

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMIȘOARA
Facultatea de Tehnologie Chimică

Ing. LAZAU IOAN

CIMENTURI CU ÎNTĂRIRE RAPIDĂ ȘI
TEMPERATURA JOASĂ DE ARDERE

Teză
pentru obținerea titlului de doctor inginer

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof.dr.ing. IOAN DRAGOI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- 1990 -

INSTITUTUL
NUMERUL 554358
DATA 29.2 F

C U P R I N S

	Pag.
Cap.1. CIMENTURI CU INTĂRIRE RAPIDA	3
1.1. Cimenturi portland cu întărire rapidă	3
1.2. Cimenturi cu întărire rapidă pe bază de zgură de furnal și clincher de ciment portland	6
Cap.2. CAI DE REDUCERE A TEMPERATURII DE ARDERE A CLINCHERELOR	10
2.1. Utilizarea mineralizatorilor	10
2.2. Utilizarea diferitelor deșuri industriale în componența amestecului de materii prime	12
2.3. Scăderea temperaturii de ardere a clincherelor pe seama compoziției mineralogice	14
Cap.3. CIMENTURI CU INTĂRIRE RAPIDA ȘI TEMPERATURA JOASA DE ARDERE	18
3.1. Cimenturi cu conținut de halogenoalumiinați de calciu	18
3.1.1. Structura și proprietățile compusului $C_{12}A_7$ și a modificărilor lui	18
3.1.2. Cimenturi halogenoaluminatice obținute prin introducerea halogenilor în amestecul de materii prime	26
3.1.3. Cimenturi halogenoaluminatice obținute prin amestecarea unor cimenturi portland cu halogenoalumiinați preparați anterior	37
3.1.4. Reglarea timpului de priză a cimenturilor cu conținut de halogenoalumiinați de calciu	38
3.2. Cimenturi cu conținut de sulfataluminat de calciu	39
3.2.1. Structura și proprietățile sulfataluminatului de calciu	39
3.2.2. Obținerea cimenturilor sulfataluminatice	41
3.2.3. Cimenturi cu întărire rapidă obținute prin amestecarea unor cimenturi cu sulfat de calciu	44
3.2.4. Cimenturi cu conținut de alunite	44
Cap.4. DETERMINARI EXPERIMENTALE ÎN VEDEREA STABILIRII STRUCTURII ȘI A PROPRIETĂȚILOR HEPTAALUMINATULUI DE CALCIU ȘI A MODIFICĂȚILOR LUI HALOGENATE	46

4.1. Sinteza și caracterizarea structurală a fluorocaluminatului de calciu	46
4.2. Studiul comparativ al proprietăților hidraulice ale $C_{12}A_7$ și $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$	52
4.3. Influența condițiilor de obținere asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$	58
4.4. Stabilirea influenței unor adaosuri întăritoare asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$	65
4.5. Influența temperaturii de ardere asupra conținutului de halogeni din halogenocaluminații de calciu	69
Cap.5. DETERMINARI EXPERIMENTALE ÎN VEDEREA OBTINERII UNOR CIMENTURI CU CONȚINUT DE $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$	74
5.1. Obținerea unor cimenturi cu conținut de $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ prin introducerea CaX_2 în amestecul de materii prime	74
5.1.1. Influența adaosului de CaF_2 asupra formării mineriilor în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$	74
5.1.2. Obținerea unor cimenturi fluorocaluminatice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$	81
5.2. Obținerea unor cimenturi cu conținut de halogenocaluminați prin adaosul de $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ la cimenturi portland	91
Cap.6. OBTINEREA UNOR CIMENTURI CU TEMPERATURA JOASA DE ARDERE, ÎN PARAGNEZA $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2-C_4AF-C_2S$	98
Cap.7. OBTINEREA UNOR CIMENTURI ALBE CU TEMPERATURA JOASA DE ARDERE, PE BAZA DE $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$	106
Cap.8. STUDIUL PROCESELOR DE HIDRATARE ALE CIMENTURILOR HALOGENOCALUMINATICE OBTINUTE	109
CONCLUZII GENERALE	121
Bibliografie	125

INTRODUCERE

O tendință puternic resimțită în industria cimentului în ultimii ani este aceea de a fabrica și a utiliza cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe mari. Aceste cimenturi asigură reducerea timpului de construcție, creșterea vitezei de circulație a tiparelor, scăderea masei construcțiilor și ca urmare determină importante economii de materiale și avantaje economice.

Pe de altă parte criza energetică mondială din ultimul deceniu pune și în domeniul industriei cimentului (material energointensiv) serioase probleme de orientare, de folosire rațională și reducere a consumurilor energetice. Consumul teoretic de căldură pentru obținerea unui kilogram de clincher de compoziție: $C_2S-67,3\%$; $C_2S-11,2\%$; $C_3A-10,3\%$ și $C_4AF-11,3\%$ este 434,6 kcal/kg /1/. În practică însă cantitatea de căldură consumată pentru obținerea unui kilogram clincher este mult mai mare; în procedeul umed: 1200-1600 kcal/kg, iar în procedeul uscat: 900-1100 kcal/kg. Se observă că aproximativ jumătate din căldura consumată la obținerea unui kilogram clincher este căldură pierdută cu: gazele de ardere, aerul evacuat, clincherul și prin pereții cuptorului.

Pentru reducerea cantității de căldură pierdută au existat și există, pe plan mondial, preocupări permanente, a căror rezultat este realizarea unor instalații termotehnologice din ce în ce mai perfecționate, caracterizate printr-un înalt grad de automatizare. Resursele oferite de această cale au fost însă în bună măsură epuizate, ceea ce a făcut ca atenția cercetătorilor să se îndrepte spre o altă direcție majoră de reducere a consumului de combustibil și anume scăderea temperaturii de ardere a clincherului.

Deși această direcție întâmpină dificultăți majore legate de realizarea unor compoziții mineralogice a clincherului care să permită arderea la temperaturi mai joase și totodată păstrarea sau chiar îmbunătățirea proprietăților hidraulice a acestuia, pe plan mondial există totuși numeroase realizări în acest sens. Reducerea temperaturii de ardere cu numai 50-100 °C înseamnă reducerea importantă a consumului de combustibil chiar și numai ca urmare a scăderii corespunzătoare a pierderilor de căldură prin

pereții cupterului. De regulă însă olincherele arse la temperaturi mai joase se caracterizează și printr-o măcinare mai ușoară, generând și economii de energie electrică.

Realizarea unor cimenturi care să îndeplinească ambele desiderate concomitent, adică să prezinte întărire rapidă și să se obțină prin ardere la temperaturi joase, ar asigura maximum de avantaje economice, mai ales dacă ele ar dezvolta și rezistențe mecanice superioare și dacă s-ar putea obține din materii prime ușor accesibile.

Scopul studiilor și a determinărilor experimentale abordate în prezenta teză a fost tocmai acela de a realiza niște cimenturi cu temperatură joasă de ardere și întărire rapidă.

Cap.1. CIMENTURI CU INTARIRE RAPIDA

Numeroasele preocupări care au avut ca scop obținerea de cimenturi cu întărire rapidă și foarte variatele realizări în acest sens fac dificilă încercarea de clasificare a cimenturilor cu întărire rapidă. Totuși, ținând cont de compoziția lor mineralogică, cimenturile cu întărire rapidă se pot împărți în:

- a) Cimenturi cu întărire rapidă pe bază de clincher portland cu conținut ridicat de alit.
- b) Cimenturi cu întărire rapidă pe bază de zgură și clincher de ciment portland.
- c) Cimenturi cu întărire rapidă pe bază de clincher aluminos și mai ales clincher aluminos modificat prin introducerea de halogenuri sau sulfatați în amestecul de materii prime.
- d) Cimenturi cu întărire rapidă obținute prin amestecarea unui clincher de bază cu adaosuri diverse: halogenoalumiinați de calciu, sulfataluminat de calciu, alunite ars, etc.

1.1. Cimenturi portland cu întărire rapidă

Aceste cimenturi se caracterizează printr-o viteză mare a procesului de interacțiune cu apa și ca urmare printr-o creștere rapidă a rezistențelor mecanice în prima perioadă a procesului de întărire. În primele 24 de ore de întărire, în condiții normale de umiditate și temperatură se realizează 40-70% din marcă; în continuare creșterea rezistențelor mecanice are loc relativ mai încet decât în cazul cimentului portland normal.

Factorii care condiționează obținerea unor cimenturi portland cu întărire rapidă și rezistențe inițiale mari sînt: caracteristicile amestecului de materii prime, tratamentul termic, textura și compoziția mineralogică a clincherului, finețea de măcinare și compoziția mineralogică a cimentului.

