperatura de ardere: 1)  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  2)  $\text{CA}$  3)  $3(\text{CA})\cdot\text{CaSO}_4$  4)  $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CaSO}_4$  5)  $\text{C}_2\text{S}$  [120].

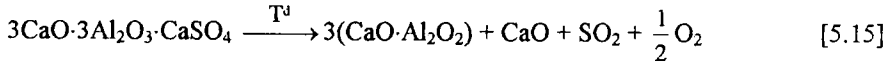
Sulfosilicatul de calciu  $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CaSO}_4$ , este semnalat ca o fază intermediară de legare a sulfatului de calciu, care însă la temperaturi de peste 1150 - 1200 °C se descompune cu eliberarea  $\text{CaSO}_4$  care ulterior este legat în  $3(\text{CA})\cdot\text{CaSO}_4$ .

Se remarcă de asemenea că  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  poate forma soluții solide cu alți doi oxizi prezenți în clincherele de ciment  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Prezența  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a cationului  $\text{Fe}^{3+}$ ) la sinteza sulfataluminaților de calciu prezintă o importanță deosebită deoarece prin substituția  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$  din  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  se formează soluții solide sulfataluminatferitice notate cu formula generală  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  [119].

#### 5.2.2.2 Stabilitatea termică a $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .

Comportarea fazei sulfataluminice de calciu față de diferitele minerale ale clincherelor de ciment este strâns legată de stabilitatea termică a  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  cât și de condițiile de echilibru ale fazei gazoase din mediul de reacție [121].

Ca o consecință a tratamentului termic, faza monominerală  $C_4A_3\bar{S}$ , se descompune cu eliminarea  $SO_3$  și formarea  $CaO \cdot Al_2O_3$  și  $CaO$  conform reacției (10):



unde  $T^d$  - semnifică încălzire în spațiu deschis.

Fazele rezultate nu sunt compatibile (sau stabile) la temperatura de descompunere a  $C_4A_3\bar{S}$  astfel că prin reacții în fază solidă vor duce la formarea  $C_{12}A_7$ .

În figura 5.2.2 sunt prezentate curbele DTA și TG rezultate la încălzirea în spațiu deschis a  $C_4A_3\bar{S}$  până la temperatura de 1500 °C, urmată de răcirea a probei.

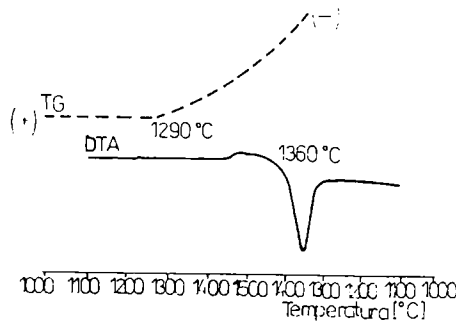


Fig. 5.2.2. Curbele DTA și TG ale  $C_4A_3\bar{S}$  la încălzire în atmosferă deschisă [121].

La încălzirea în spațiu deschis a  $C_4A_3\bar{S}$ , la temperaturi peste 1300 °C, descompunerea sa se produce conform reacției [5.15], ulterior având loc și o reacție între  $CA$  și  $CaO$  cu formarea  $C_{12}A_7$ . La 1350 °C, Halstead și Moore au determinat [116] că viteza de eliminare a  $SO_3$  din  $C_4A_3\bar{S}$  este de 30 de ori mai mică comparativă cu cea de la încălzirea  $CaSO_4$  la aceeași temperatură, iar Goong-Soon și Glasser [122] au confirmat măsurând presiunea de vapori de  $SO_3$  la temperaturi de peste 1400 °C, că aceasta este mai mică la încălzirea  $C_4A_3\bar{S}$  comparativ cu cea pentru  $CaSO_4$ . La temperaturi de peste 1400 °C apare faza topită ca o consecință a existenței eutecticului din sistemul binar  $C_{12}A_7 - CA$  [123], astfel încât  $C_4A_3\bar{S}$  se poate dizolva în topitura formată. În sistemul binar  $CaO - Al_2O_3$ , Chatterje și Zhmoidin [123] au indicat

existența eutecticului binar între  $C_{12}A_7$  și CA la aproximativ 1390 °C și având compoziția: 25% CA și 75%  $C_{12}A_7$ .

În absența sau în cazul unei cantități scăzute de fază topită, în situația unor temperaturi mai scăzute de 1400 °C sau când gradul de descompunere  $\alpha$  este mai scăzut de 0.5 (în intervalul 1300 - 1400 °C), descompunerea termică a  $C_4A_3\bar{S}$  se produce după o ecuație cinetică de ordinul I:  $G(\alpha) = \ln(1 - \alpha) = -k \cdot T$  [5.16], pentru care energia de activare este  $E_a = 538$  kJ/mol [121].

Când  $\alpha > 0.5$ , deci pentru temperaturi în general mai mari de 1400 °C, proporția de fază topită este aproape 25% în greutate. Această proporție pare a fi una critică, modificând presiunea de vapori a  $C_4A_3\bar{S}$  și scăzând viteza de descompunere a acestuia, ecuația cinetică pentru acest proces fiind descrisă cu o precizie moderată de ecuația Ghinstling - Brounstein pentru reacții controlate de difuzie. Hanic [124] consideră această a doua etapă care se desfășoară în prezența topiturii ca fiind controlată de reacții la interfața dintre faze, prin care fazele se mișcă cu o viteză constantă.

### 5.2.3 Hidratarea sulfataluminaților de calciu.

Hidratarea  $C_4A_3\bar{S}$  este apreciată de Kuznețov și Kravcenco [120] ca decurgând intens, astfel că prin gradul de hidratare la primele termene de întărire (~ 60 %), acesta este asemănat cu  $C_{12}A_7$ . În prima perioadă de hidratare se formează etringit, hidroaluminații de calciu  $CAH_{10}$  și  $C_2AH_8$  și de asemenea hidroxid de aluminiu care se păstrează perioade îndelungate de timp.

Un fapt cu implicații benefice pentru cimenturile sulfataluminatice este acela că spre deosebire de  $C_{12}A_7$  și de aluminați în general, prin hidratarea și întărirea  $C_4A_3\bar{S}$  nu se produce o recristalizare a produșilor de hidratare și în mod corespunzător piatra de ciment își crește densitatea în perioada de întărire. Structura pietrei de ciment astfel formată este alcătuită din cristale alungite ce se unesc într-o rețea ale cărei ochiuri sunt umplute cu fază gelică, ceea ce conferă pietrei o înaltă densitate și rezistență.

#### 5.2.4 Soluțiile solide ale sulfataluminatului de calciu.

Așa cum s-a arătat în referirile la structura cristalochimică a sulfataluminaților de calciu cu o rețea de tip sodalit, aceștia au o mare capacitate de a forma soluții solide.

O importanță practică deosebită o are capacitatea sulfataluminaților de calciu de a forma soluții solide sulfataluminatferitice de calciu prin substituția  $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  care sunt cunoscute sub formula generală  $C_4(A,F)_3\bar{S}$ . Prin înglobarea  $Fe^{3+}$  în rețeaua  $C_4A_3\bar{S}$ , are loc o afânare a rețelei în comparație cu cea a compusului de bază, determinând o creștere cu până la 15% a parametrului celulei elementare, ceea ce ne permite să anticipăm că sulfataluminatferiții de calciu au o mult mai bună reactivitate față de apă [119]. Procesele de interacțiune în sistemul  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - CaSO_4$  (care prezintă o mare importanță pentru chimia cimenturilor speciale sulfataluminatferitice), arată că la temperaturi joase în jur de 800 - 900 °C, produșii primari de reacție sunt în special  $CaO \cdot Fe_2O_3$  și  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ , iar în masele cu un conținut mai mare în  $Al_2O_3$  este certă formarea  $CaO \cdot Al_2O_3$ .

În intervalul de temperatură 900 - 1000°C se constată formarea compusului sulfataluminatic cu participarea în special a  $Al_2O_3$  și în măsură mai redusă a  $Fe_2O_3$  ceea ce evident se întâmplă mult mai ușor în masele mai bogate în  $Al_2O_3$ .

În [125] se consideră că procesul de formare a compusului sulfataluminatferitic  $3[CaO(Al,Fe)O_3] \cdot CaSO_4$ , este deosebit de complex, cu participarea fazelor existente:  $CaO \cdot Al_2O_3$ ;  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ;  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ;  $CaSO_4$  și că ar fi vorba mai degrabă de o soluție solidă sulfataluminatferitică de compoziție  $C_{x+1}(A,F)_x\bar{S}$  unde  $x < 3$ , ceea ce este confirmat și de alte date din literatura de specialitate [119].

Studiindu-se rolul  $Fe_2O_3$  asupra cineticii formării și a microstructurii sulfataluminatferitului de calciu ( $C_4(A,F)_3\bar{S}$ ) [126] în sistemul:  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SO_3$  pentru raporturi între oxizi corespunzătoare formării  $C_4(A,F)_3\bar{S}$  în domeniul de temperatură 1100 - 1300 °C, s-a evidențiat că fie că se pornește de la  $Fe_2O_3$  fie de la  $CaO \cdot Fe_2O_3$ , prezența fierului accelerează puternic formarea  $C_4(A,F)_3\bar{S}$  pe întreg domeniul de temperatură studiat. În etapele de desfășurare a reacțiilor, aluminatul monocalic (CA) formează soluție solidă cu feritul monocalic (CF), soluție care este mult mai reactivă cu  $CaSO_4$  decât CA pur. În exces de  $Fe_2O_3$ , în sistem se formează



fază lichidă care cauzează creșterea unor granule mai mari de sulfataluminatferit de calciu de compoziția  $C_4A_{3-x}F_x\bar{S}$  la care dimensiunea granulelor și valoarea lui x cresc cu concentrația de  $Fe_2O_3$  din sistem. Măsurarea expansiunii clincherelor sulfataluminatice a arătat că înlocuirea unei părți din  $Al_2O_3$  cu  $Fe_2O_3$  nu influențează în mod semnificativ proprietățile expansive ale acestor cimenturi.

Datele de rezistență mecanică au evidențiat o comportare liantă mult diferită a maselor sulfataluminatice cu conținut variabil de  $Fe_2O_3$ . Masele sulfataluminatferitice cu un conținut predominant de  $Al_2O_3$  sunt caracterizate printr-o întărire rapidă, compozițiile sulfataluminatferitice la care  $Al_2O_3$  este înlocuit cu  $Fe_2O_3$  în proporție de până la 50% procente molare, prezintă rezistențe mecanice mai bune decât cele ale sulfataluminatului de calciu [125]. Există date în literatura de specialitate [127] care afirmă că substituția  $Al_2O_3$  cu  $Fe_2O_3$  atinge valoarea maximă la 23.31%  $Fe_2O_3$ .

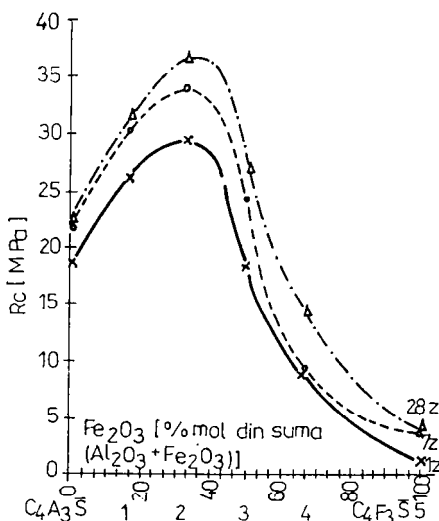


Fig. 5.2.3. Variația rezistențelor mecanice la 1, 7 și 28 de zile în seria:  $C_4A_3\bar{S} - C_4F_3\bar{S}$ , în funcție de  $Fe_2O_3$ % procente molare substituite [125].

Cu cât crește gradul de substituție al  $Al_2O_3$  de către  $Fe_2O_3$  din sulfataluminatferiții de calciu, ne apropiem tot mai mult de situația din sistemul:

$CaO - Fe_2O_3 - CaSO_4$ , în care reacția dintre componenții sistemului începe pe la 800 °C cu formarea ca fază primară a  $CaO \cdot Fe_2O_3$  [128], proces care este terminat la 1100 °C. În intervalul de temperatură 950 - 1200 °C, are loc simultan și reacția

CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu CaSO<sub>4</sub> cu formarea unui sulfatferit de calciu de compoziția: 4CaO·3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub> sau C<sub>4</sub>F<sub>3</sub>S̄, care la o continuare a încălzirii se topește incongruent la 1250 °C iar în topitură se formează 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CaSO<sub>4</sub>. În amestecuri de materii prime mai bogate în CaO cu raportul CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 2 se formează în intervalul de temperatură 1100 - 1200 °C din CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CaO, feritul dicalcic 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> care ulterior reacționează cu CaSO<sub>4</sub> cu formarea 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub> (care se topește la temperaturi peste 1350 °C). Se constată adiția CaSO<sub>4</sub> la CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub forma unor soluții solide, cu modificarea parametrilor de rețea și a energiei legăturii Ca — O, mărindu-se reactivitatea fazelor feritice menționate. În [129] se menționează că energia legăturii Ca — O în compozițiile sulfatferitice este cu aproximativ 10 kJ/mol mai mică comparativ cu energia aceleași legături în ferii de calciu. Fazele sulfatferitice sau sulfataluminatferitice, datorită înglobării SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> în rețea, prezintă o reactivitate față de apă mai bună decât compușii nesulfatați.

În sistemele reale este posibilă o variație a compoziției fazelor sulfatferitice. Ea corespunde atunci formulelor: CaO<sub>(3+n)</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3(n)</sub> cu n = 0.75 ÷ 1.5 în locul lui C<sub>4</sub>F<sub>3</sub>S̄ iar pentru raportul CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 2 se formează CaO<sub>(2+m)</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3(m)</sub> cu m = 0.8 ÷ 1.5 în locul lui C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S̄ pentru fazele mai bogate în CaO. Atunci când substituția Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% > 50% mol. din suma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alumoferiților de calciu, în procesul de ardere este favorizată formarea compușilor feritici (CF și C<sub>2</sub>F), ceea ce duce la o comportare liantă mult mai slabă.

Studiindu-se [130] formarea și comportarea liantă a unor sulfataluminați micști de forma 3( MeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )·CaSO<sub>4</sub> unde Me = Mg, Sr și Ba, s-a constatat că în aceste sisteme compușii de tipul celor care se formează în intervalul de temperatură 1100 - 1300 °C sunt cel mai bine reprezentați prin formulele din tabelul 5.2.1

Tabelul 5.2.1

Formula	Parametrul celulei elementare [Å]
x·( MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·CaSO <sub>4</sub> în care x < 3	18.29
x·( SrO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·CaSO <sub>4</sub> în care x > 3	18.39
x·( BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·CaSO <sub>4</sub> în care x ≈ 3	18.66
3·( CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·CaSO <sub>4</sub>	18.75

În prezența ionilor de Cr, Sr sau Ba se pot forma sulfataluminați sau soluții solide sulfataluminatice cu ionii respectivi:  $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{Ca}(\text{S,Cr})\text{O}_4$ ,  $3\text{CA}\cdot\text{SrSO}_4$  și  $3\text{CA}\cdot\text{BaSO}_4$  [131]. Prezența cromului ridică temperatura de stabilitate a sulfataluminatului [132]. Compușii cu crom pot fi utilizați în scopul ridicării activității cimenturilor sulfataluminatice și pentru realizarea unor noi compoziții de cimenturi expansive. În acest sens în Rusia se folosesc minereuri de crom [132].

Studiul microstructurii și al puterii de colorare al ionilor de crom în sulfataluminații de bariu și stronțiu au arătat că ionii de crom pot să facă aceste minerale să apară galbene [133]. Distribuția ionilor de crom este foarte diferită în diferitele minerale sulfataluminate. Studii recente [133] au arătat că există o mare cantitate de ioni  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  cât și  $\text{Cr}^{4+}$  în mineralele de  $3\text{CA}\cdot\text{CaSO}_4$ , de ioni  $\text{Cr}^{5+}$  și  $\text{Cr}^{4+}$  în  $3\text{CA}\cdot\text{BaSO}_4$  și de asemenea fiecare tip de ioni de Cr (dar în principal ionii de  $\text{Cr}^{5+}$ ) sunt larg distribuiți în  $3\text{CA}\cdot\text{SrSO}_4$ . Acești ioni produc modificări ale reacțiilor în pastă, ionii de crom devenind ionii coloranți principali din pastă. Rezistențele la compresiune ale  $3\text{CA}\cdot\text{SrSO}_4$  în prezența sulfaților sunt mai ridicate decât ale  $3\text{CA}\cdot\text{CaSO}_4$ , în schimb cele ale  $3\text{CA}\cdot\text{BaSO}_4$  sunt mai scăzute. Hidratarea  $3\text{CA}\cdot\text{SrSO}_4$  este accelerată iar cea a  $3\text{CA}\cdot\text{BaSO}_4$  este întârziată de prezența sulfaților [134].

Prođușii de hidratare ai sulfataluminatferiților de calciu  $\text{C}_4(\text{A,F})_3\bar{\text{S}}$  depind în mare măsură de raportul de substituire  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dar ca principal produs de hidratare este semnalat  $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . În masele bogate în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se decelează pentru perioade scurte de timp (1 - 7 zile) și faze hidroaluminatferitice (cu interferențe de raze X la 10.3 - 10.4 Å, 2.78 Å) care în concordanță cu literatura de specialitate [135] se apreciază a fi de tipul  $\text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_x$ . Aceste faze se consumă în timp în procesul de formare a hidrosulfataluminatferitului de calciu a cărui proporție crește. Alte date din literatura de specialitate [127], arată că la hidratarea sulfataluminatferiților (în care substituția  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în  $\text{C}_3(\text{A,F})\cdot\text{CaSO}_4$  atinge valoarea maximă de 23.18% moli), nu s-a identificat  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și că adiția  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  determină o scădere a căldurii de hidratare.

Reactivitatea hidraulică a sulfatferiților de calciu este net mai ridicată decât cea a feriților de calciu și crește cu creșterea cantității de sulfat. Într-o singură zi reacționează

15 - 20% din  $C_4F_3\bar{S}$  iar la 28 de zile de hidratare circa 40 - 45%.  $C_3F\bar{S}$  este mai reactiv, după o zi hidratându-se circa 35% iar după 28 de zile aproximativ 80%.

La hidratarea  $C_4F_3\bar{S}$  se formează în prezența  $Ca(OH)_2$  o fază asemănătoare etringitului de compoziție  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  care după câteva zile se transformă în  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  cu eliberare de hidroxid de fier.

La hidratarea  $C_3F\bar{S}$  se formează de obicei  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ .

În clincherele sulfatice faza  $CaO \cdot Fe_2O_3$  reacționează deosebit de încet, la temperatura mediului ambiant, gradul de hidratare fiind de numai 5% după o zi și 15% după 28 de zile. Feritul dicalcic ( $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ) este mult mai reactiv, fiind hidratat 8% la o zi și 65% la 28 de zile. Producții de reacție formați în ambele cazuri sunt:  $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$  (care se transformă după câteva zile în forma cubică  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) și hidroxid de fier. Transformarea  $C_4FH_{13}$  în  $C_3FH_6$  se realizează cu o pierdere de rezistență. Dacă predomină în clinchere faza  $C_4F_3\bar{S}$ , atunci la hidratarea cimentului vom avea o creștere de volum de maxim 0.15% dar dacă este predominant  $C_3F\bar{S}$  creșterea de volum este mult mai pronunțată, de exemplu 8%  $C_3F\bar{S}$  duce la o creștere de volum de 0.3 - 0.5% la 28 de zile.

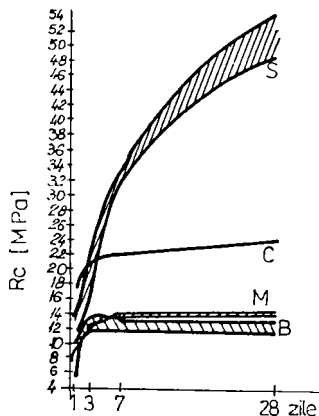


Fig. 5.2.4. Evoluția în timp a rezistențelor la compresiune pentru masele liante conținând sulfataluminați de tipul:  $3( MeO \cdot Al_2O_3 ) \cdot CaSO_4$ , unde Me = Mg, Sr, Ba și Ca (în figură fiind notate curbele: S pt. Sr; C pt. Ca; B pt. Ba; M pt. Mg) [130].

Structura pietrei de ciment este asemănătoare cu cea de la hidratarea cimentului portland, cu deosebirea că are un conținut mai bogat în faza de compoziție:

$3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . La reactivitatea diferită a compușilor sulfataluminatici contribuie și modificările structurale pe care cationii cu rază ionică diferită le determină prin deplasarea în rețeaua cubică de tetraedri  $[\text{AlO}_4]$  caracteristică pentru sulfataluminați. Gradul de transformare prin reacția inițială cu apa a compușilor din seria:  $3(\text{MeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$  unde  $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$  și  $\text{Ca}$  variază în următoarea serie:

$x\cdot(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{C}\bar{\text{S}} < 3\cdot(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{C}\bar{\text{S}} < x\cdot(\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{C}\bar{\text{S}} < x\cdot(\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{C}\bar{\text{S}}$

La hidratarea soluției solide formată prin substituția  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din  $3\text{Ca}\cdot\text{SrSO}_4$  (care merge până la 18.84%) prezența  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nu a fost semnalată.

Adiția  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cauzează o scădere a rezistențelor mecanice la compresiune iar printre produșii de hidratare s-au găsit  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SrSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  și  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SrSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [136].

### 5.2.5 Cimenturi pe bază de sulfataluminat de calciu.

Sulfataluminatul de calciu constituie mineralul de bază al unei noi clase de cimenturi care conțin alături de acesta (ca mineral principal), fie componenți mineralogici ai cimentului portland ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_3\text{A}$ ), fie unul sau mai mulți componenți minerali specifici cimenturilor cu temperatură joasă de ardere ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$  stabilizat,  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{Ca}(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) în combinație cu primele.

Cimenturile sulfataluminatice aparțin în general sistemului:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$  și au cel mai adesea ca minerale principale:  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}\bar{\text{S}}$ . Nu există la ora actuală o clasificare foarte exactă a acestor tipuri de cimenturi dar există o multitudine de clinchere obținute dintr-o varietate de materii prime, ce conțin ca și componenți principali sulfataluminați, sulfataluminatferiți cât și sulfatferiți de calciu.

La obținerea acestor tipuri de cimenturi se folosesc atât materii prime naturale: calcar, bauxită, ghips cât și deșeuri industriale cum sunt: cenușa de termocentrală, zgura de furnal înalt, fosfoghipsul, șlamul roșu deșeu de la fabricarea aluminei sau desulfoghipsul obținut prin fixarea  $\text{SO}_3$  din gazele de ardere ale electrocentralelor pe

cărbune în suspensii de  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{Ca(OH)}_2$  și care are o concentrație în  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de peste 95%. Temperatura de ardere a acestor cimenturi este cuprinsă între 1200-1300 °C, fiind cu aproximativ 200 °C mai mică decât temperatura de clincherizare a cimenturilor portland obișnuite. Sursa principală de sulfat pentru amestecul brut o constituie ghipsul, care este în general în proporție de 5 - 20% dar poate atinge uneori și 30% în funcție de cantitatea de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  din amestecul brut, când se obțin clinchere sulfataluminat - spuritice ( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{C}\bar{\text{S}}$  ca minerale principale ).

Clincherele sulfataluminatice de calciu produse industrial sau semiindustrial au o structură spongioasă care leagă zone mai bine sinterizate și mai dense. Cristalele conturate de  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  sunt incluse într-o matrice compusă în special din  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  alături de faze bogate în ferizi sau titañați. Fazele minore incluse în interiorul fazei feritice sunt faze oxidice unele de Pb, Bi, altele de Cr, Fe și Ni. Alte faze minore din matrice conțin oxid de calciu, periclaz, gehlenit, sulfosilicat de calciu și bredigit [131].

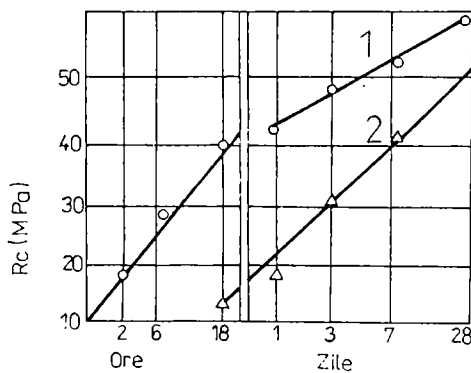


Fig. 5.2.5. Variația în timp a rezistenței la compresiune a unui ciment sulfataluminos (1) și portland (2) [156].

Aceste clinchere sunt mai friabile și au o aptitudine la măcinare mai bună decât cimenturile portland obișnuite (OPC), în timp ce viteza lor de interacțiune cu apa este mai ridicată și prezintă timpi de priză mai scurți.

Caracteristic pentru cimentul sulfataluminos este și faptul că în perioada de început de întărire, rezistența crește în mod intensiv asemănător cimenturilor aluminosae iar în urma rigidizării îndelungate rezistența crește mai departe în mod continuu asemănător cimentului portland. Studii efectuate în ultimii ani [136] arată faptul că rezistențele la compresiune ale unor cimenturi sulfataluminatferitice sunt mai mari atunci când întărirea se face în mediu uscat comparativ cu cele din mediu umed. Aceasta trebuie corelată cu faptul că la păstrarea în mediu umed se formează o cantitate mai mare de etringit ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31 \div 32H_2O$ ) decât în mediu uscat și cu faptul că dacă în compoziția mineralogică a cimenturilor sulfataluminatice există chiar o cantitate mică de  $C_3A$ , atunci păstrarea lor în mediu uscat are loc aproape fără excepție cu contracție, pe când în mediu umed are loc o expansiune.

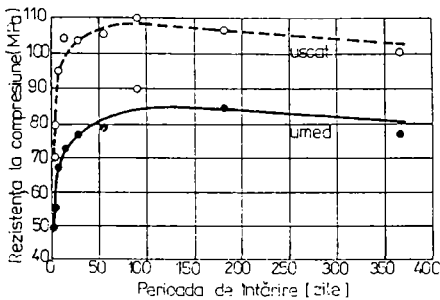


Fig. 5.2.6a. Rezistențele la compresiune la diferite termene de întărire (întărire uscată și umedă) pentru un ciment sulfat aluminatic obținut cu un raport lichid/solid = 0,4 [67].

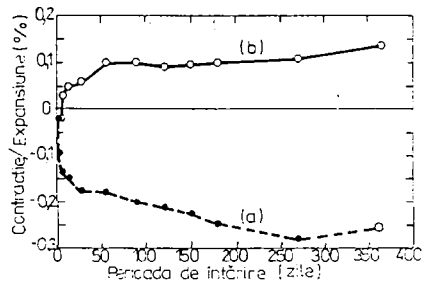


Fig.5.2.6b. Corelația dintre contracție și expansiune la un ciment sulfataluminatic:

- 24 ore la o umiditate de 100% și o temperatură de 23 °C urmat de întărire uscată,
- întărire continuă la 23 °C la o umiditate de 100% [67].

În figurile 5.2.6a și 5.2.6.b sunt redate corelațiile dintre rezistența la compresiune (fig. 5.2.6a) în funcție de condițiile de întărire, respectiv corelația dintre expansiune /contractie (fig.5.2.6b) în condiții de întărire specificate, pentru un ciment sulfataluminatic obținut prin calcinare la 1200 °C a unui amestec brut format din: CaCO<sub>3</sub> 34.72%, fosfoghips 33.54%, cenușă de termocentrală 9.60% și bauxită 22.14% [67]. În tabelul 5.2.2 sunt prezentate date din literatură referitoare la cimenturi sulfataluminatice. Interesul crescând față de producerea acestor cimenturi este legat de consumul redus de energie și de utilizarea unor deșeuri industriale care reintră astfel în circuitul economic salvându-se resurse minerale, precum și de proprietățile acestor cimenturi: rezistențe inițiale mari, rezistență la sulfați și la cicluri îngheț - dezgheț.

Cimenturi speciale pe bază de clinchere sulfataluminatice se produc în prezent în special în China, S.U.A. și Japonia.



Sursa biblio.	Caracteristicile amestecului de materii prime:	Componenții mineralogici ai clincherului [ % ]		Temp. ardere [°C]	Supraf. specifică [cm <sup>2</sup> /g]	Proprietăți
		C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	Alți componenți			
137	CaO = 50%; SiO <sub>2</sub> = 12,5%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 22,6; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10,9%; SO <sub>3</sub> = 4,0%; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,5%.	31	C <sub>4</sub> AF = 33; C <sub>2</sub> S = 36.	1230- 1250	-	Rezistențele la compresune la: 1 zi 27 daN/cm <sup>2</sup> , 3 zile 82 daN/cm <sup>2</sup> , 28 de zile 94 daN/cm <sup>2</sup> .
137	CaO = 42,9%; SiO <sub>2</sub> = 2,4%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 33,5; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 14,8%; SO <sub>3</sub> = 6,4%; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,5%.	48,1	C <sub>4</sub> AF = 45, C <sub>2</sub> S = 6,9.	1230- 1250	-	Rezistențele la compresune la: 1 zi 29,5 daN/cm <sup>2</sup> , 3 zile 55,2 daN/cm <sup>2</sup> , 28 de zile 133 daN/cm <sup>2</sup> .
137	calcar, bauxită, component feritic, fosfoghips	19 - 48	C <sub>2</sub> S = 5,8-36 C <sub>4</sub> AF = 33- 68	1230- 1250	-	- viteză ridicată de hidratare, - rezistență ridicată de hidratare, - rezistență corespunzătoare mărcii B <sub>500</sub>
138	-	18,9	CaSO <sub>4</sub> = 22,2; C <sub>2</sub> S = 46 C <sub>4</sub> AF = 1,6; CaO = 4,4		-	-rezistența la compresune pe mortare 2,75.1, raportul A/C = 0,62, a fost la 1 zi de 234 daN/cm <sup>2</sup> și de 405 daN/cm <sup>2</sup> la 182 de zile.
139	zgură de furnal, ghips, bauxită, calcar	mult	C <sub>2</sub> S = mult C <sub>3</sub> A, C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ; C <sub>4</sub> AF	1250- 1300	-	-rezistență ridicată la primele termene, -stabilitate sulfatică ridicată.
140	calcar dolomitizat: 58 - 63%, argilă: 30 - 35%, ghips: 2 - 5 %	mult		1000- 1250	2500 3000	-ciment sulfataluminatic.
141	-	10 - 40	CaSO <sub>4</sub> = 10; C <sub>2</sub> S = 2- 8; CaO <sub>liber</sub> = 0,5 -3.		-	-rezistența la compresune la: 1 zi: 298 daN/cm <sup>2</sup> , 3 zile 378daN/cm <sup>2</sup> 7 zile 534 daN/cm <sup>2</sup> ( întărire în mediu umed )
142	raport: SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,4 - 1,7 raport: CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,5 -1,2	19 - 70	C <sub>2</sub> S = 10- 65 CaSO <sub>4</sub> = max. 35	1200- 1300	3400	-timp sfârșit de priză: 1,5 -2 ore. - rezistența la compresune la 4 ore: 154 - 245 daN/cm <sup>2</sup> .
143	materii prime naturale și adaos de mineralizator: SO <sub>3</sub> și F <sup>-</sup>	5 -30	C <sub>3</sub> S = 30- 80; SO <sub>3</sub> = 2- 8 C <sub>2</sub> S < 20; C <sub>3</sub> A < 20	1150- 1350	-	-clinker sulfat aluminatic și cu altul ca mineral principal.
144	calcar 49 - 55%, bauxită 30 - 36% ghips 15%	36 - 42	C <sub>4</sub> AF = 24 - 29; C <sub>2</sub> S = 12 - 23; CaO <sub>liber</sub> = 3,41 - 10,56	1250	3470- 3650	-rezistențele la compresune la: 1 zi 20,5 - 27,7 daN/cm <sup>2</sup> , 3 zile 24,6 - 29,4 daN/cm <sup>2</sup> , 28 de zile 30,4 - 33,2 daN/cm <sup>2</sup> .

### 5.3 HALOGENOALUMINAȚII DE CALCIU

Utilizarea compușilor halogenați în amestecurile brute la obținerea clincherelor de ciment au arătat nu numai efectul benefic de mineralizatori pe care îl prezintă aceștia, ci și obținerea a diverse modifiții minerale halogenate cu proprietăți de interacțiune cu apa foarte bune și care în condiții potrivite dezvoltă în piatra de ciment rezistențe mecanice remarcabile.

În acest fel a apărut o nouă clasă de cimenturi bazate pe modifițiile halogenate ale  $C_{12}A_7$  și care datorită interacțiunii rapide cu apa sunt considerate a fi cimenturi cu întărire rapidă.

În 1915 Rankin și Wright [145] au indicat pentru compusul  $C_5A_3$  existența a două forme polimorfe (una cubică și alta ortorombică), care s-au dovedit ulterior a fi două faze independente, compusul ortorombic fiind descris de formula  $C_5A_3$  iar cel cubic de formula  $C_{12}A_7$  [146, 2, 135, 147]. În mai multe lucrări apărute în perioada 1955 - 1962 [148, 149, 150] este semnalat faptul că aluminatul tricalcic ( $C_3A$ ) este instabil în prezența compușilor cu fluor - Okorokov [150] arătând chiar faptul că dintre toți aluminații de calciu este instabil în prezența fluorurilor numai  $C_3A$ , în aceste condiții indicându-se formarea compusului “  $C_5A_3$  forma cubică ” și care s-a dovedit ulterior a fi  $C_{12}A_7$  dar care prezintă același spectru de difracție RX ca și compusul  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ . În natură a fost descoperit în calcarele înglobate în lavă un mineral ( $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ) asemănător lui  $C_{12}A_7$  și care poartă denumirea de maienit [151].

#### 5.3.1 Structura cristalochimică a $C_{12}A_7$ și a compușilor săi halogenați: $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ .

Rețeaua cristalină a  $C_{12}A_7$  este formată din tetraedri  $[AlO_4]^{5-}$  parțial legați prin punți de oxigen și octaedri  $[CaO_6]^{10-}$  [146], în rețea existând “goluri” structurale mari considerate responsabile de interacțiunea rapidă cu apa a acestui compus. Celula elementară a  $C_{12}A_7$  “ lasă ” doi ioni de oxigen în afară ( $Ca_{24}Al_{28}O_{64}$ ) care sunt disponibili să formeze grupe hidroxil [152], prin încălzirea în aer  $C_{12}A_7$  suferind ușor un proces de hidroxilare cu formarea  $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$  [153, 154].

Brisi Cesare arată că heptaaluminatul de calciu care are formula limită  $C_{11}A_7 \cdot CaO_2$  [155], se obține prin sinteza în atmosferă oxidantă la temperaturi ridicate (1300 °C) a  $C_{12}A_7$ , situație în care doi atomi de oxigen pot fi înlocuiți cu două grupări OH (când sinteza se realizează în prezența umidității) sau cu doi atomi de fluor sau clor când sinteza se realizează în prezența acestor halogeni, formula compuşilor fiind:  $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$  (X = OH, F, Cl). Aşa cum s-a arătat, comportarea aceasta se explică prin faptul că în celula elementară cubică a  $C_{12}A_7$ , doi din cei 66 de atomi de oxigen nu posedă poziții precise ci sunt distribuiți statistic și pot fi total sau parțial substituiți de ionii monovalenți: OH, F, Cl, în urma cărora are loc o variație a parametrului reticular, indicelui de refracție și a densității compusului  $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$  (X = OH, F, Cl) așa cum sunt redată și în tabelul 5.3.1.

Jeevaratnam [154] comparând serii de probe cu stoechiometria  $C_{12}A_7 \cdot CaX_2$  (celula elementară calculată  $Ca_{26}Al_{28}O_{66}X_4$ ) cu cele cu stoechiometria  $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$  (celula elementară  $Ca_{24}Al_{28}O_{64}X_4$ ), sugerează că combinațiile halogenate ale  $C_{12}A_7$  sunt de fapt soluții solide de forma  $C_{12-y}A_7 \cdot (CaX_2)_y$  în care  $y \leq 1$ , stabilitatea maximă corespunzând pentru  $y = 1$ .

I. Lazău [156] studiind variația indicelui de refracție și a parametrului reticular pentru compoziții din seria  $C_{12-x}A_7 \cdot (CaX_2)_x$  unde  $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.25; 1.50$ , obține o corelație care este redată în graficul din figura 5.3.1.

Tabelul 5.3.1.

Proprietatea	Compusul	Sursa bibliografică:				
		Gorşkov [151]	Nurse & Welch [14]	Roy D.M. [146]	Jeevarat -namy [146]	Lazău I. [156]
Parametrul reticular [ Å ]	$C_{12}A_7$ anhidru	11.9880	11.9880	11.9770	11.9830	11.9862
	$C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$	11.9747	11.9747	11.9870	11.9760	-
	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	-	-	-	-	11.9451
Indicele de refracție	$C_{12}A_7$ anhidru	1.608	1.610	1.616	1.610	1.614
	$C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$	1.619	1.620	1.610	1.620	-
	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	1.601	-	-	-	1.628

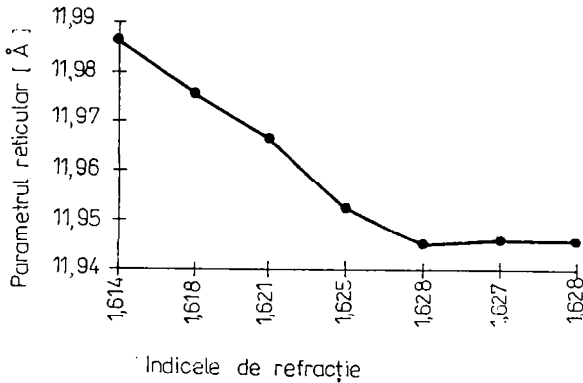


Fig.5.3.1 Variația parametrului reticular cu indicele de refracție în seria  $C_{12-x}A_7 \cdot (CaF_2)_x$  la temperatura de ardere de 1200 °C și un timp de menținere de 30 de minute [156].

### 5.3.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$

În lucrările [148,149,150] studiindu-se comportarea la încălzire a  $C_3A$  în prezența a diferiți compuși halogenați: KF, NaF respectiv  $CaF_2$ , s-a constatat că procesul de formare a  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  (considerat și confundat la vremea respectivă cu  $C_5A_3$ ) începe de la temperaturi joase în jurul a 800 °C iar dispariția acestei faze cu reformarea lui  $C_3A$  era situată la peste 1300 °C în prezența KF și NaF și la peste 1400 °C în prezența  $CaF_2$ .

Toropov [148] în baza analizei fazale consideră că începând cu temperatura de 800 °C are loc transformarea:



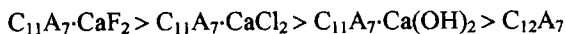
Studiul de analiză fazală efectuat de Volkonski și colaboratorii [157] asupra unor amestecuri corespunzătoare stoechiometriei compușilor  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  și  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ , pornindu-se de la  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  și  $CaF_2$  și care au fost arse la 1200 °C timp de 6 ore, au reliefat faptul că spectrele de raze X ale compușilor  $C_{12}A_7$  și  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  sunt practic identice, iar spectrele IR sunt de asemenea foarte apropiate, dar cu o ușoară deplasare a benzilor de adsorbție spre lungimi de undă mai mari în cazul fluoraluminatului de calciu.

Aceleași metode de investigație au arătat faptul că  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  chiar dacă a fost calcinat timp de 8 ore la o temperatură de 1450 °C nu s-a descompus (spectrele au rămas nemodificate) dovedind o stabilitate termică deosebit de bună, cea ce face ca acest compus să apară în clincherele obținute din amestecuri de materii prime cu adaos de compuși cu fluor.

Deosebirile de păreri în ceea ce privește stabilitatea termică a  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  (respectiv a " $C_5A_3$ " format în prezența  $CaF_2$ ) nu se pot explica decât prin condițiile diferite de lucru care vizează mai ales posibilitățile de volatilizare ale fluorului. Dacă se pleacă de la  $C_3A$  cu adaos de compuși cu fluor, în intervalul 1000 - 1400°C se formează  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ , termodinamic mai stabil decât  $C_3A$  alături de  $CaO$  liber. Pe măsura creșterii temperaturii și a duratei de calcinare, sporește volatilitatea fluorului și în locul  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  rămâne  $C_{12}A_7$  mai puțin stabil și se pare mai puțin stabil chiar și decât  $C_3A$  [156]. Aceasta face ca  $C_{12}A_7$  (respectiv " $C_5A_3$ " în lucrările mai vechi) să reacționeze cu  $CaO$  în exces cu refacerea lui  $C_3A$  într-o reacție de sens invers celei descrise de ecuația (1). Aceasta explică și faptul că Toropov [148] a observat o stabilitate termică mai mare a halogenoaluminatului sintetizat în prezența  $CaF_2$  în comparație cu cel din probele cu  $KF$ , reformarea lui  $C_3A$  observându-se în primul caz de la 1300°C iar în cel de al doilea de la 1400 °C,  $CaF_2$  volatilizându-se mai greu decât  $KF$ .

La încălzirea compusului clorurat ( $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ) cu exces de  $CaF_2$ , ionul de  $Cl^-$  este înlocuit cu ionul de  $F^-$ , în schimb procesul invers nu s-a observat a fi posibil [154].

Ordinea stabilității relative a acestor compuși este:

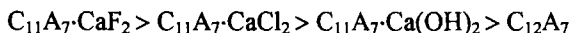


determinându-se de altfel că  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  are și densitatea și duritatea cea mai mare din această serie.

### 5.3.3 Reactivitatea cu apa a $C_{12}A_7$ și a compușilor săi halogenați $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$

$C_{12}A_7$  și modifațiile sale halogenate interacționează rapid cu apa imprimând cimenturilor în care se găsesc o priză și o întărire rapidă. Producții de hidratare ai halogenoaluminatilor de calciu sunt  $CAH_{10}$  și  $C_4AH_{13}$ , în faza gelică fiind repartizat hidroxidul de aluminiu cât și halogenhidroxidul de aluminiu  $Al(OH)_pX_q$  ( $X = F, Cl$ ) [156,158]. I. Lazău [156] arată lipsa hidroaluminatului cubic  $C_3AH_6$  în probele

cimenturilor pe bază de halogenoalumiinați de calciu (întărite în mediu umed la ~ 20°C). Stabilitatea față de apă a  $C_{12}A_7$  și a modifațiilor lui  $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$  ( $X = OH, F, Cl$ ) scade în ordinea:



În tabelul 5.3.2 este prezentată cantitatea de apă legată (%) în pastele de ciment întărite ale acestor minerale [156].

Tabelul 5.3.2

Compusul	Cantitatea de apă legată % după:				
	30 min.	1 oră	3 ore	3 zile	7 zile
$C_{12}A_7$	15.53	17.68	21.39	30.86	33.54
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	2.75	2.84	5.48	39.59	40.02
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$	5.06	6.03	13.38	47.53	49.60

Un dezavantaj important al halogenoalumiinaților de calciu respectiv al cimenturilor pe bază de halogenoalumiinați de calciu îl constituie întărirea rapidă și dificultatea reglării vitezei procesului de interacțiune cu apa, ceea ce face ca în condițiile utilizării de adaosuri întârziatoare și rezistențele mecanice să fie influențate în limite largi. La utilizarea acidului boric și acizilor dicarboxilici (fumaric și adipic) ca întârziatori de priză, natura acidului și cantitatea optimă din acesta depind de compoziția halogenoaluminatului și de temperatura sa de ardere, cloroaluminatul sintetizat la 1150 °C prezentând rezultate mai bune decât fluoraluminatul, cu posibilitatea de reglare a prizei mult mai ușoară (eventual chiar fără întârziator) și de asemenea cu rezistențe mecanice foarte bune.

Adaosul optim pentru  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  obținut la 1150 °C este acidul boric în proporție de 0.5 - 0.75%, care asigură:

- timpul de început de priză: 15 - 25 minute.
- timpul de sfârșit de priză: 30 - 45 minute.
- rezistențele la compresiune: - după 1 zi: 310 - 320 daN/cm<sup>2</sup>.  
- după 28 de zile: 653 - 601 daN/cm<sup>2</sup>.

Pentru  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ , acidul boric, adipic sau fumaric în proporție de 0.5% dau rezultate asemănătoare.

### 5.3.4 Cimenturi pe bază de halogenoalumiinați de calciu.

Aceste cimenturi sunt caracterizate prin întărire rapidă și rezistențe mecanice mari iar în ceea ce privește obținerea lor în literatura de specialitate s-au conturat două direcții:

a) Introducerea unor adaosuri ce conțin halogeni ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , etc.) în amestecul de materii prime pentru obținerea de cimenturi cu arderea la temperaturi de 1200 – 1350 °C.

b) Amestecarea unor cimenturi portland cu halogenoalumiinați preparați anterior și eventual cu adaosuri pentru reglarea prizei.

Un ciment cu temperatură joasă de ardere, pe bază de  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaX}_2$  (unde  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) și având rezistențe mecanice superioare, este descris într-un brevet românesc [159]. În vederea obținerii cimentului, amestecul brut obținut prin omogenizarea umedă a  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{CaF}_2$  sau  $\text{CaCl}_2$  în rapoartele molar 11 : 7 : 1,5 cu adăugarea 0 - 10% părți greutate  $\text{SiO}_2$  sau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a fost uscat, brichetat cu dextrină 3% sub forma unor cilindri de 40 mm diametru la o presiune de 100 kgf/cm<sup>2</sup> și ars la 1150 °C timp de 30 de minut, răcit și măcinat.

Pentru producerea industrială a cimentului cu întărire rapidă, cu conținut de halogeni se poate folosi orice amestec de materii prime cu conținut de cel puțin 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și utilajul tehnologic al fabricilor de ciment obișnuite cu o temperatură de ardere așa cum s-a menționat în intervalul 1200 – 1300 °C.

Lughinina [160] experimentând obținerea industrială a acestor clinchere constată că este foarte important pentru calitatea clincherelor și pentru compoziția lor mineralogică, modul în care se face omogenizarea prealabilă a fluorinei cu unii din componenții amestecului brut. Astfel, la fabricarea cimentului alb, măcinarea  $\text{CaF}_2$  împreună cu caolinul asigură condiții favorabile formării  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$ , micșorându-se condițiile pentru formarea mineralelor aluminatferitice de calciu și astfel gradul de alb al cimentului crește cu 4.5 - 8% comparativ cu cel realizat prin efectul măcinării fluorurii de calciu cu calcarul. Efectul măcinării  $\text{CaF}_2$  împreună cu calcarul este însă favorabil asupra cantității de alit formate și implicit asupra rezistențelor mecanice ale cimentului. S-a mai observat de asemenea [32], că în cazul arderii amestecului de

materii prime cu adaos de  $\text{CaF}_2$ , căptușeala cuptorului (5 x 185 m) a prezentat o mai mare uniformitate și rezistență în comparație cu amestecurile de materii prime fără adaos de  $\text{CaF}_2$ . Prin mărirea concentrației de fluorină peste 0,2 - 0,25% se observă o creștere a radiației termice a cuptorului în zona de ardere.

Vlasova [161] folosind un amestec de materii prime cu caracteristicile:

$S_k = 0.86 - 1$ ,  $M_{\text{Si}} = 1.0 - 1.8$  și  $M_{\text{Al}} = 4.0 - 8.0$  cu un adaos de 0.15 - 5% halogeni, a constatat că introducerea fluorului determină legarea completă a CaO în intervalul de temperatură corespunzător reacțiilor în fază solidă pentru amestecurile obișnuite nemineralizate. Formarea alitului a fost semnalată la 1150 - 1200°C și explicată prin descompunerea  $\text{Ca}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}\text{X}_2$  cu formarea de  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{CaF}_2$  care intră în compoziția  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$ .

Mendez [162] și Nichiforov [32] semnalează efectul pozitiv al prezenței adaosului halogenat la ardere, astfel încât în intervalul de temperatură 1000 – 1200 °C conținutul de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  este direct proporțional cu cel de CaO și invers proporțional cu cantitatea de  $\text{CaF}_2$  din amestecuri, cu creșterea temperaturii semnalându-se o redistribuire a CaO între  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  cu o creștere corespunzătoare a conținutului de  $\text{C}_3\text{S}$  în defavoarea lui  $\text{C}_2\text{S}$ , respectiv scăderea conținutului de  $\text{C}_3\text{A}$ , faza aluminică în prezența  $\text{CaF}_2$  fiind  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$ .

Blanco - Varela [163] prin adăugarea la un amestec de materii prime (  $\text{SiO}_2 = 14.13\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.14\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.76\%$ ,  $\text{CaO} = 43.45\%$ ,  $\text{MgO} = 1.81\%$ ,  $\text{SO}_3 = 0.5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0.23\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0.63\%$ , P.C. = 33.9% ) a  $\text{CaF}_2$  ( 0.2% ), a constatat că acesta stimulează descompunerea gehlenitului în intervalul de temperatură 1160 – 1200 °C cu formarea  $\text{C}_2\text{S}$  și a  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$  și că scade temperatura de formare a  $\text{C}_3\text{S}$ , toate cu efecte pozitive asupra clincherului rezultat.

Într-un brevet englez [164] este prezentat un amestec de materii prime cu compoziția:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 35\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 7.2 - 15.15\%$ ,  $\text{CaO} = 52 - 65\%$ ,  $\text{F} = 1.3 - 2.6\%$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 3\%$ , a cărui ardere s-a făcut la 1240 - 1360°C, obținându-se un clincher cu 40 - 60%  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$  și 15 - 30%  $\text{C}_3\text{S}$ .



Pentru trei amestecuri brute cu caracteristicile prezentate în tabelul 5.3.3, s-au obținut rezistențe mecanice la compresie a căror dinamică este prezentată în figura 5.3.2, pentru un timp de ardere de 20 de minute la temperaturile specificate [165].

Tabelul 5.3.3.

Amestecul brut	1	2	3
calcea standard	99.8	98.1	90.3
modulul de alumină ( $M_{Al}$ )	1.68	1.68	1.68
modulul de silice ( $M_{Si}$ )	2.49	2.54	2.78
CaF <sub>2</sub> %	3.5	8.0	6.0

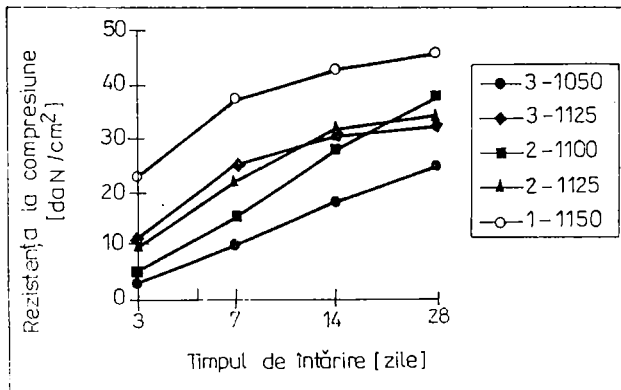


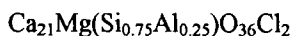
Fig. 5.3.2 Variația rezistenței la compresie pentru cimenturile cu caracteristicile din tabelul 5.3.3, arse la diferite temperaturi [165].

Pentru un amestec brut având caracteristicile:  $S_k = 0.91 - 0.92$ ,  $M_{Si} = 2.2 - 2.3$ ,  $M_{Al} = 1.4 - 1.5$ , Nichiforov [32] utilizând un adaos de 0.15 - 0.35% CaF<sub>2</sub>, obține un clincher din care s-a realizat un ciment ce a prezentat rezistențe la compresie la 28 de zile în limitele: 527 - 603 daN/cm<sup>2</sup>.

Utilizarea CaCl<sub>2</sub> în amestecul de materii prime în concentrații de 5 - 10% și chiar mai mici, duce la formarea în clincher a alinitului. Nudelman și colaboratorii [166, 167, 168, 169], indică posibilitatea obținerii unui clincher cu conținut de alinit pe calea granulării amestecului de materii prime și a combustibilului solid cu clorură de calciu și arderea pe grătarul conveier. Folosind 10 - 15% CaCl<sub>2</sub>, Nudelman a elaborat o

tehnologie de ardere a clincherului în topitură de  $\text{CaCl}_2$  în care mineralele din clincher se formează la temperaturi mai joase: 1000 – 1200 °C. Compusul de tip silicat tricalcic ce se formează în topitura de sare este alinitul, cu o activitate hidraulică mai mare decât cea a alitului.

Formula structurală și caracteristicile cristalografice ale alinitului [170, 171] sunt:



Sistem tetragonal:

Indicii de refracție:

$$a = 10.471 \text{ \AA}$$

$$N_g = 1.704$$

$$c = 8.616 \text{ \AA}$$

$$N_p = 1.609$$

$$\text{Densitatea: } 3.075 \text{ g/cm}^3.$$

În alinit,  $\text{Cl}^-$  ocupă poziția centrală în coordinație octaedrică între ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și ca urmare se păstrează în rețeaua alinitului până la 1450 °C.

Cimentul obținut prin măcinarea clincherului alinitic corespunde mărcilor 400 sau 500 iar una din caracteristicile de bază ale acestor clinchere este porozitatea lor ridicată de ~ 40 - 50%, ceea ce le face foarte măcinabile. Dezavantajul principal al tehnologiei de obținere a clincherelor alinitice îl constituie volatilitatea  $\text{CaCl}_2$ .

În amestecul de materii prime pe bază de halogenoaluminați sunt utilizate adesea diverse deșeuri industriale, astfel Vlasova și colaboratorii [172] au folosit un amestec compus din calcar și zgură de la fabricarea aluminiului, obținându-se un clincher cu conținut de fluor între 0.5 - 0.8%, care măcinat la suprafețe specifice de 4300 – 4900  $\text{cm}^2/\text{g}$  și la o apă de consistență normală între 29.3 - 30%, a realizat la termenul de întărire de 28 de zile rezistențe mecanice la compresiune între 240 - 597  $\text{daN/cm}^2$ .

Un brevet japonez [173] propune obținerea unui ciment cu priză rapidă pornind de la o zgură metalurgică ce conține  $\text{CaF}_2$ . Zgura fierbinte este trecută pentru reducere într-un convertizor, utilizându-se pudră de cărbune amestecată cu var și un material pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sau chiar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Acest amestec având compoziții  $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  în rapoartele molare 1: (3 -10): (5 - 17) este ars la 850 – 1250 °C, rezultând un clincher de bază pentru cimenturi cu întărire ultrarapidă. Pe aceeași temă există și un alt brevet japonez [174] în care o zgură conținând  $\text{CaF}_2$  și provenind de la obținerea oțelului sau pretratarea fierului topit, este topită și redusă la 1300 – 1800 °C iar fierul este separat,

obținându-se o zgură ce conține  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.15 - 5\%$  și  $\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \leq 2\%$ . Zgura rezultată este răcită, pulverizată, amestecată cu materiale aluminosae și calcarosae pentru reglarea compoziției:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 3$  moli,  $\text{CaO} = 5 - 17$  moli la 1 mol de  $\text{CaF}_2$  și arsă la  $850 - 1250$  °C pentru a da un clincher având componentul majoritar  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ . Astfel zgura topită provenind din procesul de defosforizare în convertizor, a fost redusă cu cenușă cu un conținut de aluminiu metalic  $\text{Al} = 47.0\%$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27\%$  la o temperatură de  $1600 - 1650$  °C separându-se aliajul de fier. Zgura răcită, cu  $42.1\%$  Al,  $42.8\%$  cenușă (inclusiv cenușă obținută în procesul de reducere) și  $15.1\%$  CaO, a fost pulverizată și încălzită la  $1000$  °C pentru a forma un clincher conținând  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2 = 58.7\%$ . Mortarul preparat în conformitate cu normele japoneze JIS R5201, dintr-un ciment conținând  $35\%$  din clincherul rezultat (și măcinat la  $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), ghips și ciment portland  $48\%$ , a dat rezistențe la compresiune la termenele de 1, 2 și 3 ore respectiv 1 și 3 zile de 37, 72, 129, 211 și  $297 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ . Un brevet japonez mai recent [175], descrie utilizarea unui ciment pe bază de halogenoaluminat de calciu la producerea unor betoane armate cu fibre, destinate pentru realizarea unor straturi de izolație termică.

Studiindu-se structura de pori a unor cimenturi cu întărire rapidă [176, 177] din sistemul: a)  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2 - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_2(\text{A},\text{F})$  comparativ cu cele din sistemele: b)  $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2 - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_2(\text{A},\text{F})$  (deci un sistem mai bogat în alit) și c)  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} - \text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2 - \text{C}_2(\text{A},\text{F})$  s-a observat că nu sunt diferențe notabile între porozitatea totală a mortarelor întărite la diferite termene și de asemenea nici între porozitățile capilare sau cele de gel. Cimentul b) cu un conținut ridicat de alit are o rezistență mai bună la carbonatare decât celelalte două, dar în general procesul de carbonatare afectează într-un grad mai ridicat rezistențele mecanice. Rezistențele mecanice la compresiune sunt de asemenea mai puțin afectate de temperatura de întărire a pastelor în intervalul  $5 - 20^\circ\text{C}$ . Cât privește coroziunea oțelului din armătură în prezența acestui tip de cimenturi, sunt studii [178] care o minimalizează la nivelul celei produse de cimenturile portland obișnuite.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

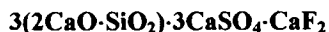
### 6. FLUORELLESTADITUL

În cimenturile cu temperatură joasă de ardere, mineralizate cu amestecul complex  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ , odată cu scăderea cantității de fază feritică, în special în domeniul cimenturilor albe, dar nu numai, se constată formarea în sistemul:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  a mineralului fluorellestadit  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , care prezintă compatibilitate fazală în domeniul său de stabilitate termică, cu alte faze minerale ale acestor cimenturi:  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , etc., dacă au existat condițiile de formare ale celor din urmă [49, 179, 180, 181, 199].

Prezența fluorellestaditului însă în cele mai multe din aceste cimenturi, este rezultatul condițiilor de neechilibru termic în care acestea au fost obținute. Fluorellestaditul prezintă interes și în mecanismele de formare ale mineralelor din clincherele pe bază de sulfataluminați respectiv halogenaluminați de calciu, mineralizate cu amestecul complex sulfathalogenat. Formarea sa în toate aceste clinchere vizează însă și un aspect pur tehnologic și anume producerea de lipituri în anumite zone ale instalațiilor actuale de ardere.

Astfel un amestec brut pentru producerea clincherului de ciment alb, care conținea sub 1% fluorură de calciu adăugată ca mineralizator, a dus la formarea în timp, în treapta a doua de cicloane (la un sistem de preîncălzire în două trepte), a unei lipituri ce conținea 20% fluorellestadit [182]. Într-o fabrică pentru producerea clincherului de ciment portland, la care amestecul brut de alimentare a cuptorului conținea  $\text{F}^-$ , fluorellestaditul a fost identificat prin analiza RX în lipitura de pe peretele ciclonului 4 de preîncălzire [19]. Acest capitol va investiga formarea, structura, stabilitatea termică și proprietățile hidraulice ale fluorellestaditului.

#### 6.1 Sinteza și caracterizarea structurală a fluorellestaditului:



Fluorellestaditul este similar cristalografic cu mineralul ellestadit care are structura asemănătoare cu a apatitei:  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F}))$ , dar în care grupările  $\text{PO}_4^{3-}$  au fost substituie de grupările  $\text{SiO}_4^{4-}$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  [6], formula sa fiind:



P.F.Kerr [183] a arătat că stronțian apatitele și ellestaditul sunt similare cu apatita din punct de vedere al proprietăților optice. Etimologia mineralului ellestadit provine de la numele mineralogului american R.B.Ellestad (născut 1900)[184].

Pentru sinteza fluorellestaditului s-a pornit de la materiile prime:  $\text{CaCO}_3$  de precipitație (chimic pur),  $\text{SiO}_2$  tip “ aerosil “ având o pierdere la calcinare de 9%,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$  chimic pure.

Au fost realizate amestecuri stoichiometrice corespunzătoare compusului:  $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$  ce au fost omogenizate pe cale umedă, apoi uscate și brichetate sub forma unor cilindri cu  $\phi = 30$  mm și  $h = 30$  mm, sub o presiune de 100 daN/cm<sup>2</sup>. Ca liant pentru presare s-a folosit o soluție de dextrină 10 %.

Compoziția amestecului este prezentată în tabelul 6.1.1.

Tabelul 6.1.1

Materii prime	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$ "aerosil"	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaF}_2$
%	43.10	14.21	37.08	5.61

În tabelul 6.1.2 este prezentată compoziția chimică procentuală a fluorellestaditului de sinteză astfel preparat.

Tabelul 6.1.2

Compusul	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaF}_2$
%	33.53	17.96	40.72	7.79

După brichetare amestecurile au fost uscate din nou în etuvă la o temperatură de 60 °C și apoi au fost arse în cuptorul cu bare de silită, la o temperatură de 1100 °C cu un palier de 2 ore la temperatura maximă de ardere, urmată de o răcire în cuptor (după curba de răcire liberă a cuptorului).

După răcire probele au fost măcinate până la trecerea integrală pe sita de 4900 ochi/cm<sup>2</sup> și apoi au fost supuse analizei fazale RX, în vederea determinării parametrilor reticulari. Analiza fazală RX, a fost efectuată cu un difractometru de raze X de tipul TUR M-61, utilizând radiația  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ .

In figura 6.1.1 este prezentat spectrul de difracție RX astfel obținut.

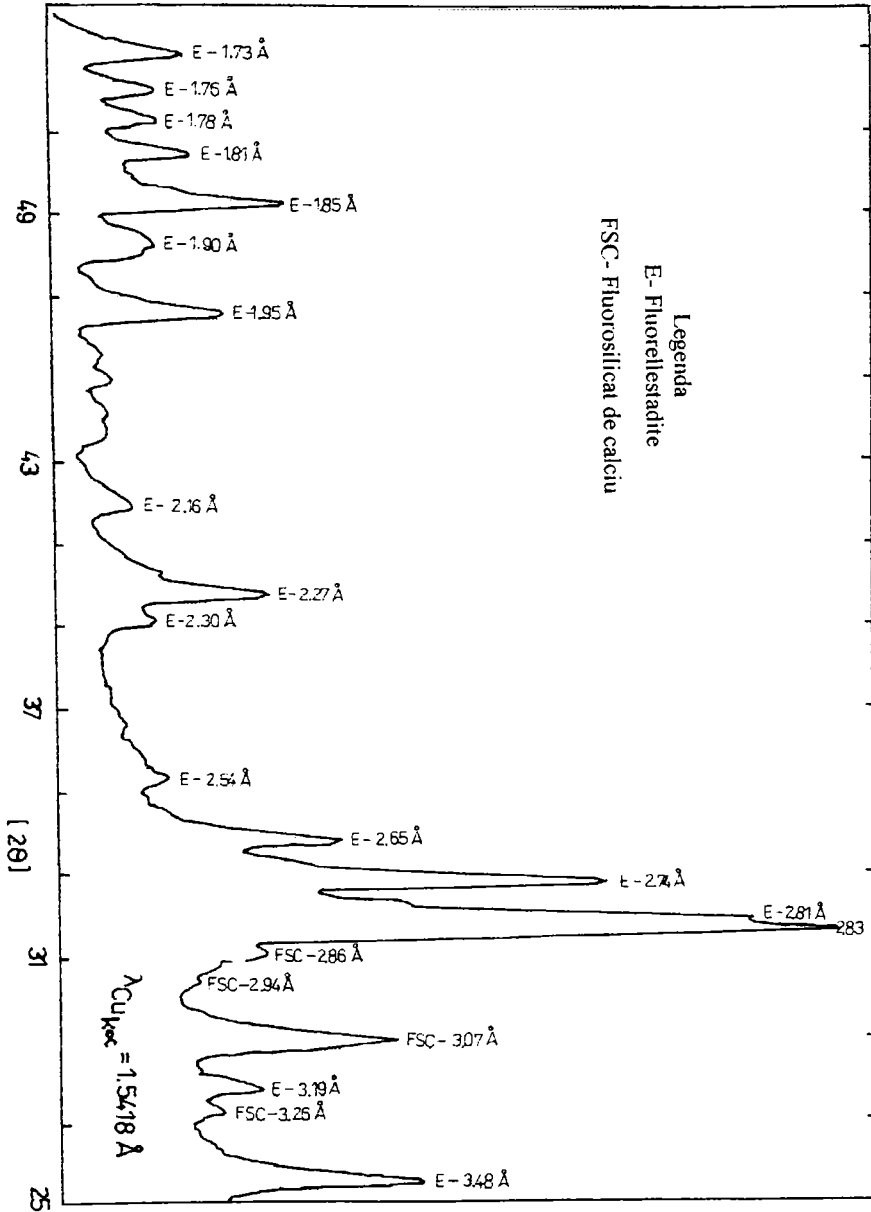


Figura 6.1 Spectrul de raze X al fluorellestaditului  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , obținut prin sinteză la 1100 °C

Spectrul de difracție de raze X obținut a fost folosit la indexarea liniilor de difracție ale fluorellestaditului.

În tabelul 6.1.3 sunt prezentate caracteristicile principale ale liniilor de difracție cu raze X ale fluorellestaditului obținut prin sinteză la 1100 °C.

Tabelul 6.1.3

$\theta$ ( $\lambda_{CuK\alpha}$ )	d (Å)	$I_{rel}$ (%)	hkl	$\theta$ ( $\lambda_{CuK\alpha}$ )	d (Å)	$I_{rel}$ (%)	hkl
12.80	3.48	30	002	23.30	1.95	60	222
14.00	3.19	20	120	23.95	1.90	20	132
15.80	2.83	100	121	24.65	1.85	60	123
16.05	2.79	40	112	25.28	1.81	30	231
16.35	2.74	60	300	25.65	1.78	30	140
16.95	2.65	30	202	26.00	1.76	30	402
19.82	2.27	30	130	26.50	1.73	30	004

Calculul echidistanțelor planelor reticulare ( d ) s-a făcut pe baza relației lui Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad [6.2]$$

în care:  $Cu_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ , iar  $\theta$  este unghiul ( în grade ) determinat experimental.

Calculul parametrului reticular ( a ) s-a făcut pe baza relației matematice care leagă echidistanțele ( d ) ale planelor reticulare de indicii Miller și parametrul reticular, pentru sistemul hexagonal din care face parte fluorellestaditul:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{4}{3} (h^2 + h \cdot k + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad [6.3]$$

În tabelul 6.1.4 este redat calculul statistic al parametrilor reticulari  $a_0$  și  $c_0$  ai celulei elementare a fluorellestaditului.

S-a determinat că pentru mineralul fluorellestadit corespunzător formulei:  $3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , care cristalizează în sistemul hexagonal, parametrii celulei elementare sunt:  $a_0 = 9.527 \text{ \AA}$  și  $c_0 = 6.940 \text{ \AA}$ .

Literatura de specialitate [fișa ASTM 3-0708], atribuie mineralului ellestadit parametrii celulei elementare  $a_0 = 9.530 \text{ \AA}$  și  $c_0 = 6.910 \text{ \AA}$ .

Tabelul 6.1.4

Indicii hkl	d (Å)	Relația de calcul:	Valoare a <sub>o</sub> (Å)
120	3.19	$a_o = 3.19 \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(1+2+4)}$	9.746
300	2.74	$a_o = 2.74 \cdot \sqrt{\frac{4}{3} \cdot 9}$	9.492
130	2.27	$a_o = 2.27 \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(1+3+9)}$	9.451
140	1.78	$a_o = 1.78 \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(1+4+16)}$	9.419
<b>Valoarea medie</b>			<b>a<sub>o</sub> = 9.527 Å</b>
Indicii hkl	d (Å)	Relația de calcul:	Valoare c <sub>o</sub> (Å)
004	1.73	$c_o = 1.73 \cdot \sqrt{16}$	6.92
002	3.48	$c_o = 3.48 \cdot \sqrt{4}$	6.96
<b>Valoarea medie</b>			<b>c<sub>o</sub> = 6.94 Å</b>

Se observă că alături de liniile de difracție de raze X ale fluorelestaditului, s-au obținut și câteva linii de difracție din spectrul de raze X al 2C<sub>2</sub>S-CaF<sub>2</sub> la d = 3.07 Å, 3.26 Å, 3.19 Å, 2.94 Å și 2.86 Å, însă intensitatea acestor linii de difracție arată un grad scăzut de formare și cristalizare ale fluorosilicatulului de calciu în probă, comparativ cu fluorelestaditul.

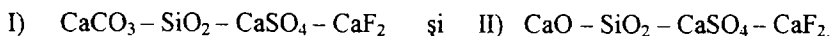
Există puține date în literatura de specialitate [185] care fac referire la cinetica formării fluorelestaditului prin reacții în fază solidă, reacția fiind considerată că este controlată de difuzia CaO prin suprafața de reacție, ecuația cinetică care descrie procesul fiind de tip Ghinstling. Energia de activare a reacției a fost calculată la 246 kJ/mol, iar constanta de reacție la 935 °C a fost  $280 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Prezența MgO și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [186, 187] la sinteza fluorelestaditului a fost găsită ca acceleratoare a formării acestuia prin scăderea energiei de activare a reacțiilor în fază solidă și creșterea vitezei de difuzie a CaO.



## 6.2 Formarea și stabilitatea termodinamică a fluorelestaditului

Așa cum s-a menționat deja în capitolele anterioare, la arderea unor amestecuri brute ce corespund stoechiometric compoziției fluorelestaditului ( $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ ), formarea acestuia este constatată la aproximativ  $940\text{ }^\circ\text{C}$ , iar la  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  acesta se topește incongruent [188, 189].

Investigarea prin analiză termică diferențială pentru amestecuri ce corespund compoziției fluorelestaditului s-a făcut în sistemele:



Compoziția amestecului brut din sistemul I) s-a realizat pornind de la aceleași materii prime ce au fost descrise în capitolul 6.1, realizându-se compoziția procentuală prezentată în tabelul 6.1.1 din același capitol. Pentru compoziția din sistemul II, CaO a fost obținut pornindu-se de la  $\text{CaCO}_3$  chimic pur, care a fost calcinat timp de 30 de minute la o temperatură de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , iar  $\text{CaSO}_4$  a fost introdus în ambele sisteme ca  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Compoziția chimică a amestecului brut din sistemul II este cea prezentată în tabelul 6.1.2, capitolul 6.1. Omogenizarea componentilor s-a realizat pe cale umedă în mori cu bile, ca mediu lichid fiind folosit xilenul, după care probele au fost uscate în etuvă. Analiza termică diferențială s-a realizat pe un derivatograf tip MOM, cu o viteză de încălzire de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , utilizându-se creuzete de alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

În figura 6.2.1 sunt prezentate curbele ATD pentru cele 2 probe.

Pe ambele curbe, cele două efecte endoterme cu maxime la  $140\text{ }^\circ\text{C}$  respectiv  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , corespund celor două etape de deshidratare ale  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Pe curba a) se observă suplimentar un ușor efect endoterm la  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ce corespunde deshidratării  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  care s-a format la o hidratare parțială a CaO în timpul manipulării probelor, iar pe curba b) un puternic efect endoterm cu un maxim la  $840\text{ }^\circ\text{C}$  ce corespunde decarbonatării  $\text{CaCO}_3$ . Se poate observa de asemenea că procesul de decarbonatare începe de la temperaturi în jurul a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  în cazul probei b) și că de asemenea pe curbă există două maxime endoterme, unul la  $800\text{ }^\circ\text{C}$  care ar putea corespunde decarbonatării unor compuși intermediari (posibili compuși carbonat - fluorurați de tipul  $7\text{CaCO}_3\cdot \text{CaF}_2$  așa cum s-a menționat în capitolul 2.1) și celălalt la  $840\text{ }^\circ\text{C}$  ce corespunde decarbonatării  $\text{CaCO}_3$ .

Cele două efecte exoterme cu maxime situate la: 920 °C pentru curba a, respectiv la 1115 °C pentru curba b, pot fi atribuite formării fluorelestaditului, deși pe curba b se observă că acest proces are o evoluție crescătoare chiar de la 950 °C.

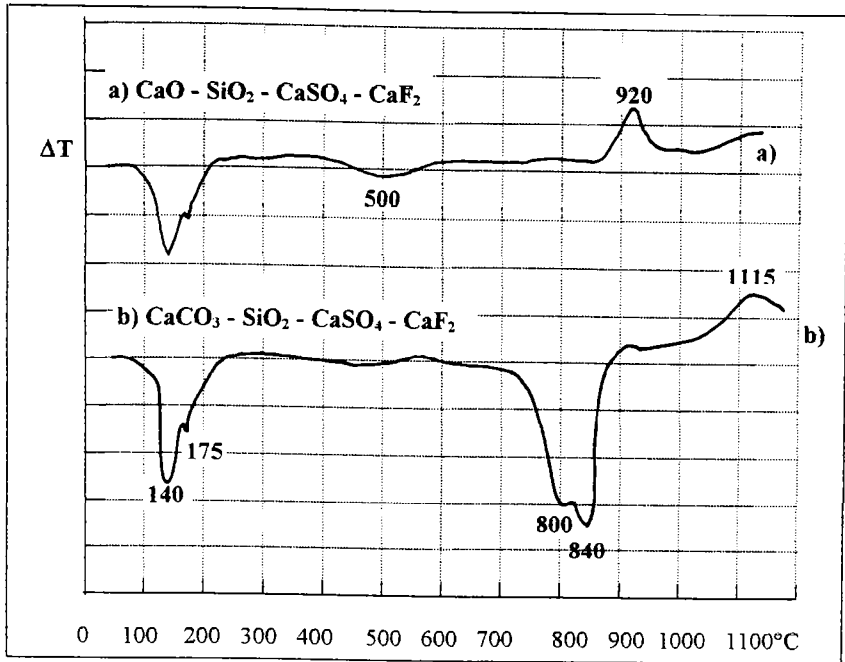


Fig 6.2.1 Curbele analizei termice diferențiale pentru compoziții ce corespund fluorelestaditului în sistemele:

a)  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  și b)  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$

Așa cum se observă din curbele ATD, înlocuirea  $\text{CaCO}_3$  cu  $\text{CaO}$  în amestecul brut pentru sinteza fluorelestaditului, duce la scăderea temperaturii la care sinteza acestuia are o viteză maximă, cu aproximativ 200 °C.

Acest fapt ar putea avea importante semnificații practice, însemnând că o creștere a gradului de recirculare al materialului din cuptoarele rotative de ciment în treapta de cicloane inferioare (cele mai calde), favorizează intens formarea fluorelestaditului în cicloane și evident duce la apariția de lipituri.

Datele obținute pot fi comparate cu cele prezentate de Blanco-Varela în [188], în care se arată că pentru un amestec de 75% fluorelestadit + 25% compoziție corespunzând eutecticului cuaternar de la 1338 °C din sistemul  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

(CaO = 54.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 22.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16.5%, SiO<sub>2</sub> = 6.0%), pe curbele ATD apar efecte specifice formării fluorellestaditului în intervalul de temperatură 1075- 1105 °C. S-a investigat în continuare prin analiză fazală de raze X, formarea fluorellestaditului în sistemul: I CaCO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – CaSO<sub>4</sub> – CaF<sub>2</sub>, amestecul brut obținut așa cum s-a descris în paragraful 6.1 fiind ars în cuptorul cu bare de silită la temperaturile de: 700 °C, 900°C, 1150 °C și 1250 °C, cu menținerea timp de 1 oră la aceste temperaturi.

Probele au fost scoase direct de la aceste temperaturi și răcite în aer, după care au fost mojarate până la trecerea integrală pe sita de 10000 ochi/cm<sup>2</sup> și apoi au fost supuse analizei fazale de raze X, pe un TUR M-61, folosindu-se radiația cuprului λCu<sub>Kα</sub>.

Spectrele de raze X ale probelor obținute sunt prezentate în figura 6.2.2.