Baza de materii prime reprezintă un factor important pentru obținerea cimenturilor portland rapide. Sînt indicate amestecurile de materii prime cu o bună aptitudine la clincherizare, determinată de concordanța între intervalele de existență a metastructurilor alumino-silicatică, a oxidului de calciu și a silicatului dicalcic de activitate corespunzătoare, precum și de ca-

racteristicile structural-mineralogice ale materiilor prime și în primul rând de o proporție cit mai redusă de cuarț /2/, /3/. Esențial pentru obținerea unor cimenturi portland cu întărire rapidă este și factorul omogenitate al amestecului de materii prime, precum și finștea de măcinare și spectrul granulometric al acestuia. Deși nu pot fi stabilite reguli absolute cu privire la granulometria amestecului de materii prime, se consideră oportun ca fracțiunea grosieră să fie cuprinsă între 50-60 μm pentru a putea obține cimenturi cu întărire rapidă /4/.

Tratamentul termic aplicat la obținerea clincherului portland, caracterizat prin viteza de încălzire a amestecului de materii prime, temperatura de ardere și modul de răcire are o importanță deosebită pentru obținerea unui clincher cu proprietăți hidraulice superioare. Viteza de încălzire rapidă are efect favorabil asupra reactivității materiilor prime deoarece preîntâmpină procesul de ordonare a metastructurilor provenite din descompunerea materiilor prime. Se consideră că intervalul 800 $^{\circ}\text{C}$ - 1400 $^{\circ}\text{C}$ trebuie să fie parcurs cit mai repede posibil pentru a valorifica la maxim reactivitatea ridicată a produșilor de descompunere a materiilor prime, temperatura de ardere este strins legată de compoziția mineralogică a clincherului, dar ea influențează în mod hotărâtor și proprietățile hidraulice a fiecărui constituent mineralogic al clincherului, în parte /5/. Viteza de răcire a clincherului este de asemenea un factor important care permite reglarea compoziției mineralogice a clincherului în anumite limite, cu scopul asigurării unui conținut maxim de C_3S /6/.

Compoziția mineralogică a clincherului este factorul decisiv în asigurarea unor proprietăți hidraulice superioare. Studiind rezistențele mecanice ale mineralelor pure ale clincherului, precum și ale unor amestecuri de minerale, Ergov /7/ arată nu numai că silicatul tricalcic (C_3S) este componentul mineralogic principal, care imprimă rezistențele mecanice ridicate ale cimentului portland, dar și că un adăos de 10-15% C_3A are efect favorabil pronunțat asupra rezistențelor mecanice ale amestecurilor de C_3S și C_3A . Se impune însă precizarea că obținerea concomitentă a unui amestec de minerale ale clincherului prin arderea unui amestec de materii prime (așa cum se întâmplă în practică) determină interacțiuni mult mai complexe între acestea, cauzate de substituțiile care pot avea loc în rețelele cristaline precum și de influența reciprocă, pozitivă sau negativă, asupra procesului de

interacțiune cu apa a acestor minerale.

Problema cantității de C_3S în clincherele de ciment portland cu întărire rapidă a preocupat pe mulți cercetători. S-a stabilit /7/ că prin ridicarea conținutului de C_3S de la 68% la 85% are loc creșterea importantă a rezistențelor cimentului la primele termene de întărire. În schimb, la 28 zile rezistențele cimenturilor cu 65-70% și respectiv 85% se egalizează. Prin urmare ridicarea însemnată a conținutului de C_3S prezintă însemnătate numai pentru cimenturile portland cu întărire rapidă. La stabilirea conținutului optim de C_3S trebuie ținut cont că prin ridicarea conținutului său peste 70% se îngreuează procesul de obținere a clincherului, crește temperatura de ardere, uzura cuptoarelor și consumul energetic.

În vederea obținerii unor cimente portland cu întărire rapidă, alături de C_3S , un rol însemnat îl joacă prezența C_3A în cantități optime - 10-15% /7/. Acțiunea acestuia din urmă este determinată atât de influența pozitivă pe care o manifestă asupra hidratării silicatatului tricalcic, cât și de viteza ridicată de hidratare a aluminatului tricalcic însăși, cu formarea unei cantități mari de gel în primele ore de întărire. Cimente portland cu întărire rapidă se pot obține pentru $M_s > 4$.

Textura și structura cristalină a mineralelor clincherului influențează puternic viteza de hidratare a acestora, care scade o dată cu avansarea perfecțiunii rețelei și crește cu creșterea numărului de defecte, a diferitelor incluziuni și cu formarea soluțiilor solide. S-a observat /7/ că în cazul alitului activitatea hidrolică crește o dată cu anizotropia cristalelor, cea mai bună activitate hidrolică avînd alitul cu cristale prismatice-aciculare, granulație fină și regulată. Granulația fină, regulată a alitului și textura compactă a clincherului poate fi realizată în următoarele condiții /8/:

- a) coeficientul ridicat de saturare în calce a amestecului de materii prime (în jur de 0,95);
- b) măcinarea fină a amestecului de materii prime (trecere completă prin sita 4900 ochiuri/cm²) și o foarte bună omogenizare a acestuia;
- c) regim constant de funcționare a cuptorului;
- d) arderea intensă într-o zonă apropiată și scurtă - vîscozitatea ridicată a topiturii formate, durata scurtă de

staționare în zona de ardere și cantitatea nu prea mare de fază lichidă, determină formarea granulelor de clincher aglomerat, permițând arderea amestecului de materii prime cu coeficient ridicat de saturare în calce. Pentru obținerea unui clincher de calitate, conținutul de CaO liber nu trebuie să depășească 0,15%, ceea ce se poate realiza prin arderea amestecului de materii prime cu coeficient de saturare în calce de maxim 0,95.

Finetea de măcinare și compoziția granulometrică a cimentului sînt factori care influențează în mod hotărîtor viteza de interacțiune cu apa a acestuia. Pentru a obține un ciment cu întărire rapidă, pe lângă compoziție mineralogică adecvată trebuie asigurată și o compoziție granulometrică și finețe de măcinare adecvată. Pornind de la un clincher cu 60% C_3S și 3% C_3A , prin creșterea suprafeței specifice de la 3000 cm^2/g la 6500 cm^2/g , rezistențele la compresiune după o zi de hidratare aproape se dublează /8/. Rezistențele după 28 zile sînt influențate semnificativ însă doar prin creșterea suprafeței specifice între 3000 și 4500 cm^2/g . Trebuie precizat însă că pentru suprafețe specifice comparabile, cimenturile prezintă activități hidraulice mult diferite în funcție de compoziția granulometrică. Se consideră că viteza rapidă de formare a structurii de rezistență în cimentul portland este asigurată pentru următoarea compoziție granulometrică: 20-25% particule sub 5 μ și 50-55% particule între 5 și 30 μ .

Dacă asupra fineței de măcinare se poate acționa relativ ușor prin intermediul timpului de măcinare, asupra compoziției granulometrice se poate acționa numai folosind instalații moderne de măcinare în circuit închis. Compoziția granulometrică și finețea de măcinare optimă depind de compoziția mineralogică, structura și textura clincherului.

Deși cimenturile portland cu întărire rapidă prezintă multe avantaje se constată totuși că ele prezintă și un dezavantaj major, acela a unui consum energetic foarte ridicat determinat de temperatura înaltă de ardere, 1450 - 1500 °C și măcinare avansată.

1.2. Cimenturi cu întărire rapidă pe bază de zgură de furnal și clincher de ciment portland

Aceste cimenturi se obțin prin măcinarea concomitentă a clincherului de ciment portland cu zgură de furnal granulată

(30-70%) și cu adaos de ghips. În funcție de proporția componentelor, de adaosurile folosite și de condițiile de fabricație se pot obține cimenturi cu întărire rapidă, normală sau lentă.

Particulele de ciment din compoziția acestui liant formează în urma proceselor de hidratare aceeași produși ca și la hidratarea și întărirea cimenturilor pure, adică: hidroalumiinați, hidrosilicați și hidroferiți de calciu, hidroxid de calciu și combinații complexe.

Hidroxidul de calciu rezultat din hidratarea cimentului portland, acționează ca un activator, distrugând structura zgurii, determinând formarea de aluminați și silicați de calciu în jurul granulelor de zgură, care reacționează cu gelurile de hidrosilicați și cu $Al(OH)_3$ formând produși cristalini.

Acțiunea ghipsului constă în combinarea sa cu hidroaluminații formați la hidratarea zgurilor și transformarea acestora în sulfataluminat de calciu, care în cazul acestor cimenturi este componentul principal de structură și rezistență /1/.

Viteza de hidratare și întărirea cimenturilor cu zgură și rezistențele mecanice dezvoltate depind de o serie întreagă de factori cum sînt: compoziția chimică a zgurii, compoziția mineralogică a cimentului, finețea de măcinare a componentilor și raportul acestora, conținutul de ghips, etc.

Influența compoziției chimice a zgurilor asupra proprietăților hidraulice a cimenturilor cu zgură a fost studiată în lucrarea /9/. În acest scop s-a folosit un clincher portland cu $S_K = 0,87$; $M_{S_1} = 2,3$ și $M_{Al} = 1,1$. Cimenturile s-au obținut prin adaos de zgură granulată - 40% și ghips - 4% și măcinare la suprafața specifică $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Rezistențele mecanice ale probelor, determinate pe mortare vitroase, după o zi de hidratare au variat între 242 și 334 daN/cm^2 , în funcție de compoziția chimică a zgurii (modulul de bazicitate a variat între 0,8 și 1,29) fiind cu atât mai ridicate cu cît modulul de bazicitate a zgurii este mai mare.

Compoziția mineralogică a clincherului utilizat la obținerea cimenturilor cu zgură, joacă de asemenea un rol important. Astfel Budnikov /10/ și Semenovker /11/ indică pentru acest clincher un conținut de 50-60% C_3S și 12% C_3A , iar Saterin /12/ recomandă în acest scop folosirea unor clinchere portland slab arse, cu conținut de 5-7% CaO liber.

Influența finetei de măcinare a cimentului cu zgură asupra proprietăților acestuia este foarte importantă. Holin /13/

arată că ridicarea suprafeței specifice de la 2500 la 4500 cm²/g determină creșterea rezistențelor la compresiune, după 28 zile, cu 20-50%, iar a rezistențelor la încovoiere cu 60-100%. Studiind influența finetei de măcinare a componentilor cimentului portland cu zgură asupra proprietăților hidraulice ale acestuia, Satarin și colaboratorii /14/ constată că dacă mărirea suprafeței specifice a cimentului se face pe seama clincherului, sporul de rezistență este mai pronunțat decât dacă suprafața specifică se mărește pe seama zgurii. Această observație prezintă o deosebită importanță pentru alegerea tehnologiei optime de fabricare a cimentului cu zgură.

Prin măcinarea prealabilă a clincherului până la 50% refuz pe sita nr.008 și folosind un raport zgură:ciment = 1:1, s-a obținut un ciment cu suprafață specifică 4000 cm²/g, care a dezvoltat rezistențe la compresiune după 3 zile de hidratare, de 200 daN/cm² - la determinarea pe mortare plastice și 300 daN/cm² - la determinarea pe mortare vitroase. După 28 zile de hidratare rezistența a fost 400-450 daN/cm² - pe mortare plastice și 450-550 daN/cm² - pe mortare vitroase /15/. Ridicarea dozajului de clincher la 70% și mărirea suprafeței specifice a cimentului a permis obținerea unui ciment cu zgură, cu întărire rapidă, care după 3 zile de hidratare a dezvoltat rezistențe de 460-500 daN/cm² (pe mortare vitroase) și 250-300 daN/cm² (pe mortare plastice). După 28 zile de hidratare acest ciment a dezvoltat rezistențe peste 600 daN/cm² (pe mortare vitroase) și 400-500 daN/cm² (pe mortare plastice).

Adaosul de ghips în cazul cimentului portland cu zgură are acțiune de accelerare a procesului de priză și întărire. Adaosul optim de ghips depinde de raportul dintre clincher și zgură, precum și de compoziția clincherului și a zgurii. Budnikov și colaboratorii /10/ arată că pentru a obține un ciment portland cu zgură, cu întărire rapidă, adaosul optim de ghips este în jur de 5%.

Domenii de utilizare a cimenturilor portland cu zgură, cu întărire rapidă.

Rezultatele prezentate în literatură arată că se pot obține cimenturi portland cu adaos de zgură a căror proprietăți hidraulice să nu fie mai prejos decât a cimenturilor portland obișnuite. În schimb cimenturile cu zgură au marele avantaj al unui preț de cost mai redus. Pe lângă aceasta mai prezintă însă și alte avantaje legate de căldura de hidratare mai redusă decât a

cimenturilor portland și de o contracție mai redusă. Aceste proprietăți le fac foarte utile pentru realizarea unor construcții hidrotehnice masive. Cimenturile portland cu zgură se comportă bine de asemenea la tratamentele termice. O mențiune care se cuvine făcută este diferența semnalată între rezultatele rezistențelor la compresiune determinate pe probe virtoase, respectiv plastice, mai mare decât în cazul cimenturilor portland.

Cap.2. CAI DE REDUCERE A TEMPERATURII DE ARDERE A CLINCHERELOR

Căile de reducere a temperaturii de ardere a clincherului sînt:

- utilizarea mineralizatorilor;
- utilizarea diferitelor deșeuri industriale, în amestecul de materii prime;
- modificări ale instalațiilor termotehnologice;
- modificarea compoziției mineralogice a clincherului, în sensul scăderii cantității de C_2S și creșterea cantității de C_2S și a unor minerale de tipul $3(CA).CaSO_4$ și $C_{11}A_7.CaX_2$.

2.1. Utilizarea mineralizatorilor

În tehnologia lianților noțiunea de mineralizatori reprezintă substanțe care adăugate în amestecul de materii prime în cantități reduse (0,1-1,0%) accelerează procesul de formare a clincherului și îmbunătățesc calitatea acestuia. Acțiunea mineralizatorilor este complexă și se poate manifesta în toate etapele procesului de obținere a clincherului /16/.

Mineralizatorii cei mai utilizați sînt compuși cu fluor, sulfatii, apatita și unii oxizi (Fe_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 , ZnO).

Compuși cu fluor asigură terminarea procesului de legare a oxidului de calciu la temperaturi mai scăzute decît în amestecurile fără mineralizatori /17/, /18/ și intensificarea procesului de cristalizare și creștere a cristalelor de alit și belit /19/.

În lucrarea /20/ se indică posibilitatea obținerii unui ciment cu temperatură joasă de ardere (1270-1385 °C) prin utilizarea unui adaos compus din 0,5 - 2,5 CaF_2 (sau alte fluoruri sau cloruri) și 1 - 2,5% B_2O_3 . Acest ciment conține 20-70% $\beta-C_2S$ și 10-50% C_2S .

Nikiforov și colaboratorii /21/ arată că prin utilizarea adaosului de 0,2% CaF_2 la amestecul de materii prime, productivitatea cuptoarelor a crescut cu 1,1%, consumul de combustibil a scăzut cu 2,8%, iar conținutul de alit al clincherelor

a crescut cu 10-15%. Căptușeala cuptoarelor în care s-a ars amestecul mineralizat s-a caracterizat printr-o mai mare uniformitate și rezistență în comparație cu căptușeala cuptoarelor în care s-a ars amestec de materii prime fără adaos de mineralizator.

Pașenko /22/ arată că utilizarea adaosului de 5% CaF_2 în amestecul de materii prime pe bază de calcar și bazalt permite desfășurarea procesului de clincherizare la temperaturi de 1300-1350 °C.

Prin utilizarea unui adaos complex format din Na_2SiF_6 , NaF și lignosulfonat de magneziu /23/ se reduce umiditatea amestecului de materii prime cu 8,9 - 14,3%, temperatura de ardere a clincherului scade cu 0,46-0,12%, iar rezistențele mecanice cresc. Rezultate similare sînt prezentate în /24/. Clincherele mineralizate cu compuși cu fluor prezintă și un grad de alb mai ridicat decît clincherele de bază (nemineralizate) /23/, /24/, /25/.

Sulfatii acționează asupra proceselor care au loc la arderea clincherelor, într-un interval relativ larg de temperaturi cu modificarea compoziției fazale a clincherului și a vitezei interacțiunilor chimice. Este cunoscută în mod deosebit acțiunea mineralizatoare a sulfatului de calciu /26-31/. Budnikov /26/ a constatat că în clincherele mineralizate cu ghips, cantitatea de alit poate crește ca urmare a accelerării procesului de legare a oxidului de calciu, precum și ca urmare a acțiunii pe care o are sulfatul de calciu asupra compuşilor aluminatici. În șarjele cu adaos de ghips se formează XCAl_2SO_4 în locul C_3A , cu eliberarea unei părți corespunzătoare de CaO care determină creșterea conținutului în C_3S . Sulfataluminatul de calciu începe să se formeze la 1000 °C, el regăsindu-se și la temperaturi peste 1400 °C, deși domeniul său de stabilitate nu depășește 1350-1370 °C /28/.

Apatita prezintă de asemenea acțiune mineralizatoare. Sîcev și Korneev /32/ arată că un adaos de 1% apatită, în amestecul de materii prime, determină reducerea temperaturii de ardere a clincherului cu 50 °C, mărind productivitatea cuptorului și îmbunătățind compoziția mineralogică a clincherului. După majoritatea autorilor dozarea apatitei trebuie astfel făcută încît să nu se depășească 0,5% P_2O_5 în clincher. Totuși Simanovski /33/ arată că se pot obține clinchere cu 50-60% alit chiar utilizînd un amestec de materii prime cu 3-5% P_2O_5 , cu

condiția utilizării și a unui adăos de 0,75% CaF_2

Unii oxizi: FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 prezintă de asemenea acțiuni mineralizatoare /34/, manifestată mai ales prin grăbirea apariției fazei lichide și micșorarea viscozității acesteia.