Din analiza de raze X se observă că la temperatura de 700 °C nu apare spectrul de linii de difracție caracteristic fluorellestaditului, observându-se la această temperatură așa cum de altfel era și de așteptat o cristalizare slabă a probelor, caracterizată printr-o intensitate scăzută a liniilor de difracție, care apar în fapt sub forma unor benzi cu picuri mai puțin pronunțate. Linia de difracție cea mai intensă de la această temperatură este situată la  $d = 3.49 \text{ \AA}$  și este atribuită CaSO<sub>4</sub> ( $I_0 = 100$ ), unul din componenții amestecului brut introdus printr-un compus cristalizat, cu o reactivitate previzibil mai scăzută decât a celorlalți componenți. În spectru apar de asemenea foarte clare liniile de difracție a încă doi dintre reactanți: CaCO<sub>3</sub> la  $3.15 \text{ \AA}$  ( $I_0 = 100$ ) și CaF<sub>2</sub> la  $1.93 \text{ \AA}$  ( $I_0 = 100$ ), ceea ce înseamnă că ei nu au fost fixați complet în diferitele faze minerale formate la această temperatură. Picurile ce se detașează din benzile de difracție, pot fi atribuite formelor polimorfe ale silicaturii dicalcic: γ-C<sub>2</sub>S la  $3.04 \text{ \AA}$  și  $2.75 \text{ \AA}$  ( $I_0 = 100$ ) și β- C<sub>2</sub>S la  $2.77 \text{ \AA}$  și  $2.71 \text{ \AA}$  ( $I_0 = 100$ ), dar puțin probabil că ar putea să aparțină și lui C<sub>3</sub>S ( $2.77 \text{ \AA}$ ,  $I_0 = 100$ ;  $3.02 \text{ \AA}$ ). Concluzii certe sunt însă dificil de făcut aici, datorită faptului că liniile de difracție sunt destul de lățite, apărând sub forma unor benzi, cât și datorită faptului că liniile caracteristice ale acestor minerale (de intensități relative mai scăzute) de la “d”- uri mai mici, lipsesc aproape complet din spectrul de raze X de la această temperatură. Reactivitatea foarte ridicată a materiilor prime introduse în amestecul brut, face vizibilă apariția unei benzi de difracție destul de late în domeniul  $2.82\text{-}2.86 \text{ \AA}$ , unde apar și liniile de  $I_0 = 100$  ale fluorellestaditului și spiritului sulfatic

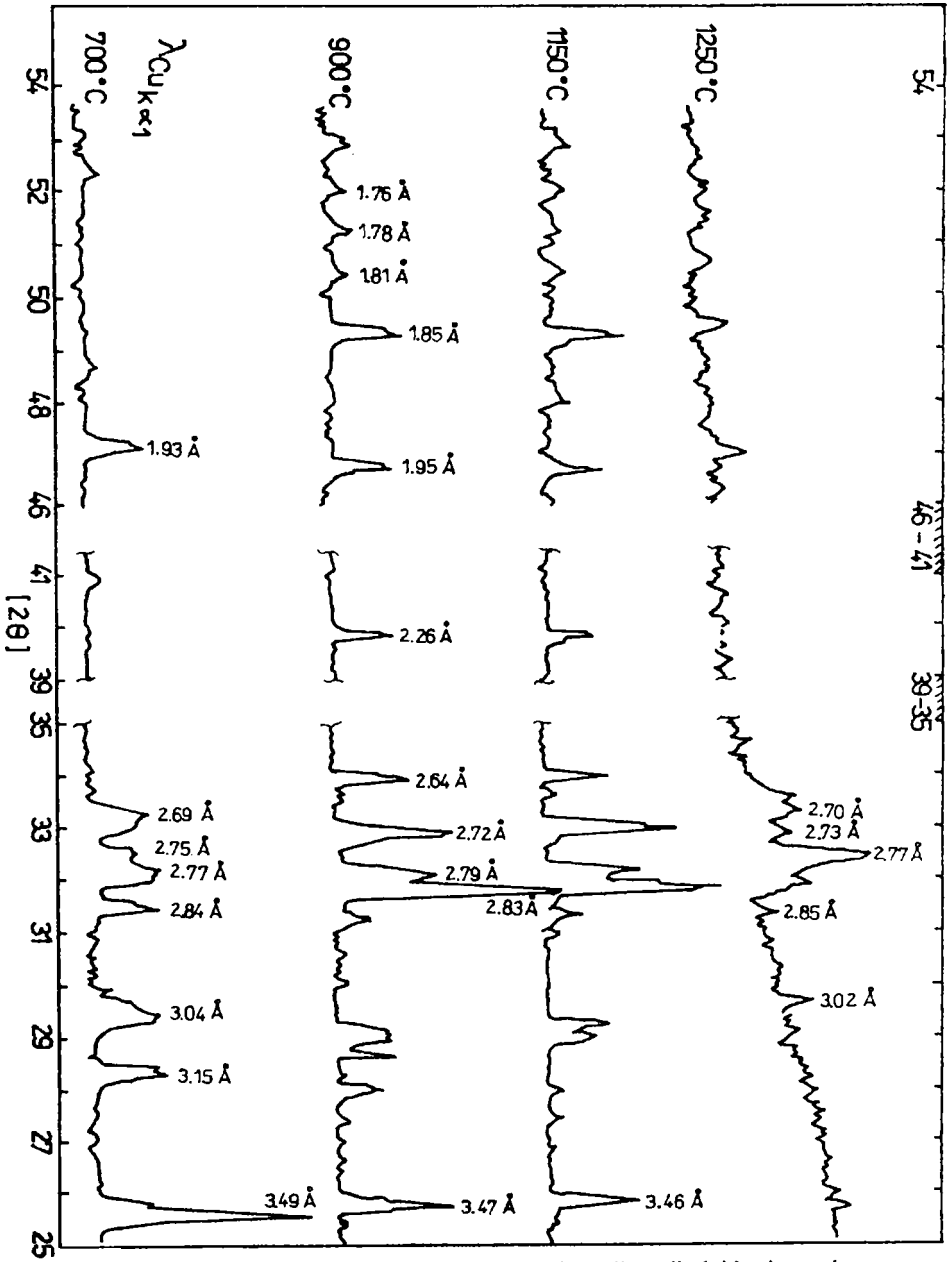


Figura 6.2.2 Spectrele de raze X la sinteza fluorelestaditului în sistemul  $CaCO_3 - SiO_2 - CaSO_4 - CaF_2$ , în intervalul  $700 \div 1250$  °C

$2C_2S \cdot CaSO_4$  ( $d = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $I_0 = 100$  fișa ASTM 26-1071), această temperatură fiind cu circa  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  mai scăzută decât cea în care este semnalat începutul formării  $2C_2S \cdot CaSO_4$  în sistemul  $CaO - SiO_2 - CaSO_4$  [21]. La temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  apare spectrul de linii de difracție al fluorelestaditului la  $d = 3.47 \text{ \AA}$ ;  $2.83 \text{ \AA}$  ( $I_0 = 100$ );  $2.79 \text{ \AA}$ ;  $2.72 \text{ \AA}$ ;  $2.64 \text{ \AA}$ ;  $2.26 \text{ \AA}$ ;  $1.92 \text{ \AA}$ ;  $1.85 \text{ \AA}$ ;  $1.81 \text{ \AA}$ ;  $1.78 \text{ \AA}$ ;  $1.76 \text{ \AA}$ , ceea ce înseamnă totalitatea liniilor caracteristice ale acestuia. Aceste linii de difracție de raze X se păstrează și în probele ce au fost calcinate la temperatura de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , dar intensitatea lor scade foarte ușor, în special la grupul principal de linii de difracție:  $2.83 \text{ \AA}$ ;  $2.79 \text{ \AA}$ ;  $2.74 \text{ \AA}$ , ceea ce sugerează că există un început al procesului de descompunere a  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , încă de la această temperatură. O evoluție semnificativă are linia de difracție de la  $d = 3.49 \text{ \AA}$  care a fost atribuită  $CaSO_4$  ( $I_0 = 100$ ) și care se deplasează în probele în care apare fluorelestaditul spre  $3.47 - 3.46 \text{ \AA}$  (chiar cu un ușor dublet al acestei linii), combinată cu o scădere a intensității acesteia. Linia de la  $3.47 \text{ \AA}$  face parte din spectrul de difracție al fluorelestaditului (hkl 002), ceea ce semnifică faptul că  $CaSO_4$  este consumat prin fixarea sa în fluorelestadit odată cu accelerarea procesului de formare a acestuia și că această linie poate constitui un indicator relativ al evoluției procesului de formare al fluorelestaditului prin reacțiile dintre componenții sistemului:  $CaO - SiO_2 - CaSO_4 - CaF_2$ . În acest sens în figura 6.2.3 sunt reprezentate intensitățile relative ale liniilor de difracție de la  $d = 3.49 \text{ \AA}$  și  $d = 2.83 \text{ \AA}$  ( $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ ) în funcție de temperatură.

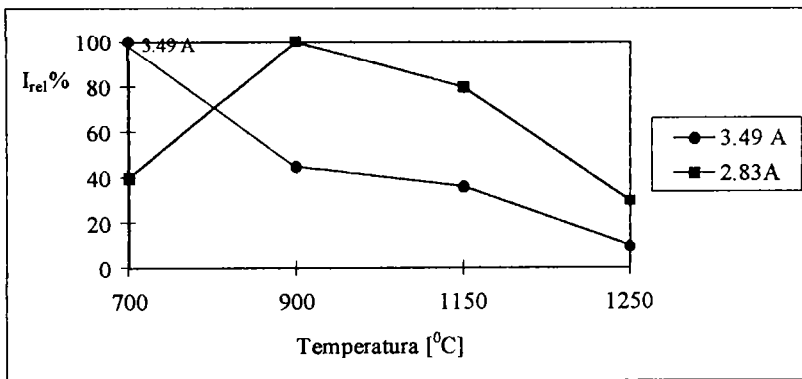


Fig. 6.2.3 Intensitățile relative ale liniilor de difracție de la  $d = 3.49 \text{ \AA}$  și  $d = 2.83 \text{ \AA}$  în funcție de temperatură, pe intervalul  $700 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dacă la 700 °C intensitatea liniei de la 3.49 Å poate fi atribuită  $\text{CaSO}_4$  nereacționat din probă, se observă că de la 900 °C odată cu deplasarea ei spre 3.47 Å, se menține un raport aproape constant între intensitățile liniilor 2.83 Å ( $I_0 = 100$ ) și 3.47 Å ale fluorellestaditului, evidențiindu-se astfel, destul de corect, evoluția stabilității termice a fluorellestaditului. Spectrul de difracție al fluorellestaditului calcinat la 1250 °C arată existența unei cantități sporite de fază vitroasă în probă, apoi câteva linii de difracție nu foarte intense și relativ lăpșite și care sunt atribuite unor silicați de calciu: 2.77 Å,  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_2\text{S}$  ( $I_0 = 100$ ); 2.73 Å,  $\text{C}_3\text{S}$  și  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ; 3.02 Å,  $\text{C}_3\text{S}$  și 2.70 Å  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$  ( $I_0 = 100$ ), dar mai există și o linie la 2.85 Å care poate fi atribuită fluorellestaditului nedescompus sau recristalizat din topitură. Analiza de raze X indică faptul că la 1250 °C proba de fluorellestadit conține o cantitate ridicată de fază topită și că din topitură au cristalizat silicații de calciu:  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ , dar posibil și  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Viteza ridicată de răcire nu a favorizat o cristalizare mai pronunțată a silicaților de calciu, putând doar să apreciem faptul că descompunerea fluorellestaditului este incongruentă la această temperatură.

În concluzie, investigarea evoluției compoziției fazale cu temperatura pentru un amestec corespunzând stoechiometric fluorellestaditului  $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2$ , cu utilizarea ca materii prime a calcarului de precipitație,  $\text{SiO}_2$  tip " aerosil ",  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  chimic pur și a fluorinei a scos în evidență faptul că intervalul de temperatură 900 - 1150 °C, este un interval optim pentru formarea fluorellestaditului. Aceste date sunt susținute și de analiza termică diferențială efectuată pe același amestec când: a) în prezența  $\text{CaO}$  viteza maximă de formare a fluorellestaditului este la 920 °C, b) iar în prezența  $\text{CaCO}_3$  viteza maximă de formare este la 1115 °C. La temperaturi mai scăzute (700 °C), prezența în cantități ridicate a amestecului sulfat + fluorură de calciu, determină formarea de silicați de calciu:  $\beta$  și  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . La temperatura de 1250 °C, la o încălzire lentă, fluorellestaditul se descompune aproape complet, liniile de difracție indicând formarea din topitură a silicaților de calciu ( $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{C}_3\text{S}$ ). De asemenea la descompunerea incongruentă a fluorellestaditului nu a putut fi decelată o separare de  $\text{CaSO}_4$ .

### 6.3 Comportarea hidraulică a fluorellestaditului

Fluorellestaditul obținut prin sinteză așa cum s-a arătat în 6.1 și a cărui compoziție a fost analizată prin difracția de raze X, a fost măcinat până la trecerea integrală pe sita 0063, după care au fost realizate paste prin amestecare cu apa, utilizându-se un raport: apă/fluorellestadit de 0,4. Pe o microsondă Vicatt [190] a fost determinat timpul de priză al pastei cu presupuse proprietăți hidraulice, dar s-a observat că frânarea procesului de pătrundere al acului microsondei Vicatt în pastă se produce după intervale lungi de timp (~ 2 ore), mai mult datorită unui proces de uscare al probei. S-a putut astfel concluziona că pasta de fluorellestadit nu manifestă un fenomen de priză și întărire așa cum este cel specific pastelor de ciment.

O parte din probe au fost turnate inițial în matrițe de cuburi cu latura de 1.41 cm, iar după o perioadă de 3 zile de păstrare în condiții de umiditate relativă a aerului de 100%, au fost decofrate cu grijă și au fost supuse unui proces de autoclavizare (probele au fost notate cu FA), iar o altă parte au fost păstrate în continuare la hidratare în condiții normale (probele notate FH) până la un termen de 28 de zile.

Analizele de difracție de raze X pe cele două tipuri de probe hidratate (figurile 6.3.1 b, c), au arătat două difractograme identice cu cele ale fluorellestaditului, ceea ce poate semnifica faptul că nu a avut loc un proces de hidratare a fluorellestaditului. Din pastele hidratate la termenul de 48 de ore și de 14 zile, s-au efectuat analize termice diferențiale, pentru a se analiza apariția în probe a unor formațiuni hidratate, pornindu-se de la premisa că analizele termice diferențiale pot da informații cantitative asupra hidrogelurilor formate în probele de cimenturi în curs de întărire dar și asupra unor formațiuni cristalizate din pastele întărite.

În figura 6.3.2 curba a, este prezentată analiza termică diferențială a fluorellestaditului după hidratare la termenul de întărire de 48 de ore. Se observă că în intervalul 100 - 200 °C există două maxime endoterme, primul la 120 °C și al doilea la 170 °C, după care nu mai au loc variații semnificative ale curbelor DTA și TG pe intervalul de încălzire pînă la 1000 °C. Aceleași două efecte endoterme de la 120 °C și 170 °C se regăsesc și la analiza termică diferențială a probelor întărite la 14 zile (fig. 6.3.2 b), însă amplitudinea efectelor este ceva mai mare. La termenul de întărire de 48

de ore, cantitatea de apă eliberată din compușii de hidratare pe intervalul 100 - 200 °C a reprezentat 0.39 % din masa probei luată în lucru, iar la 14 zile ea a fost de 0.81%.

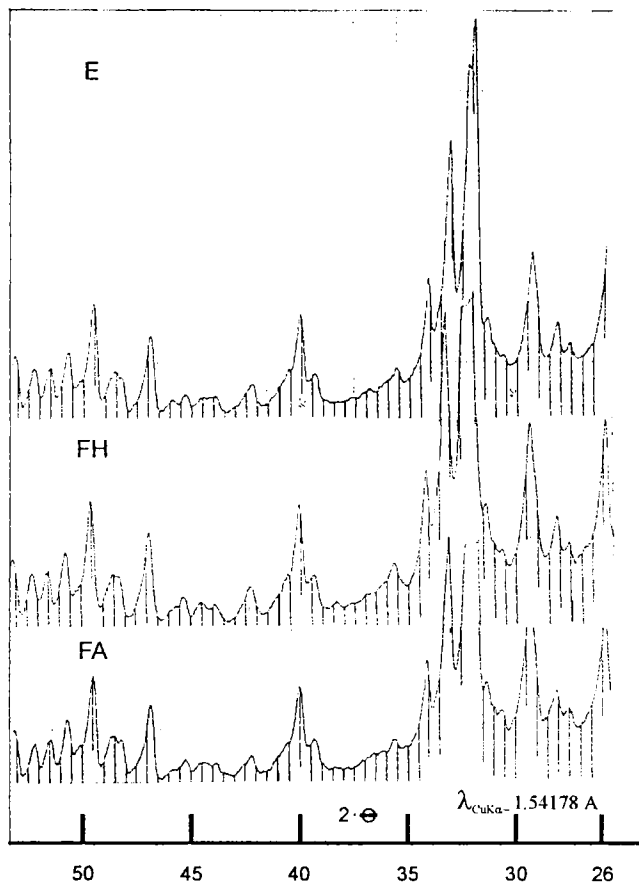


Fig 6.3.1. Spectrele de difracție de raze X ale: a) fluorelestaditului (E), b) al fluorelestaditului întărit în condiții de umiditate relativă a aerului de 100% (FH), la termenul de 28 de zile și c) al fluorelestaditului tratat hidrotermal prin autoclavizare (FA).

Alura și poziția curbelor DTA precum și cea a curbelor TG, este foarte apropiată de cea obținută la deshidratarea  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ceea ce poate semnifica faptul că o anumită parte din  $\text{CaSO}_4$  nereacționat din probe, ar putea găsi condiții de hidratare în probele în curs de întărire.



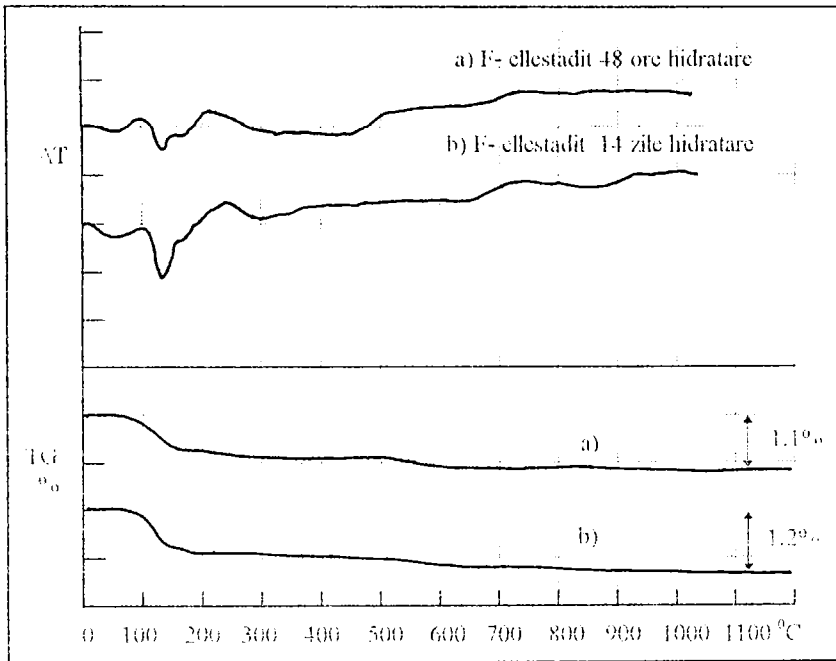


Figura 6.3.2. Analizele termice diferențiale ale pastelor de fluorellestadit (1100 °C, 2 ore) hidratate la: a) 48 de ore și b) 14 zile, în aer cu o umiditate relativă de 100%.

În aceste condiții la termenul de întărire de 48 de ore, în probă s-ar găsi aproximativ 1.86 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , iar la 14 de zile aproximativ 3.87 %. Deoarece reacțiile de formare a fluorellestaditului sunt reacții în fază solidă, cantitatea de  $\text{CaSO}_4$  nereacționat din probe este determinată foarte mult de condițiile de ardere: temperatură și timp. Astfel în probe de fluorellestadit ce au fost arse la 1050 °C, cu un palier de 30 de minute la temperatura maximă de ardere, analizele termice diferențiale efectuate pe paste hidratate din aceste probe la termenele de întărire de 3 și 7 zile, au arătat aceleași efecte specifice formării  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , iar cantitatea calculată din curbele TG arată că la termenul de 7 zile exista 11.4 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în probe (corespunzător la 2,39 %  $\text{H}_2\text{O}$  eliberată pe intervalul 100 – 200 °C).

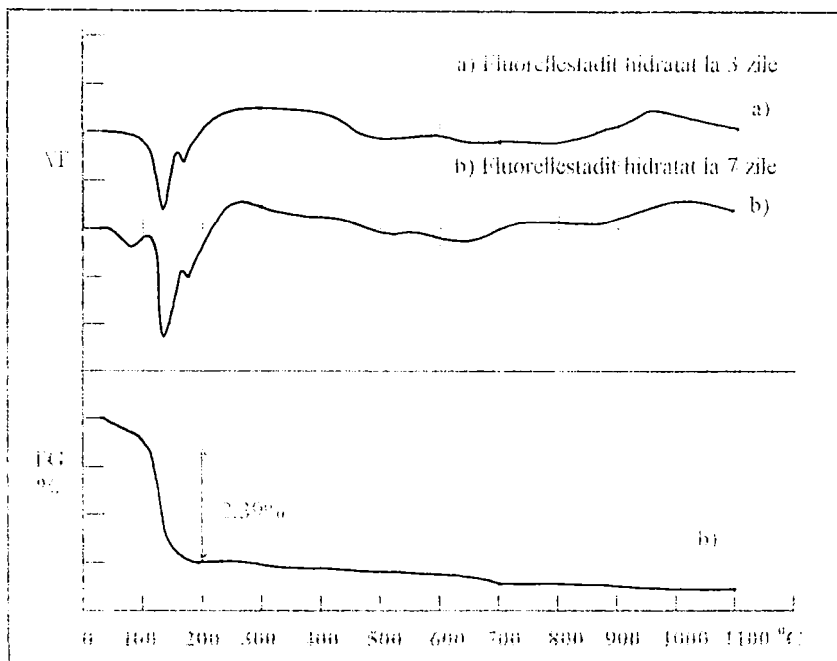


Figura 6.3.3. Analizele termice diferențiale ale fluorellestaditului sintetizat la 1050 °C, 30 de minute și hidratat la: a) 3 zile și b) 7 zile, în aer cu o umiditate relativă de 100%.

Analizele termice diferențiale nu au evidențiat formarea la interacțiunea fluorellestaditului cu apa a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  și respectiv formarea prin carbonatare a  $\text{CaCO}_3$  la diverse termene de întărire. Din această cauză se poate afirma că nu s-au găsit interacțiuni specifice unor procese de hidratare a fluorellestaditului la contactul cu apa.

### 6.3.1 Comportarea hidraulică a fluorellestaditului în prezența a diferite substanțe.

S-a găsit o singură referire în literatura de specialitate [191] care atestă că în anumite condiții (cum ar fi prezența unor alumiinați), fluorellestaditul prezintă o bună comportare hidraulică.

În acest context s-a testat prin analiză termică diferențială și încercări ale rezistențelor mecanice, care este comportarea pulberilor de fluorellestadit la hidratarea acestora în prezența a diferite substanțe:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit).

Substanțele adaos utilizate provin din:

- $\text{SiO}_2$  de tip "aerosil", având un PC de 9%;
- $\text{Ca(OH)}_2$  s-a obținut dintr-un var cu o activitate determinată de 95%, care a fost apoi hidratat în pulbere și utilizat imediat în amestec cu fluorellestaditul;
- $\text{Al(OH)}_3$ , este de tipul "hidrat de aluminiu micronizat" produs de CEPRAL Slatina grupa Oradea, având un conținut în  $\text{Al(OH)}_3$  de peste 98% și o granulometrie în domeniul 0- 5  $\mu\text{m}$ ;
- $\text{CaSO}_4$  anhidrit, a fost obținut prin calcinarea unui alabastru cu un conținut de peste 95 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la o temperatură de 900 °C după care a fost măcinat pînă la trecerea integrală pe sita de 4900 ochi/cm<sup>2</sup>.

S-au realizat amestecuri de fluorellestadit cu 5% din aceste substanțe și utilizându-se apă în raportul: apă/fluorellestadit de 0.4, s-au turnat cuburi cu latura de 1,41 cm. care au fost lăsate la întărire în aer cu o umiditate relativă de 100% și o temperatură de 15 - 20 °C. La diferite termene de întărire, s-au studiat prin analiză termică diferențială interacțiunile la hidratare în pastele de fluorellestadit cu adaosuri.

Așa cum se vede din figura 6.3.4, pentru proba cu adaos de  $\text{SiO}_2$  s-au făcut analize la termenul de 24 de ore și 7 zile de hidratare. Se observă existența acelorași efecte de pe intervalul 100 - 200 °C, precum și al unui efect ușor exoterm la 800 °C, fără a exista diferențe importante între curbele ATD la cele două termene de întărire.

Curba ATD a probei cu  $\text{Ca(OH)}_2$  (figura 6.3.4.c), arată un efect puternic endoterm pe intervalul 100 - 200 °C precum și unul cu maximum endoterm la 800 °C, care poate fi atribuit decarbonatării  $\text{CaCO}_3$  format în probă în perioada de întărire.

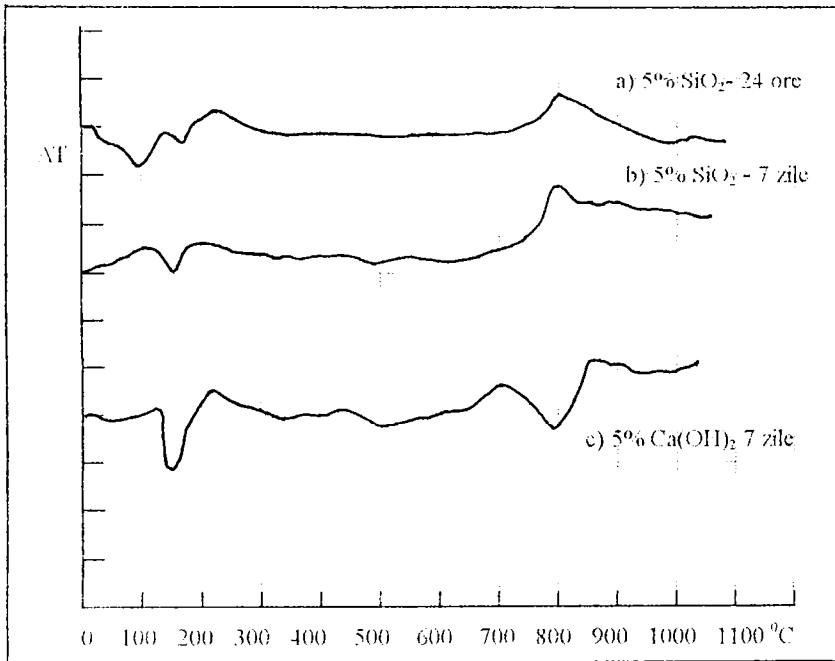


Figura 6.3.4 Curbele ATD ale fluorellestaditului cu adaos de 5% SiO<sub>2</sub>, la hidratarea în aer cu umiditatea relativă de 100% la termenile de: a) 24 de ore; b) 7 zile și cu adaos de 5% Ca(OH)<sub>2</sub> la c) 7 zile.

Curba ATD a probei de fluorellestadit cu 5% Al(OH)<sub>3</sub> (figura 6.3.5a), la termenul de întărire de 7 zile, arată aceleași efecte endoterme pe intervalul 100 - 200 °C precum și alte două efecte endoterme: unul mai puternic la 305 °C ce corespunde proceselor de deshidratare a Al(OH)<sub>3</sub> și altul la 500 °C de formare a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cele mai interesante modificări au avut loc în proba cu 5% CaSO<sub>4</sub>, ce a fost analizată la termenul de 7 zile. S-a constatat o amplificare puternică a efectelor din intervalul 100 - 200 °C, fiind măsurat pe curba TG un efect de pierdere de greutate de 2.42%, ceea ce ar însemna formarea în probă a 11.6% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Se poate observa de asemenea pe curba TG, o pierdere ușoară și continuă de greutate la încălzirea probei până la 1000 °C, la 680 °C producându-se un ușor efect exoterm pe curbele ATD și care are un corespondent de pierdere de masă și pe curba TG, efecte ce au fost vizualizate și la analiza anhidritului, efectuată înainte de utilizarea sa în amestecul de fluorellestadit.

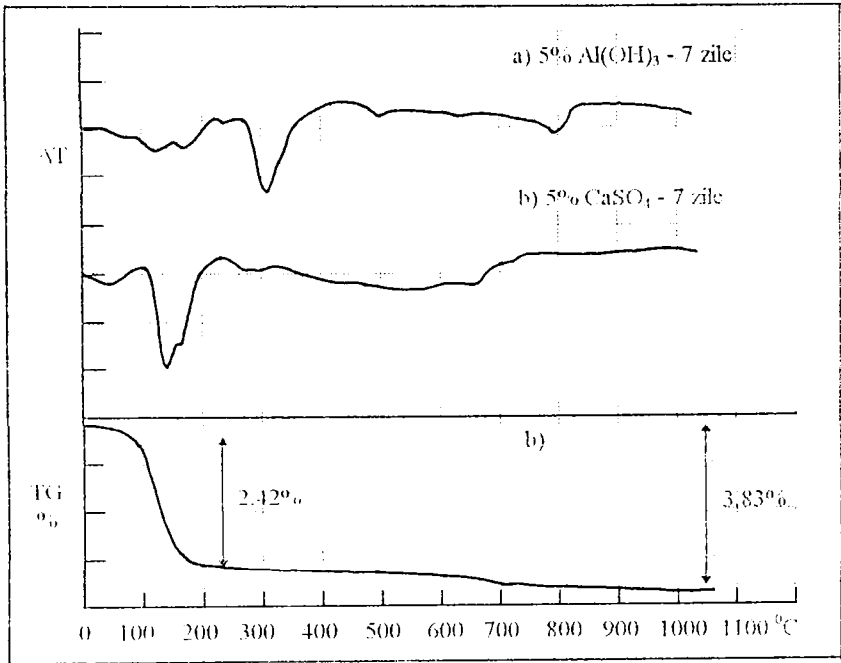


Figura 6.3.5 Analizele termice diferențiale ale probelor de fluorellestadit cu adaos de: a) 5% Al(OH)<sub>3</sub> și b) 5% CaSO<sub>4</sub>, la termenul de hidratare de 7 zile, în condițiile unei umidități relative a aerului de 100%.

Testele de rezistență mecanică pe cuburi cu latura de 1.41 cm, formate prin întărirea pastelor de fluorellestadit cu adaosuri, au fost efectuate din cauza rezistențelor foarte scăzute la primele termene de întărire, doar la termenele de 14, 28 și 90 de zile.

Rezultatele rezistențelor la compresiune astfel obținute sunt prezentate în tabelul 6.3.1.1

Tabelul 6.3.1.1

Adaosul (5%)	Rezistența la compresiune [daN/cm <sup>2</sup> ]		
	14 zile	28 zile	90 zile
Fluorellestadit (fără adaos)	25	32	47
SiO <sub>2</sub>	38	47	83
Ca(OH) <sub>2</sub>	25	30	38
Al(OH) <sub>3</sub>	43	62	77
CaSO <sub>4</sub> anhidrit	76	92	110

Concluzii. Aceste experimentări nu au evidențiat o comportare hidraulică specifică a fluorellestaditului, dar rezultatele rezistențelor mecanice la întărire ale probelor de fluorellestadit cu adaosuri de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  și  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit), au evidențiat o îmbunătățire a comportării hidraulice a probelor cu adaos comparativ cu cele ale fluorellestaditului.

Rezistențele mecanice ale probelor cu adaosuri, aproape s-au dublat la un termen de întărire de 90 de zile față de cele ale fluorellestaditului, însă în toate probele, prin analiza termică diferențială, s-au putut determina descompuneri ale unor formațiuni hidratate, prin existența a două picuri endotermice pe intervalul 100 - 200 °C, în aceleași poziții însă de intensități diferite pentru diversele adaosuri.

Analizele de raze X (efectuate pe un analizor TUR M- 61) nu au putut evidenția prezența unei alte faze minerale decât fluorellestaditul.

Poziția picurilor endotermice precum și faptul că cea mai bună comportare din punct de vedere al rezistențelor mecanice o prezintă fluorellestaditul în prezența  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit), ne permit să concluzionăm că în prezența  $3\text{C}_2\text{S}-3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , în soluție este posibilă formarea în anumite cantități a  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , care conferă rezistență mecanică maselor întărite. Această concluzie este întărită și de alura curbei TG care arată pe intervalul 100 - 200 °C o pierdere de greutate în două etape, specifice deshidratării  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la  $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  și apoi la  $\text{CaSO}_4$ , într-un raport de masă de aproximativ 3:1. Mărirea bazicității soluției prin introducerea de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nu a avut un efect benefic asupra rezistențelor mecanice.

**6.4 Influența CaF<sub>2</sub> asupra compoziției fazale și a comportării hidraulice în sistemul: 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub> - 3C<sub>2</sub>S·3CaSO<sub>4</sub>· CaF<sub>2</sub>**

În sistemul CaO - C<sub>2</sub>S - CaSO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub>, în domeniul de formare și stabilitate termică a fluorelestaditului, sunt stabili compușii binari: 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub> și 2C<sub>2</sub>S·CaF<sub>2</sub> precum și compusul ternar: 19CaO·7SiO<sub>2</sub>·2CaF<sub>2</sub> (format prin adăția de CaO la 2C<sub>2</sub>S·CaF<sub>2</sub>), așa cum se observă din figurile 6.4.1 și 6.4.2.

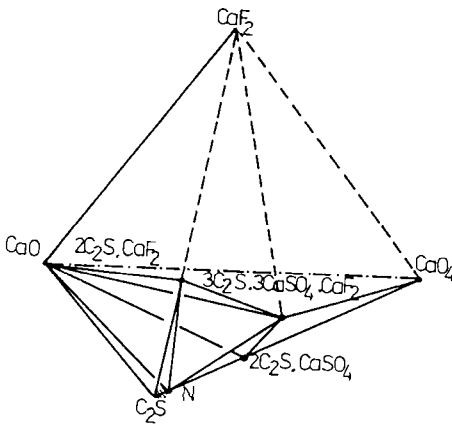


Fig.6.4.1. Sistemul:  
CaO - C<sub>2</sub>S - CaSO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub>  
la 1000 °C [19].

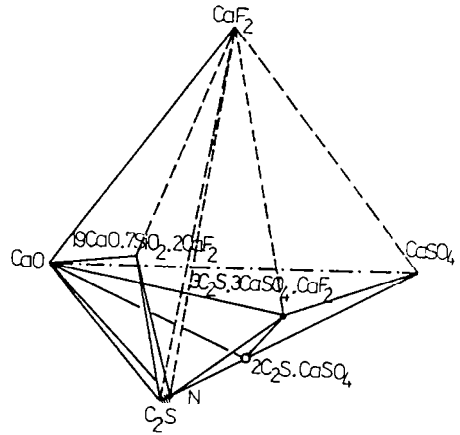


Fig.6.4.2 Sistemul:  
CaO - C<sub>2</sub>S - CaSO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub>  
la 1150 °C [19].

Compoziția chimică a compusului silicoflorurat stabil la 1150 °C, așa cum a fost ea determinată de diferiți autori, este prezentată în tabelul 6.4.1.

Tabelul 6.4.1

Formula	SiO <sub>2</sub> %	CaO %	CaF <sub>2</sub> %	Autorul
9CaO·3SiO <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub>	23.62	66.15	10.23	W.Gutt [102]
11CaO·4SiO <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub>	25.69	65.96	8.35	S.Akaiawa [192]
19CaO·7SiO <sub>2</sub> ·2CaF <sub>2</sub>	25.60	64.89	9.51	C.Gilioli [19]

Aceleași studii mai arată și faptul că viteza de formare a compusului silicoflorurat este foarte mică comparativ cu cea a sulfosilicatului dicalcic, respectiv a fluorelestaditului și din această cauză ultimii doi compuși au fost găsiți atât în unele clinchere mineralizate cu amestecul sulfathalogenat cât și în lipiturile din instalațiile termotehnologice de producere a clincherelor.

Având în vedere faptul că  $2C_2S \cdot CaSO_4$  și  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$  au structuri cristalochimice asemănătoare și domeniile de stabilitate termică foarte apropiate cât și faptul că Welsweller și Dallibor [193] examinând formarea spiritului sulfatic din oxizi și sulfat de calciu au arătat faptul că compușii cu fluor nu exercită un efect favorabil asupra formării acestuia, s-au investigat compoziții fazale și comportări hidraulice ale unor mase din sistemul  $2C_2S \cdot CaSO_4 - 3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$  care au fost arse la o temperatură de 1100 °C, într-un domeniu optim de stabilitate termică al celor doi compuși extremi ai seriei. Au fost realizate 6 probe în seria  $2C_2S \cdot CaSO_4 - 3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , utilizându-se un termen general pentru această serie de forma:  $2C_2S \cdot CaSO_4 \cdot n(C_2S \cdot 2CaSO_4 \cdot CaF_2)$  unde  $n = 0 + 1$ , modul de calcul al acestora fiind prezentat în tabelul 6.4.2, iar compoziția chimică în tabelul 6.4.3.

Materiile prime și modul de lucru la realizarea pastilelor cilindrice de  $\phi = 30$  și  $h = 30$  mm, sunt cele descrise la capitolul 6.1. Probele au fost arse în cuptorul cu bare de silită la temperatura de 1100 °C timp de o oră și apoi au fost răcite liber în aer.

Tabelul 6.4.2

Nr. probei	Valoarea lui "n" din seria: $2C_2S \cdot CaSO_4 + n(C_2S \cdot 2CaSO_4 \cdot CaF_2)$	Compoziția fazală ipotetică
1.	0	$2C_2S \cdot CaSO_4$
2.	0.2	$2,2C_2S \cdot 1,4CaSO_4 \cdot 0,2CaF_2$
3.	0.4	$2,4C_2S \cdot 1,8CaSO_4 \cdot 0,4CaF_2$
4.	0.6	$2,6C_2S \cdot 2,2CaSO_4 \cdot 0,6CaF_2$
5.	0.8	$2,8C_2S \cdot 2,6CaSO_4 \cdot 0,8CaF_2$
6.	1	$3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$

Compoziția chimică a seriei este redată în tabelul 6.4.3.