2.2. Utilizarea diferitelor deșuri industriale în componenta amestecului de materii prime

Intrucât industria cimentului este mare consumatoare de combustibil și energie electrică a existat o preocupare continuă, mai ales în ultimii ani, de a găsi noi materii prime care să asigure reducerea consumului de energie electrică și combustibil, în procesul de fabricație. Rezultatul acestor preocupări este includerea în gama de materii prime pentru obținerea clincherului, a tot mai multor deșuri din cele mai diferite ramuri industriale, cum sînt: cenușa de pirită, zgurile metalurgice, fosfoghipsul, cenușa de termocentrală, deșuri de la prelucrarea unor minereuri, atât feroase cît și neferoase, șlamul belitic de la prelucrarea complexă a rocilor apatito-nefelinice, etc.

Utilizarea acestor deșuri are multiple avantaje economice:

- reducerea consumului de energie electrică pentru prepararea amestecului de materii prime, întrucît deșeurile industriale rezultă de regulă sub forma unor pulberi fine;

- reducerea consumului de combustibil pe seama eliminării unor reacții endoterme de descompunere a materiilor prime argiloase și calcaroase - care sînt parțial înlocuite cu aceste deșuri;

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

- îmbunătățirea calității clincherului prin utilizarea diferitelor deșuri în proporții optime;

- reducerea sau eliminarea efectului poluant al deșurilor respective.

Zgurile de furnal - în special zgurile acide, cu proprietăți hidraulice latente foarte slabe - se pot utiliza ca materie primă pentru obținerea amestecului brut destinat obținerii clincherului; asigurînd reduceri importante a consumului de combustibil, ca urmare a eliminării reacțiilor endoterme de descompunere a materiilor prime argiloase și calcaroase (pe care le înlocuiesc) și ca urmare a prezenței unor silicați și aluminați deja în zguri /35/, /36/, /37/.

Zgurile de la extragerea unor metale neferoase au fost utilizate în ultimul timp cu mult succes la obținerea clincherului, asigurând reducerea temperaturii de ardere, concomitent cu sporirea activității hidraulice a clincherului. În acest scop s-a utilizat zgură ferotitanică /38/, zgură de la obținerea aluminiului /39/, deșeu de la prelucrarea minereurilor de bariu-mangan /40/, deșeuri cu conținut de bariu /41/, deșeuri de la fabricarea titan-magneziului /42/.

Șlamul belitic (nefelinic) rezultă la prelucrarea complexă a rocilor apatito-nefelinice, conține o cantitate mare de silicat dicalcic (aproximativ 80%), putând fi utilizat fie ca adăos la clincherul de ciment portland, fie ca materie primă pentru fabricarea clincherului - asigurând creșterea productivității cup-torului cu 20-30%, /16/, reducerea consumului de combustibil /43/ și ridicarea rezistențelor mecanice ale cimentului obținut /44/.

Fosfoghipsul se poate utiliza ca mineralizator la obținerea clincherului, dar în acest caz se consumă doar cantități mici. O cale de valorificare a unor cantități mari de fosfoghips este utilizarea lui ca materie primă purtătoare de CaO, în producția simultană de clincher și acid sulfuric /45/. Fosfoghipsul poate fi utilizat de asemenea la obținerea cimenturilor sulfoaluminate, prin ardere la 1200-1300 °C /46/.

Cenușile de termocentrală se folosesc în calitate de component aluminosilicatic, în amestecul de materii prime și asigură reducerea consumului de combustibil și ridicarea activității hidraulice a clincherului /47/. Cenușile de termocentrală se pot utiliza pentru obținerea simultană a cimentului portland și aluminei /48/.

Utilizarea unor deșeuri miniere și din alte ramuri industriale, ca materie primă pentru obținerea clincherului capătă o tot mai mare amploare. Astfel prin folosirea unei game variate de deșeuri provenite de la: îmbogățirea cărbunilor /49/, îmbogățirea minereurilor de fier /50/, îmbogățirea calcopiritei /51/, obținerea AlCl₃ /52/, obținerea fosforului /53/, sterilul rezidual de turnătorie /54/, deșeuri din producția de aluminiu /55/, șlamul clorurat din producția titan-magneziului /56/, noroiul provenit din apele scurse de la fabricarea asbocimentului /57/, precum și a altor deșeuri /58 - 61/ se asigură intensificarea proceselor la arderea clincherului, reducerea temperaturii de ardere și sporirea activității hidraulice a clincherului.

2.3. Scăderea temperaturii de ardere a clincherelor pe seama compoziției mineralogice

Temperatura de ardere a clincherului se poate reduce prin scăderea gradului de saturare în calce, ceea ce înseamnă obținerea unor clinchere cu conținut redus de C_3S și în schimb bogate în C_2S - așa numitele clinchere belitice.

Prin temperatură joasă de ardere se caracterizează și cimenturile fero-portland nesilicioase, care au M_{Si} cât mai mic, cu scopul ridicării la maxim a conținutului de C_4AF prin scăderea conținutului în silicați, fără ca prin aceasta rezistențele cimentului să fie sacrificate.

În ultimii ani, ca urmare a descoperirii proprietăților hidraulice foarte bune ale halogenoaluminatilor de calciu ($C_{11}A_7.CaX_2$) și ale sulfataluminatului de calciu ($3(CA).CaSO_4$) s-a acordat un interes deosebit obținerii cimenturilor care conțin aceste minerale. Problemele legate de obținerea acestor cimenturi vor constitui obiectul unui capitol separat.

Cimenturi belitice

Prin realizarea unor cimenturi belitice este posibilă o scădere a consumului specific de căldură la arderea clincherului, cu aproximativ 95 kcal/kg clincher. Aceste cimenturi se caracterizează însă printr-o activitate hidraulică mai slabă. Înlăturarea sau cel puțin diminuarea acestui dezavantaj presupune o serie de măsuri legate de viteza de răcire a clincherelor belitice, adăosuri activatoare, finețe de măcinare, etc.

Cimenturile care au drept mineral principal belitul și care corespund din punct de vedere al rezistențelor mecanice și a altor proprietăți unor cimenturi portland uzuale, poartă denumirea de cimenturi belitice active. Un interes sporit pentru obținerea acestor cimenturi l-au acordat cercetătorii din R.D. Germană /62 - 69/, /72 - 75/. Cercetările efectuate de Stark și colaboratorii /62 - 66/ au arătat că nu se poate obține o sporire a rezistențelor mecanice a cimenturilor belitice prin creșterea vitezei de încălzire. Temperatura de ardere a unui clincher belitic având $K_3=80$ este între 1300 - 1350 °C, cu un palier de 20 minute, astfel ca să se asigure un conținut de CaO liber = 1%. Foarte importantă pentru aceste clinchere este viteza de răcire; răcirea rapidă (1200 K/min) a unui clincher cu $K_3 = 80$ determină o sporire a rezistenței la compresiune cu 300% față de răcirea lentă. Răcirea rapidă este obligatorie în intervalul 1300-900 °C

/62/. Clincherele rezultate se caracterizează printr-un conținut de α și α' -belit, fin interpenetrate, cu atât mai ridicat cu cât viteza de răcire este mai mare. Belitul din aceste clinchere prezintă o rețea cristalină cu un grad de dezordine ridicat, ceea ce îi asigură o activitate hidraulică sporită. Încercările de activare chimică a belitului, în scopul micșorării vitezei de răcire necesară /69/, au arătat că un rol esențial prezintă conținutul de SO_3 din clincher. Un conținut de 5-6% SO_3 în clincherele belitice determină un spor de 40% a rezistențelor mecanice în cazul clincherelor răcite cu viteze ≤ 120 K/min., în timp ce pentru clincherele răcite rapid (3000 K/min) sporul de rezistență determinat de prezența SO_3 este de numai 10%. Aceasta se explică prin faptul că β - C_2S cu conținut de SO_3 este mai activ decât fără SO_3 . În schimb formarea fazei α - C_2S este frînată de adaosul de SO_3 , care leagă alcaliile sub formă de sulfati și ca urmare acestea nu mai sînt disponibile pentru stabilizarea modificărilor de temperatură ridicată.

Încercări de activare chimică a belitului, prin stabilizarea modificărilor de temperatură ridicată au făcut și alți cercetători. Matkovići /70/ arată că adaosul de BaSO_4 în proporție de 4,5% determină stabilizarea formei β - C_2S cu puțin α' - C_2S , iar pentru adaosuri peste 9% BaSO_4 este favorizată stabilizarea formei α' - C_2S . Cimenturile belitice obținute prezintă rezistențe mecanice similare cimenturilor portland normale.

S-au făcut de asemenea încercări de activare mecanică a clincherelor belitice /71/. La măcinarea de lungă durată a clincherului se modifică nu numai gradul de dispersie ci și structura cristalină a mineralelor componente, avînd loc un proces de deformare și amorfizare a acestora, care influențează viteza de hidratare a cimentului rezultat.

În urma rezultatelor obținute în cercetarea de laborator Stark și colaboratorii au trecut la realizarea industrială a cimenturilor belitice active /72 - 75/. Autorii arată că se poate obține un ciment belitic activ /72/, /73/ prin arderea la 1350°C a unui clincher cu $K_3=80$, urmată de răcire rapidă (500 K/min), prin împrăștiere rapidă a clincherului la ieșirea din cuptor. Frațiunea grosieră din clincher (care nu se poate împrăști), se răcește mai lent, iar după măcinare se folosește ca adaos la cimentul belitic activ sau la ciment portland obișnuit.

Folosind un amestec de materii prime cu modul de silice = 2, prin răcire de la $1250 - 1300^\circ\text{C}$ pînă la $800 - 1000^\circ\text{C}$ cu

viteze între 500 - 3000 K/min., se obține un ciment belitic cu activitate hidraulică la 28 zile analoagă cimentului portland obișnuit /74/. Rezultate asemănătoare se pot obține și la o viteză mai mică de răcire (150 K/min) dacă se folosește un amestec de materii prime cu $M_{S1}=4$, /75/.

Un ciment belitic activ se poate obține din amestec de materii prime cu conținut de alcalii /76/. Astfel cimentul obținut dintr-un amestec cu $K_2=75 - 85$ și 5% alcalii, conține 50 - 60% C_2S stabilizat sub formele de temperatură ridicată, ceea ce îi asigură activitate hidraulică similară cu a unui ciment portland normal.

Se poate obține ciment belitic și prin utilizarea în amestecul de materii prime, a deșeurilor din producția de alumina /77/. Amestecul de materii prime folosit s-a compus din: 25 - 30% argilă; 50 - 54% calcar; 22 - 16% deșeu și 3 - 7% ghips.

Cimenturi cu conținut ridicat de fier

Cimenturile ferroportland de tip Ferrari, cu $M_{Al}=0,64$ și $M_{S1}=2,5$ se caracterizează prin rezistențe mecanice ridicate. Valoarea ridicată a M_{S1} are ca scop asigurarea unei cantități corespunzătoare de fază lichidă în clincher, pentru a evita dificultățile ce apar la ardere prin formarea de lipituri și inele care pot să blocheze cuptorul /6/.

Cimenturile ferroportland nesilicioase de tip Kuhl ($M_{Al}=1,2$ și $M_{S1}=1,2$) și de tip Albert ($M_{Al}=0,64$ și $M_{S1}=1,5$) caută să realizeze un conținut cât mai mare de C_4AF prin scăderea conținutului în silicați, fără ca prin aceasta rezistențele cimentului să fie sacrificate; conținutul ridicat de C_4AF determină rezistențe inițiale mari, contracție redusă, căldură de hidratare mică, stabilitate la acțiunea sulfatică - proprietăți care asigură acestor cimenturi, domenii importante de aplicație: baraje, drumuri, porturi maritime, etc. Aceste cimenturi se obțin prin ardere la temperaturi scăzute.

În /78/ se arată că cimentul înalt feritic, cu întărire rapidă se poate obține prin ardere la 1250-1300 °C a unui amestec de materii prime cu $M_{S1} < 0,81$; $M_{Fe} < 0,98$. Utilizând mineralizator CaF_2 și $CaSO_4$ prin ardere la 1250-1300 °C se obține un clincher care conține: 30...75% C_4AF , 0...23% C_2S , 17...34% $C_3A_3.CaSO_4$ și 8...12% $C_{11}A_7.CaF_2$. Cimentul obținut din acest clincher prezintă rezistență la compresie, după 24 ore de întărire, între 320 și 450 daN/cm².

În /79/ se propune cimentul portland cu întărire rapidă, cu conținut ridicat de oxid de fier, obținut dintr-un clincher cu conținut de: 50-65% C_2S , 0-2% C_3A și 12-20% C_4AF .

Ca urmare a temperaturii relativ scăzute de formare a C_4AF și a proprietăților lui hidraulice bune, acesta este unul din componenții mineralogiei de bază din cimenturile sulfat-aluminatice. Astfel în /80/ sînt semnalate cimenturi cu conținut de 33-68% C_4AF , alături de C_4A_3S și C_2S . Aceste cimenturi s-au obținut prin arderea unor amestecuri de materii prime naturale, la temperaturi de 1230-1250 °C. Cimenturile obținute prezintă întărire rapidă și rezistențe ridicate, corespunzătoare mării 500.

554358
292 F

Cap.3. CIMENTURI CU INTARIRE RAPIDA SI TEMPERATURA JOASA DE ARDERE

3.1. Cimenturi cu continut de halogenoaluminati de calciu

In ultimul timp interesul pentru heptaaluminatul de calciu, $C_{12}A_7$, și diferitele lui modificatii a crescut mult, constatindu-se că unele din aceste modificatii pe lângă interacțiune rapidă cu apa, în condiții potrivite dezvoltă și rezistențe mecanice superioare. Ca urmare a apărut o clasă de cimenturi cu întărire rapidă cu conținut de $C_{12}A_7$ și mai ales cu modificatiile lui halogenate.

3.1.1. Structura și proprietățile compusului $C_{12}A_7$ și a modificatiilor lui

La început Rankin și Wright /81/ au indicat pentru acest compus formula C_5A_3 , cu două forme polimerice - una cubică și alta ortorombică, forma cubică fiind stabilă, iar cea ortorombică instabilă. Acum este stabilit că cele două presupuse forme polimerice sînt faze independente, compusul ortorombic fiind descris de formula C_5A_3 , iar cel cubic de formula $C_{12}A_7$ /82 + 85/.

$C_{12}A_7$ prezintă o rețea cristalină formată din tetraedri $[AlO_4]^{5-}$ parțial legați prin punți de oxigen, și octaedri $[CaO_6]^{10-}$, /82/. Rețeaua prezintă "goluri" structurale mari care pot fi considerate responsabile de interacțiunea rapidă cu apa a acestui compus. Încălzit în aer, $C_{12}A_7$ preia ușor apa din umiditatea atmosferică, suferind o hidroxilare, formula sa brută în aceste condiții fiind $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$, /86 - 88/. Celula elementară a compusului anhidru conține două molecule de $C_{12}A_7$, lăsînd doi ioni de oxigen în afară ($Ca_{24}Al_{28}O_{64}$) care sînt capabili să formeze grupe hidroxil /89/.

Brisi Cesare /90/ arată că $C_{12}A_7$ obținut prin ardere la temperaturi mai mari de 900 °C, în aer, conține întotdeauna un surplus de oxigen. Astfel $C_{12}A_7$, sintetizat în aer, la temperaturi de 1250-1350 °C conține 0,10-0,12% surplus de oxigen. Valoarea surplusului de oxigen crește prin scăderea conținutului de apă sau grupări OH în atmosfera cuptorului și mai ales prin arderea în atmosferă oxidantă. Surplusul maxim de oxigen (0,56%) a fost

prezent în probele sintetizate în atmosferă oxidantă la temperatura de 1300 °C. Aceste probe corespund formulei $C_{11}A_7.CaO_{1,49}$.

Rezultatele prezentate de Brisi arată că heptaaluminatul de calciu are formula limită $C_{11}A_7.CaO_2$, în care cei doi atomi de oxigen pot fi înlocuiți cu doi atomi de fluor sau clor sau cu două grupări OH, atunci când sinteza se realizează în prezența acestor halogeni sau a umidității. Această comportare se explică prin faptul că în celula elementară cubică, a $C_{12}A_7$ doi din cei 66 atomi de oxigen nu posedă poziții precise, ei sînt distribuiți statistic și pot fi total sau parțial substituiți de ioni monovalenți: OH^- , Cl^- , F^- . Structura compusului $C_{12}A_7$ se conservă însă și în urma acestor substituții, avînd loc însă o variație a parametrului reticular, indicelui de refracție, densității, tabelul 1.

Compoziția elementară a $C_{12}A_7$ și $C_{11}A_7.CaF_2$ este dată în tabelul 2, /91/.

În scopul stabilirii structurii derivaților halogenați Jeevaratnam /88/ a preparat amestecuri cu conținut variabil de $CaCl_2$ pe care le-a calcinat la temperaturi între 900-1300 °C. S-a observat că valoarea parametrului reticular și a indicelui de refracție rămîne practic constantă în intervalul de temperatură studiat, pentru un conținut constant de $CaCl_2$. Valorile parametrului reticular, în funcție de conținutul de $CaCl_2$ din probe sînt prezentate în figura 1.