Tabelul 6.4.3

Nr. probei	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	CaSO <sub>4</sub> %	CaF <sub>2</sub> %
1.	46.67	25	28.33	0
2.	42.16	22.59	32.58	2.67
3.	39.02	20.91	35.54	4.53
4.	36.71	19.67	37.72	5.90
5.	34.94	18.72	39.39	6.95
6.	33.53	17.96	40.72	7.78



Probele au fost apoi mojarate pînă la trecerea integrală pe sita de 63  $\mu\text{m}$  și au fost supuse analizei de raze X, folosindu-se un aparat tip TUR M-61, utilizând radiația  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ . În figura 6.4.3 este prezentat spectrul de raze X obținut în seria:  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4 - 3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ .

Spectrul de raze X al probei a cărei compoziție calculată corespunde compusului  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$  are ca principal component fazal sulfosilicatul dicalcic cu interferențele de difracție caracteristice la: 2.83 Å; 3.16 Å; 3.91 Å; 3.47 Å; 3.31 Å; 3.30 Å; 3.016 Å; 2.977 Å; 2.59 Å; 2.548 Å; și 1.887 Å, clar evidențiate, dar apar și liniile caracteristice ale lui CaO la 2.41 Å, 1.70 Å și 2.77 Å precum și cele ale  $\beta$ -  $\text{C}_2\text{S}$  și al  $\text{CaSO}_4$  ( $d = 3.49$  Å ;  $I_{\text{ref}}=100$ ), ceea ce indică și faptul că echilibrul fazal nu este complet atins în condițiile de ardere enunțate mai sus.

În proba nr.2 care conține 2.67 %  $\text{CaF}_2$  și pentru care se poate calcula că dacă aceasta ar fi în întregime fixată în compusul fluorellestadit, acesta ar fi într-un procent de 34.3% în masa probei, se observă că spectrul de difracție este complet schimbat fiind prezente doar câteva din liniile cele mai puternice ale  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$  (2.83 Å; 2.59 Å; 2.548 Å; 3.47 Å) și a căror intensitate este mult redusă față de proba 1.

În același timp sunt evidențiate foarte bine principalele linii caracteristice ale fluorellestaditului (2.83 Å; 2.79 Å; 2.73 Å; 3.48 Å; 2.27 Å; 1.95 Å).

În toate celelalte probe, odată cu creșterea concentrației în  $\text{CaF}_2$  respectiv cu apropierea de compoziția fluorellestaditului, liniile de difracție ale acestuia sunt în întregime evidențiate, reflectând prin intensitatea lor o foarte bună cristalizare .

Se poate observa de asemenea că linia  $d = 3.48$  Å (hkl 001), a fluorellestaditului poate interfera cu linia  $d = 3.49$  Å a  $\text{CaSO}_4$ , producându-se astfel o creștere a intensității acestei linii uneori cu apariția unui dublet.

În concluzie, pentru probele a căror compoziții au făcut parte din sistemul:

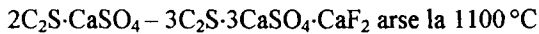
$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4 - 3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$  și au fost arse la 1100 °C, s-au constatat următoarele:

- compoziția corespunzând compusului  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$  a prezentat în principal liniile de difracție caracteristice ale spuritului sulfatic și de asemenea pe cele ale:  $\beta$ -  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CaSO}_4$  și CaO;



- transformarea spiritului sulfatic în fluorellestadit este foarte rapidă chiar și pentru concentrațiile scăzute ale  $\text{CaF}_2$ ;
- în compozițiile care sunt apropiate de cele ale fluorellestaditului, liniile caracteristice ale  $\text{CaO}$  dispar, arătând că oxidul de calciu este mai rapid legat odată cu creșterea concentrației în fluorură;
- în nici una din probe nu au fost determinate liniile de difracție ale compusului silicoflorurat:  $11\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ , ceea ce confirmă faptul că viteza sa de formare este mult mai mică comparativ cu cea a compușilor: sulfosilicatul dicalcic respectiv fluorellestadit.

#### 6.4.1 Investigarea comportării hidraulice a unor probe din seria:



Pentru trei din compozițiile seriei  $2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaSO}_4 - 3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ , calcinate la  $1100^\circ\text{C}$  și măcinate pînă la trecerea integrală pe sita de  $63\ \mu\text{m}$ , s-au realizat paste de ciment, iar din probele întărite s-au determinat apa de hidratare la 28 de zile și rezistențele mecanice. Determinarea apei de amestecare pentru pasta de consistență normală s-a efectuat pe o microsondă Vicatt, după care pasta de ciment a fost turnată în matrița de cuburi cu latura de  $1.41\ \text{cm}$ , fără a se folosi nici un întărzietor de priză. Timpul de priză fără întărzietor a fost în toate probele de peste 2 ore, consistența pastei crescând mai mult datorită procesului de uscare. Din această cauză rezistențele mecanice nu au fost testate decât la termene mari de întărire respectiv la 28 de zile. În tabelul 6.4.4 sunt prezentate principalele caracteristici ale probelor întărite la termenul de 28 de zile, pentru cele 3 compoziții luate în lucru.

Tabelul 6.4.4

Compoziția potențială	Raportul: apă/material	% apă legată		% apă totală	$R_c$ ( $\text{daN}/\text{cm}^2$ ) la 28 zile
		fizic	chimic		
$2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaSO}_4$	0.35	3.04	1.27	4.31	53
$2,4\text{C}_2\text{S}\cdot 1,8\text{CaSO}_4\cdot 0,4\text{CaF}_2$	0.35	2.29	1.80	4.09	47
$2,8\text{C}_2\text{S}\cdot 2,6\text{CaSO}_4\cdot 0,8\text{CaF}_2$	0.35	2.81	1.78	4.59	36

Probele au fost păstrate la 20 °C într-un mediu cu umiditate relativă a aerului de 100%. Procesul de hidratare la 28 de zile al celor trei compoziții calculate, a fost studiat prin analiză termică diferențială (fig. 6.4.4) utilizând derivatograful tip MOM, cu o viteză de creștere a temperaturii de 10 °C/min. pe intervalul 20 - 1000 °C.

În compoziția ce corespunde compusului  $2C_2S \cdot CaSO_4$  sunt evidențiate trei picuri endoterme, unul puternic în intervalul 100 - 200 °C și celelalte două cu maximele la 480 °C respectiv la 780 °C. Picul de la 480 °C poate fi atribuit  $Ca(OH)_2$  din probă iar cel de la 780 °C lui  $CaCO_3$  format în procesul de carbonatare a hidroxidului de calciu în cursul procesului de întărire. Fiecărora din aceste efecte le corespund și pierderi de masă (pe curbele TG) ale probelor.

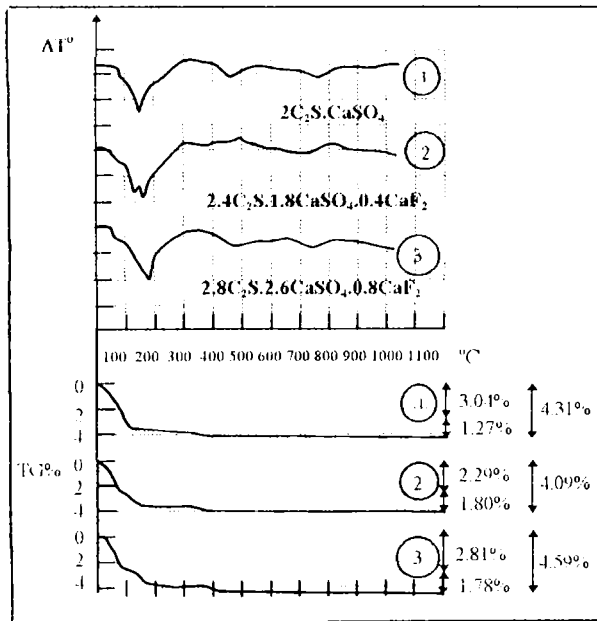


Fig. 6.4.4 Analiza termică diferențială a compozițiilor:

- 1)  $2C_2S \cdot CaSO_4$  2)  $2,4C_2S \cdot 1,8CaSO_4 \cdot 0,4CaF_2$  și 3)  $2,8C_2S \cdot 2,6CaSO_4 \cdot 0,8CaF_2$   
la termenul de hidratare de 28 de zile.

Cu creșterea conținutului de  $\text{CaSO}_4$  din probele a căror compoziție potențială este redată de formulele: 2)  $2,4\text{C}_2\text{S}\cdot 1,8\text{CaSO}_4\cdot 0,4\text{CaF}_2$  și 3)  $2,8\text{C}_2\text{S}\cdot 2,6\text{CaSO}_4\cdot 0,8\text{CaF}_2$ , se observă o amplificare a efectului endoterm din intervalul 100 - 200 °C cât și creșterea cantității de apă legată de la 1.27% în proba 1 (spiritulfatic), la 1.8 % în proba 2, respectiv la 1.78% în proba 3 (ceea ce înseamnă aproximativ cu 40% mai multă apă). În același timp, celelalte două efecte endoterme de la 480 °C și 780 °C sunt mai estompate, ceea ce poate însemna mai puțin portlandit format în paste la amestecarea cu apă. Cantitatea totală de apă din probe a variat în limite foarte apropiate situându-se între 4 - 4.5 %.

Acest fapt (mai puțin portlandit) este în consens cu cele afirmate la analiza fazală cu raze X a probelor, la care s-a arătat că odată cu deplasarea seriei spre compoziția fluorellestaditului, liniile de difracție caracteristice lui CaO sunt mai slabe sau chiar dispar, ceea ce înseamnă o mai bună legare a acestuia în compușii ce se formează. Efectul este însă de sens contrar din punct de vedere al rezistențelor mecanice la 28 de zile și anume, rezistențe mecanice mai bune au compușii seriei ce sunt în apropierea lui  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$ .

În concluzie, rezistențele mecanice nu pot fi atribuite în totalitate compușilor ipotetici ai seriei, raportului cantitativ dintre compușii sulfatați și fluorosulfatați ai silicatului dicalcic din probe, întrucât pot fi mai mult în legătură cu existența în probe a silicatului dicalcic ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ), așa cum se poate observa și din analiza de raze X a probei nr. 1 ( fig. 6.4.3 ) ce corespunde compoziției:  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$ .

Se poate observa însă că rezistențele mecanice scad în serie spre compusul fluorellestadit și că probele deși au fost arse la o temperatură relativ scăzută, nu au prezentat tendința de pulverizare sau apariția de fisuri, ce s-ar putea datora existenței în compoziții a CaO liber după ardere. Rezistențele mecanice rămân însă modeste ca valori, iar cantitatea de apă legată, determinată prin analiza termică, nu este într-o corelație directă cu rezistențele mecanice.

### 6.5 Influența adaosului de sulfat asupra formării fluorelestaditului în seria



Pentru a determina influențele pe care le are cantitatea de sulfat asupra formării fluorelestaditului și a compoziției fazale, s-au ales 4 compoziții din seria  $3C_2S \cdot nCaSO_4 \cdot CaF_2$  unde  $n=1; 2; 3$  și  $4$  care au fost calcinate la temperatura de  $1100^\circ C$ , în domeniul de formare și stabilitate termică a fluorelestaditului. Materiile prime utilizate și modul de realizare al probelor este identic cu cel descris în paragraful 6.1. În tabelul 6.5.1 este prezentată compoziția chimică a celor 4 serii de probe realizate.

Tabelul 6.5.1

Valoarea lui n	Formula ipotetică	Compoziția chimică %				Raportul: $CaSO_4/CaF_2$
		CaO	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	
1	$3C_2S \cdot CaSO_4 \cdot CaF_2$	46.03	24.66	18.63	10.68	1.74
2	$3C_2S \cdot 2CaSO_4 \cdot CaF_2$	38.80	20.79	31.40	9.01	3.49
3	$3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$	33.53	17.96	40.72	7.79	5.23
4	$3C_2S \cdot 4CaSO_4 \cdot CaF_2$	29.53	15.82	47.80	6.86	6.98

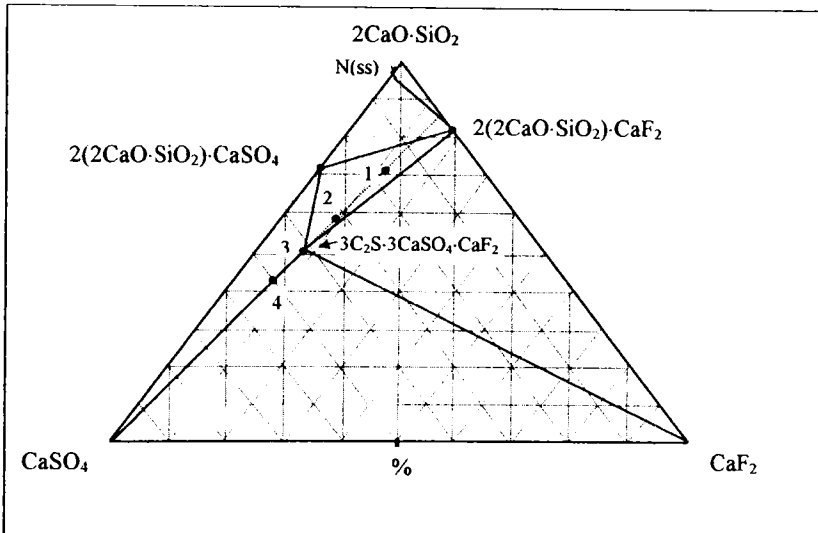


Fig. 6.5.1 Poziția probelor din seria:  $3C_2S \cdot nCaSO_4 \cdot CaF_2$  în sistemul :  $C_2S - CaSO_4 - CaF_2$  la temperatura de  $1000^\circ C$ .

Probele pastilate sub forma unor cilindri de  $\varphi = 30 \text{ mm}$ ,  $h = 30 \text{ mm}$ , au fost calcinate în cuptorul cu bare de SiC la  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , cu un palier de o oră la această temperatură, după care au fost răcite liber în aer. Apoi au fost mojarate pînă la trecerea integrală pe sita de  $63 \text{ }\mu\text{m}$  și au fost supuse analizei de raze X folosindu-se un difractometru tip DRON și radiația cuprului  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ .

Având în vedere condițiile de echilibru termodinamic incomplet din probe și diagramele de faze existente pentru sistemul:  $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  la temperaturile de  $1000^\circ\text{C}$  și  $1150^\circ\text{C}$ , cît și faptul că  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$  începe să se descompună de la  $1040^\circ\text{C}$  iar compusul silicoflorurat pe care îl vom nota " $3\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ ", este instabil sub  $1150^\circ\text{C}$ , se poate aprecia că primul termen al seriei  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$  pentru  $n = 1$ , face parte din parageneza:  $\text{N} - 2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  așa cum se observă și din figura 6.5.2. Punctul N indică limita de solubilitate a lui  $\text{CaSO}_4$  în  $\text{C}_2\text{S}$  și conform lui W. Gutt și M. A. Smith [17] corespunde la  $1000^\circ\text{C}$  formulei:  $(\text{C}_2\text{S})_{0.983}\cdot(\text{CaSO}_4)_{0.017}$  și prezintă spectrul de difracție de raze X caracteristic lui  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Este de așteptat deci ca prin analiza de raze X a acestor probe să se determine fazele: N,  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$  și  $\text{CaF}_2$ .

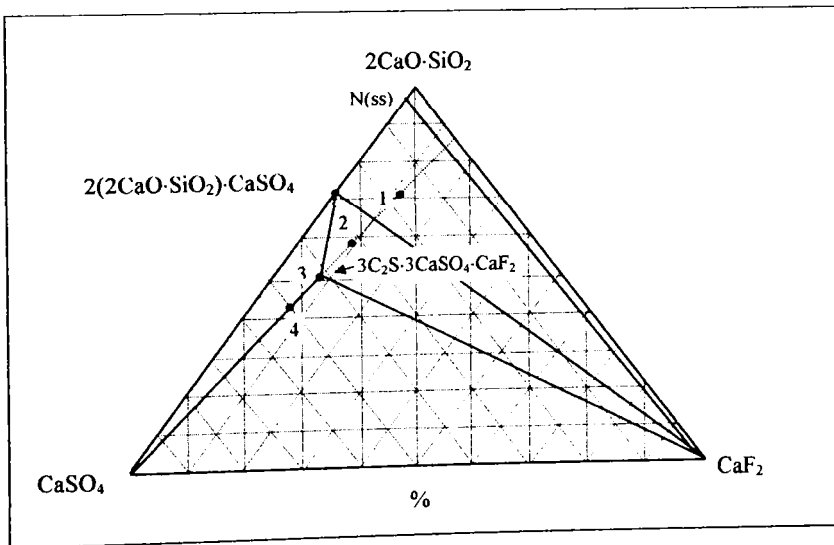


Fig. 6.5.2 Poziția probelor din seria:  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$  în sistemul :  $\text{C}_2\text{S} - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  la temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ .

Dacă se admite însă că la temperatura de lucru, compusul  $2C_2S \cdot CaF_2$  este stabil sau că în condițiile de echilibru termodinamic creat în probe (se are în vedere gradientul termic din cuptor precum și dimensiunea relativ mare a probelor), viteza sa de descompunere este foarte mică, probele 1 și 2 se vor găsi în parageneza:  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2 - 2C_2S \cdot CaSO_4 - 2C_2S \cdot CaF_2$  [fig. 6.5.1], care vor constitui și principalele faze mineralogice ale acestora. În aceste condiții formarea fazelor:  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$  și  $2C_2S \cdot CaSO_4$  se desfășoară preponderent prin reacții în fază solidă, iar cantitățile maxime ale acestor două faze mineralogice din probe vor fi determinate de două situații extreme:

a) Pentru proba 1 corespunzătoare compoziției " $3C_2S \cdot CaSO_4 \cdot CaF_2$ ", se poate aprecia că dacă viteza de formare prin reacții în fază solidă a  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$  ar fi foarte mare în comparație cu a altor faze minerale potențiale a se forma, cantitatea maximă de fluorellestadit ce s-ar putea forma ar fi limitată de consumarea în întregime a  $CaSO_4$  pentru formarea acestuia și în consecință în aceste condiții cantitatea maximă de fluorellestadit ar fi de 45.75% din masa amestecului, rămânând disponibil pentru formarea altor minerale:  $CaO = 30.69\%$ ,  $SiO_2 = 16.44\%$  și  $CaF_2 = 7.11\%$ , al căror raport molar este:  $CaO/SiO_2/CaF_2 = 5.49/2.74/0.91$ , care ar corespunde lui  $2.74(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 0.91CaF_2$  sau " $3C_2S \cdot CaF_2$ " (54.25%).

b) Dacă însă viteza de formare a  $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$  ar fi mai mare în comparație cu a celorlalte faze în aceste condiții și la această temperatură, formarea sa ar fi limitată la rândul său de consumarea  $CaSO_4$  din sistem pentru formarea sa și deci cantitatea maximă de sulfur sulfatic de calciu ce s-ar putea forma ar fi de 65.07%, rămânând disponibili pentru formarea altor faze:  $CaO = 15.34\%$ ,  $SiO_2 = 8.22\%$  și  $CaF_2 = 10.68\%$  care ar corespunde la raportul molar:  $2.74CaO \cdot 1.37SiO_2 \cdot 1.37CaF_2$  sau  $2C_2S \cdot CaF_2$  (34.93%).

Analiza fazală cu raze X (fig. 6.5.3) a probei 1 care corespunde compoziției " $3C_2S \cdot CaSO_4 \cdot CaF_2$ ", arată existența a două faze principale:  $2C_2S \cdot CaSO_4$  cu liniile de interferență de raze X la 2.83 ( $I_{rel} = 100$ ), 3.16; 3.91; 3.47; 3.31; 3.09; 1.887 Å, etc. și



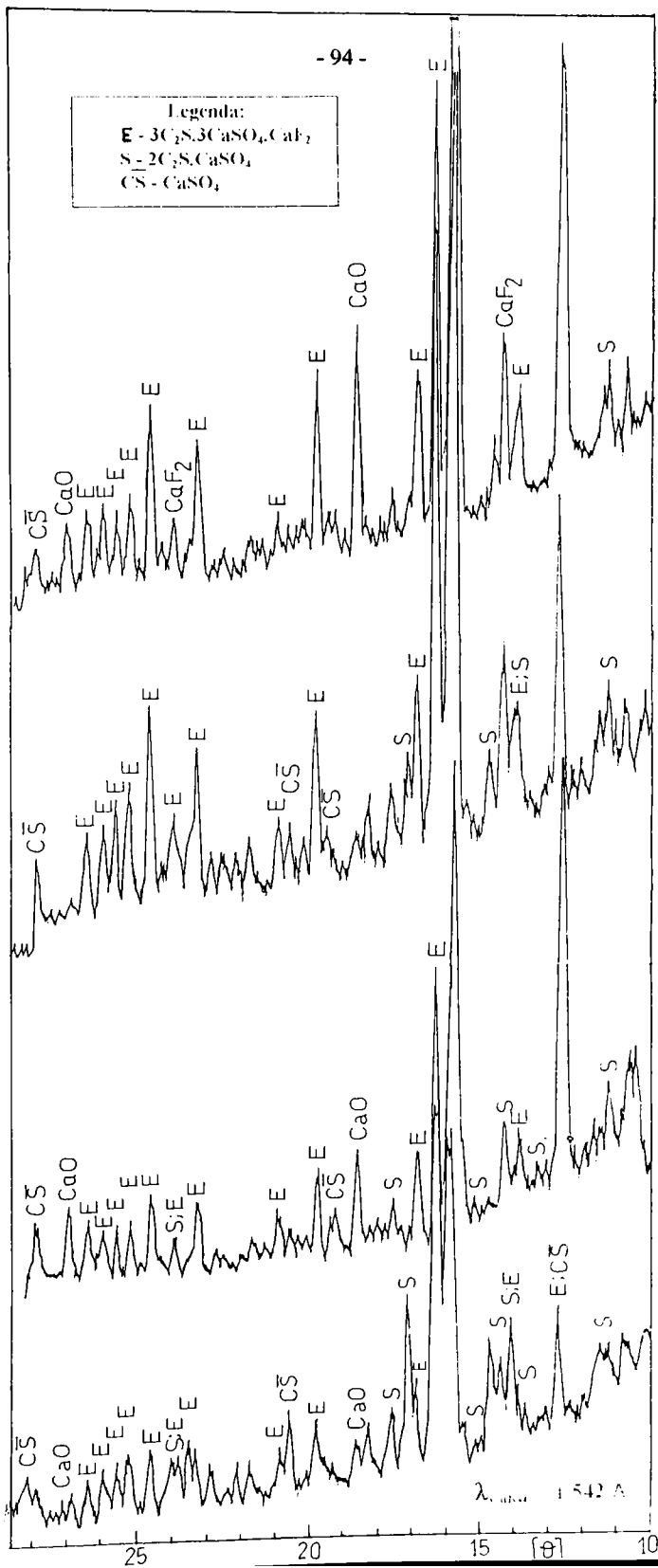


Figura 6.5.3 Spectrele de raze X ale seriilor:  $3C_2S:nCaSO_4, CaF_2$ , pentru  $n = 1 + 4$ , pe probe arse la  $1100^\circ C$

$3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$  cu liniile de interferență de raze X la: 2.83 Å ( $I_{rel} = 100$ ), 2.79 Å, 2.74 Å, 1.85 Å, etc. Compoziția chimică a probei 1 este destul de apropiată de cea a lui  $2C_2S \cdot CaSO_4$  ( $CaO = 46.67$ ,  $SiO_2 = 25.00$ ,  $CaSO_4 = 28.33$ ) și deci formarea acestuia este ușor previzibilă, dar în prezența fluorului are loc o accelerare a formării sulfat - halogenaților și în consecință apar foarte clar și în totalitate liniile fluorelestaditului, fără însă a se putea detecta compușii florurați ai silicatului dicalcic,  $CaF_2$  nelegat sau  $\beta-C_2S$ . Și în proba 2 având compoziția " $3C_2S \cdot 2CaSO_4 \cdot CaF_2$ ", situația compoziției fazale arată formarea a celor două faze principale:  $2C_2S \cdot CaSO_4$  și  $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , însă liniile de difracție ale fluorelestaditului sunt mai puternice arătând o cristalizare mult mai intensă a acestuia în probă. Probele 1 și 2 au rapoartele cele mai scăzute  $CaSO_4/CaF_2$  și în același timp arată cele mai mici intensități ale liniilor de difracție ale  $CaO$  ( $d = 2.41$  Å,  $I_{rel} = 100$ ; 1.70 Å; 2.78 Å), deși concentrația sa este mai ridicată în aceste două probe, sugerând astfel rolul deosebit de benefic al prezenței  $F^-$  la fixarea  $CaO$  în diferitele faze minerale, ceea ce este în concordanță cu datele din literatura de specialitate. Având în vedere compoziția fazală determinată prin analiza de raze X a celor două probe, se poate aprecia că ele au făcut parte în realitate din parageneză:  $2C_2S \cdot CaF_2 - 3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2 - 2C_2S \cdot CaSO_4$  și aplicând regula de parageneză conform căreia toate amestecurile situate într-un triunghi de parageneză au drept constituenți finali - în condițiile unui echilibru termodinamic foarte bun - componenții de la vârfurile triunghiului de parageneză, se poate calcula că proba nr. 1 ar putea avea compoziția fazală:

$$2C_2S \cdot CaF_2 = 46.2\%, 2C_2S \cdot CaSO_4 = 26.3\% \text{ și } 3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2 = 27.5\%$$

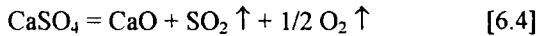
iar pentru proba nr. 2:

$$2C_2S \cdot CaF_2 = 19.5\%, 2C_2S \cdot CaSO_4 = 11.0\% \text{ și } 3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2 = 69.5\%$$

În proba 3 care corespunde stoichiometric compoziției fluorelestaditului, apare foarte puternic spectrul de difracție de raze X ale acestui mineral, cu toate liniile caracteristice, alături de liniile lui  $CaO$  (2.41 Å,  $I_{rel} = 100$ ) și  $CaSO_4$  (3.49 Å,  $I_{rel} = 100$ ). Din această probă dispar complet interferențele de raze X specifice lui  $2C_2S \cdot CaSO_4$ .

Compoziția ce corespunde compusului ipotetic " $3C_2S \cdot 4CaSO_4 \cdot CaF_2$ " din proba 4 prezintă integral spectrul de difracție de raze X al fluorelestaditului dar cu intensitățile

ușor diminuate comparativ cu proba 3. Se observă de asemenea că odată cu creșterea raportului  $\text{CaSO}_4/\text{CaF}_2$ , are loc și o intensificare a liniei de la 3.49 Å ce corespunde lui  $\text{CaSO}_4$  (care însă are o puternică interferență cu linia de 3.48 Å a fluorelestaditului), sugerând astfel o mai dificilă fixare a sa în componenții mineralogici în condițiile în care s-a lucrat. Creșterea intensității liniei de difracție de la 2.41 Å ( $I_{\text{rel}} = 100$ ) a  $\text{CaO}$ , poate fi pusă pe seama creșterii concentrației de sulfat de calciu din probă care se descompune conform reacției:



sugerându-se astfel că viteza de legare a  $\text{CaO}$  în diversele faze minerale în curs de formare în aceste condiții, este mai mică decât cea de descompunere a  $\text{CaSO}_4$ .

Hanic și colaboratorii [21], au determinat că gradul de descompunere  $\alpha$ , temperatura  $T$  [K] și timpul de menținere  $t$  (minute) la această temperatură, pentru  $\text{CaSO}_4$  pur, sunt corelate într-o relație de tipul:

$$t = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \cdot e^{\left(39.67 - \frac{74750}{T}\right)}} \quad [6.5]$$

Se poate calcula că pentru  $\text{CaSO}_4$  pur, la temperatura de 1100 °C (1373 K), pentru a se atinge un grad de descompunere de 0.001 este necesar un timp  $t$  de 2602 minute, însă așa cum se va vedea și din analizele termice diferențiale, gradul de descompunere ( $\alpha$ ) apreciat după pierderile de masă (PC%) este mult mai mare în sistemele multicomponente studiate.

Studiul prin analiză termică diferențială a influenței adaosului de sulfat asupra formării fluorelestaditului în seria  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$  s-a efectuat în sistemul:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaF}_2$ .  $\text{CaO}$  a fost obținut din  $\text{CaCO}_3$  care a fost calcinat timp de o oră la 1000 °C și apoi păstrat în intervalul foarte scurt pînă la realizarea probelor în spațiu închis ferit de umiditate și  $\text{CO}_2$  din aer.  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$  au fost chimic pure iar sursa de  $\text{SiO}_2$  a fost "aerosilul" cu un PC de 9%.

Amestecurile brute corespunzând formulelor seriei  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , au fost apoi măcinate pe cale umedă în toluen pînă la trecere integrală pe sita de  $63\mu\text{m}$  după care au fost filtrate și uscate în etuvă.

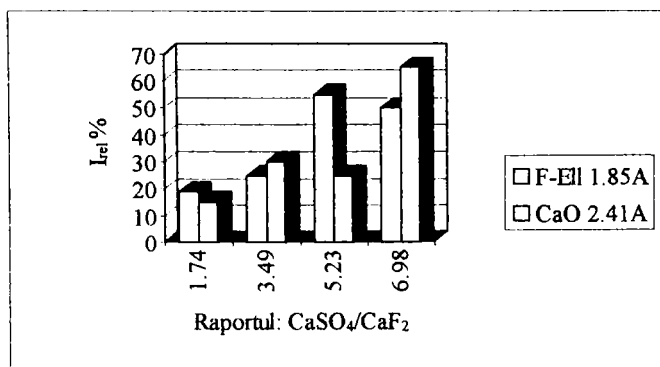


Fig. 6.5.4 Intensitatea relativă  $I_{rel}$  a unor linii de difracție ale fluorellestaditului  $d = 1.85\text{Å}$ ,  $I_{rel} = 60$  și  $\text{CaO}$   $d = 2.41\text{Å}$ ,  $I_{rel} = 100$ , în funcție de raportul de masă  $\text{CaSO}_4/\text{CaF}_2$  din probele seriei:  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , arse la  $1100\text{ °C}$  cu un palier de o oră.

În tabelul 6.5.2 este prezentată compoziția chimică a celor 4 probe astfel pregătite.

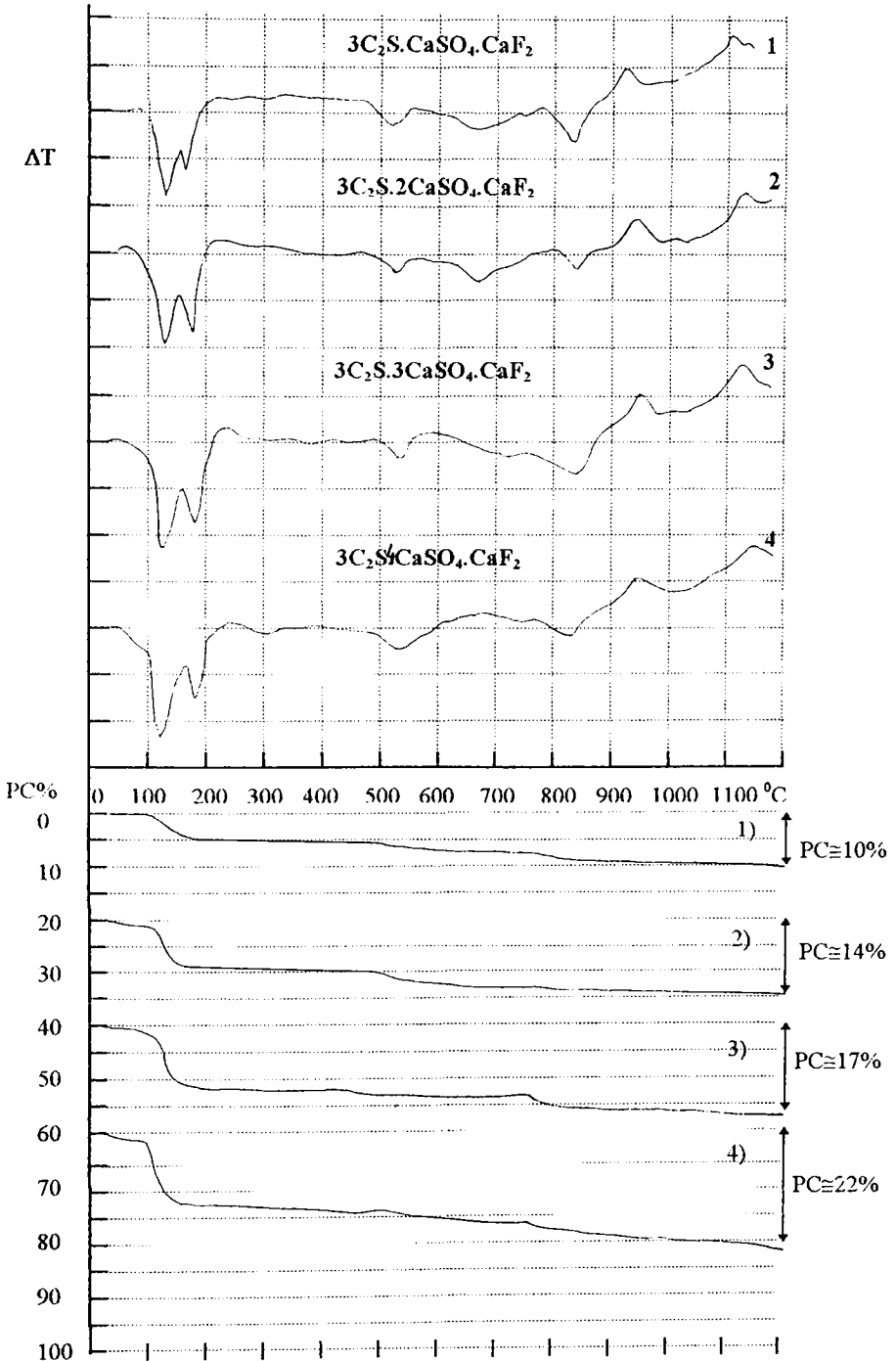
Tabelul 6.5.2

Valoarea lui n	Formula compusului ipotetic	Compoziția chimică %			
		CaO	SiO <sub>2</sub> "aerosil"	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>
1	$3\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$	42.80	25.20	21.91	10.09
2	$3\text{C}_2\text{S}\cdot 2\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$	35.15	20.70	35.98	8.17
3	$3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$	29.79	17.54	45.75	6.52
4	$3\text{C}_2\text{S}\cdot 4\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$	25.85	15.23	52.92	6.00

Analiza termică diferențială (fig. 6.5.5) s-a realizat într-un derivatograf de tip MOM cu comandă electronică și o viteză de creștere a temperaturii de  $10\text{ °C}/\text{min}$ . Proba de lucru și proba etalon au fost introduse în creuzete de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Temperatura maximă de lucru a fost  $1200\text{ °C}$ .

Toate cele 4 probe ale seriei sunt caracterizate prin existența a 3 efecte endoterme situate pe intervalele de temperatură:  $100 - 200\text{ °C}$ ;  $500 - 550\text{ °C}$  și  $800 - 850\text{ °C}$  și a 2 efecte exoterme situate pe intervalele de temperatură:  $900 - 1000\text{ °C}$  și  $1100 - 1150\text{ °C}$ . Primul efect endoterm are 2 minime la  $\approx 120\text{ °C}$  și  $\approx 180\text{ °C}$  și corespunde deshidratării  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cel de al doilea efect endoterm de la  $\approx 520\text{ °C}$  poate fi atribuit

FIG.6.5.5.ANALIAZA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ A PROBELOR DIN SERIA:  
 $3C_2S.nCaSO_4.CaF_2$



descompunerii lui  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  format în probă, iar cel de al treilea de pe intervalul: 820 – 840 °C, decarbonatării  $\text{CaCO}_3$  rezultat la o foarte ușoară carbonatare a  $\text{CaO}$  în perioada de realizare a amestecurilor. Efectul exoterm de la 900 – 950 °C poate fi atribuit formării fluorellestaditului, iar cel de al doilea efect exoterm de la 1100 – 1150 °C, ar putea fi atribuit și formării compușilor halogenosilicatului de calciu: “ $3(\text{C}_3\text{S})\text{-CaF}_2$ ” sau  $11\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ , a căror formare este puternic determinată de concentrația  $\text{CaO}$  din probe. Posibilitatea fixării parțiale a  $\text{CaCO}_3$  în prezența halogenilor în compușii halogenocarbonați de calciu de tipul:  $4\text{CaCO}_3\cdot 7\text{CaO}\cdot \text{CaF}_2$  (așa cum este menționat în capitolul 2.1.), care sunt stabili pînă la temperaturi de 1000 °C, poate produce o estompare a efectului exoterm de pe intervalul de temperatură: 900 - 950 °C de pe curbele ATD de formare a fluorellestaditului (așa cum s-a observat la analiza ATD a sintezei fluorellestaditului în sistemul:  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$ ), fiind astfel mai bine evidențiat în această situație efectul exoterm de pe intervalul 1100 - 1150 °C.

Blanco Varela [188] studiind  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  în zona specifică formării fluorellestaditului și introducând  $\text{CaO}$  sub forma materiei prime  $\text{CaCO}_3$ , găsește aceleași două picuri exoterme situate în aceleași zone de temperatură. Se poate observa că la creșterea cantității de sulfat din probe, efectele exoterme sunt puțin deplasate spre valori mai ridicate ale temperaturii și că ele suferă chiar și o ușoară amplificare. Analiza cu raze X a confirmat formarea fluorellestaditului în toate probele.

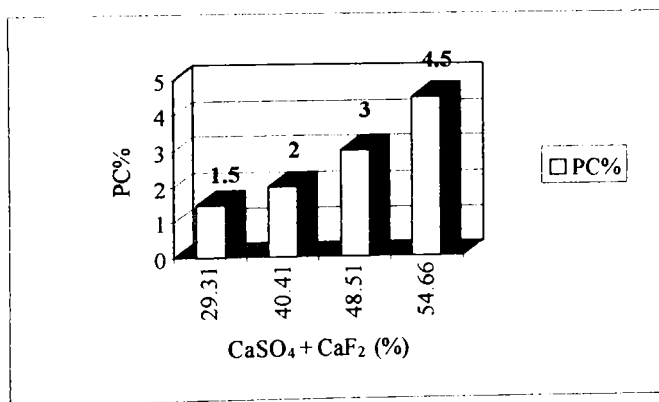


Fig.6.5.6. Evoluția pierderilor la calcinare ale probelor din seria:  $3\text{C}_2\text{S}\cdot n\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$   $n = 1 \div 4$ , pe intervalul de temperatură 900 - 1200 °C, în funcție de cantitatea de mineralizator.

Din analiza termică diferențială se poate aprecia că scăderea masei probelor la continuarea procesului de încălzire peste temperatura de 900 °C, se datorează unor eliberări de gaze prin descompunerea amestecului mineralizator complex sulfat-halogenat.

În figura 6.5.6, sunt prezentate pierderile la calcinare (PC- urile %) pe intervalul de temperatură: 900 - 1200 °C, în funcție de cantitatea totală a amestecului mineralizator sulfat-halogenat, din analize rezultând o creștere a pierderii la calcinare cu creșterea cantității de mineralizator din probe, după o ecuație exponențială ce poate fi foarte bine descrisă (coeficientul de corelație  $r^2 = 0.999$ ) pentru condițiile experimentale date de ecuația:

$$PC\% = a + b \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{M-c}{d} \right)^2} \quad [ 6.6 ]$$

unde: M- este cantitatea de mineralizator (  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  ) %, iar constantele:

a = 1.37108; b = 36.57762; c = 104.22696; d = 22.34892.

Acest fapt are importante semnificații practice legate de concluzia că odată cu creșterea cantității de mineralizator, are loc o creștere exponențială a descompunerii și eliberării în spațiul de lucru al acestuia, pe un interval de temperatură ce ar putea să fie specific obținerii de cimenturi cu temperatură joasă de ardere prin mineralizarea cu amestecul complex sulfat + fluorură de calciu.

Descompunerea  $\text{CaSO}_4$  făcându-se după ecuația 6.4, se pot face corelări între evoluția intensității liniei de difracție a CaO (2.41 Å) cu cantitatea de mineralizator din cele 4 probe ale seriei studiate, în sensul că odată cu creșterea cantității de mineralizator apare posibilitatea creșterii cantității de CaO din probe, așa cum se observă și din analiza de raze X a probelor din seria  $3\text{C}_2\text{S} \cdot n\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$ .

### 6.6 Influența unor săruri de sodiu asupra formării și stabilității fluorelestaditului

S-a investigat în continuare modul în care câteva săruri de sodiu:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  și  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , influențează procesul de formare și stabilitate al fluorelestaditului. Pornindu-se de la reactivii  $\text{CaCO}_3$  de precipitație,  $\text{SiO}_2$  "aerosil" cu un PC = 9%,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$  chimic puri, s-au realizat amestecuri stoichiometrice corespunzătoare formării fluorelestaditului  $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$ , în care s-au introdus procente diferite din sărurile de sodiu mai sus menționate. Omogenizarea amestecurilor s-a realizat pe cale umedă sub agitare mecanică, apoi probele au fost uscate în etuvă pînă la o umiditate sub 1%. Analiza proceselor fizico-chimice de la sinteza fluorelestaditului în prezența sărurilor de sodiu s-a realizat cu ajutorul metodei de analiză termică diferențială, utilizând un derivatograf tip MOM cu domeniul de temperatură 0 – 1500 °C. Toate probele au fost efectuate în aceleași condiții, adică la o viteză de încălzire de 10°C/min., pentru o sensibilitate a balanței de 200 mg, cu utilizarea creuzețelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , introducându-se permanent probe de câte 620 mg amestec.

Studiul procesului de răcire a probelor (care au fost încălzite inițial pînă la temperatura de 1300 °C), s-a făcut prin înregistrarea acestora pe o curbă termică de răcire care a rezultat la răcirea liberă a probelor în același cuptor, după oprirea procesului de încălzire.

În tabelul 6.6.1 sunt redate pozițiile efectelor termice la analiza ATD a  $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  cu adaosurile de: 3, 7, 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3, 15%  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  și 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabelul 6.6.1

Adaosul		Temperaturile efectelor termice la încălzire [ °C ]						
		En(1)	En(2)	En(3)	Ex(4)	En(5)	En(6)	En(7)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3%	100- 200	760	820	860	1180	-	-
	7%	100- 200	750	810	900	1140	-	-
	15%	100- 200	740	860	930	1100	-	-
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	3%	100- 200	-	810	860	1030	1190	1250
	15%	100- 200	-	810- 860	900	1040	-	1270
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	15%	100- 200	-	810- 860	900	960	-	1220



Tabelul 6.6.2

Adaosul		Temperaturile efectelor termice la răcire [ °C ]				
		Ex(1)	Ex(2)	Ex(3)	Ex(4)	Ex(5)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3%	1180	980	860	820	780
	7%	1180	-	-	-	790
	15%	1160	-	-	-	760
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	3%	1180	980	930	-	790
	15%	1260- 1180	-	920	810	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%	1180	970	860	750	750

En = efecte endoterme, Ex = efecte exoterme

Atât din tabelul 6.6.1 cât și din figura 6.6.1 se observă că pe curbele de încălzire există două zone ale proceselor puternic endoterme, situate pe intervalele de temperatură: 100 – 200 °C și 700 – 900 °C. Poziția efectelor endoterme de pe intervalul de temperatură 100 – 200 °C nu este afectată de modificarea concentrației adaosului de săruri alcaline și corespunde descompunerii CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, în timp ce efectele endoterme din intervalul 700 – 900 °C sunt afectate de natura și concentrația sării alcaline și corespund proceselor de descompunere a sării alcaline respectiv ale carbonatului de calciu.

Efectele exoterme pe care literatura de specialitate le semnalează în curbele ATD ale maselor ce conțin fluorelestadit, sunt cele de la 900 – 920 °C (mai puternic în sistemele cu CaO) și cel de la 1180 °C, foarte bine evidențiate pe toate curbele, fiind într-o dependență semnificativă cu natura și concentrația sării de sodiu utilizate.

Astfel odată cu creșterea concentrației în Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, efectul exoterm de pe curbele de încălzire de la 860 °C pentru 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se deplasează la 900 °C pentru 7%, respectiv la 930 °C pentru 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Această deplasare poate fi pusă doar în concordanță cu amplificarea și lărgirea efectului En3, combinată cu scăderea cantității de fluorelestadit din probe și implicit deci cu scăderea intensității efectului exoterm Ex4 odată cu creșterea Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> din probe, rezultanta celor două procese fiind o înregistrare pe derivatograf a lui Ex4 puțin deplasat spre valori mai mari. Efectul endoterm final de pe încălzire (En5) de la 1180°C, are o evoluție scăzătoare cu creșterea concentrației, fiind deplasat de la 1180°C pentru 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la 1140 °C pentru 7% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectiv la 1100 °C pentru 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

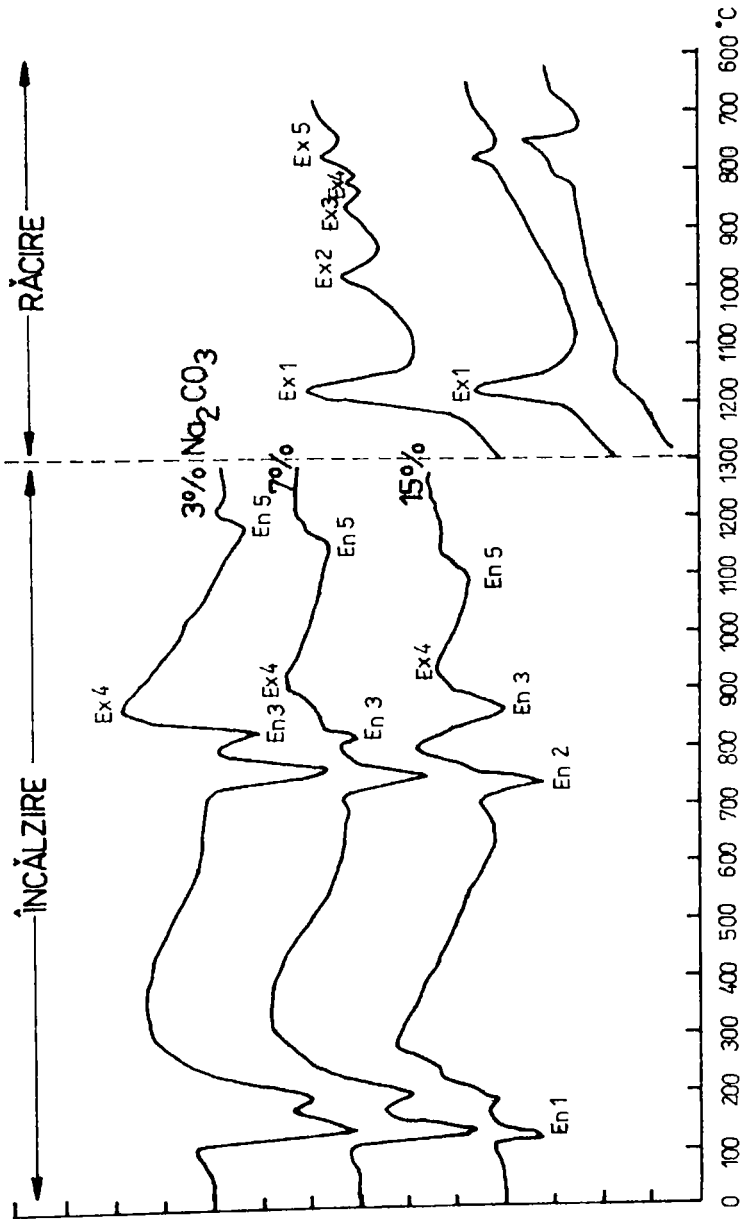


Figura 6.6.1 Curbele ATD la sinteza și răcirea probelor de fluorelestadit cu adaos de 3, 7 și 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

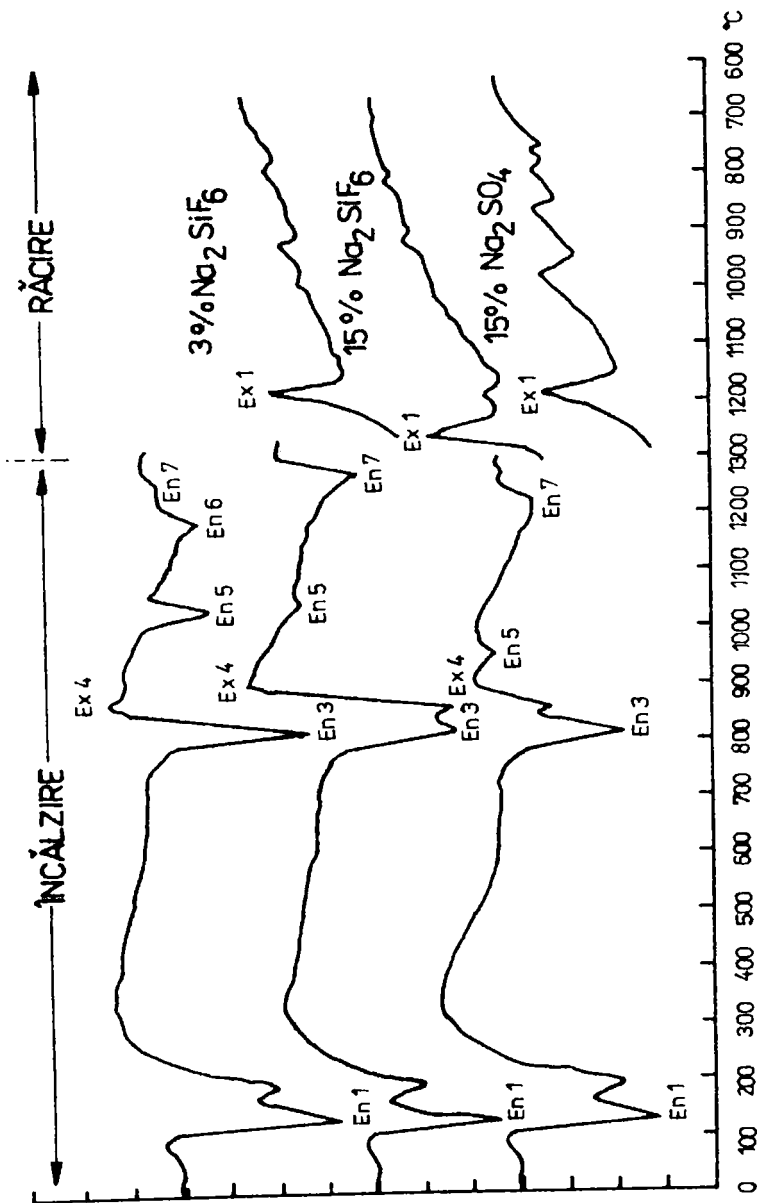


Figura 6.6.2 Curbele ATD la sinteza și răcirea probelor de fluorelestadit cu adaos de 3, 15%  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  și 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Curbele de răcire înregistrează efectul puternic exoterm de la 1180 °C ce corespunde formării fluorellestaditului din topitură cât și alte câteva efecte mai slab exoterme, dintre care cel din intervalul: 760 – 790 °C ce poate fi atribuit transformării  $\beta$ -C<sub>2</sub>S →  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Pentru concentrația de 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> efectul de la 1180 °C dispare aproape complet, ceea ce poate semnifica faptul că în prezența Na<sub>2</sub>O, sulful este fixat în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sugerându-se astfel o viteză de formare a acestuia din topitură, mai mare decât a fluorellestaditului. Dealtfel în proba cu 15 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, efectul de la 1180 °C este puternic marcat pe curbele de răcire. Acest lucru poate avea importante semnificații practice, legate de faptul că în prezența metalelor alcaline, excesul de sulf din amestecul brut, care nu este fixat în unele minerale din compoziția cimentului, să se regăsească în sulfați ai metalelor alcaline și mai puțin în fluorellestadit, acolo unde sunt întrunite condițiile teoretice și ale formării acestuia din urmă.

O evoluție interesantă o dă și Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, la a cărui creștere de concentrație de la 3% la 15% în probele de fluorellestadit, determină o deplasare a efectului exoterm de pe curbele de răcire, de la 1180 °C la 1260 °C, ceea ce ar putea semnifica o mărire a domeniului de stabilitate al fluorellestaditului spre temperaturi mai ridicate. Din punct de vedere practic aceasta poate semnifica faptul că fluorellestaditul poate fi găsit în anumite condiții și în zona de temperaturi specifice cimenturilor cu temperatură joasă de ardere adică la aproximativ 1250 – 1300 °C, cu importante implicații pentru cimenturile albe mineralizate cu amestecuri complexe cât și în faptul că fluorellestaditul poate fi regăsit sub formă de lipituri sau chiar în amestecul brut nu numai din cicloane ci și în zone destul de largi din cuptorul rotativ.

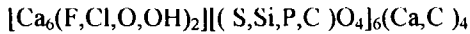
În concluzie se observă, că o creștere a concentrației sării alcaline din amestecul brut poate produce modificări importante ale temperaturii de formare și stabilitate a fluorellestaditului, a temperaturii de topire a acestuia cu implicații deosebit de importante pentru chimia cimenturilor albe mineralizate cu amestecuri complexe sulfat - halogenate. Un rol important în acest sens îl are natura sării alcaline, observându-se că dacă pentru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o creștere a concentrației de la 3% la 15%, duce la estomparea efectului de la 1180 °C ce corespunde formării fluorellestaditului din topitură, pentru o concentrație de 15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, în condiții identice de analiză (viteză de încălzire/răcire,

tipul de creuzete, masa probelor, etc.), efectul exoterm de formare a fluorelestaditului este puternic marcat pe curbele ATD. Deplasarea și accentuarea aceluiași efect de la 1180 °C la 1250 °C pe curbele de răcire, la o creștere a concentrației de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  de la 3% la 15%, poate fi atribuită efectului de scădere a vâscozității topiturii pe care această sare îl exercită în amestecurile în care este prezentă. Se remarcă de asemenea că prezența crescută în topitură a grupărilor anionice  $[\text{SO}_4]^{2-}$  și  $\text{F}^-$  - introduse cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  - și care participă la formarea  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , marchează la concentrații ridicate (15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 15%  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), efecte puternice pe curbele ATD la formarea fluorelestaditului din topitură.

## 6.7 Influența ionilor de bariu și titan asupra comportării hidraulice a fluorellestaditului

### 6.7.1 Compoziția fazală a seriei $3((2-x)\text{CaO}\cdot x\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ unde $0 \leq x \leq 2$ .

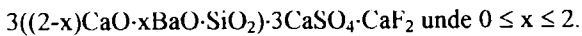
Ellestaditul prin structura și formula sa chimică:



arată o largă disponibilitate de a forma soluții solide.

Există puține date în literatura de specialitate [191] care afirmă hidraulicitatea pastelor de fluorellestadit în condiții specifice.

În contextul enunțat mai sus s-a investigat influența BaO asupra formării fluorellestaditului [194], pornindu-se de la compozițiile seriei:



S-au utilizat reactivii:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  "aerosil" cu un P.C. 9%,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$  chimic puri și au fost realizate amestecuri stoechiometrice corespunzând seriei:

$3((2-x)\text{CaO}\cdot x\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  unde  $0 \leq x \leq 2$ , care au fost omogenizate pe cale umedă, uscate și apoi brichetate sub forma unor cilindri de  $\phi = 30$  mm,  $h = 30$  mm și care au fost arse la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  în cuptorul cu bare de silită, cu un palier de o oră la această temperatură, urmate de o răcire liberă în aer pînă la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Probele au fost mojarate pînă la trecerea integrală pe sita de  $63 \mu\text{m}$  și au fost apoi supuse analizei de raze X folosindu-se un aparat tip DRON cu radiația cuprului  $\lambda\text{CuK}\alpha$ .

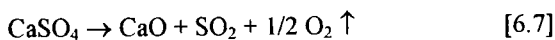
În tabelul 6.7.1 este redată compoziția chimică a amestecurilor brute ale seriei, unde:  $\text{C} = \text{CaO}$ ,  $\text{B} = \text{BaO}$ ,  $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$ ,  $\text{S} = \text{SiO}_2$ .

Tabelul 6.7.1

Nr. prb.	Compusul	Compoziția amestecului brut %				
		CaO	BaO	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>
1	$3(\text{Ca}_{1,98}\text{Ba}_{0,02}\text{O}_2\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\cdot \text{CaF}_2$	33.0	0.9	17.9	40.5	7.7
2	$3(\text{Ca}_{1,5}\text{Ba}_{0,5}\text{O}_2\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\cdot \text{CaF}_2$	22.0	20.0	15.7	35.6	6.8
3	$3(\text{Ca}_1\text{Ba}_1\text{O}_2\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\cdot \text{CaF}_2$	13.0	35.5	13.9	31.6	6.0
4	$3(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}\text{O}_2\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\cdot \text{CaF}_2$	5.8	47.9	12.5	28.4	5.4
5	$3\text{B}_2\text{S}\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\cdot \text{CaF}_2$	0.0	58.0	11.4	25.8	4.9

Din spectrul de raze X (fig 6.7.1) se observă că pentru proba 1 a cărei compoziție corespunde practic compusului  $3\text{CaS}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  cu o substituție procentuală de 0.9% BaO, apar principalele linii de difracție ale fluorelestaditului:  $d = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{rel}} = 100$ ;  $d = 2.76 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{rel}} = 60$ ;  $d = 2.83 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{rel}} = 50$ ; etc. Odată cu creșterea gradului de substituție al CaO cu BaO se observă o scădere a intensității liniilor de difracție de la  $d = 2.86 \text{ \AA}$ ;  $2.83 \text{ \AA}$ ;  $2.76 \text{ \AA}$  și  $2.66 \text{ \AA}$ , caracteristice fluorelestaditului. De asemenea are loc o ușoară deplasare a acestor linii odată cu creșterea gradului de substituție al  $\text{Ca}^{+2}$  cu  $\text{Ba}^{+2}$ , de la  $2.86 \text{ \AA}$  pînă la  $2.88 - 2.89 \text{ \AA}$  (la probele 4 și 5) pentru linia (hkl) 121, respectiv de la  $2.76 \text{ \AA}$  linia (hkl) 300 pînă la  $2.77 - 2.80 \text{ \AA}$  în probele 4 și 5. În proba nr.2, BaO este într-un procent de 20% și se observă clar o scădere a intensității liniilor de difracție ale fluorelestaditului și apariția unor linii de difracție ale lui BaO·SiO<sub>2</sub> la  $2.15 \text{ \AA}$ ,  $3.17 \text{ \AA}$  (fișa ASTM 33- 176), ceea ce arată faptul că la această concentrație BaO nu este complet substituit în structura fluorelestaditului.

Prin creșterea concentrației în BaO din probe, apar tot mai puternice liniile caracteristice ale lui BaO·SiO<sub>2</sub> și ale lui 2BaO·SiO<sub>2</sub> la  $d = 3.02 \text{ \AA}$ ,  $2.94 \text{ \AA}$ ,  $2.10 \text{ \AA}$  (fișa ASTM 26- 1403) și se produce o accentuare a intensității liniei  $d = 3.49 \text{ \AA}$  a lui CaSO<sub>4</sub>. Astfel în proba 5 în care substituția calciului cu bariul a fost totală, spectrul fluorelestaditului dispare aproape complet, ceea ce ne face să concluzionăm că nu există un compus al "bariu - ellestaditului". Prezența unor linii de difracție la  $d = 2.83 \text{ \AA}$ ,  $2.89 \text{ \AA}$  în proba 5, care sunt caracteristice fluorelestaditului dar care sunt deplasate spre "d- uri" mai mari, poate fi atribuită existenței de CaO în probă în urma reacției de descompunere a CaSO<sub>4</sub>:



cît și a unui proces de substituție  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  în fluorelestadit, evident în limite mai restrânse decît rata procentului de substituție pe care am utilizat-o în seria de probe.

În figura 6.7.2, sunt reprezentate intensitățile liniei  $d = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{rel}} = 100$  a fluorelestaditului, în funcție de gradul de substituție al  $\text{Ca}^{2+}$  cu  $\text{Ba}^{2+}$  în compușii ipotetici din probele 1 - 5 ale seriei.

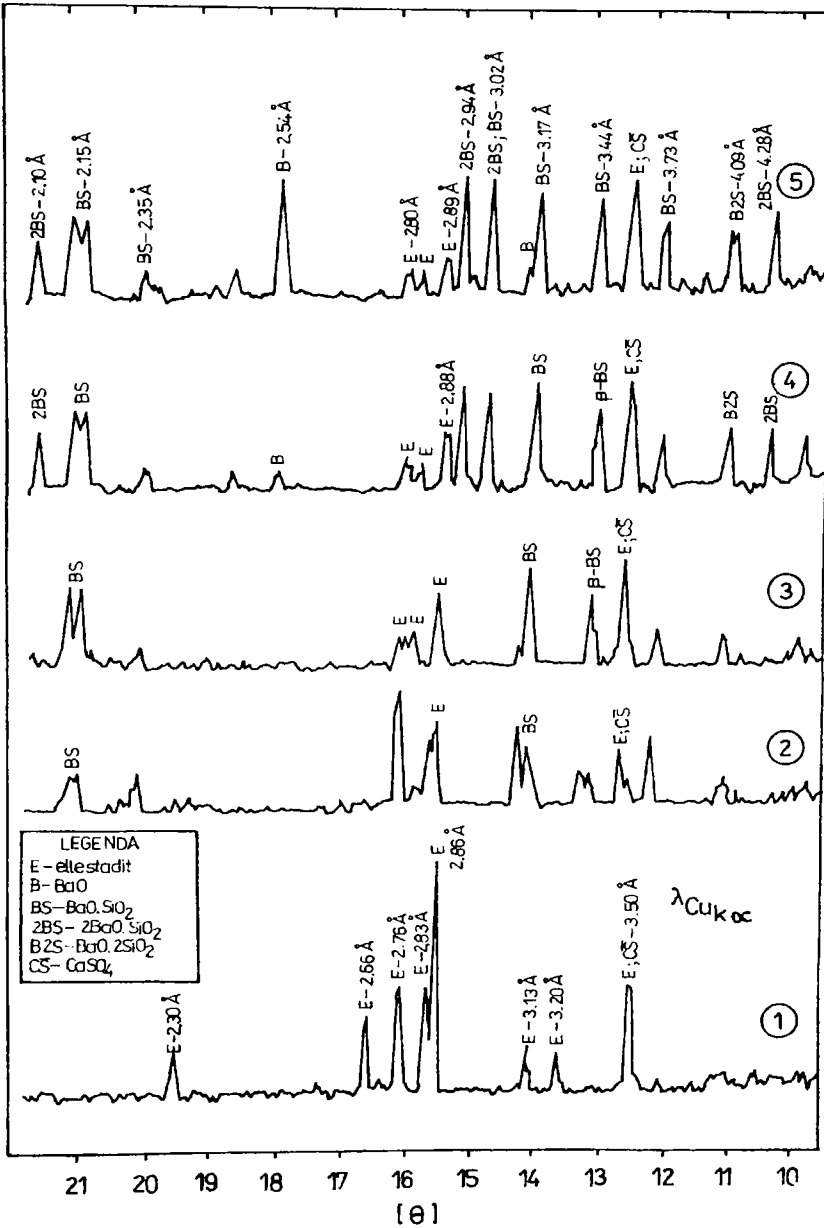


Figura 6.7.1 Spectrele de raze X ale probelor 1 ÷ 5 din seria:  
 $3((2-x)\text{CaO}\cdot x\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ , unde  $x = 0\div 2$ , arse la  $1100\text{ }^\circ\text{C}$



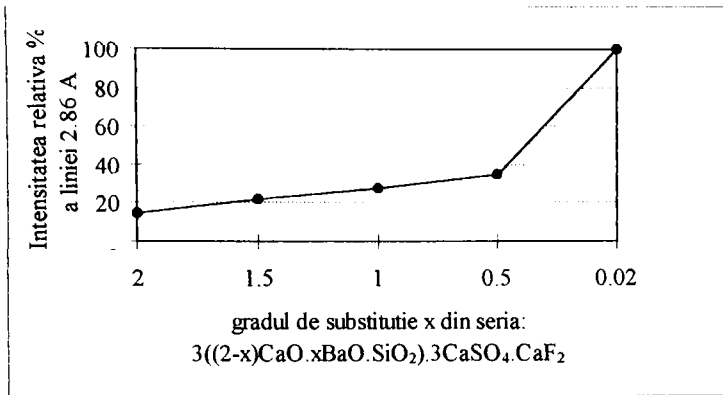
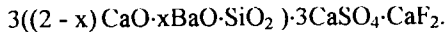


Fig. 6.7.2 Intensitățile relative ale liniei  $d = 2.86 \text{ \AA}$  a fluorelestaditului, în funcție de gradul de substituție  $x$ , al CaO cu BaO în compoziții ipotetice din probele 1 - 5 ale seriei.

Din spectrele de raze X se poate trage concluzia că nu se formează un compus al bariu - fluorelestaditului și că odată cu creșterea gradului de substituție (al  $\text{Ca}^{2+}$  cu  $\text{Ba}^{2+}$ ) se produce o ușoară deplasare de linii a fluorelestaditului spre valori ale lui  $d$  mai mari, ceea ce poate semnifica un anumit nivel al substituției CaO cu BaO în structura unui fluorelestadit substituit cu bariu și că deci există o soluție solidă de tipul:



Probele (1) corespunzând compoziției  $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ , (3) precum și cele ale  $3(\text{CaO}\cdot \text{BaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  și (4)  $3(0.5\text{CaO}\cdot 1.5\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  au fost analizate prin metoda termică diferențială (fig. 6.7.3) pe intervalul de temperatură 20 – 1400 °C. În termogramele probelor, se observă un prim efect endoterm cu maxime la 130 °C și 180 °C ce corespund descompunerii  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în  $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , respectiv al acestuia în  $\text{CaSO}_4$ . Un al 2-lea efect endoterm foarte puternic se observă în jurul temperaturii de 840 °C și care se deplasează cu creșterea gradului de substituție al CaO cu BaO spre 800 °C în proba (4). La 880 – 900 °C este semnalat un efect exoterm a cărui intensitate scade cu creșterea gradului de substituție al calciului și care poate fi atribuit conform literaturii de specialitate formării fluorelestaditului, ceea ce confirmă datele din analizele fazale de raze X, că odată cu creșterea gradului de substituție scade cantitatea de fluorelestadit din probe (considerată prin prisma intensității liniilor de difracție ale compusului). Se poate observa de asemenea că efectul endoterm de la

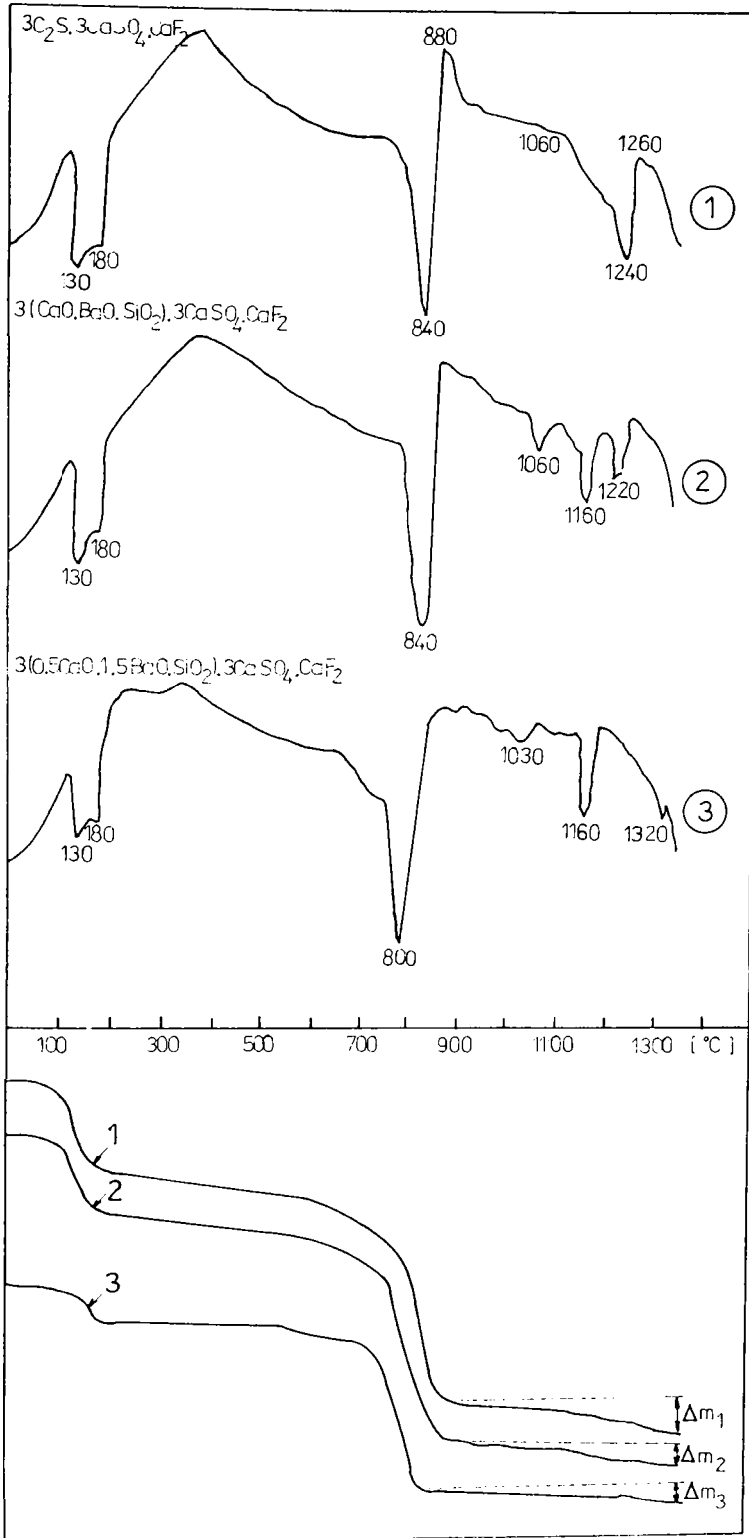


Figura 6.7.3 Curbele analizelor termice diferențiale la încălzirea probelor din seria:  $3((2-x)CaO \cdot xBaO \cdot SiO_2) \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ , pentru  $x = 0; 1; 1,5$ .

1240°C din proba (1), ce este atribuit în literatură topirii fluorelestaditului, este din ce în ce mai estompat pînă la dispariția sa odată cu creșterea gradului de substituție.

În probele substituite cu Ba, apare un ansamblu de efecte endoterme situate între 1030 – 1320 °C care corespund unor transformări fazale complexe ale compușilor cu bariu care se formează prin sinteză. În tabelul 6.7.2 sunt redată compozițiile % ale amestecului pentru ardere, corespunzător probelor: (1), (3) și (4), în vederea evaluării pierderilor la calcinare prin descompunerea termică a amestecului mineralizator:  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ , pe intervalul de temperatură: 20- 1400 °C.

Tabelul 6.7.2

Nr pb	Compusul	Compoziția amestecului brut %				
		CaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> -aerosil	CaF <sub>2</sub>
1	$3 \text{C}_2\text{S} \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	43.1	0	37.1	14.2	5.6
3	$3(\text{Ca}_1\text{Ba}_1\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	17.8	35.1	30.7	11.8	4.6
4	$3(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	8.2	48.5	28.3	10.8	4.2

Curbele TG (fig. 6.7.3) permit de asemenea calcularea pierderilor de masă pe intervalul de temperatură investigat și în acest fel putem determina cantitatea de mineralizator descompusă în cursul procesului de sinteză și să facem aprecieri asupra eficienței fixării mineralizatorului în probele analizate.

În tabelul 6.7.3 sunt redată pierderile de masă rezultate în urma unor procese de descompunere la calcinare pentru amestecurile (1), (3) și (4), calculate din curbele TG.

Tabelul 6.7.3

Nr prb.	Compusul	Pierderi de masă %						Pierderi mineral. %
		H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>		(SO <sub>3</sub> + F <sub>2</sub> )		
		calc.	det.	calc.	det.	calc.	det.	
1	$3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	7.76	7.25	18.97	16.19	19.97	3.42	17.13
2	$3(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	6.42	6.45	15.71	16.13	16.52	2.61	15.90
3	$3(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{1.5}\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot \text{CaF}_2$	5.9	2.08	14.43	13.14	15.21	2.25	14.80

Obs: calc.- valorile calculate (%) ca fiind conținute în amestecul pentru ardere.

det.- valorile determinate (%) ca pierderi la calcinare, prin analiza termică diferențială.

pierderi mineral.- pierderi la calcinare considerate a fi din amestecul mineralizator (SO<sub>3</sub> + F<sub>2</sub>)

În general se observă o bună concordanță între valorile calculate și cele determinate prin analiza termică diferențială pentru H<sub>2</sub>O și CO<sub>2</sub> rezultate în cele două procese: deshidratarea sulfatului și decarbonatarea CaCO<sub>3</sub>, cu excepția probei (3) la care apare o eroare semnificativă (≈ 50%) la deshidratare, explicabilă printr-o uscare preliminară a probei în etuvă la o temperatură și un timp ce au favorizat pierderea unei cantități din apa de cristalizare a sulfatului de calciu.

Se observă de asemenea că valorile Δm<sub>1</sub> = 3.42%, Δm<sub>2</sub> = 2.61% și Δm<sub>3</sub> = 2.25 % din figura 6.7.3 și tabelul 6.7.3 , care au fost atribuite descompunerii CaSO<sub>4</sub> + CaF<sub>2</sub> din amestecul brut pentru ardere al probelor (1), (3) și (4), scad cu creșterea gradului de substituție Ba<sup>2+</sup> → Ca<sup>2+</sup> și că în general aceste valori pot fi considerate ridicate pentru procese cu aplicabilitate practică.

### 6.7.2 Comportarea hidraulică a seriei 3((2 - x)CaO·xBaO·SiO<sub>2</sub>)·3CaSO<sub>4</sub>·CaF<sub>2</sub>

unde 0 ≤ x ≤ 2, obținută prin calcinarea la 1100 °C

Probele obținute așa cum s- a descris la paragraful 6.7.1 au fost măcinate pînă la trecerea integrală pe sita de 4700 ochi/cm<sup>2</sup>, s- au determinat apoi suprafețele specifice obținându-se valorile din tabelul 6.7.4, după care utilizându-se un raport:

apă/ciment = 0.35 au fost turnate cuburi cu latura de 1.41 cm în vederea determinării rezistențelor mecanice la compresiune la diferite termene de întărire.

În tabelul 6.7.4 este prezentată evoluția rezistențelor mecanice la întărire pe cuburi de 1.41 cm, din paste de ciment întărit în condiții de umiditate relativă a aerului de 100%.

Tabelul 6.7.4

Nr. prb.	Compusul ipotetic al seriei	Suprafața specifică [cm <sup>2</sup> /g]	Rezistențe mecanice la compresiune [daN/cm <sup>2</sup> ]		
			3 zile	14 zile	28 zile
1	3(Ca <sub>1.98</sub> Ba <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> )·3C $\bar{S}$ ·CaF <sub>2</sub>	3520	-	18	31
2	3(Ca <sub>1.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub>	3280	12	34	52
3	3(CaBaO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub>	3480	15	37	61
4	3(Ca <sub>0.5</sub> Ba <sub>1.5</sub> O <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> )·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub>	3690	32	55	83
5	3B <sub>2</sub> S·3CaSO <sub>4</sub> ·CaF <sub>2</sub>	3510	38	62	94

Se observă că suprafețele specifice sunt în limitele: 3200 - 3700 cm<sup>2</sup>/g, apropiate de cele ale unor cimenturi uzuale. Rezistențele mecanice la toate termenele de întărire cresc odată cu creșterea gradului de substituție a CaO cu BaO din probe. Dezvoltarea unor rezistențe mecanice mai bune în acest sens este atribuită formării silicaților de bariu: BS și B<sub>2</sub>S care au proprietăți liante.

Cu toate că aceste cimenturi au un grad ridicat de alb și o temperatură foarte redusă de ardere, utilizarea lor ca cimenturi albe ar fi limitată de rezistențele mecanice destul de modeste în special la primele termene de întărire.