Intrucît există două posibilități de formare a unor soluții solide halogenate:

a) Soluție solidă de forma $C_{12}A_7.CaX_2$ în care conținutul celulei elementare va fi $Ca_{26}Al_{28}O_{66}X_4$;

b) Soluție solidă de forma $C_{11}A_7.CaX_2$ în care conținutul celulei elementare va fi $Ca_{24}Al_{28}O_{64}X_4$.

Jeevaratnam și colaboratorii au preparat compozițiile corespunzînd celor două posibilități, iar după calcinare au constatat că numai probele cu stoichiometria $C_{11}A_7.CaX_2$ au dat un preparat optic omogen a cărui densitate a corespuns cu densitatea calculată. Aceste rezultate sugerează că cea de-a doua variantă este corectă, combinațiile halogenate ale $C_{12}A_7$ fiind de fapt soluții solide de forma $C_{12-y}A_7.yCaX_2$ în care $y \leq 1$, stabilitatea maximă corespunzînd pentru $y = 1$.

Prin încălzirea compusului clorurat cu exces de CaF_2 , ionul Cl^- este înlocuit cu F^- în schimb înlocuirea fluorului prin încălzirea compusului fluorurat cu exces de $CaCl_2$ nu este posibilă.

Proprietatea	Compușul	B a b l i o R r a f i e			
		Gorșkov V.S. /91/	Kurze R.V. și Welch J.H./82/	Roy D.K. și Roy R./82/	Jeevaratnam J. și Glaser F.P./82/
Parametru reticular (Å)	$C_{12}A_7$ (anhidru)	11,9880	11,9880	11,9770	11,9830
	$C_{11}A_7.Ca(OH)_2$	11,9747	11,9747	11,9870	11,9760
	$C_{12}A_7$	1,608	1,61	1,616	1,610
	$C_{11}A_7.Ca(OH)_2$	1,619	1,62	1,610	1,620
	$C_{11}A_7.CaF_2$	1,601	-	-	-
Densitate (g/cm ³)	$C_{12}A_7$	2,68	2,68	-	2,68
	$C_{11}A_7.Ca(OH)_2$	2,73	2,73	-	2,72
	$C_{11}A_7.CaF_2$	2,70...3,12	-	-	-
	$C_{12}A_7$	5	-	-	-
Densitate (Vobus)	$C_{11}A_7.Ca(OH)_2$	-	-	-	-
	$C_{11}A_7.CaF_2$	6	-	-	-

Compușul	Masa molară	Tabelul 2a						
		% CaO	% Al ₂ O ₃	% Ca	% Al	% O	% CaF ₂	% F
$C_{12}A_7$	1386,68	48,53	51,47	34,86	27,24	38,08	-	-
$C_{11}A_7.CaF_2$	1408,67	43,79	50,67	34,17	26,82	36,25	5,54	2,69

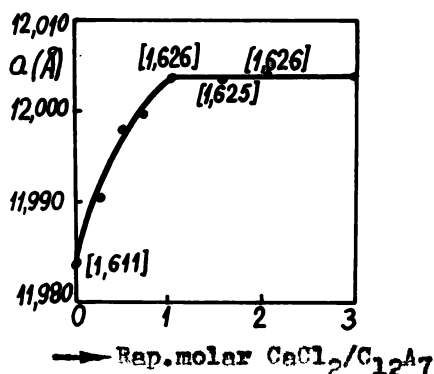
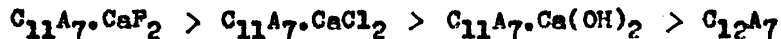


Fig. 1. Valoarea parametrului reticular (a) și a indicelui de refracție a soluțiilor solide cloroaluminatice.

De asemenea autorii au observat că nici una din fazele halogenate nu preia umiditatea din aer. În schimb nici C_{12}A_7 și nici $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ nu reacționează cu CaBr_2 .

În concluzie se poate afirma că stabilitatea relativă a acestor compuși este:



Această ordine a stabilității este susținută și de datele tabelului 1, din care se vede că $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ are densitatea și duritatea cea mai mare.

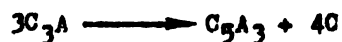
În natură s-a descoperit, în calcarele înglobate în lavă, un mineral asemănător cu C_{12}A_7 , care poartă denumirea de maienit /91/.

În literatura de specialitate se acordă un interes sporit modificărilor fluorurate a maienitului, $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$, lucru ușor de înțeles dacă se ține seama de stabilitatea maximă a acestuia, arătată anterior.

Faptul că aluminatul tricalcic, C_3A , este instabil în prezența compușilor cu fluor, semnalat în multe lucrări /92.- 94/ se explică tocmai prin stabilitatea mai ridicată a $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ care se formează în aceste condiții, chiar dacă aceste lucrări indică formarea compusului C_5A_3 - forma cubică, în locul C_3A . Acum se știe că formula corectă a aluminatului de calciu în discuție nu este C_5A_3 ci C_{12}A_7 /82...85/. Dacă ținem cont că în prezența CaF_2 în locul C_{12}A_7 se formează $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$, care are practic același spectru de difracție RX ca și C_{12}A_7 , devine clar de

ce în lucrările mai vechi se arată că în prezența compușilor cu fluor în locul C_3A se formează C_5A_3 .

Toropov /93/ arată că adaosul de KF la C_3A determină descompunerea acestuia, începând cu temperatura de 800 °C.



Descompunerea termică a C_3A sub influența KF se observă pînă la 1300 °C. Peste această temperatură se formează din nou C_3A , figura 2. O influență asemănătoare arată și NaF.

A fost studiată de asemenea și influența CaF_2 . S-a observat că adaosul de CaF_2 începe să arate influență, prin descompunerea C_3A cu formare de C_5A_3 și C, la temperaturi mai înalte decît KF și NaF. Linile de difracție a C_5A_3 și CaO liber apar la temperatura de 1000 °C. În schimb influența CaF_2 se păstrează pînă la temperatura de 1400 °C, peste care începe reformarea C_3A .

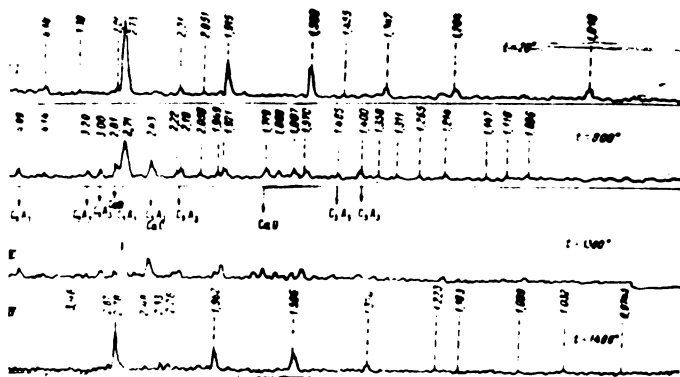
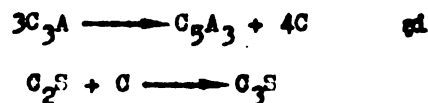


Fig.2. Spectrele de difracție RX ale C_3A cu adaos de KF, la diferite temperaturi

Rezultate similare a obținut Satarin /92/, care consideră că în procesul arderii amestecului de materii prime pentru obținerea cimentului, în cazul adaosului de CaF_2 , sînt posibile următoarele reacții:



și ca urmare sugerează reglarea distribuției oxidului de calciu între Al_2O_3 și SiO_2 prin adaosul de CaF_2 , în scopul sporirii cantității de C_3S din clincher.

Okerekov /94/ arată că dintre toți alumiții de calciu este instabil în prezența fluorurilor numai C_3A .

În ce privește domeniul de stabilitate termodinamică a $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ păreri sînt contradictorii. În timp ce în lucrările /92 - 94/ se arată că peste $1300^\circ C$ (în prezența KF și NaF) respectiv peste $1400^\circ C$ (în prezența CaF_2) se reformează C_3A , ceea ce echivalează cu descompunerea C_5A_3 (care de fapt este $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$), în lucrarea /95/ se arată că $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ prezintă stabilitate termică înaltă și ca urmare poate fi prezent în clincherele portland obținute prin utilizarea mineralizatorilor cu fluor.

Plecînd de la $CaCO_3$, Al_2O_3 și CaF_2 Volkovskii și colaboratorii /95/ au preparat amestecuri corespunzătoare obținerii C_3A , $C_{12}A_7$ și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, pe care le-au ars la $1200^\circ C$, timp de 6 ore, apoi le-au supus analizei RX, IR și determinării indicelui de refracție. Spectrele de difracție RX și curbele IR obținute sînt prezentate în figurile 3 și 4.