### 6.7.3 Compoziții fazale în seria: 3C<sub>2</sub>S·3CaSO<sub>4</sub>·CaF<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>, pe probe arse la 1100 °C și comportarea lor hidraulică

În sistemul 3C<sub>2</sub>S·3CaSO<sub>4</sub>·CaF<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> s-au realizat 5 amestecuri ale căror compoziții se situează în domeniul concentrațiilor ridicate ale fluorelestaditului, pentru a testa capacitatea acestuia de a forma soluții solide cu TiO<sub>2</sub>, precum și proprietățile hidraulice ale seriei [195]. Materiile prime descrise în capitolul 6.7.1, au fost dozate astfel încât după ardere compoziția probelor să fie cea redată în tabelul 6.7.5.

Amestecurile au fost omogenizate pe cale umedă, uscate și brichetate pentru ardere sub forma unor cilindri de  $\phi = 30$  mm,  $h = 30$  mm, presați sub o presiune de 250 daN/cm<sup>2</sup> cu folosirea ca liant a unei soluții de dextrină 10%. Probele au fost arse în cuptorul cu bare de silită cu un palier de 1 h la temperatura maximă de ardere de 1100 °C, după care au fost răcite liber în aer și mojarate pînă la trecerea integrală pe sita de 90  $\mu$ m.

Tabelul 6.7.5

Nr. prb.	TiO <sub>2</sub> F – ellestadit (raport molar)	Fluorelestadit %	Compoziția chimică a probelor [%]				
			TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>
1	0.05	99.6	0.4	33.40	17.89	40.56	7.76
2	0.1	99.2	0.8	33.26	17.82	40.39	7.73
3	0.3	97.7	2.3	32.76	17.55	39.78	7.61
4	0.7	94.7	5.3	31.75	17.01	38.56	7.38
5	1.5	89.3	10.7	29.94	16.04	36.36	6.96

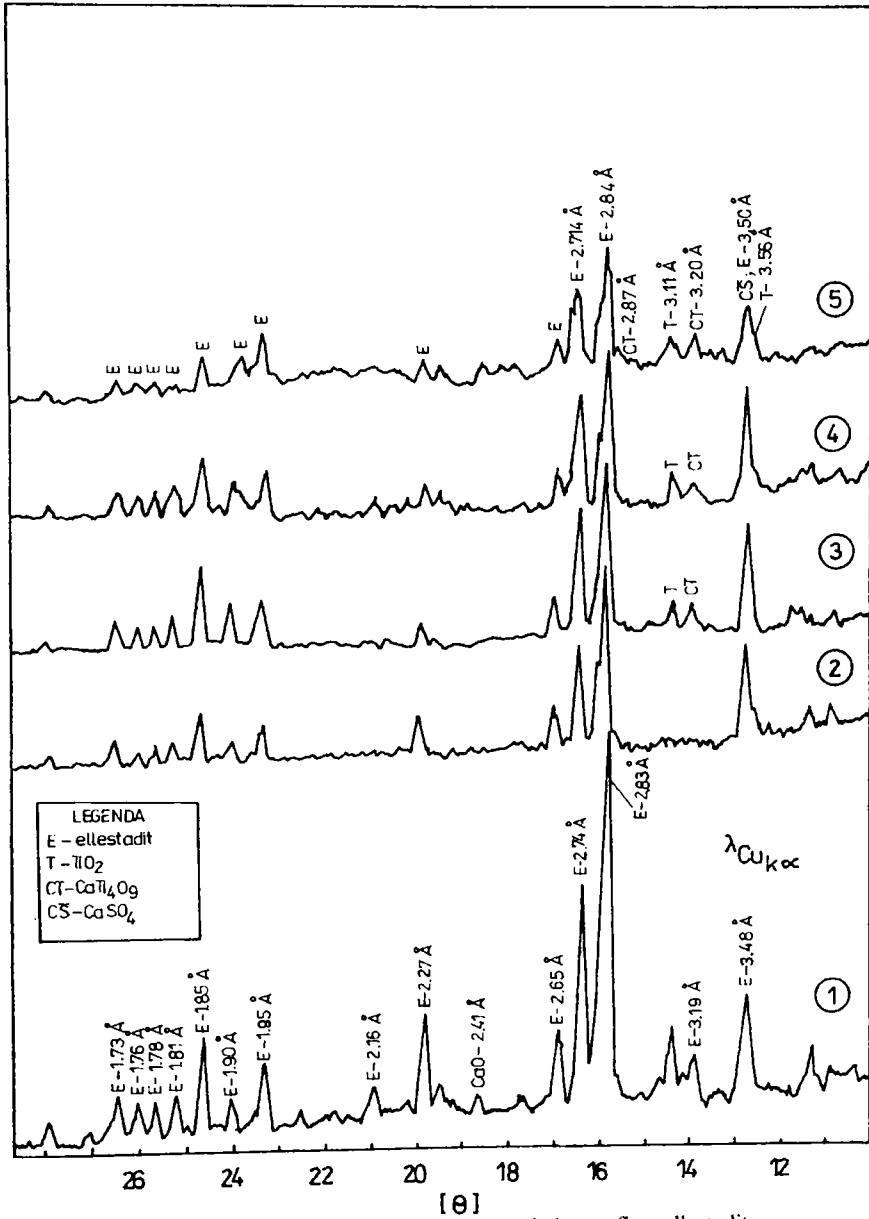


Figura 6.7.4 Spectrele de raze X ale probelor cu fluorellestadit cu adaos de  $\text{TiO}_2$  : 1) - 0,4%; 2) - 0,8%; 3) - 2,3%; 4) - 5,3%; 5) - 10%.

Spectrele de difracție de raze X au fost realizate pe un aparat TURM - 6 folosindu-se radiația cuprului  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$ . Analiza fazală a spectrelor de difracție de raze X (fig. 6.7.4) evidențiază existența în toate probele seriei a fluorellestaditului, deși se observă că la creșterea raportului  $TiO_2$ /fluorellestadit intensitatea liniilor de difracție ale fluorellestaditului scade așa cum rezultă și din figura 6.7.5 (analizele RX fiind efectuate în condiții identice).

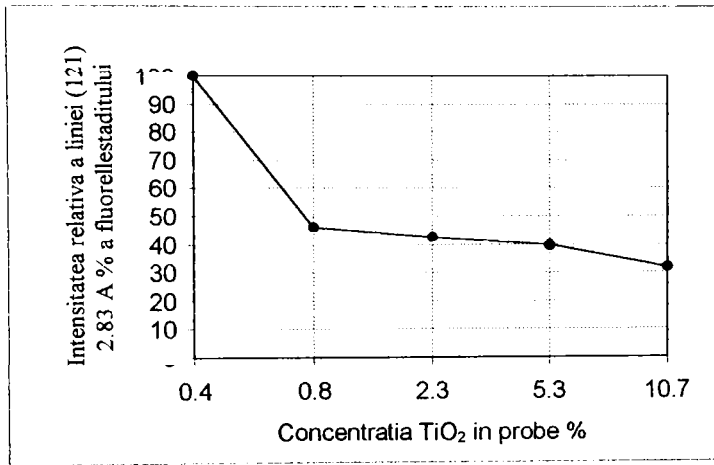


Fig. 6.7.5 Intensitatea relativă a liniei (hkl) 121 , 2.83 Å a fluorellestaditului în funcție de concentrația  $TiO_2$  din sistemul fluorellestadit –  $TiO_2$ .

Cu creșterea concentrației în  $TiO_2$  din probe se observă apariția liniilor de difracție ale unor compuși ai titanului:  $TiO_2$  la  $d = 3.56 \text{ \AA}$  și  $3.11 \text{ \AA}$  (fișa ASTM: 35- 88) și  $CaTi_4O_9$  la  $d = 3.20 \text{ \AA}$  ( Irel = 100% ) și  $2.87 \text{ \AA}$  ( Irel = 90% , fișa ASTM: 26 -333 ), de asemenea că are loc o deplasare continuă a liniei (hkl) 300 a fluorellestaditului de la  $2.74 \text{ \AA}$  (proba 1) la  $2.714 \text{ \AA}$  (proba 5), ceea ce semnifică o modificare a parametrului  $c_0$  al rețelei cu  $\Delta c_0 = 0.08 \text{ \AA}$ . În proba 3, încă de la o concentrație de 2.3%  $TiO_2$ , apar liniile caracteristice ale unor compuși ai titanului, ceea ce poate semnifica faptul că această concentrație este deja peste o limită superioară pentru soluțiile solide ale titanului cu fluorellestaditul, la temperatura de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se constată de asemenea că odată cu creșterea concentrației în  $\text{TiO}_2$  are loc și o accelerare a vitezei de legare a  $\text{CaO}$ , la concentrații mai mari de 0.1% moli  $\text{TiO}_2$  în fluorellestadit, dispărând linia 2.41 Å a  $\text{CaO}$  (proba 1).

Comportarea hidraulică a seriei a fost testată pe paste de ciment întărite, turnate sub formă de cuburi cu latura de 1.41 cm. Raportul apă/ciment s-a putut păstra în toate probele la valoarea de 0,35. În perioada de întărire, cu excepția probei 5 care a avut începutul de priză la 1h și 20 min., consistența tuturor celorlalte probe s-a modificat mai mult printr-un proces lent de evaporare a apei.

În tabelul 6.7.6 sunt prezentate rezistențele mecanice ale probelor la diferite termene de întărire, în condițiile unei umidități relative a aerului de 100%.

Tabelul 6.7.6

Nr prb.	$\text{TiO}_2$ % în probă	Rezistențele la compresiune [daN / $\text{cm}^2$ ]		
		7 zile	14 zile	28 zile
1	0.4	20.12	19.10	36.20
2	0.8	10.80	15.08	41.02
3	2.3	21.90	16.01	49.10
4	5.3	50.00	36.20	75.44
5	10.7	82.94	51.52	129.00

Deși rezistențele mecanice ale seriei sunt destul de modeste, se observă că valoarea acestora crește cu creșterea concentrației de  $\text{TiO}_2$  și că la jumătatea intervalului de întărire testat (14 zile), s-a înregistrat o ușoară scădere a rezistențelor mecanice, urmată de o evoluție crescătoare la termenele finale.

Cu toate că intensitatea relativă a liniei 2.83 Å, (hkl 121), a fluorellestaditului scade, ceea ce poate însemna o scădere a cantității acestui mineral odată cu creșterea concentrației de titan din probe, simultan cu formarea unor compuși ai titanului, se poate observa că prezența titanului a avut un efect favorabil asupra proprietăților hidraulice ale unor probe formate preponderent din mineralul fluorellestadit, arse la temperatura de 1100 °C.

Acest fapt ne permite să concluzionăm că este posibil ca în anumite condiții specifice, cum ar fi prezența anumitor cationi mineralizatori fixați în structura sa, fluorellestaditul își poate îmbunătăți proprietățile hidraulice.



## 7. CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE ÎN SISTEMUL: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$

În sistemul:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  se încadrează constituenții de bază ai cimenturilor feroportland caracterizate prin temperaturi mai joase de ardere și o cantitate mai mare de fază topită, comparativ cu cimenturile portland obișnuite [196].

În acest sistem este cunoscută formarea de soluții solide aluminatferitice în seria  $\text{C}_2\text{F} - \text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ , cât și faptul că aluminații de calciu ce cristalizează în anumite câmpuri de cristalizare primară, pot include ca soluții solide anumite cantități de oxid feric.

S-a efectuat în continuare un studiu comparativ al proprietăților hidraulice ale unor compoziții din seria:  $\text{C}_2\text{F} - \text{C}_8\text{A}_3\text{F}$  al căror modul de alumină este cuprins între  $M_{\text{Al}} = 0.1 \div 1.91$  pentru 3 situații: a) ardere la 1250 °C, b) ardere pînă la vitrifierea completă (topire) a probelor, c) ardere la 1250 °C în prezența amestecului mineralizator complex:  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ .

În figura 7.1 este reprezentată poziția acestor compoziții (seria:  $\text{C}_2\text{F} \div \text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ ) în cadrul sistemului ternar:  $\text{CaO} - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  [ 197 ].

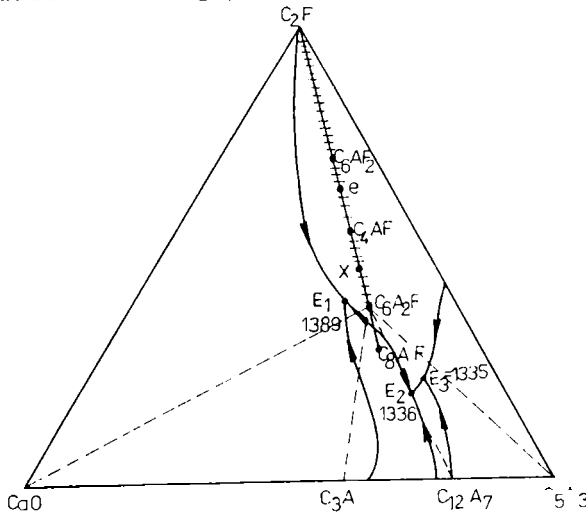


Fig. 7.1 Poziția compozițiilor din seria:  $\text{C}_2\text{F} - \text{C}_8\text{A}_3\text{F}$  în cadrul sistemului ternar:  
 $\text{CaO} - \text{C}_2\text{F} - \text{C}_5\text{A}_3$

Materiile prime utilizate au compozițiile chimice redată în tabelul 7.1:

Tabelul 7.1

Materia primă	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alți oxizi	P.C.
CaCO <sub>3</sub> de precipitație	53	-	-	0.5	47
γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	96	-	1 <sup>*)</sup>	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	95	2	3

<sup>\*)</sup> Na<sub>2</sub>O = max.0.13 %

În tabelul 7.2 sunt redată compozițiile oxidice și moduli de alumină ai celor 12 probe efectuate cât și compusul potențial de formare din serie.

Amestecurile de materii prime au fost dozate și apoi omogenizate pe cale umedă, uscate și presate cu o soluție de dextrină 10%.

Tabelul 7.2

Nr prb.	M <sub>Al</sub>	Compusul potențial	CaO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
1	1.91	C <sub>8</sub> A <sub>3</sub> F	49.07	33.51	17.42
2	1.70	C <sub>7.85</sub> A <sub>2.63</sub> F	50.59	31.11	18.30
3	1.50	C <sub>6.64</sub> A <sub>2.34</sub> F	48.18	31.04	20.65
4	1.26	C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F	48.07	29.19	22.74
5	1.10	C <sub>5.51</sub> A <sub>1.71</sub> F	48.06	27.17	24.77
6	1.00	C <sub>9.16</sub> A <sub>1.56</sub> F	47.59	26.21	26.19
7	0.90	C <sub>4.90</sub> A <sub>1.40</sub> F	47.62	24.78	27.60
8	0.70	C <sub>4.39</sub> A <sub>1.40</sub> F	47.64	21.55	30.18
9	0.64	C <sub>4</sub> AF	46.19	21.03	32.78
10	0.50	C <sub>4.56</sub> AF <sub>1.28</sub>	45.53	18.18	36.28
11	0.32	C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F	44.44	13.49	42.07
12	0.10	C <sub>15</sub> AF <sub>6</sub>	44.30	5.38	50.32

7.1 Studiul comparativ în seria: C<sub>2</sub>F – C<sub>8</sub>A<sub>3</sub>F  
pe compoziții arse la 1250 °C respectiv topite.

O prima serie de 12 compoziții din sistemul C<sub>2</sub>F – C<sub>8</sub>A<sub>3</sub>F (notată A) au fost arse la 1250 °C în cuptorul tunel, după diagrama de ardere a cuptorului, iar cea de a doua serie de probe (notată T) au fost topite și apoi răcite în aer.

Probele au fost apoi mojarate pînă la trecerea integrală pe sita 4900 ochi/cm<sup>2</sup> și apoi au fost supuse analizei de difracție de raze X folosindu-se radiația λCuK<sub>α</sub>. Prin analiza RX s-au stabilit compozițiile fazale pentru ambele tipuri de probe.

În fig. 7.2 și 7.3 sunt prezentate spectrele de raze X ale câte 6 din cele 12 probe ale fiecărei serii.

Pentru probele arse la 1250 °C, cu scăderea  $M_{Al}$  se constată o mai bună cristalizare.

În probele cu  $M_{Al}$  ridicat ( $M_{Al} = 1.91$ ,  $M_{Al} = 1.50$ ) apar liniile caracteristice aluminatului  $C_{12}A_7$  ( $d = 4.89 \text{ \AA}$ ,  $d = 3.79 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.98 \text{ \AA}$ ,  $d = 3.68 \text{ \AA}$ ,  $I_{rel} = 100$ ,  $d = 2.45 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.19 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.945 \text{ \AA}$ ) și ale  $C_3A$  ( $d = 2.69 \text{ \AA}$ ,  $I_{rel} = 100$ ,  $d = 2.2 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.905 \text{ \AA}$ , etc.), în timp ce în probele cu  $M_{Al}$  scăzut ( $M_{Al} = 0.64$ ,  $M_{Al} = 0.1$ ) apar liniile caracteristice feriziilor de calciu  $C_2F$  ( $d = 2.66 \text{ \AA}$ ,  $I_{rel} = 100$ ,  $d = 2.71 \text{ \AA}$ , etc.).

Apariția de  $C_{12}A_7$  și  $C_3A$  în probele cu  $M_{Al}$  ridicat este explicabilă prin neatingerea condițiilor de echilibru termodinamic în probele arse la această temperatură.

Probele topite care sunt foarte bine cristalizate au o alură similară cu cea evidențiată în literatura de specialitate pentru compușii  $C_2F$ ;  $C_6AF_2$ ;  $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$ ;  $C_8A_3F$ .

Se observă că în probele topite cu  $M_{Al}$  ridicat (exemplu  $T_1$ ), apar linii caracteristice lui  $C_3A$  ( $d = 4.07 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.68 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.69 \text{ \AA}$ ,  $I_{rel} = 100$ ,  $d = 1.90 \text{ \AA}$  etc.) și că odată cu scăderea modului de alumină linia de la  $2.69 \text{ \AA}$  scade în intensitate simultan cu creșterea intensității liniilor de la  $2.62 - 2.65 \text{ \AA}$  caracteristice feriziilor de calciu ( $C_6A_2F$ ,  $C_4AF$ ,  $C_2F$ ). În proba cu modulul de alumină cel mai scăzut  $M_{Al} = 0.1$  (compoziția  $C_{15}AF_6$ ) apar majoritatea liniilor lui  $C_2F$ .

Odată cu scăderea modului de alumină în ambele serii de probe se evidențiază creșterea raportului între faza cristalină și cea sticloasă. În nici una din probe nu s-a evidențiat CaO liber.

Pentru investigarea activității hidraulice, probele au fost măcinate pînă la trecerea integrală pe sita de  $4900 \text{ ochi/cm}^2$ , iar la reglarea timpului de priză s-a folosit o soluție de borax 1%. După determinarea apei de amestecare, pasta de ciment a fost turnată în cuburi cu latura de  $1.41 \text{ cm}$  în vederea determinării rezistențelor mecanice, probele fiind păstrate pe perioada de întărire într-un mediu cu umiditatea relativă a aerului de 100%.

În tabelul 7.3 sunt prezentate raportul: apă de amestecare/ciment (A/C), precum și timpii de priză pentru probele arse la  $1250 \text{ °C}$ .

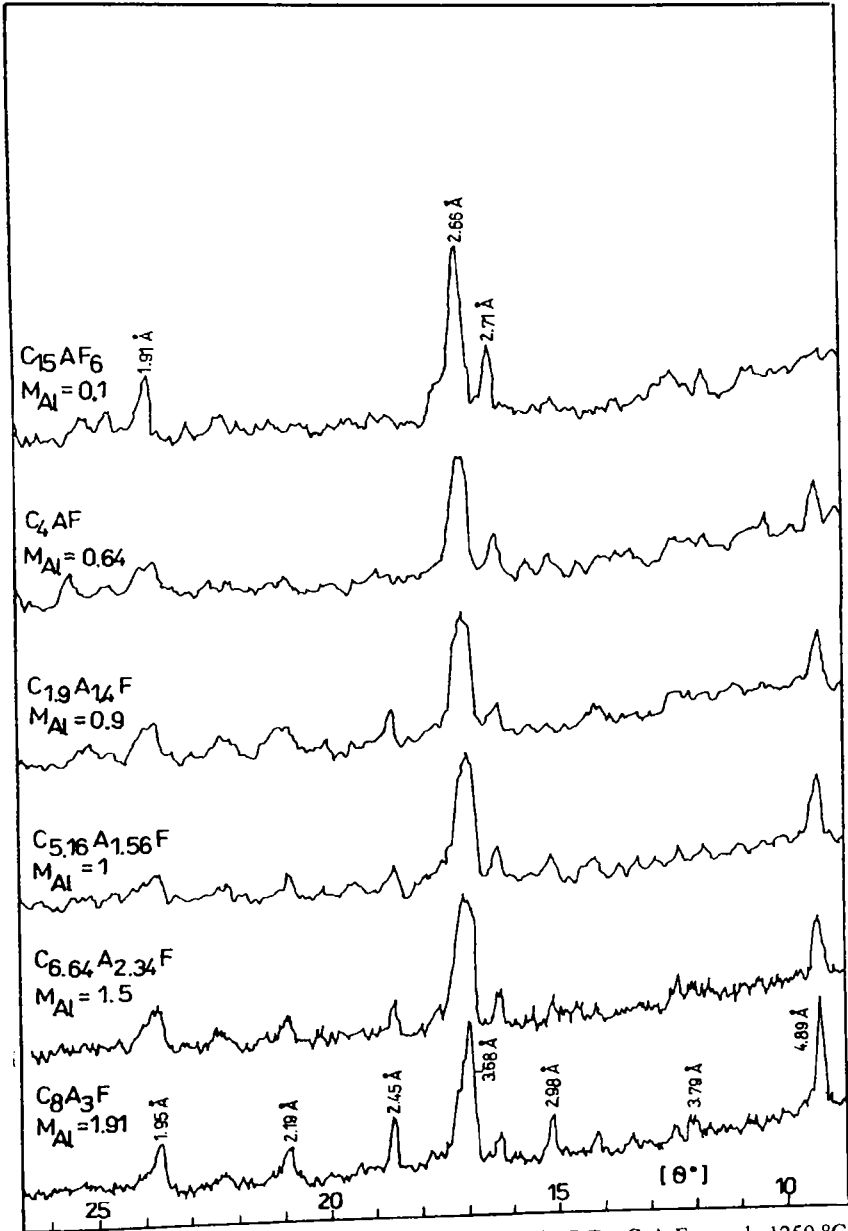


Figura 7.2 Spectrele de raze X ale probelor în seria  $C_2F - C_8A_3F$ , ---- h 1250 °C

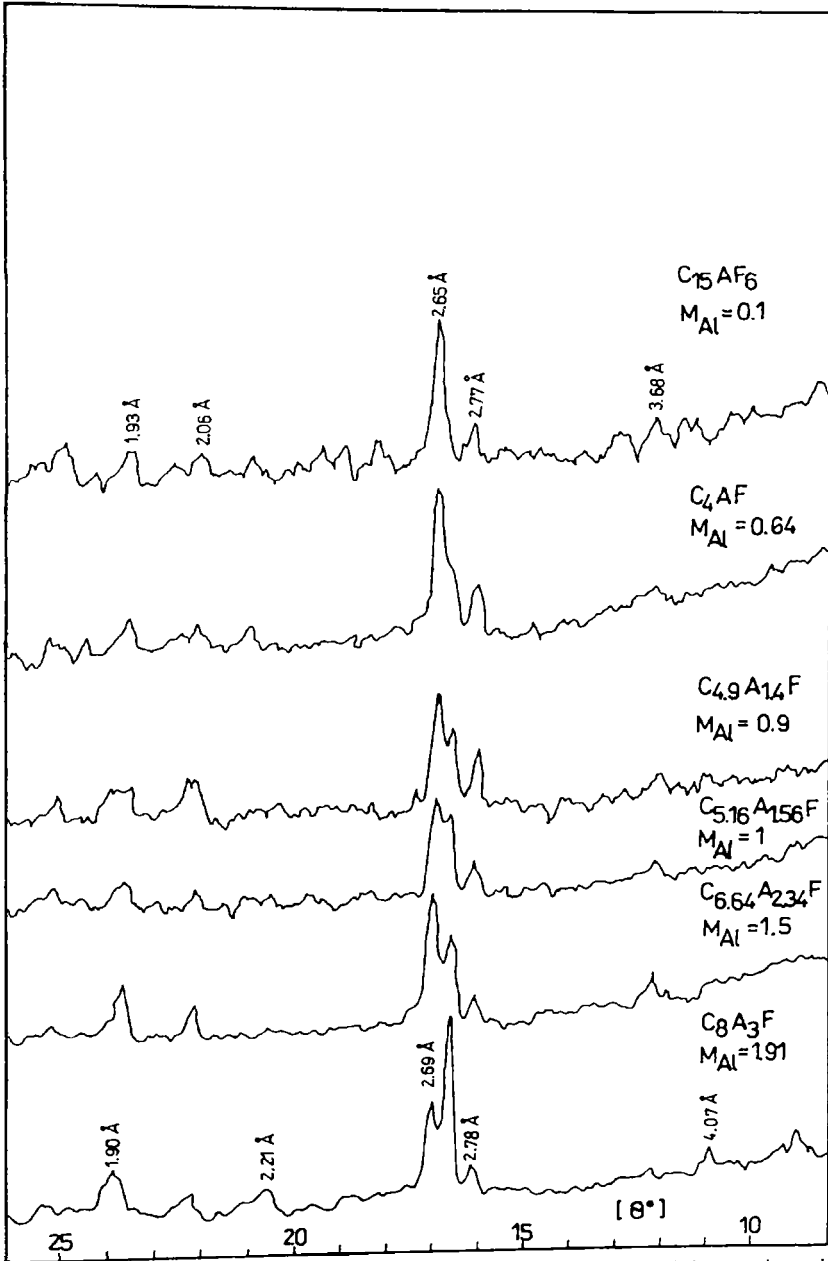


Figura 7.3 Spectrele de raze X ale probelor din seria  $C_2F - C_8A_3F$  obținute prin topire

Tabelul 7.3

Nr. prb.	Probele arse la 1250 °C			
	M <sub>Al</sub>	A /C	Timpul de priză [min.]	
			începutul	sfârșitul
1	1.91	0.44	2	10
2	1.70	0.44	4	10
3	1.50	0.46	14	11
4	1.26	0.50	18	20
5	1.10	0.54	21	35
6	1.00	0.56	25	40
7	0.90	0.56	28	32
8	0.70	0.57	15	30
9	0.64	0.57	14	30
10	0.50	0.57	10	28
11	0.32	0.58	10	25
12	0.10	0.60	8	23

Se poate observa din tabelul 7.3, că apa de amestecare crește cu scăderea modului de alumină, raportul A/C fiind cuprins între 0.44- 0,60.

Pentru probele topite s-a folosit aceeași soluție de borax 1%, pentru reglarea timpului de priză, menținându-se constant raportul A/C  $\approx$  0,5, timpul de priză încadrându-se în intervalul început - sfârșit de priză la 15 - 40 minute.

Rezistențele mecanice ale probelor au fost efectuate pe o presă tip TEBA la termenele de întărire de 3, 7, 14 și 28 de zile.

Analiza dinamicii de variație a rezistențelor mecanice (tabelul 7.4) evidențiază următoarele aspecte:

- variația rezistențelor mecanice la compresiune este diferită la probele arse la 1250 °C față de cele topite, astfel:

- rezistențele mecanice ale probelor arse la 1250 °C (A) ating maximum de rezistență la termenul de întărire de 7 zile, după care urmează o scădere a acestora până la termenul final de întărire de 28 de zile cu o valoare medie pe întreaga serie de  $\approx$  37%;

- rezistențele mecanice ale probelor topite (T) au o variație scăzătoare de la termenul de întărire de 3 zile la cel de 7 zile, după care dinamica de variație a rezistențelor este crescătoare pentru întreaga serie;

- ca valori ale rezistențelor, probele arse la 1250 °C ( A ) dau cele mai bune rezultate pentru moduli de alumină scăzuți, în timp ce pentru probele topite (T), valorile rezistențelor mecanice cresc în probele cu moduli de alumină ridicați.

Cu toate că probele topite au fost obținute în condițiile unui echilibru termodinamic scăzut , se observă că în seria  $C_8A_3F - C_4AF$  rezistențele mecanice la compresiune au valorile cele mai bune, urmând o scădere spre  $C_2F$  care (așa cum este evidențiat în literatura de specialitate [135]) are proprietăți hidraulice mai slabe. Scăderea rezistențelor finale (la 28 de zile) în probele arse la 1250 °C, este pusă pe seama transformării hidroalumiinaților hexagonali în forma cubică în probele întărite, a căror prezență sporită este anticipată de existența alumiinaților de calciu ( $C_3A$ ) în probele arse ( așa cum s-a menționat la analiza fazală ).

Tabelul 7.4

Nr. prb.	$M_{Al}$	Rezistența la compresiune pe probe arse la 1250 °C (A) [daN/cm <sup>2</sup> ]				Rezistența la compresiune pe probe topite (T) [daN/cm <sup>2</sup> ]			
		3zile	7zile	14zile	28zile	3zile	7zile	14zile	28zile
1	1.91	191.6	148.9	128.2	32.2	26.4	13.21	164.3	189
2	1.70	123.3	169.5	107.2	120.8	23.9	14.94	102.8	165.3
3	1.50	125.4	180.8	125.7	106.8	35.9	18.02	130.0	193
4	1.275	126.7	124.8	111.5	70.57	41.2	22.01	154.7	215.3
5	1.10	66.1	61.1	44.8	35.61	31.7	14.20	61.0	111
6	1.00	86.4	79.1	99.7	36.26	77.7	37.60	142.6	237.9
7	0.90	162.4	177.5	181.1	121.7	22.9	18.05	83.6	125.7
8	0.70	112.9	112.9	135.7	110.0	33.3	19.45	50.8	54.8
9	0.64	93.03	148.2	117.5	70.90	11.5	8.50	23.3	21.3
10	0.50	101.9	122.8	186.4	61.08	23.6	18.12	63.1	82.8
11	0.318	149.3	175.4	201.2	142.1	25.3	17.17	40.6	80.8
12	0.10	298.4	230.6	257.1	227.1	9.50	7.89	16.10	39.3

Aprofundarea investigațiilor comportării hidraulice a celor două serii de probe s-a făcut prin studiul de analiză termică diferențială asupra probelor hidratate la diferite termene de întărire.

Pentru probele arse la 1250 °C (fig. 7.4), pentru întregul domeniu de investigație ( $M_{Al} = 0.1$ ;  $M_{Al} = 0.9$ ;  $M_{Al} = 1.1$ ;  $M_{Al} = 1.91$ ), la termenul de întărire de 3 zile se constată următoarele efecte: efect endoterm în intervalul 218- 224 °C; un ușor efect endoterm la 340 °C și efecte endoterme în intervalul 735 – 862 °C. Aceste efecte cât și alura derivatogramelor (care sunt asemănătoare cu cele prezentate în literatura de specialitate [135] la hidratarea  $C_{12}A_7$  și  $C_3A_3$ ), indică formarea de hidroalumiinați hexagonali. Pentru probele din seria  $C_2F - C_8A_3F$  obținute prin topire, analizele termice diferențiale ale pastelor de ciment întărite, obținute din aceste compoziții la diferite termene de hidratare, arată la termenul de 3 zile efecte ale formării hidroalumiinaților și hidroaluminatferiților de calciu (fig 7.6 curba 1) la 130 °C, 220 °C și 338 °C, însă spre deosebire de probele din seria (A) arsă la 1250 °C, la termenele de 14 și 28 de zile (fig. 7.7) efectele preponderente sunt la aproximativ 340 °C, efecte care sunt asociate în literatura de specialitate cu existența hidroalumiinaților, respectiv hidroaluminatferiților de calciu în forma cubică  $C_3(A,F)H_6$ . Aceasta este în concordanță și cu variația de rezistențe mecanice ale celor două serii, știut fiind faptul că trecerea din forma hexagonală în cea cubică a hidroalumiinaților de calciu ce se poate realiza în pastele de ciment întărite, determină așa cum este cazul pentru seria (A) arsă la 1250 °C, scăderi ale rezistențelor mecanice la termene mai îndelungate de întărire.

### 7.2 Influența adaosului mineralizator $CaSO_4 + CaF_2$ asupra proprietăților hidraulice ale unor compoziții din seria: $C_8A_3F - C_2F$ , arse la 1250 °C.

Pentru a determina care este influența adaosului mineralizator sulfat + fluorură de calciu asupra proprietăților hidraulice și a compoziției mineralogice în seria  $C_8A_3F - C_2F$  s-au ales 7 compoziții reprezentative ale seriei, la care s-au adăugat 10% dintr-un amestec mineralizator ce corespunde compoziției chimice a fluorelestaditului, ceea ce înseamnă că în fiecare compoziție realizată suma sulfat + fluorură de calciu reprezintă  $\approx 5\%$  (sau mai exact 4.85%).



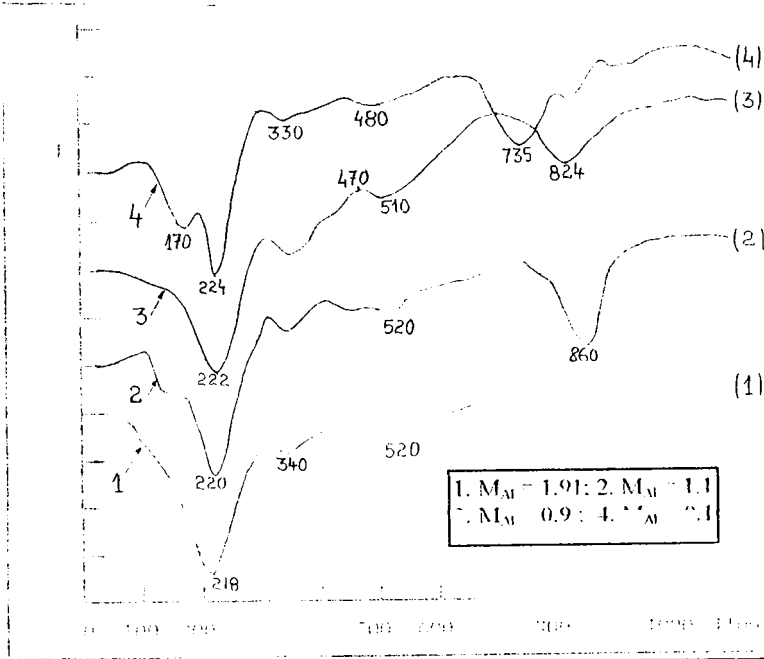


Fig. Curbele ATD ale unor probe la termenul de hidratare de 3 zile, ce provin ( conform legendei ) din seria arsă la 1250 °C.

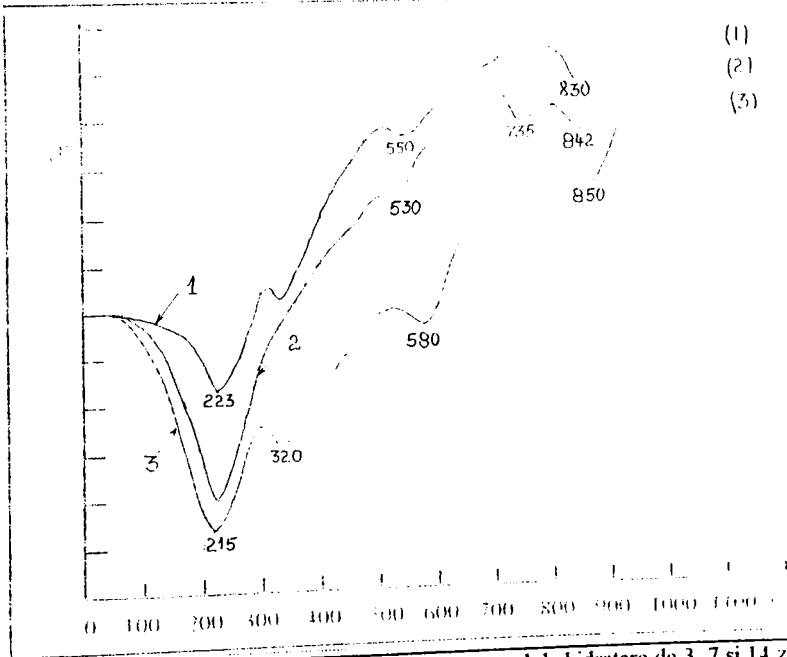


Fig. Curbele ATD ale unor probe la termenul de hidratare de 3, 7 și 14 zile pentru  $M_M = 0.9$ , din seria arsă la 1250 °C.