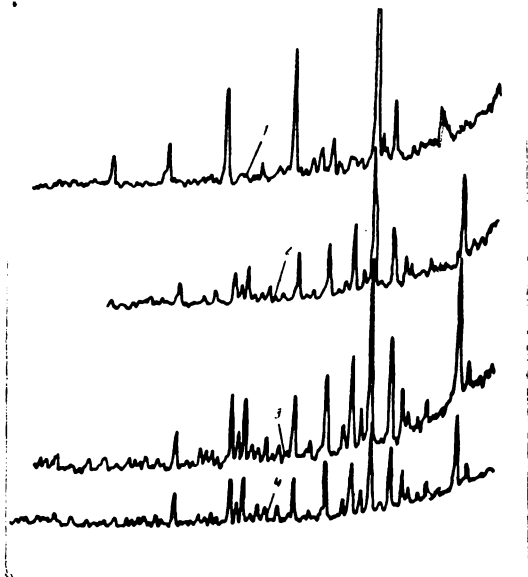


Fig.3. Spectrele de difracție RX a alumiților de calciu și a compuşilor cu fluor.
1- C_3A ; 2- $C_{12}A_7$; 3- $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$;
4- $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ după calcinare la $1450^\circ C$, timp de 8 ore.

Se observă că $C_{12}A_7$ și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ prezintă practic același spectru de difracție RX. Spectrele IR ale celor doi compuşi sînt de asemenea foarte apropiate, doar cu o deplasare a benzilor de

absorbție spre lungimi de undă mai mari în cazul fluorocalminatului.

În scopul studierii stabilității termice a fluorocalminatului, probe din acestea au fost calcinate la temperatura de 1450 °C timp de 2 ore. Această temperatură a fost aleasă pe baza unor indicații din literatură care arătau că la temperaturi peste 1300-1400 °C în amestecurile cu conținut de fluor se reformează C_3A /93/.

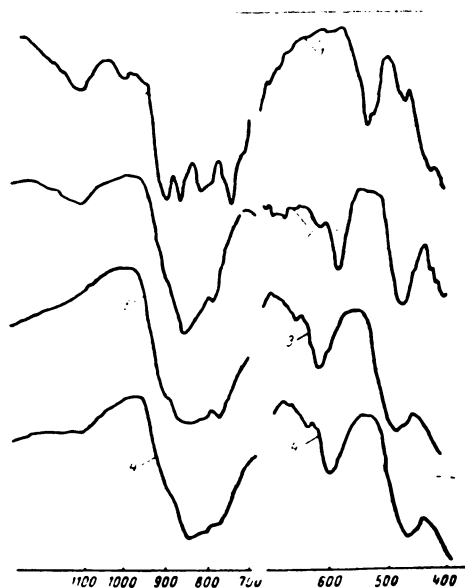


Fig.4. Spectrele IR ale aluminatilor de calciu și a compuşilor cu fluor.
1- C_3A ; 2- $C_{12}A_7$; 3- $C_{11}A_7.CaF_2$; 4- $C_{11}A_7.CaF_2$
după calcinare la 1450 °C, timp de 8 ore.

Din datele analizei RX și IR rezultă că probele calcinate nu se deosebesc de cele necalcinate. Ca urmare durata de calcinare a fost mărită la 8 ore. Spectrele RX și IR a probei $C_{11}A_7.CaF_2$ calcinată 8 ore (curbele 4 din figurile 3 și 4) sînt analoage cu a probei necalcinate (curbele 3 din aceleași figuri). Analiza microscopică a acestor probe pune în evidență granule izotrope cu indicele de refracție 1,601. Înseamnă că prin calcinarea timp de 8 ore la 1450 °C compusul $C_{11}A_7.CaF_2$ nu se modifică, ceea ce dovedește o stabilitate termică suficientă pentru ca el să apară în clincherele obținute din amestecuri de materii prime cu adaos de compuşii cu fluor.

Deosebirile de păreri în ceea ce privește stabilitatea termică a $C_{11}A_7.CaF_2$ (respectiv a C_3A , format în prezență de CaF_2) nu se pot explica decît prin condiții de lucru diferite, care

vine să mai ales posibilitatea volatilizării fluorului. Desigur că dacă se pleacă de la C_3A , cu adaos de compus 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 volatilizarea fluorului și în locul $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ rămâne $C_{12}A_7$, mai puțin stabil decât $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ și se pare, mai puțin stabil decât C_3A . Ca urmare $C_{12}A_7$ (respectiv C_5A_3 în lucrările mai vechi) reacționează cu surplusul de CaO prezent și se reface C_3A . Această explicație concordă cu observațiile lui Toropov /93/ conform cărora reformarea lui C_3A în probele cu KF se observă la 1300 °C, pe când în probele cu CaF_2 se observă la 1400 °C, CaF_2 volatilizându-se mai greu decât KF.

În acest context se înțelege că stabilitatea lui $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ pe lângă temperatură este condiționată de durata de staționare la această temperatură, de cantitatea de CaF_2 (sau alți compusi cu fluor) utilizată și de toți factorii care influențează volatilizarea fluorului.

În ce privește reactivitatea față de apă a $C_{12}A_7$ și a modificărilor lui halogenate, toți cercetătorii sînt de acord că interacționează rapid cu apa, imprimînd cimenturilor în care se găsește, priza și întărirea rapidă. În legătură cu rezistențele dezvoltate există însă diferențe foarte mari între valorile indicate de diferiți autori. Aceste diferențe între rezistențele indicate în literatură pentru $C_{12}A_7$ respectiv modificările lui halogenate se explică prin condițiile diferite de obținere, rolul hotărîtor revenind prezenței halogenilor. În lipsa halogenilor se obține $C_{12}A_7$ sau $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$ (în prezența umidității) care interacționează extrem de rapid cu apa, formarea hidroalumiinaților hexagonali avînd loc încă înainte de punere în operă ceea ce are efect negativ asupra rezistențelor dezvoltate. În plus transformarea, în timp, a hidroalumiinaților hexagonali în hidroaluminat de calciu cubic (C_3AH_6) este însoțită de variația importantă a volumului specific ceea ce afectează negativ evoluția rezistențelor mecanice în timp.

Spre deosebire de $C_{12}A_7$, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ prezintă stabilitate termodinamică mai mare, deci va interacționa mai lent cu apa, permițînd o punere corespunzătoare în operă, priza rămînînd însă rapidă. În plus ionii de F^- au efect pozitiv accelerînd transformarea hidroalumiinaților de calciu hexagonali în hidroaluminat

cubic și reducând efectele negative ale acestei transformări după formarea structurii de rezistență /96/.

Interesul acordat compusului $C_{12}A_7$ și mai ales modificărilor lui halogenate este justificat de efectul pozitiv pe care îl are prezența lui asupra proprietăților cimentului, permițând obținerea unor cimenturi cu întărire rapidă sau ultrarapidă și rezistențe ridicate la primele termene de întărire.

Cimenturi cu conținut de halogenoaluminati de calciu

Aceste cimenturi se caracterizează prin întărire rapidă și rezistențe mecanice ridicate. În ce privește obținerea unor cimenturi cu conținut de halogenoaluminati, în literatura de specialitate s-au conturat două direcții:

a) Introducerea unor adaosuri cu conținut de halogeni (CaF_2 , K_2SiF_6 , etc.) în amestecul de materii prime și ardere la temperaturi de 1200-1350 °C;

b) Amestecarea unor cimenturi portland cu halogenoaluminat preparat anterior și eventual cu adaosuri pentru reglarea prizei.

Fiecare din aceste două variante are atât avantaje cât și dezavantaje.

3.1.2. Cimenturi halogenoaluminatice obținute prin introducerea halogenilor în amestecul de materii prime

Introducerea compușilor cu conținut de halogeni în amestecul de materii prime pentru obținerea cimentului influențează puternic capacitatea de reacție și procesele ce descurg la ardere, cu implicații majore asupra compoziției fazale a clincherului obținut /97 - 115/.

Datt /97/ arată că în prezența CaF_2 , în intervalul 950 - 1170 °C, se formează următorii compuși: $2(C_2S).CaF_2$; $C_2S.CaF_2$; $3(C_3S).CaF_2$; $C_{11}A_7.CaF_2$; $C_{11}S_4.CaF_2$. Ultimul este stabil în intervalul de temperatură 1100-1185 °C, la 1185 °C se topește incongruent, cu formare de C_3S și topitură. C_3S apare astfel la temperatură cu 150-200 °C mai joasă decât în amestecurile de materii prime obișnuite. Compusul $C_{11}S_4.CaF_2$ poate include în rețeaua sa cristalină 4-5% Al_2O_3 și 3,5-4,5% Na_2O .

În sistemul $CaO-CaCl_2$, în timpul procesului de ardere se formează un clorosilicat cu basicitate inferioară, $Ca_{2,15}Si_{4,15}+(0...0,035) Cl_{0...0,07}$ în care $CaO:SiO_2 \approx 2$ și un clorosilicat cu basicitate superioară, $Ca_{3,06}-(0...0,1)Mg(0...0,1)$

$\cdot Al_0,09SiO_5,2+(0...0,1)Cl(0...0,08)$ în care $CaO:SiO_2 \approx 3$. În rețeaua acestor silicați Cl^- poate substitui izomorf O^{2-} /97/.