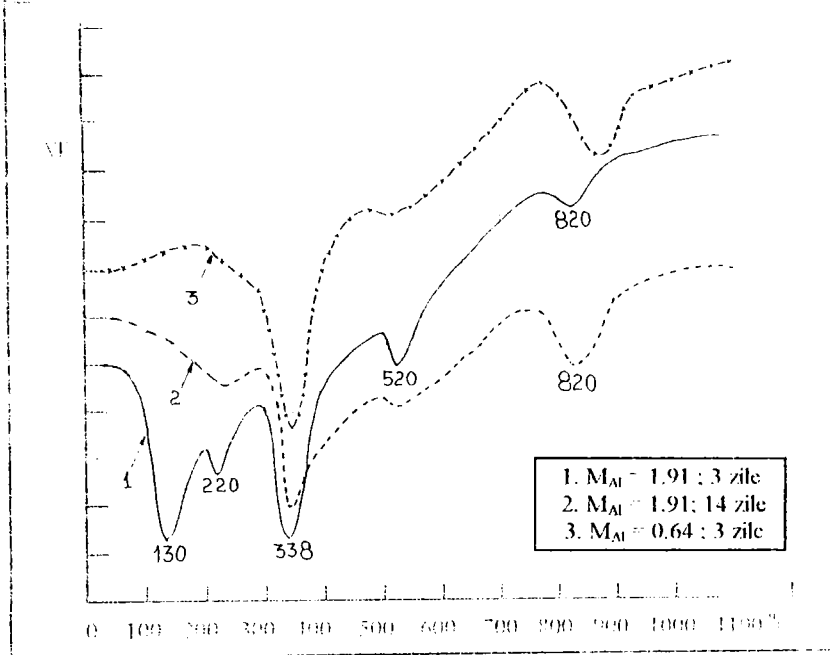


Fig. Curbele ATD ale cimenturilor obținute prin topire (T), după hidratarea la (1) 3 zile și (2) 14 zile pentru  $M_{AI} = 1.91$  și (3) 3 zile pentru  $M_{AI} = 0.64$

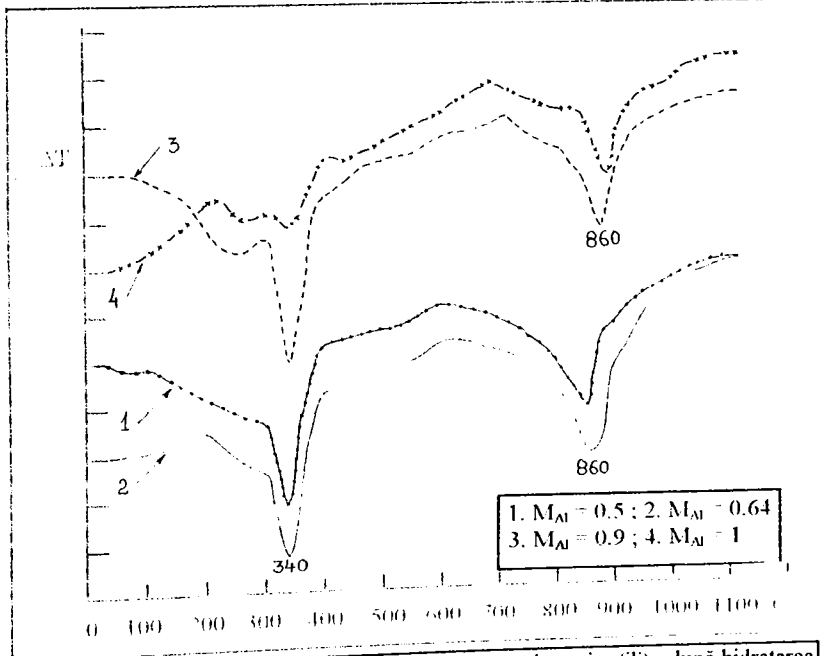


Fig. Curbele ATD ale cimenturilor obținute prin topire (T), după hidratarea la 28 de zile pentru: (1)  $M_{AI} = 0.5$ ; (2)  $M_{AI} = 0.64$ ; (3)  $M_{AI} = 0.9$ ; (4)  $M_{AI} = 1$

În tabelul 7.5 este arătată compoziția chimică și modulul de alumină  $M_{Al}$  al probelor realizate în seria  $C_8A_3F - C_2F$ , rezultată prin adaosul la compusul ipotetic al seriei a 10% fluorelestadit. Materiile prime utilizate au fost cele descrise în paragrafele anterioare:  $CaCO_3$  de precipitație,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe_2O_3$  și  $CaF_2$  și  $SiO_2$  tip aerosil.

Tabelul 7.5

Nr. prb.	$M_{Al}$	Compusul potențial	CaO %	$Al_2O_3$ %	$Fe_2O_3$ %	$SiO_2$ %	$CaSO_4$ %	$CaF_2$ %
1	1.91	$C_8A_3F$	47.47	30.13	15.76	1.80	4.07	0.78
2	1.27	$C_6A_2F$	46.54	26.23	20.57	1.80	4.07	0.78
3	1.00	$C_{5.16}A_{1.56}F$	46.12	23.55	23.68	1.80	4.07	0.78
4	0.64	$C_4AF$	44.84	18.89	29.63	1.80	4.07	0.78
5	0.32	$C_6A_2F$	43.25	12.11	38.00	1.80	4.07	0.78
6	0.10	$C_{15}AF_6$	43.10	4.826	45.43	1.80	4.07	0.78
7	0	$C_2F$	40.41	0	52.94	1.80	4.07	0.78

Probele au fost realizate prin omogenizarea pe cale umedă, uscarea și apoi pastilarea compozițiilor sub forma unor cilindri cu diametrul  $\phi = 30$  mm și înălțime  $h = 30$  mm, folosindu-se ca liant pentru presare o soluție de dextrină 10%.

Temperatura de ardere a probelor a fost de 1250 °C, cu menținerea probelor timp de 1 oră în cuptorul cu bare de silită și răcire ulterioară a acestora în cuptor după curba de răcire liberă a cuptorului.

Probele au fost apoi mojarate pînă la trecerea integrală prin sita de 4900 ochi/cm<sup>2</sup> după care s-au determinat apa de consistență normală (ACN) și timpul de priză pentru probele astfel obținute, conform rezultatelor prezentate în tabelul 7.6.

Tabelul 7.6

Nr probei	$M_{Al}$	ACN %	Timpul de priză [min.]	
			începutul	sfârșitul
1	1.912	37	4	12
2	1.275	37	5	12
3	0.995	35	6	14
4	0.638	35	9	13
5	0.319	33	10	15
6	0.106	33	13	26
7	0	33	16	25

Se observă din tabelul 7.6, că toate aceste cimenturi au o priză rapidă și un interval scurt de întărire, și că timpul de priză crește cu scăderea modulului de alumină, constatându-se de asemenea că priza scurtă este însoțită de o încălzire a probelor, existând deci indicii că acest fenomen se datorează hidratării rapide a aluminaților de calciu din probe.

Utilizându-se apa de consistență normală s-au turnat cuburi cu latura de 1.41cm pe care s-au determinat rezistențele mecanice la termenele de întărire de 3, 7, 14 și 28 de zile. În tabelul 7.7 sunt prezentate valorile rezistențelor mecanice la compresiune la diferite termene de întărire pentru probele obținute.

Tabelul 7.7

Nr. probei	$M_{Al}$	Rezistența la compresiune la termenul de:			
		[daN/cm <sup>2</sup> ]			
		3 zile	7 zile	14 zile	28 zile
1	1.912	218	242	287	406
2	1.275	310	324	444	482
3	0.995	240	268	471	498
4	0.638	345	477	528	517
5	0.319	441	501	474	504
6	0.106	412	446	491	488
7	0	259	252	279	322

Dinamica de variație a rezistențelor mecanice arată că acestea cresc spre termenii de mijloc ai seriei studiate având o ușoară scădere spre extremități ( $C_8A_3F$  respectiv  $C_2F$ ). Efectul benefic al adaosului mineralizator se observă de asemenea și în evoluția rezistențelor mecanice la diferite termene de întărire, constatându-se că probele au o dinamică crescătoare pe tot intervalul până la termenul final de întărire, comparativ cu probele din aceeași serie (A) arse la 1250 °C care în cele mai multe cazuri au atins valorile maxime ale rezistențelor mecanice la compresiune la termenele de 7 sau 14 zile după care rezistențele mecanice au evoluat descrescător spre termenul de întărire de 28 de zile.

Se constată de asemenea că aceste cimenturi sunt cimenturi cu întărire rapidă, atingând între 48% (proba 3M,  $M_{Al} = 0.995$ ) din rezistențele mecanice finale după termenul de întărire de 3 zile, până la 80 - 87.5% pentru probele cu  $M_{Al} \leq 0.319$ .

Spectrele de difracție de raze X (fig. 7.8) efectuate pe 5 din cele 7 compoziții ale serii investigate: (1)  $M_{Al} = 1.912$ , (3)  $M_{Al} = 0.995$ , (4)  $M_{Al} = 0.638$ , (5)  $M_{Al} = 0.319$  și (6)  $M_{Al} = 0.106$ , arată complexitatea compoziției fazale a probelor din seria  $C_8A_3F - C_2F$  mineralizate cu amestecul complex mineralizator  $CaSO_4 + CaF_2$ .

Principalii componenți mineralogici ai probelor sunt:  $C_{11}A_7CaF_2$ ,  $C_4A_3\bar{S}$  precum și feriti de calciu ( $C_2F$ ) sau soluții solide de feritaluminați de calciu (cel mai adesea identificate ca  $C_4AF$ ). Prezența simultană a acestora face mai dificilă investigarea compoziției mineralogice a probelor din următoarele motive:  $C_{11}A_7CaF_2$  (sau  $C_{12}A_7$ ) și  $C_2F$  au câteva din liniile principale de interferență la distanțe ("d-uri") foarte apropiate, astfel linia de la  $d = 2.68\text{Å}$  a  $C_{11}A_7CaF_2$  poate interfera ușor cu linia  $d = 2.69\text{Å}$  a  $C_2F$  (ambele cu  $I_{rel} = 100$ ), în aceeași situație fiind și cele de la  $d = 1.945\text{Å}$  a  $C_{11}A_7CaF_2$  și  $d = 1.940\text{Å}$  a  $C_2F$ , fapt pentru care prezența lui  $C_2F$  este mai semnificativ marcată de linia de la  $d = 1.84\text{Å}$ .

$C_4A_3\bar{S}$  poate fi mai greu identificat în prezența lui  $C_{11}A_7CaF_2$ , datorită faptului că liniile sale principale de la  $d = 3.75\text{Å}$  ( $I_{rel} = 100$ ),  $d = 2.65\text{Å}$  ( $I_{rel} = 30$ ) și  $d = 2.17\text{Å}$  ( $I_{rel} = 25$ ) interferează relativ ușor cu liniile lui  $C_{12}A_7CaF_2$  de la  $d = 3.79\text{Å}$ ,  $d = 2.68\text{Å}$  ( $I_{rel} = 100$ ) și  $d = 2.189\text{Å}$ , de aceea o apreciere semicantitativă a prezenței lui  $C_{11}A_7CaF_2$  este dată de linia (211) de la  $d = 4.89\text{Å}$ , care nu are interferențe cu nici o linie a feritilor sau feritaluminaților de calciu. În figura 7.9 este prezentată evoluția intensității relative ( $I_{rel} \%$ ) a liniei  $d = 4.89\text{Å}$  a  $C_{11}A_7CaF_2$  din probele 3, 4, 5 și 6 în raport cu proba 1, în funcție de modulul de alumină al probelor, remarcându-se faptul că  $C_{11}A_7CaF_2$  s-a format mai rapid în probele cu moduli de alumină mai ridicați, dar că există și o tendință favorabilă în formarea acestuia determinată de o prezență sporită de fază topită în probele cu moduli de alumină scăzuți și în care este posibilă chiar și o accentuare a substituției  $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  cu formarea  $C_{11}(A_{1-x}Fe_x)_7CaF_2$ .

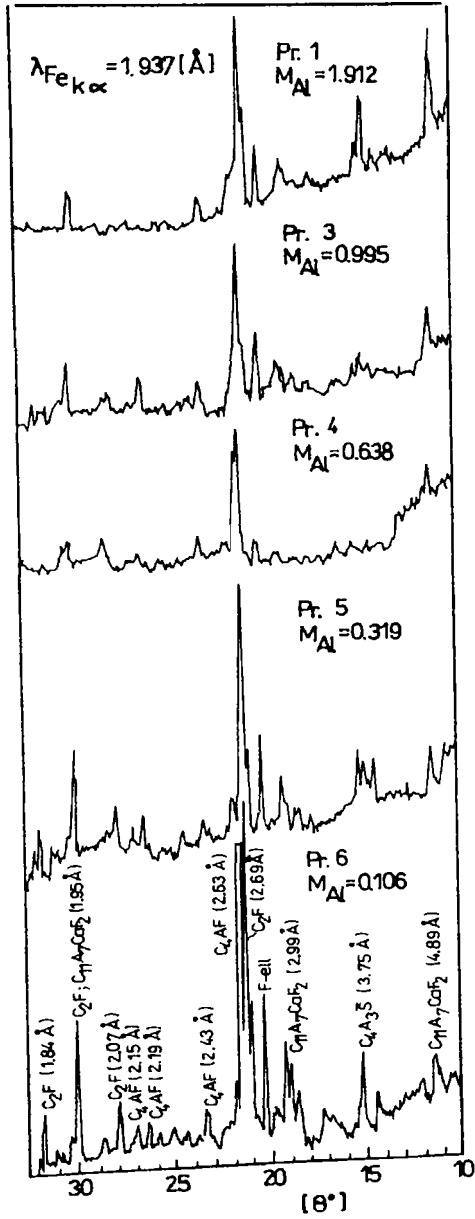


Figura 7.8 Spectrele de raze X ale seriei  $C_2F - C_8A_3F$ , arse la  $1250^\circ C$  in prezența amestecului mineralizator:  $CaSO_4 + CaF_2$

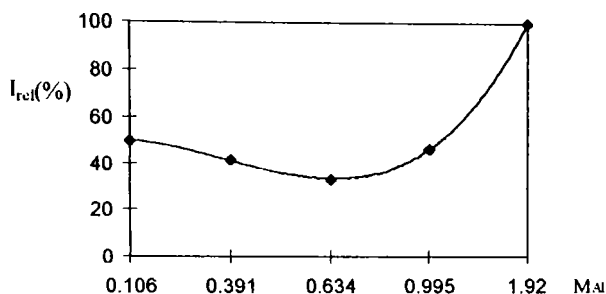


Figura 7.9. Evoluția intensității relative  $I_{rel}(\%)$  a liniei  $d = 4.89 \text{ \AA}$  a  $C_{11}A_7\text{-CaF}_2$ , cu variația modului de alumină al probei.

Se observă că odată cu scăderea modului de alumină  $M_{Al}$  de la proba 1 ( $M_{Al} = 1.912$ ) spre proba 6 ( $M_{Al} = 0.106$ ) și implicit cu creșterea cantității de  $Fe_2O_3$  din probe (15.75 % proba 1 la 45.426 % proba 6), intensitatea liniilor de difracție crește marcând o mai bună cristalizare a fazelor minerale.

Prezența unor cantități sporite de fază topită în probele 5 și 6 poate explica o amplificare a liniilor de difracție caracteristice lui  $C_{11}A_7\text{-CaF}_2$  și  $C_4A_3\bar{S}$  din aceste probe (prin formarea acestora în prezența unei cantități mari de fază topită), deși cantitatea de  $Al_2O_3\%$  scade în serie de la proba 1 la proba 6, după ce evoluția intensității acestor linii a fost descendentă de la proba 1 spre probele 3 și 4, în consens cu scăderea concentrației în  $Al_2O_3$  din aceste probe. Trebuie însă evidențiată și posibilitatea de formare a unor soluții solide aluminatferitice de tipul:  $C_4(A,F)_3\bar{S}$ , ceea ce este reflectat și de o ușoară deplasare a liniilor specifice de difracție din spectrul de raze X.

Este de remarcat și faptul că nu s-a evidențiat prin analiza de raze X prezența CaO liber sau a  $CaSO_4$  și  $CaF_2$  nereacționate.

Compoziția fazală a probei (6)  $M_{Al} = 0.106$  formată din  $C_{11}A_7\text{-CaF}_2$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$  și  $C_2F$ , explică comportarea hidraulică relativ bună a termenilor finali ai seriei cu toate că proprietățile hidraulice ale termenului limită al seriei studiate:  $C_2F$  sunt mult mai slabe în raport cu cele ale feritaluminaților de calciu.

Odată cu scăderea modului de alumină și deci a posibilității de formare a  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  și  $C_4A_3\bar{S}$ , se observă că în probele 5 și 6 apar linii caracteristice ( $d = 2.83 I_{rel} = 100$ ,  $d = 2.74 \text{ \AA}$ ) ce ar putea fi atribuite fluorelestaditului.

**Concluzii.** Studiul comparativ a 3 serii de probe din sistemul:  $C_2F - C_8A_3F$ , evidențiază importanța echilibrului fazal, a temperaturii de ardere și a adaosului mineralizator asupra comportării hidraulice a compozițiilor astfel obținute.

În probele arse la  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectiv obținute prin vitrifiere, în condițiile unor echilibre termodinamice scăzute, fazele minerale preponderente sunt feriiți respectiv feritaluminații de calciu, dar inevitabil se formează și aluminații de calciu ( $C_3A$ ;  $C_{12}A_7$ ), din această cauză la hidratarea acestora rezultă în primele faze ale procesului, hidroaluminații de calciu hexagonali care trec în timp (în probele deja întărite) în forma lor cubică, cu o scădere semnificativă a rezistențelor mecanice la termenele standard de 28 de zile.

Utilizarea adaosului complex mineralizator:  $CaSO_4 + CaF_2$  (introdus în acest caz sub forma compoziției mineralului fluorelestadit), determină o modificare majoră a compoziției mineralogice a probelor, cu formarea unor faze minerale specifice: sulfataluminat, sulfataluminatferiții de calciu, respectiv halogenaluminații de calciu, care induc proprietăți hidraulice favorabile. Astfel probele mineralizate au rezistențe mecanice la compresiune pe paste de ciment întărit, în general mai bune (ca valori absolute ale rezistențelor mecanice), iar dinamica de variație a rezistențelor este crescătoare pentru toate probele și pe întreg intervalul de întărire. În probele mai bine cristalizate ( $M_{Al} = 0.106$ ;  $M_{Al} = 0.319$ ), s-a putut determina linia de la  $d = 2.83 \text{ \AA}$  ( $I_{rel} = 100$ ) a fluorelestaditului, care poate deci apărea în anumite condiții specifice, dar pentru care așa cum s-a arătat pe parcursul întregii lucrări, nu avem influențe favorabile asupra rezistențelor mecanice ale cimenturilor, existând astfel premisa că o parte din mineralizator ar putea fi astfel fixată și respectiv blocată în acesta, încă de la temperaturi scăzute, până pe la  $\sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ .



## 8. CIMENTURI CU TEMPERATURĂ JOASĂ DE ARDERE, OBȚINUTE DIN ȘLAMUL ROȘU DEȘEU DE LA FABRICAREA ALUMINEI ȘI CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ, MINERALIZATE CU AMESTECUL COMPLEX SULFAT DE CALCIU ȘI FLUORURĂ DE CALCIU.

Prin utilizarea unor deșeuri industriale pot fi obținute cimenturi cu temperatură joasă de ardere, așa cum s-a arătat în capitolul 4, punându-se problema oportunității folosirii la fabricarea acestora a unor amestecuri mineralizatoare care introduce într-un procent adecvat să ducă la apariția unor faze minerale noi în clinchere și care să confere cimenturilor proprietăți specifice.

În acest sens s-a făcut un studiu comparativ între proprietățile unor cimenturi aluminatferitice de calciu ( $C_3A \approx 25 - 45\%$ ), obținute din deșeurile industriale: șlam roșu și cenușă de termocentrală cu adaos de calcar, arse la  $1330\text{ }^\circ\text{C}$ , respectiv pentru aceleași compoziții cărora li s-a adăugat înainte de ardere amestecul complex mineralizator  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  într-un procent de 6%, arderea efectuându-se de această dată la  $1220\text{ }^\circ\text{C}$  [197, 198].

### Materiile prime:

Șlamul roșu, rezultă în urma operației de leșiere a bauxitei la obținerea aluminei prin procedeul Bayer, operație în urma căreia cantități mari de compuși ai fierului (hematita, hidrohematita etc.), silica, carbonații, silicoaluminații de calciu insolubili precum și anumite cantități de hidrotitanați de calciu, etc se concentrează în acesta. Cantitatea de șlam roșu haldată la cele două societăți din țara noastră care produc  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este estimată la 7 - 10 milioane de tone.

În tabelul 8.1 este redată compoziția oxidică a unei probe de șlam roșu provenind din halda de șlam a SC "ALOR" SA Oradea.

Tabelul 8.1.

Oxizii	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	<sup>*)</sup> PC
Compoziția %	40.30	17.00	15.50	7.00	4.90	3.90	11.40

<sup>\*)</sup>PC- pierderi la calcinare

Cenușa de termocentrală utilizată provine de la centrala electrotermică CET 1 Oradea iar compoziția chimică a acesteia este redată în tabelul 8.2.

Tabelul 8.2.

Compoziția oxidică %									*)PC %
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	**)R <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
47.62	19.26	10.57	4.56	2.41	0.76	0.72	0.085	0.028	8.73

\*\*)R = Na, K.

Calcarul de Pecinișca (selecționat) cu compoziția chimică: CaO = 55.12%, SiO<sub>2</sub> = 0.44%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.38%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.15%, MgO = 0.51%, MnO = 0.03%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.016%, S = 0.013%, PC = 43.34 % și densitatea 2.69 g/cm<sup>3</sup>.

Amestecurile de materii prime realizate cu raporturile dintre componenți așa cum sunt prezentate în tabelul 8.3 au fost măcinate pînă la trecerea integrală pe sita de 4900 ochi/cm<sup>2</sup> (având după măcinare o finețe între 3000 - 3500 cm<sup>2</sup>/g), după care au fost omogenizate pe cale umedă și apoi brichetate sub forma unor cilindri cu dimensiunea de  $\phi = 30\text{mm}$ ,  $h = 30\text{mm}$ .

În tabelul 8.3 sunt prezentate compozițiile oxidice, coeficienții de saturație, modulii de silice și alumină precum și raportul de amestecare al materiilor prime din amestecurile brute formate pentru ardere, iar în tabelul 8.4, compozițiile mineralogice calculate cu relațiile lui Bogue pentru cimenturile corespunzătoare.

Tabelul 8.3

Nr.	% în amestecul brut			S <sub>K</sub>	M <sub>Si</sub>	M <sub>Al</sub>	Compoziția chimică a amestecului brut %				
	calcar	șlam	cenușă				CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PC
2	65.50	15.80	18.70	0.95	0.7	0.75	39.63	10.32	6.30	8.43	31.82
3	69.50	8.10	22.50	0.95	1.0	1.02	40.69	11.57	5.84	5.73	32.99
4	62.80	22.90	14.30	1.00	0.5	0.60	39.15	8.70	6.55	10.85	31.07
5	66.80	15.20	18.00	1.00	0.7	0.75	40.22	9.94	6.08	8.13	32.25
6	70.70	7.70	21.60	1.00	1.0	1.02	41.26	11.14	5.63	5.51	33.39

Tabelul 8.4

Nr.	Compoziția mineralogică calculată %				
	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>2</sub> F
1	46.51	37.52	9.82	-	1.65
2	37.61	41.92	12.83	3.59	-
3	25.99	45.19	16.54	8.65	-
4	45.22	48.02	0.88	-	1.57
5	36.46	52.72	3.41	3.52	-
6	25.15	56.35	6.06	8.42	-

O a doua serie de probe a fost pregătită din aceleași probe, în care s-a adăugat la măcinare o cantitate de 6% amestec mineralizator complex  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  cu raportul molar  $\text{CaSO}_4 : \text{CaF}_2 = 3 : 1$ . Seria de probe nemineralizate este notată 1 ÷ 6 N, iar cea cu amestecul mineralizator 1 ÷ 6 M.

Probele 1 ÷ 6 N au fost arse în cuptorul cu bare de silită la 1330 °C, cu un palier de 30 de minute la temperatura maximă de ardere iar probele 1 ÷ 6 M au fost arse la 1220 °C cu același palier de 30 de minute la această temperatură. Temperatura maximă de ardere a fost stabilită prin urmărirea gradului de deformare al epruvetelor cilindrice din cuptor, palierul de temperatură din cuptor fiind realizat atunci când acestea au atins ~ 80% din înălțimea inițială. Prin menținerea 30 de minute la temperatura de palier, sub influența fazei topite formate, probele și-au redus înălțimea cu încă 20- 30 %, astfel că după ardere înălțimea lor reprezenta ~ 50% din cea inițială, iar probele erau bine clincherizate.

După ardere probele au fost răcite liber în aer și apoi au fost măcinate pînă la suprafețe specifice între 3000 - 3500 cm<sup>2</sup>/g.

În probele cu  $S_k = 1$  (4, 5 și 6), atât pentru cimenturile nemineralizate (N) cît și pentru cele mineralizate (M), s-a determinat după ardere cantitatea de CaO liber prin metoda cu etilenglicol, obținându-se rezultatele prezentate în tabelul 8.5

Tabelul 8.5

Proba	4N	5N	6N	4M	5M	6M
CaO <sub>liber</sub> %	1.46	1.25	1.96	0.20	0.37	0.45

Analizele de raze X efectuate asupra cimenturilor din ambele serii, pe un aparat DRON, utilizându-se radiația  $\text{Cu}_{K\alpha}$ , evidențiază prezența în toate probele a liniilor de difracție principale ale mineralelor:  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d = 3.02; 2.77; 2.73 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_4\text{AF}$  ( $d = 2.77; 2.63 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  ( $d = 2.70, 2.60 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_2\text{F}$  ( $d = 2.669 \text{ \AA}$   $I_{\text{rel}} = 100$ ). Este important de menționat că în probele mineralizate nu s-au putut determina liniile caracteristice ale  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ( $3.75 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{rel}} = 100$ ), sau ale altor compuși sulfatați sau a celor halogenati.

Analizele spectrelor de difracție de raze X efectuate (în aceleași condiții) pe probele 2N, 3N și 6N cît și pe probele 1M, 2M și 3M, arată că probele mineralizate (M) prezintă în general aceleași intensități ale liniilor de difracție corespunzătoare aceluiași minerale,

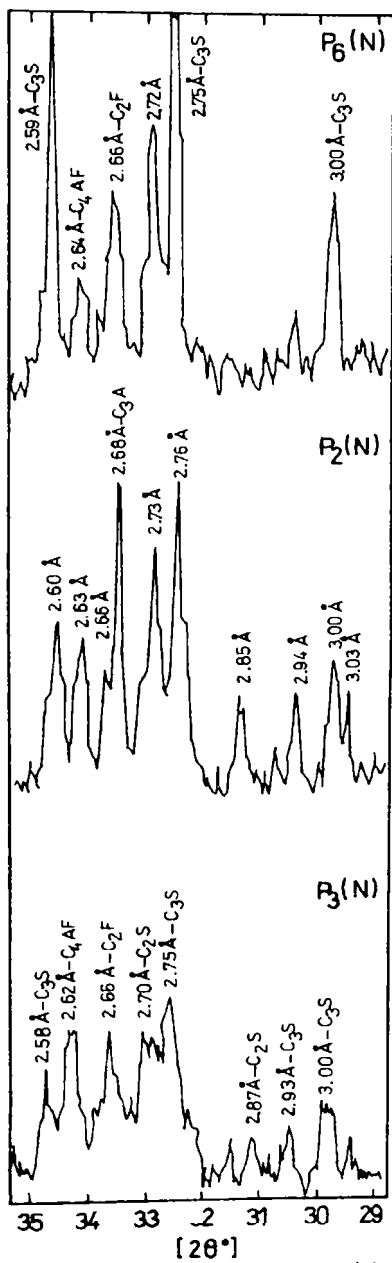


Figura 8.1 Spectrele de raze X ale probelor 2, 3 și 6 nemineralizate

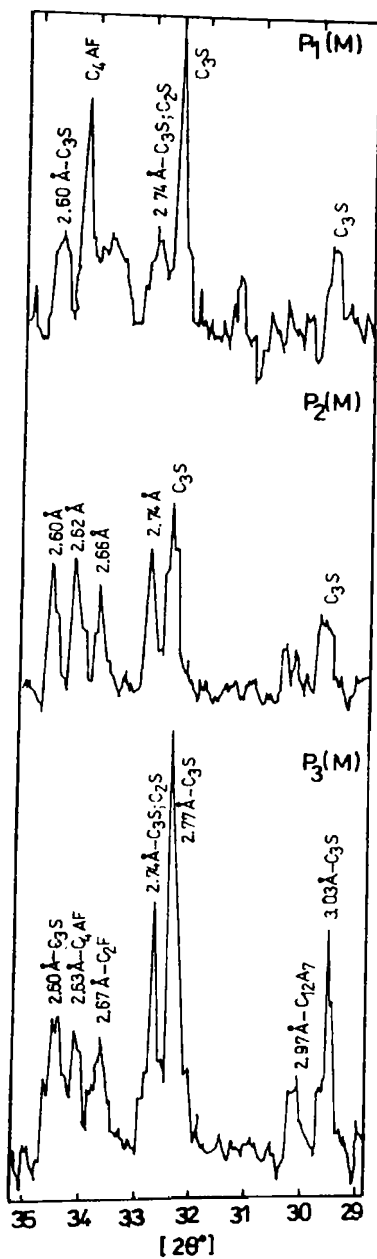


Figura 8.2 Spectrele de raze X ale probelor 1,2 și 3 mineralizate

ca și probele nemineralizate (N), ceea ce sugerează faptul că prezența mineralizatorilor compensează efectul scăderii temperaturii de ardere asupra cristalizării diferitelor faze minerale cu proprietăți hidraulice ( $C_3S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_2S$ ) din aceste clinchere. Clincherele nemineralizate (N) au fost măcinate cu un adaos de 6%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  în vederea realizării unor cimenturi cu suprafețe specifice între 3500 - 4000  $cm^2/g$  iar clincherele mineralizate (M) au fost măcinate în condiții similare fără adaosul de ghips. În tabelul 8.6 sunt prezentate principalele caracteristici fizice ale cimenturilor astfel obținute.

Tabelul 8.6

Prb.	densitate [ $g/cm^3$ ]	suprafața specifică [ $cm^2/g$ ]	AA [%]	Timpul de priză [min.]	
				începutul de priză	sfârșit de priză
1N	3.24	3585	29	35	55
2N	3.11	3727	31	30	55
3N	3.12	3615	26	25	35
4N	3.16	3843	33	40	65
5N	3.13	3884	35	35	50
6N	3.05	3928	34	35	55
1M	3.34	3550	34	7	12
2M	3.28	3935	38	9	11
3M	3.30	3642	35	5	13
4M	3.11	3837	36	8	14
5M	3.07	3725	35	7	13
6M	3.18	3982	37	6	9

<sup>\*)</sup>AA- apa de amestecare

Cimenturile au fost apoi turnate sub forma de pastă (folosindu-se apa de amestecare pentru pasta de consistență normală) în forme de cuburi cu latura de 1.41 cm și au fost păstrate pe toată perioada de întărire într-un mediu cu umiditatea relativă a aerului de 100%. Pe probele întărite s-au determinat la termenele de 3, 14 și 28 de zile rezistențele la compresiune pe loturi de câte 4 cuburi, calculându-se astfel valoarea medie a rezistențelor mecanice.

În figura 8.3 sunt prezentate valorile rezistențelor mecanice la diferite termene de întărire ale celor 2 serii de probe.

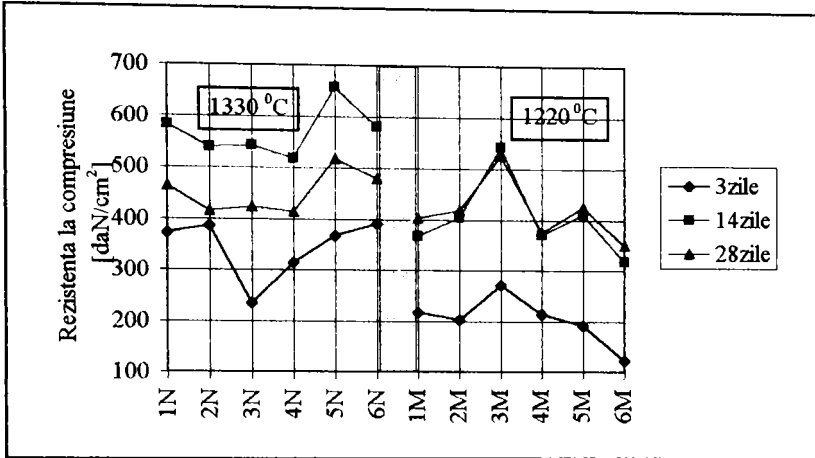


Figura 8.3 Rezistențele mecanice ale probelor nemineralizate (N) arse la 1330 °C și mineralizate (M) arse la 1220 °C, la diferite termene de întărire.

Concluzii. Investigațiile structurale efectuate prin analize de raze X (fig. 8.1 și fig. 8.2) cât și cele asupra evoluției rezistențelor mecanice ale cimenturilor obținute, arată că materiile prime: șlamul roșu deșeu de la fabricarea aluminei, cenușa de termocentrală și calcarul pot fi utilizate cu succes la obținerea unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere. Utilizarea adaosului complex  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$  în procent de 6 % la amestecul brut pentru obținerea acestor cimenturi, a compensat o scădere a temperaturii de ardere cu aproximativ 100 °C, iar efectele acestei schimbări se resfrâng astfel și asupra compoziției mineralogice și proprietăților cimentului. În clincherele nemineralizate dar arse la temperaturi mai ridicate, intensitatea liniilor de difracție evidențiază o mai bună cristalizare a fazelor minerale principale ( $\text{C}_3\text{S}$  și  $\text{C}_4\text{AF}$ ), asigurată și de existența în clinchere a unei cantități sporite de fază topită, specifică pentru clincherele feroportland. Introducerea adaosului mineralizator combinată cu scăderea temperaturii de ardere, nu a modificat substanțial cantitatea de fază topită din probe și nu a evidențiat o modificare majoră în dimensiunea și forma cristalelor formate în aceste clinchere, comparativ cu cele nemineralizate. Cu toate acestea utilizarea adaosului mineralizator asigură o mai bună legare a CaO, așa cum se observă din tabelul 8.5. Rezistențele mecanice la compresiune pe cele două serii de probe arată faptul că cimenturile nemineralizate (N), se comportă ca niște cimenturi cu întărire rapidă, atingând după 3 zile, în medie 70 - 80 % din valoarea rezistențelor finale de la 28 zile,

în timp ce pentru cimenturile mineralizate (M), rezistențele mecanice la termenul de întărire de 3 zile reprezintă aproximativ 35 - 60% din valoarea rezistențelor finale.

Această observație poate fi pusă în corelație cu posibilitatea de formare în cimenturile nemineralizate a aluminaților de calciu, care au o întărire rapidă, în timp ce în cimenturile mineralizate, aceștia pot fi fixați în sulfataluminați respectiv sulfataluminatferiți de calciu cu o modificare corespunzătoare a vitezei de întărire.

O deosebire foarte importantă însă apare în dinamica de variație a rezistențelor mecanice, astfel valoarea rezistențelor mecanice determinate la termenul de întărire de 14 zile reprezintă un maxim pentru cimenturile nemineralizate, după care urmează o scădere a rezistențelor mecanice cu o valoare medie de  $\approx 21\%$  la termenul de 28 de zile. Dinamica de variație a rezistențelor mecanice pentru cimenturile mineralizate este crescătoare, obținându-se un spor mediu de rezistență la termenul final de întărire de 28 de zile de  $\approx 9\%$ , comparativ cu cel de la 14 zile.

Aceste variații în evoluția rezistențelor mecanice la întărire pot fi legate de existența în cimenturi a aluminaților de calciu care pot forma și etringit în structurile întărite ale pietrei de ciment, ceea ce este sugerat și de faptul că în proba 3N (odată cu creșterea  $Al_2O_3$  din seria 1 ÷ 3 N), are loc o scădere a rezistențelor mecanice la 28 de zile comparativ cu cele de la 14 zile. Eliminarea acestei variații pentru cimenturile mineralizate, poate fi pusă și pe seama unei legări parțiale a  $Al_2O_3$  în  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$  a cărui dinamică de variație a rezistențelor mecanice este crescătoare pe toată perioada de întărire. În același timp asemenea evoluții ale rezistențelor mecanice se pot datora și existenței CaO liber din probe și este în concordanță cu faptul că în probele mineralizate acesta este mai puțin decât în probele nemineralizate. Rezistențele mecanice finale însă pentru cele două serii de cimenturi sunt situate în același domeniu de valori, fără a putea fi remarcate diferențieri majore. În seriile de probe cu coeficientul de saturație  $S_k = 1$ , atât pentru probele nemineralizate (N) cât și pentru cele mineralizate (M), odată cu creșterea modului de alumină  $M_{Al}$  și implicit scăderea  $Fe_2O_3$  % din probe, cantitatea de CaO neclegat din cimenturi crește. Cantitatea de oxizi alcalini ( $R_2O$ ), a fost în amestecul brut pentru ardere cuprinsă între 1.04% (proba 1) și 0.46% (prob 6), respectiv între 1.49% și 0.81% în clinchere, fără însă a se evidenția efecte negative ale prezenței lor.



## 9. CONCLUZII

S-au studiat implicațiile utilizării amestecului mineralizator complex: sulfat + fluorură de calciu asupra formării unor minerale noi în cimenturile cu temperatură joasă de ardere, evaluându-se posibilitățile de formare ale mineralului fluorellestadit, structura și proprietățile acestuia precum și consecințele formării sale în cimenturile cu temperatură joasă de ardere pe bază de sulfat și fluorură de calciu.

În două capitole s-au făcut studii comparative ale utilizării amestecului mineralizator sulfat + fluorură de calciu asupra obținerii unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere în sistemul:  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$  și la producerea de cimenturi din deșeurile industriale: șlam roșu de la fabricarea aluminei prin procedul Bayer și cenușă de termocentrală.

Concluziile finale ale lucrării sunt:

1. Fluorellestaditul corespunzător formulei:  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , cristalizează în sistemul hexagonal, valorile calculate ale parametrilor celulei elementare fiind:

$$a_0 = 9.527 \text{ \AA} \quad \text{și} \quad b_0 = 6.940 \text{ \AA}.$$

2. Prin analize termice diferențiale s-a determinat în sistemul:

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$ , un efect exoterm la  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  ce poate fi atribuit unei viteze maxime de formarea a fluorellestaditului. În sistemul:  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$ , nu s-a putut sesiza existența aceluiași efect, dar un efect exoterm este marcat pe curbele ATD la  $1115 \text{ }^\circ\text{C}$ . În multe din curbele ATD ale unor sisteme ce conțin fluorellestadit, apar cele două efecte exotermice. Analizele de raze X, confirmă însă existența alături de fluorellestadit la temperaturi în jur de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  și a unor compuși halogenați de tipul  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ , care pot fi cauza celui de al doilea efect.

3. S-a determinat că încă de la temperatura de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  are loc un proces de descompunere termică a fluorellestaditului, iar la o viteză de încălzire de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , compoziția corespunzătoare este complet topită la  $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Descompunerea fluorellestaditului este incongruentă, analizele de raze X efectuate pe o probă sinterizată la  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  au arătat că acesta era descompus cu formarea de silicați de calciu, fiind identificate în principal liniile de difracție ale  $\text{C}_2\text{S}$  și  $\text{C}_3\text{S}$ .

5. Prezența unor săruri de sodiu:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , în compoziții cu fluorellestadit, arată că tipul sării alcaline și concentrația acestuia au un rol semnificativ asupra formării și stabilității fluorellestaditului. Astfel creșterea concentrației de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în compoziții ale fluorellestaditului, duce la estomparea efectului de la  $1180^\circ\text{C}$ , ce corespunde formării acestuia din topitură, explicabil prin faptul că în prezența  $\text{Na}_2\text{O}$ , sulful este fixat în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Celelalte două săruri:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  și  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , deplasează acest efect spre valori mai mari de temperatură, sugerându-se formarea fluorellestaditului din topitură, la temperaturi mai mari, datorită stabilității acestora, prezenței crescute a grupărilor anionice  $[\text{SO}_4]^{2-}$  și  $[\text{F}]$ , cât și efectului de scădere a vâscozității pe care acestea îl produc.

6. Studiindu-se seria:  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot n\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$  pentru  $n = 1 \div 4$ , la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , s-a constatat că pentru  $n < 3$  fazele mincrale preponderente sunt:  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$  și  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , iar pentru  $n = 3$  și  $4$  se formează preponderent  $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{CaF}_2$ , echilibrele studiate fiind specifice sistemelor cu compuși incongruenți în fază solidă. Pierderile la calcinare pe intervalul  $900 - 1200^\circ\text{C}$ , datorate descompunerii mineralizatorilor, se găsesc într-o corelație de tip exponențial cu cantitatea de mineralizator, cu semnificația practică că odată cu creșterea cantității de mineralizator din această serie, are loc o creștere exponențială a descompunerii și eliberării acestuia în spațiul de lucru.

7. Testele comportării hidraulice a fluorellestaditului (interacțiunea cu apa, dezvoltarea de rezistențe mecanice, etc.), au arătat că nu există un proces de hidratare al fluorellestaditului cu formare de hidrosilicați, analizele de raze X efectuate la diferite termene pe probele de fluorellestadit întărit din pastele apoase fără adaosuri modificatoare de priză sau studiul unor pulberi de fluorellestadit ce au fost supuse tratamentului hidrotermal de autoclavizare, au arătat spectrul de raze X specific fluorellestaditului nemodificat. Rezistențele mecanice modeste pe care le dezvoltă însă probele de fluorellestadit la diferite termene de hidratare se pot datora parțial existenței în probele de fluorellestadit a unor silicați de calciu, a unor silicați de calciu stabilizați cu sulf și fluor, precum și a sulfosilicatului dicalcic. Cantitatea mică din acești compuși care poate însoți fluorellestaditul la sinteza sa, nu a permis determinarea prin analizele

de raze X a unor compuși de hidratare (hidrosilicați) în pastele întărite. S-a determinat însă prin analize termice diferențiale, un alt mecanism de obținere a unor rezistențe mecanice al pastelor de fluorellestadit întărite și anume printr-un mecanism de hidratare a sulfatului de calciu (nreacționat sau format din soluție) cu formarea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cele două situații reprezintă în fapt două situații extreme la sinteza fluorellestaditului datorate intervalului relativ scurt de sinteză prin reacții în fază solidă a acestuia:

900 – 1150 °C, astfel când sinteza se face în intervalul 1100 – 1150 °C există posibilitatea unei descompuneri parțiale a fluorellestaditului cu formarea de silicați de calciu (în special  $\text{C}_2\text{S}$ ), iar când sinteza se face în intervalul 900- 1000 °C cu un timp redus pentru desfășurarea completă a reacțiilor în fază solidă, în probe rămâne un  $\text{CaSO}_4$  parțial descompus și care prezintă o anumită reactivitate cu apa.

În condițiile de obținere a fluorellestaditului din lucrare: 1100 °C, 2 ore la temperatura maximă de ardere, utilizarea unei pulberi sub 63  $\mu\text{m}$  și a unei paste cu raportul apă : fluorellestadit de 0.4, s-au obținut probe întărite cu stabilitate dimensională și care au prezentat rezistențele mecanice la compresiune de aproximativ 32  $\text{daN/cm}^2$  la 28 de zile și de 47  $\text{daN/cm}^2$  la 90 de zile.

Hidratarea pastelor de fluorellestadit în prezența a diferite substanțe, a dovedit efectul benefic asupra rezistențelor mecanice al unora dintre ele, determinat în ordinea crescătoare:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit).

**8. Utilizarea bariului și titanului pentru obținerea unor compoziții arse la temperaturi joase și care să conțină compuși ce înglobează cantități ridicate din amestecul mineralizator sulfat + fluorură cum este fluorellestaditul, alături de alte faze minerale ale celor doi cationi din care unele cu proprietăți liante, poate constitui o perspectivă în obținerea unor cimenturi albe sulfatogene cu temperatură joasă de ardere comparativ cu cea a cimenturilor albe clasice.**

În acest context  $\text{Ti}^{4+}$  s-a găsit mai eficace decât  $\text{Ba}^{2+}$ , spre exemplu, pentru o probă ce conținea 10.7%  $\text{TiO}_2$  dintr-o compoziție fluorellestadit +  $\text{TiO}_2$ , arsă la 1100 °C, s-a obținut un ciment alb care a prezentat rezistențe mecanice la 28 de zile de aproximativ 130  $\text{daN/cm}^2$ . În același timp, probele cu titan au redus foarte mult inconvenientul formării unui strat de sulfat pe suprafața de turnare a probelor întărite, așa cum se

întâmplă pentru unele probe ale compozițiilor fluorelestadit – BaO sau chiar ale fluorelestaditului. Nu s-a putut însă concluziona că formarea unor soluții solide ale  $Ba^{2+}$  și  $Ti^{4+}$  cu fluorelestaditul (confirmate de deplasări ale unor linii de difracție ale fluorelestaditului), ar constitui premise ale îmbunătățirii comportării hidraulice a fluorelestaditului, deoarece o îmbunătățire a comportării hidraulice s-a determinat prin modificarea compoziției fazale în sensul creșterii cantității de compuși ai bariului și titanului acolo unde s-au impus condiții pentru creșterea concentrației celor doi cationi.

9. Pentru a studia influența amestecului mineralizator sulfat de calciu + fluorură de calciu în prezența aluminei și a oxidului de fier, s-au folosit compoziții din seria:  $C_2F - C_8A_3F$ , urmărindu-se influența condițiilor de ardere și a amestecului mineralizator asupra compozițiilor fazale ale seriei și ale proprietăților cimenturilor astfel obținute.

Din punct de vedere al compozițiilor fazale au apărut modificări semnificative în special în probele cu  $M_{Al}$  ridicat (cu fier mai puțin), probele arse la 1250 °C prezentând spectre specifice aluminaților de calciu:  $C_{12}A_7$ ,  $C_3A$ , iar probele topite, mai bine cristalizate, dau spectre specifice feritaluminaților de calciu:  $C_2F$ ,  $C_6AF_2$ ,  $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$ ,  $C_8A_3F$ . La probele cu adaos de mineralizator (5%  $CaSO_4 + CaF_2$ ), este semnalată formarea  $C_{11}A_7-CaF_2$ , în special în probele cu  $M_{Al}$  ridicat.

Modificări foarte importante s-au semnalat încă în dinamica de variație a rezistențelor mecanice, cimenturile mineralizate prezentând rezistențe mecanice superioare atît la primele termene (comportare specifică cimenturilor cu întărire rapidă), cit și la termenele finale.

Probele arse la 1250 °C (nemineralizate), au prezentat o scădere a rezistențelor mecanice la 28 de zile, comparativ cu primele termene de 3 și 7 zile, în special la probele cu  $M_{Al}$  ridicat, datorită prezenței aluminaților de calciu, în timp ce probele topite și cele mineralizate au avut o dinamică crescătoare.

În probele mineralizate și arse la 1250 °C. s-a detectat linia 2.83 Å  $I_{rel} = 100$  a fluorelestaditului, a cărei intensitate scade cu creșterea cantității de alumină ( $M_{Al}$ ) din probe.

10. Utilizarea amestecului: sulfat de calciu și fluorură de calciu (raport molar 3 : 1). într-un procent de 6% în materiile prime folosite la obținerea unor cimenturi

aluminatferitice de calciu ( $C_4AF \approx 25 \div 45\%$ ,  $M_{Al} = 0.6 \div 1$ ,  $M_{Si} = 0.5 \div 1$ ,  $S_K=0.95\div 1$ ), a arătat că introducerea amestecului mineralizator permite o reducere a temperaturii de ardere cu aproximativ  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (de la  $1330\text{ }^\circ\text{C}$  la  $1220\text{ }^\circ\text{C}$ ), rezistențele mecanice ale cimenturilor la termenele finale de întărire fiind apropiate, iar analiza cantității de CaO legat, a arătat că prin mineralizare crește efectul de legare al acestuia. Dinamica de creștere a rezistențelor mecanice la întărire este puțin modificată pentru cele două cazuri, deși analizele de difracție cu raze X, nu au evidențiat formarea în cimenturile mineralizate a unor compuși sulfataluminatici sau sulfataluminatferitici de calciu.

### Bibliografie:

1. Drăgoi, I.; Tehnologia lianților și betoanelor, vol 1, I. P. "Traian Vuia", Timișoara, 1980.
2. Teoreanu, I.; Bazele tehnologiei lianților, Editura tehnică, București, 1975.
3. Duda, W. H.; Cement data book, Bauverlag GmbH, 1995.
4. 9<sup>th</sup> International Cement Chemistry Congress- New Delhi, 23- 28.11.1992, Zement Kalk Gips, 4, 1993, E121- 24.
5. Erhard, H. S., Schcur, A.; " Burning technology and thermal economy ", Zement Kalk Gips, 4, 1993, E34.
6. Becherescu, D., Cristea, V., Marx, Fr., Mcnessy, I., Winter, Fr.; Chimia stării solide, Ed. Șt și Ped., București, 1983, 415- 527.
7. Wagner, C.; Z. Phys. Chem., 21, 25(1933), 32, 477(1936), Angew. Chem., 49, 735 (1936).
8. Bonafous, L., Bessada Catherine, Massiot, D., Coutures, J.P.; " <sup>29</sup>Si MAS NMR study of dicalcium silicate: The structural influence of sulfate and alumina stabilizers", Journ. Am. Ceram. Soc., 78(10), 1995, 2603- 608.
9. Grimmer, A.R., F. Von Lampe, Magi, M., Lippmaa, E.; " High- Resolution Solid State <sup>29</sup>Si NMR of Polymorphs of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>", Cem. Concr. Res., 15, 1985, 467- 73.
10. Rozov, M. M., Neudelman, B. I., Uvarov, I. I.; Cement, 27(5), 1961.
11. Lughinina, I. G.; Cement, 15,(10), 1979.
12. Butt, I. M., Timașev, V. V.; " Cataliza proceselor fizico- chimice de la obținerea clincherelor de ciment portland", Cement, 9, 1974, 7- 11.
13. Gutt, W., Osborne, G. J.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 69, (3), 125, 1968.
14. Shame, E. G., Glasser, F. P.; "Stable Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> solid solutions containing fluorine and aluminium made between 1050 and 1250 °C", Br. Ceram. Trans. J., 86, 1987, 13- 17.
15. Christensen, N. H., Johansen, V.; "Cement production", U. S. Nat. Eng. Foundation, 1979.
16. Zhong, Qin; Thermochim Acta, 260, 1995, 125- 36.
17. Gutt, W., Smith, M. A.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 66, 1967, 557.
18. Gutt, W., Smith, M. A.; Nature, 210, 1966, 408.

19. Gillioli, C., Massaza, F., Pezzoli, M.; " Studies on clinker calcium silicates bearing  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  ", Cement and Concrete Research, 9, 1979, 295- 302.
20. Bechrescu, D., Cristea, V., Marx, Fr., Menessy. I., Winter, Fr.; Chimia stării solide, Ed. Șt și Ped., București, 1983, 484.
21. Hanic, F., Havlica, J., Kapralik, I., Galicova, L., Urbanova, O., " Crystal Chemistry and Thermodynamics of the Sulphate Compounds  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}](\text{SO}_4)$  and  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)(\text{SO}_4)$  ", Br. Ceram. Trans. J., 85, 1986, 52- 57.
22. Takuma Yasuhisa & Co; " Effect on reducing the emission of  $\text{CO}_2$  and the characteristics of clinker in the system:  $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_4\text{A}_3\text{S} - \text{C}_4\text{AF} - \text{C}\bar{\text{S}}$  ", Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku, 1995, 46(1), 56- 66.
23. Samir, Abdul- Maula; Odler, I., "  $\text{SO}_3$ - rich Portland cements; synthesis and strength development. ", Mater. Res. Symp. Proc., 1992, 245, 315- 320.
24. Boikova, A.; " Clinchere reale faze policomponente, soluții solide ", " Tcz. dokl. 2-vo Cov.- cehosl. simpoz po stroieniui i sboistvan silicat u oksid sistem.", Leningrad, 1981, 76- 78.
25. Andrews, K. W., Refractoires J., 37, 66, 1961.
26. Gutt, W., Osborne, G. J.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 67, 125, 1968.
27. Akaiawa, S., Sudoh, G., Tanaka, M.; Cem. Assoc. of Japan - Rev. 20th Meeting, Tokyo, 34, 1966.
28. Osokin, A. P., Potapova, E. N.; " Alit- Bildung in Oxid- Salz- Schmelzen", Silikattechnik 40, 1989, heft 1, 4- 6.
29. Timașev, W. W., Albaz, B. S., Filipova, L. S.; Stroizdat- Verlag, 8, 92, 1978
30. Ahluwalia, S. C., Goswami, K. R., Kuznetsova, T. V., " Role of clinker in promoting the clinkering and its impact on clinker morphology and microstructure", Int. Congr. Chem. Cem. 9th, New Delhi, 1992, 2, 56- 61.
31. Osokin, A. P., Potapova, E. N.; " Alit- Bildung in Oxid- Salz- Schmelzen", Silikattechnik 40, 1989, heft 5, 149- 153.
32. Nikiforov, Yu. V., Svatovskaya, M. B., Tsintsiper, M. S., Milovanov, Yu. A.; Cement, 1983, (8), 5- 6; Chemical Abstracts, 22, (99), 1983, 180565g.

33. Parashar, A. K., Mathur, V. K., Gopal Shree, Handoo, S. K., "Quality improvement in clinker using mineralizers/activators", Int. Congr. Chem. Cem. 9th, New Delhi, 1992, 2, 308- 314.
34. Kim, In- Tae; Lee, Chang- Bong; Kim, Yoou- Ho; "Effects of mineralizers addition on the formation of tricalcium silicate in portland cement", Yoop Hakhocchi, 31 (12), 1994, 417- 22.
35. Lughinina, I. G., Boikova, A. I., Konovalov, V. I.; "Effect on increased magnesia content on phase composition and cement properties", Hochsch. Archit. Bauwes Weimar, Reihe B, 37 (3), 1991, 127- 128.
36. Sing, H. B., Bhatfcharaje, K. N.; "Clinkerization in the presence of sodium silicosulfide mineralizers in vertical shaft kiln- a case study", Proc. Int. Symp. Cem. Concr. 3rd. 1993, 1, 215- 221.
37. Masood, Irshad, Mehrotra, S. P.; "Effectiveness of different mineralizers in cement manufacture", Indian Journal of Technology, 31, 1993, 535- 538.
38. Moir, K. G.; "Cimenturi mineralizate bogate în alit", World Cement, 1982, 13, 10, 374- 375, 378- 379, 381- 382.
39. Tran van Huynh; Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1969.
40. Lughinin, I. G., Vorolev, A. V., Orlov, G. V., "Influența introducerii fluorurii de calciu în amestecul de materii prime asupra activității cimentului", Țement, 10, 1979, 15.
41. Ayed, F., Castanet, R., Sorrentino, F. P., "Thermal behavior of mineralized portland cement raw meal", Int. Congr. Chem. Cem. 9th, New Delhi, 1992, 2, 287- 93.
42. Branislava Bozovic, "Effect on mineralizers on sintering of raw mixes for portland cement", Hem. Ind., 1995, 49(4), 159- 63.
43. Jang Yonhui, Chen Yuankui, "Correlation between components of portland cement clincher and sintering process", Mater. Sci., 10(1), 1995, 10- 16.
44. Johansen, V., Christen, N. N., "Rate of formation of  $C_3S$  in the system  $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$  with addition of  $CaF_2$ ", Cem. Concr. Res., 9(1), 1979, 1- 5
45. Blanco Varela, Vasquez Moreno, Palomo Sanchez; "Use of fly ash and mineralizers as starting materials in cement manufacture", Mater. Constr., 189, 1983, 45- 54.



46. Blanco Varcla, Vasquez Moreno, Palomo Sanchez; Brevet Cl.C04B7/47.01.apr.1986, Chem. Abstracts, 106,8, 1987, 54906a.
47. Puri Anne Marie; "Ciment portland din clincher mincralizat cu adaosuri complexe de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaF}_2$ ", Mater. de Constr., 23, 3, 1995, 210- 214.
48. Odler Ivan; Brevet Ger. DE 4, 204, 227, Cl C04B7, Chem. Abstracts, 118, 18, 1993, 174582.
49. Puertas, F., Blanco- Varela, M. T., Palomo, A., Vázquez, T., "Behavior of new white cement fabricated with raw materials containing  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", Zement Kalk Gips International, 4, 1997, 232- 39.
50. Li Zongshon, Liu Shunni; " Thermal stability of alite in cement clinkers ", Wuhan Gongye Daxue Xuebao, 16(3), 1994, 23- 26.
51. \*) - Cement Research Progress, 1979, 52.
52. Martinez, S., Puertas, F., Palomo, A., "Solid solubility of magnesia in the calcium silicates of portland clinker. The effect of calcium fluoride", Mater. Constr. (Madrid), 42(225), 1992, 13- 21.
53. Abakumov, A. V., Savelev, V. G., Keshishyan, T. N., "Hydration properties of the  $\gamma$ -form of calcium ortosilicate", Chem. Abstracts, 60. 1979, 108848.
54. Saveliev, V. G., Kuşmareva, M. A., Abakumov, A. V., Mook. him.- tehnol int. t. M., 1986.
55. Tanaka Mituso, Sawada Masashi; Rev. 34- th. Gen. Meect. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess., Tokyo, 1980, Synops Tokyo, 1980, 57- 58.
56. Akiyama Keiki, Ohta Takeshi; Rev. 34- th Gen. Meect. Assoc. Jap. Techn. Sess., 1980, Synops, 61- 62.
57. Brevet URSS- nr. 863533
58. Brevet URSS- nr. 975632
59. Habara Toshisuke, Sawaki Daisuke; "Low- exothermic hydraulic cement", Brevet Jp. 04, 238, 847, ( ClC04B28/04), 1992, Chem. Abstracts, 118, 1993, 65642k..
60. Teoreanu, I., " Ciment portland din clincher cu cenuşă de termocentrală ". Materiale de Construcţii, 1, 1986.
61. Brevet URSS- nr. 947118.

62. Brevet. R.P.Polonă- nr. 49896.
63. Zysk, K. H., Schroer, D., "Possible applications for flue gas desulphurizations products in coal mining", *Zement Kalk Gips*, 7, 1993, E 192- 197.
64. Spacu, G., *Revista de chimie*, 5, (3), 139, 1954.
65. Czeslaw Ostrowski; " Selections of raw materials from manufacture of belite-sulfoaluminate clinker and its effect on properties of gypsum- cement binder", *Cement- Wapno- Gips*, 45(1), 1992, 24- 28.
66. Atkuziev, T. A., Bondarenko, M. V., Tulipov, V. H.; *Him. prom. - st.*, 3, 156, 1983.
67. Sherman, H., Beretka, J., Santoro, L., Valentini, G. L., "Long- term behavior of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate", *Cem. Concr. Res.*, 25(1), 1995, 113- 26.
68. Munteanu Marcela, Paul Florica, " Expansive cement production from aluminate sulfate clinker and slag ", Brevet RO- 101, 358 (CIC04B5/00), 29.09.1991. *Chemical Abstracts*, 119, 24, 1993, 255516r.
69. Brevet URSS- nr. 97346.
70. Xu Ynfang; " Study of silicon- calcium slag as raw material for cement ", *Huazhong Ligong Daxue Xuebao*, 1992, 20(1), 174- 52.
71. Brevet URSS- nr. 119318.
72. Tandilova, K. B., Sicev, M. M., *Tement*, (3), 16, 1982.
73. Brevet URSS- nr. 10220393.
74. Park, J.O., Kim, S. J., Park, H. S., Shin, H. T., "Preparation of modified belite cement using converter slag", *Yoop Hakhocchi*, 1995, 32(8), 873- 80, *Chem. Abstracts*, 123, 22, 1995, 294779f.
75. Zhang Renshou, Wu Xiujun; Brevet CH 1, 073, 667, CIC04B7/14, *Chem. Abstracts*, 120, 2, 1994, 13762w.
76. Li Changue, "The effect and principle of industrial wastes used in wet rotary kiln", *Proc. Beijing Int. Symp. Cem. Concr.*, 3rd, 1993, 2, 636- 640
77. Astahova, M. A., Semcenko, I. A.; *Tement*, 10, 15, 1981.
78. Brevet URSS- nr. 2783967.

79. Nielsen Hans, Christian, A., Schroeder Roberto; Brevet US. 4, 472, 202, ( CI 106-103; C04B7/24) 1984, Chem. Abstracts, 101, 22, 1984, 197103u.
80. Rajczyk Krystyna, Kurdowski Wieslaw, Wernynski Bronislav; "Belite cement with barium oxide addition", Cement- Wapno- Gips, 45(1), 1992, 9- 13.
81. Kurdowski W., Wernynski B., Rajczyk Krystyna; Brevet PL. 157, 190, 1992, (CIC04B7/24), Chem. Abstracts, 118, 22, 1993, 218498v.
82. Chen Juling, Yu Guangye, "Research on the improvement of hydraulic activity of red mud", Proc. Beijing Int. Symp. Cem. Concr., 3rd, 1993, 2, 656- 660.
83. Cerepanova, V. N., Abubakirova, F. M., Sokolova, V. I., Ekol. tehnol. Pererab. prom othodov v stroit materialii, Sverdlovsk, 1984.
84. Daniuşevskii, S. I., Nikiforov, Iu. V., Sudakas, L. G., Poviş kacestva i uluciş asortimentnã tementov, Moskva, 1981.
85. Pan Yi- Zhou, Feng Ji- Fu, Shi Cai- Jun, "Effect of MoO<sub>3</sub> on microstructure and properties of portland cement clinker", Proc. Beijing Int. Symp. Cem. Concr., 3rd, 1993, 1, 292- 296.
86. \*\*\* - Brevet China, "Mineralizers for firing of cement clinkers", CH 1, 111, 219, CIC04B7/42, 8.11.95, Chem. Abstracts, 124, 18, 1996, 240307c.
87. Huang Qixiu, "Effect of lanthanum series elements on shaft kiln cement clinker firing", Huanan Lingong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 24(2), 1996, 117- 23, Chemical Abstracts, 125, 12, 1996, 149479v.
88. Brevet URSS- nr.2808654.
89. Brevet URSS- nr. 897728.
90. Brevet URSS- nr. 990715.
91. Brevet URSS- nr. 903329.
92. Kozlova, V. K., Oveciarenko, G. I., Tement, 81, 4, 1985.
93. Pivovar, A. G., Gonciar, V. Ia., Gorina, A. A., Tv. Meet, (11), 56, 1985.
94. \*) - Chichibu Onoda Corp.- Soda to Enso, 46(5), 1995, 175- 85, Chem. Abstracts, 123, 16, 1995, 207030p.
95. Brevet URSS- nr. 118128.

96. Brevet RO-104,772, (CIC04B7/02), 27.01.1994, Chem. Abstracts, 125, 12, 1996, 149479v.
97. Brevet URSS- nr. 895949.
98. Brevet URSS- nr. 895948.
99. Kurdowsky, W., Takzuk, L., Cement- Warno- Gips, 36, ( 10- 11 ), 1983, 271.
100. Muradov, A. M., Nov. stroit materialii i izdelia, izgotovli na baza mest. siria, Baku, 1985.
101. Kapralik, I.; Hanic, F.; "Phase changes in the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ", Br. Ceram. Trans. J., 85, 1986, 131- 136.
102. Gutt, W., Smith, M. A.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 67, 1968, 487.
103. Lea, F. M., Parker, T. W., Phil. Trans., 234, 1, 1934.
104. Yamaguchi, G., Miyabe, H., J. Am. Ceram. Soc., 43, 219, 1960.
105. Weisweiler, W., Dallibor, W., "Formation of calcium sulfoasilicate  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$  from raw meal components and clinker constituents", Zement Kalk Gips, Ed. B, 40(8), 1987, 430- 433.
106. Ikeda, K., "Cement along the join  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} - \text{C}_2\text{S}$ ", Proc. 7th. Int. Congr. Chem. Cement, Paris, 2, Theme III, 1980, 31- 36.
107. Sudoh, G., Ohta, T., Harada, H., "High strength cement in the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{SO}_3$  system and its applications", Proc. 7th. Int. Congr. Chem. Cement, Paris, 3, Theme V, 1980, 152- 157.
108. Nakamura, T., Sudoh, G., Akaiwa, S., "Mineralogical composition of expansive cement clinker rich in  $\text{SiO}_2$  and its expansibility", Proc. 5th. Int. Congr. Chem. Cement, Tokyo, 4, 1968, 351- 356.
109. Kuznetsova, T. V., Aluminous and sulfoaluminous Cements, Stroiizdat, Moscow, 1986.
110. Tadzhiyev, T. K., Atakuziyev, T. A., Tadzhiyev, F. K., "Investigation on the process of hardening of water free calcium sulphoaluminate and calcium sulphosilicate", Inorganic Materials, 8(9), 1972, 1634- 1637.
111. Pashchenko, A. A., "Sulfate- containing cements", New Cements, Kiev, Budivelnik, 1978.

112. Georgescu, M.; Cărănczanu, I; "Considerații privind formarea și comportarea hidrolică a sulfosilicatului dicalcic", *Materiale de Construcții*, 22, 2, 1992, 93- 96.
113. Atakuziev, T. A., Mirzaev, F. M., "Sulfomincralniie tement na osnove fosfoghipsa", *Izdatesko "F an"*, Uzbekskoi, SSR, Taşkent, 1979.
114. Ragozina, T. A.; *Zh. Prik. Khim.*, Mosc. 30, 1957, 1682.
115. Klein, A., Troxell, G. E.; *Proc. ASTM*, 58, 1958, 986.
116. Halstead, P. E., Moore, A. E.; *J. Appl. Chem.* 12, 1962, 413.
117. Zhang Feixing, Chen Yimin, Chi Liping, Zhan Guanyng, Huang Wenmel, Wu Jianguo; 8<sup>th</sup>, *Intern. Congr. Chem. Cem.*, Rio de Janeiro, 1986, 201.
118. Feng Xiuji, Liao Guanglin, Long Shizong; *Il Cemento*, 1, 1991, 29.
119. Boikova, A. I., Griscenko, L. V., *Țement*, (11), 1989, 3.
120. Kuznețov, T. V., Kravcenko, I. V.; *Țement*, (9), 1982, 17.
121. Puertas, F., Blanco- Varela, M. T., Giménez Molina, S.; "Kinetics of the thermal decomposition of the  $C_4A_3\bar{S}$  in air", *Cem. Concr. Res.*, 25, (3), 1995, 572- 580.
122. Gang- Soon Choi, Glasser F. P.; *Cem. Concr. Res.*, 18, 1988, 367.
123. Chatterjee, A. K., Zhmoidin, G. I.; *J. Mater. Sci.*, 7 (1), 1972, 93.
124. Hanic, F., Galicova, L., Havlica, J., Krapralic, I., Ambruz, V.; *Br. Ceram. Trans. J.*, 84, 1985, 22.
125. Georgescu Maria, Puri Anne- Marie; "Procesul de interacție și proprietățile liante în sistemul:  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ ", *Mat. de Constr.*, 4, (23), 252- 57.
126. Zupancic, N., Kolar, D., Susnik, D., Samaradzija, Z.; "Role of  $Fe_2O_3$  on formation kinetics and microstructure of calcium sulfoaluminateferrite  $C_4A_3\bar{S}$ " *Br. Ceram. Trans.*, 93 (6), 1994, 219- 223.
127. Chen Dun, Feng Xiuji, Long Shizong;" The influence of ferric oxide on the properties of  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ", *Thermochimic Acta*, 215(1-2), 1993, 157-169.
128. Osokin, A. P., Odler, I.; "Properties of cements containing calcium ferrite sulphate.", *Zement Kalk Gips*, 45 (12), 1992, 323- 324.
129. Krivoborodov, Iu. F., Fomicdeva, O.; 8<sup>th</sup>. *Int. Congr. Chem. Cem.*, Rio de Janeiro, vol II, 1986, 240.

130. Georgescu, M., Bădănoiu, A., Tipan, J.; "Formarea și comportarea liantă a unor sulfataluminați micști de forma  $3(\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$ ", Mat. de Constr., 4, 22, 1992, 267- 273, 277.
131. Andac, O., Glasser, F. P.; " Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 370, 1995, 135- 142.
132. Olesova, T. N., Zozulia, P. V., Țement, (3), 1982, 14- 16.
133. Hu Jianjing, Long Shizong; Chem. Abstrs, 122, 26, 1995, 320830s.
134. Yan, P.; Adv. Cem. Res., 5 (18), 1993, 65- 69.
135. Teoreanu, I., Moldovan, V., Gorgescu Maria, Munteanu Marcela, Puri Annemarie; Bazele fizico- chimice ale întăririi lianților anorganici, Edit. did. și ped., București 1972.
136. Chen Dun, Feng Xiuji, Long Shizong; "The influence of ferric oxide on the properties of  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_3$ " Thermochemic Acta, 215 (1- 2), 1993, 143-145.
137. Kulikova, T. G., Zozulia, P. V.; Țement, (7), 11, 1982.
138. Joler, R., Nobb, P.; Brevet SUA- nr. 143667.
139. Brevet Japonia.- nr. 54- 90295.
140. Brevet RS Cehoslovacă.- nr. 225492.
141. Brevet URSS- nr. 3412989.
142. Brevet Japonia.- nr. 57- 200252; 57- 156347.
143. Odler, I.; Brevet Germania, 4, 204, 227, C1C04B7/02; Chem. Abstrs., 18, 1993.
144. Dan Elena, Bedö Maria; "Cimenturi de joasă energie din materii prime ce includ deșeuri industriale", CONSILOX VII Constanța 1996, Vol II, 1- 9.
145. Rankin, G. A., Wright, F. E; Amer. J. Sci., 39, 1, 1915
146. Taylor, H. F. W.; The Chemistry of Cements, Academic Press, London, 1992.
147. Teoreanu, I., Ciocca, N., Lianți mase și betoane refractare, Editura Tehn., București, 1977.
148. Toropov, N. A., Țement , (4), 12, 1955.
149. Satarin, V. I.; Țement, (3), 11, 1957.
150. Okorokov, S. D.; Țement, (4), 7, 1962.
151. Goroșcov, V. Ș., Timașev, V. V., Sarclov, V. G.; Metodii fizico- himiceskovo analiza viajușcih vescestv, Vișșaiia șkola, Moskva, 1981.
152. Jeevaratnam, J., Dent Glasser, L. S., Glasser, F. P.; Nature, 194, 764, 1962.

153. Nurse, R.W., Welch, J. N., Majumdar, A. J.; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64, (6), 1965, 323- 333.
154. Jeevaratnam, J., Glasser, F. P., Dent Glasser, L. S.; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, (2), 1964, 105- 106.
155. Brissi Cesare; *Cemento*, 80, (3), 1983, 155.
156. Lazău, I.; *Cimenturi cu întărire rapidă și temperatură joasă de ardere, Teză pentru obținerea titlului de doctor ing.*, Inst. Pol. "Tr. Vuia" Timișoara, 1990.
157. Volkonskii, B. B.; *Țement*, (9), 13, 1971.
158. Hiroyuki Cango, Machinaga Osamu, Miyakawa Tsugio; "Hydration behavior of calcium oxide- aluminum oxide- calcium fluoride ( $C_{11}A_7CaF_2$ ) synthesized by burning at 850 °C", *Gypsum Lime*, 191, 1984, 193- 200
159. Drăgoi, I., Lazău, I., Jurca, M.; "Manufacture of calcium aluminate halide cement", *Rom.*, RO. 101, 359( CIC04B7/32),13.08.1992, *Chem. Abstr.* 24, 1993, 255512.
160. Lughinina, I.G., Vorovlev, A. V., *Țement*, (7), 9, 1982.
161. Vlasova, M. T., Kravcenco, I. V.; *Țement*, (4), 13, 1977.
162. Mendez, P. M., & Co; *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, (35), 127, 1984.
163. Blanco- Varela; *Cement. Concr. Res.*, 14, (3), 1984, 397.
164. Brevet Marea Britanie- nr. 1386790.
165. Ludwig, W., Urbonas, L., *Zement Kalk Gips*, 11, 1993, 46.
166. Brevet URSS -nr. 3211145.
167. Brevet URSS -nr. 3219168.
168. Brevet URSS -nr. 3253015.
169. Brevet URSS -nr. 3261760.
170. Nudelman, B. I., Bikbau, M. Ia.; *VII. Int. Congr. on the Chem. Cem. Paris*, 1980.
171. Neubauer, J., Poellman, H., "Alinite- chemical composition, solid solution and hydration behavior", *Cem. Concr. Res.*, 24,(8), 1994, 1413- 22.
172. Vlasova, M. T.; *Țement*, (3), 9, 1982.

173. Kubo Kazuo, Yusa Kazuni, Yoshiyama Junichiro; "Improving of calcium fluoride-containing steel slag as ultrarapid- setting cement raw material", Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 04, 317, 445(CI.C04B7/17), 09.11.1992.
174. Yusa Kazumi, " Manufacture of ultrarapide- hardening cement", Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 05, 163, 047(CI.C04B7/17), 29.08.1993.
175. Mihara Toshio, Tanaka Hidechiro;"Fiber- reinforced concrete", CI.C04B41/65 20.08.92 Jp.
176. Knöfel, D., Wang, J. F.; "The pore structure of rapid hardening cements", Zement Kalk Gips, 11, 1994, 309- 12.
177. Uchikava, H., Uchida, S.; "The influence of additives upon the hydration of the mixture of  $C_{11}A_7$ - $CaF_2$ ,  $C_3S$  and  $CaSO_4$  at 20<sup>0</sup>C", Cem. Concr. Res., 3, 1973, 607- 624.
178. Escudero, M. L., Macias, A.; "Corrosion of reinforcing steel in mortar of cement with  $CaF_2$  as minor component", Cem. Concr. Res., 25, (2) , 1995, 376- 86.
179. Giménez- Molina, S., Blanco- Varela, M. T.,"Solid state phases relationship in the:  $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 - CaSO_4$  system", Cem. Concr. Res., 25, (4), 1995,870- 82.
180. Knöfell, D., Wang, J. -F.,"Properties of three newly developed quick cements", Cem. Concr. Res., 24,(5) , 1994, 801- 812
181. Blanco- Varela, M. T., Puertas, F., Vazquez, T., Palomo, A.,"Modelling of the burnability of white cement raw mixes made with  $CaF_2$  and  $CaSO_4$ ", Cem. Concr. Res. 26, (3), 1996, 457- 464
182. Furdal Erling, Proc. Int. Conf. Cem. Microsc. 8<sup>th</sup>, 1986, 197- 211
183. Kerr, P. F., Optical Min., ed. 3, 1959, 230
184. Mcconnell, D., Amer. Mineralogist XXII, 1937, 977
185. Xu Lingling, Lou Zonghan; " Forming dynamics of  $3C_2S$ - $3CaSO_4$ - $CaF_2$ ". Guisuanyang Tongbao, 15(1), 1996, 18- 22.
186. Xu Lingling, Lou Zonghan; " Formation kinetics of  $3C_2S$ - $3CaSO_4$ - $CaF_2$  in the  $CaO - SiO_2 - CaSO_4 - CaF_2 - MgO$  system", Guisuanyan Xuebao, 23(4), 1995,399- 403.
187. Xu Lingling, Lou Zonghan; " Formation kinetics of  $3C_2S$ - $3CaSO_4$ - $CaF_2$  in the  $CaO - SiO_2 - CaSO_4 - CaF_2 - Al_2O_3$  system ", Nanjing Huagong Xueyuan Xuebao, 17(3), 1995, 8- 13.



188. Blanco- Varela, M. T., Vazquez, T., Palomo, A., "A study of a new liquid phase to obtain low- energy cements", Cem. Concr. Res. 16, 1986, 97- 104
189. Puri Annemarie, " Procese de interacție în sistemul  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2$ ", Materiale de Construcții., 26, 1, 1995, 8- 11
190. **Todinca Ștefan- Aurel**, Îndrumător de laborator pentru tehnologia lianților și betoanelor, Lit. Univ."Politehnica" Timișoara, 1996.
191. Mao Ruoqing, Pan Guoyao, Gao Qiongying,"Hydraulicity of  $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ " Wuhan Gongye Daxue Xuebao, 17(2), 1995, 1- 4 (Eng).
192. Tanaka, M., Sudoh, G., Akaiawa, S., V Int. Symp. on Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, 122.
193. Wesweller, W., Dalibor, W., Zement Kalk Gips, 40(8), 1987,430.
194. **Todinca, Șt. A.**, Drăgoi, I., "Considerations about the stability and behaviour of fluorellestadite in the presence of  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$  and  $\text{BaO}$ ", Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, vol 41 (55), 1996, 163- 167.
195. **Todinca, Șt. A.**, Drăgoi, I., " Considerații asupra formării și stabilității fluorellestaditului în prezența  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$  și a  $\text{TiO}_2$ ", a VII- a Conf. CONSILOX- Constanța, vol II, 1996, 10- 14.
196. **Todinca, Șt. A.**, Drăgoi, I., Silvia Băjcnaru; "Studiul potențialului hidraulic al fazei sticloase din clincherele de ciment feroportland ", Materiale de Construcții, 1, 1995, 12- 15.
197. H. C. de Saint Chamant; " Etude recente du diagramme chaux, alumine, oxyde ferrique et ferreux", Silicates industriels, 34(5), 1969,151- 156.
198. **Todinca, Șt. A.**, Drăgoi, I.; "Cimenturi sulfataluminatferitice din șlamul roșu deșeu și cenușă de termocentrală", CONSILOX- Constanța, 1996,(com.)
199. **Todinca, Șt. A.**, Drăgoi, I.; "Comportarea fluorellestaditului în cimenturile cu temperatură joasă de ardere mineralizate cu amestecul complex  $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ ", A 50- a Aniversare a Fac. de Chim. Ind. și Ing. Med. Timișoara, 29- 30 oct. 1998.(com.)