La temperaturi între 1084-1100 °C clorosilicatul cu bazicitate inferioară se descompune în α' - C_2S și o topitură de $CaCl_2$ care se scurge din cristale.

Mendez /98/ arată că în prezența unui adaos de 0,5-1,5% CaF_2 în amestecul de materii prime, în probele arse la 1000 și 1200 °C conținutul de β - C_2S este direct proporțional, iar conținutul de CaO liber invers proporțional cu cantitatea de CaF_2 din amestecuri. Faza aluminică principală, în prezența CaF_2 este $C_{11}A_7.CaF_2$. La temperatura de 1280 °C, cu mărirea dozajului de CaF_2 raportul C_3S/CaO crește, iar conținutul de C_3A scade.

În /99/ este semnalată influența CaF_2 , de accelerare a descompunerii $CaCO_3$, scăderea temperaturii de apariție a fazei lichide în clincher, de la 1360 °C la 1300 °C. La 1300 °C este prezent $C_{11}A_7.CaF_2$, iar CaO eliberat contribuie la formarea alitului în cantități sporite.

Lughinina /100/ semnalează unele diferențe referitoare la influența fluorinei asupra transformărilor la arderea amestecului de materii prime, în funcție de modul de introducere a acesteia. Determinările asupra unui ciment de fabrică au arătat că se obține un clincher cu rezistențe mecanice mai bune dacă se omogenizează în prealabil fluorina împreună cu calcarul. În schimb dacă se realizează omogenizarea prealabilă a fluorinei cu argila se obține un clincher cu grad de alb mai ridicat decât în cazul adăugării fluorinei la amestecul de calcar și caolin.

Blanco-Valera /101/, urmărind influența adaosului de 0,2% fluorină la un amestec de materii prime (SiO_2 -14,13%; Al_2O_3 -4,14%; Fe_2O_3 -1,76%; CaO -43,45%; MgO -1,81%; SO_3 -0,5%; Na_2O -0,23%; K_2O -0,63%; P.C.-33,9%) a constatat că prezența CaF_2 scade temperatura de formare a C_3S , stimulează descompunerea ghehlenitului în intervalul de temperatură 1160-1200 °C, cu formarea de C_2S și $C_{11}A_7.CaF_2$, cu efecte pozitive asupra proprietăților clincherului rezultat.

Nichiforov /102/ semnalează efectul pozitiv al adaosului de CaF_2 în amestecul de materii prime constând în redistribuirea oxidului de calciu între Al_2O_3 și SiO_2 , cu creșterea corespunzătoare a conținutului de C_3S în defavoarea C_2S . Pentru conținutul de 0,25-0,30% CaF_2 în amestec s-au obținut clinchere cu diferențe de 10-15% C_3S , tabelul 3.

Tabelul 3.

Caracterisarea modulară			CaF ₂ (%)	Conținut (%)			Compoziție fazală determinată (%)			R ₀ 28 zile (daN/cm ²)	
KH	M _{Si}	M _{Al}		R ₂ O	MgO	Alit (calculat)	Determinarea RX a alitului	Analiză petrografică			
								Alit	Belit	Alte faze	
0,90	2,3	1,4	-	0,72	1,95	58	56	60	18	22	507
0,90	2,3	1,4	-	0,84	2,00	58	56	60	17	23	503
0,91	2,2	1,4	0,10	0,94	2,40	58	56	62	18	20	527
0,91	2,3	1,4	0,15	0,94	2,40	58	58	62	18	20	543
0,92	2,3	1,4	0,20	2,00	2,00	60	66	70	10	20	563
0,92	2,2	1,5	0,22	-	-	60	66	73	5	22	575
0,92	2,2	1,5	0,25	0,82	1,97	60	68	75	5	20	590
0,92	2,3	1,4	0,35	0,82	1,97	60	70	75	5	20	603

Activitatea clincherului cu conținut de fluor, determinată conform GOST 310.1-76-310.4-76 s-a aflat în limitele 527-600 daN/cm². S-a observat de asemenea că în cazul arderii amestecului de materii prime cu adaos de CaF₂ căptușeala cuptorului (5x185 m) a prezentat o mai mare uniformitate și rezistență în comparație cu amestecurile de materii prime fără adaos de CaF₂. Prin mărirea concentrației de fluorină peste 0,20-0,25% s-a observat creșterea radiației termice a cuptorului în zona de ardere.

Pentru a urmări influența adaosului de halogeni asupra reactivității amestecului de materii prime și asupra proprietăților clincherului obținut, Vlasova /103/ a folosit un amestec cu KH = 0,86-1,00; M_{Si} = 1,0-1,8 și M_{Al} = 4,0-8,0, la care a adăugat 0,1-5,0% halogeni. După măcinare până la un residuu de 0,6-1,2% pe sita nr.008 amestecurile au fost supuse arderii la temperaturi de 1150, 1200, 1250, 1300 și 1350 °C. Capacitatea de reacție a amestecurilor cu conținut de halogeni s-a apreciat prin comparare cu amestecurile fără adaos de halogeni, tabelul 4.

Se observă că introducerea fluorului determină legarea completă a CaO în intervalul de temperatură corespunzător reacțiilor în fază solidă, în amestecurile obișnuite.

Tabelul 4.

Nr. amestec	Conținutul de CaF_2 (%)	Caracteristicile clincherului			Conținutul de CaO liber (%) după arderea amestecurilor 30 min. la (°C)				
		KH	M_{S1}	M_{A1}	1150	1200	1250	1300	1350
1	-	0,87	1,78	8,32	-	-	3,70	1,30	0,18
2	6	0,88	1,69	6,71	6,20	1,60	0,31	-	-
3	8	0,91	1,76	7,04	0,93	0,56	-	-	-
4	10	0,85	1,73	6,53	0,50	-	-	-	-
5	-	1,00	1,46	6,90	-	-	4,80	2,30	0,62
<u>CaCl_2</u>									
6	6	1,00	1,44	6,47	-	3,30	0,81	-	-
7	8	1,00	1,45	6,56	1,60	0,65	-	-	-

Studiile termografice ale procesului de ardere, cu înregistrarea curbelor ATD, T și de asemenea conductivitatea electrică, figura 5, au arătat că asimilarea CaO se realizează la temperaturi mult mai joase în amestecurile cu adaos de CaF_2 .

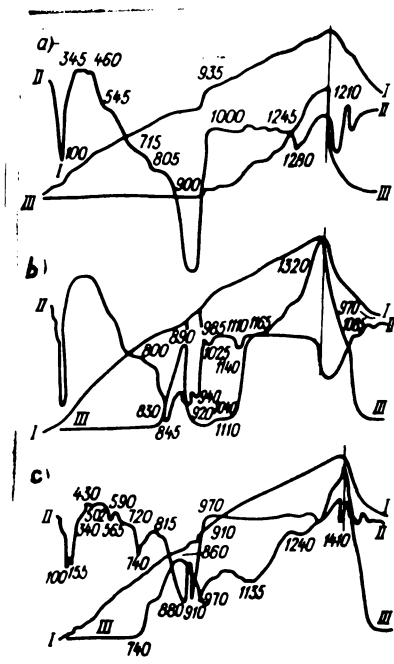


Fig.5. Termogramele amestecurilor de materii prime cu $\text{KH}=1,0$.

I - curba de temperatură;

II - curba ATD;

III - curba conductibilității electrice ($\geq 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

a) de referință;

b) cu adaos de 6% CaF_2 ;

c) cu adaos de 6% CaCl_2 .

Se observă că în amestecul cu CaF_2 , la temperatura de 890°C conductibilitatea electrică crește brusc ceea ce dovedește apariția primei topituri eutectice. O parte importantă din CaCO_3 se consumă imediat după aceasta ca urmare a formării belitului, a cărei prezență este semnalată la 850°C , cu $200-250^\circ\text{C}$ mai devreme decât în amestecurile fără adăos de halogeni.

Formarea alitului a fost semnalată la $1150-1200^\circ\text{C}$. Aceasta se poate explica prin descompunerea $\text{Ca}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}\text{X}_2$ cu formare de C_3S și CaF_2 care intră în compoziția $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$.

Pentru obținerea clincherului cu conținut de halogeni în condiții semiindustriale Vlasova și colaboratorii /103/ au utilizat cuptoare rotative cu lungimea de 8 și 9 m. Arderea s-a făcut în atmosferă oxidantă. Temperatura de asimilare completă a CaO în clincherele cu conținut de fluor s-a situat între $1100-1160^\circ\text{C}$, în funcție de conținutul de fluor ($4,0-0,2\%$) și de compoziția amestecurilor. Utilizarea compozițiilor cu exces de clor nu a dus la legarea completă a CaO .

În cazul arderii amestecurilor cu fluor, în momentul asimilării complete a CaO , rămâne aproximativ jumătate din cantitatea inițial introdusă, iar în cazul arderii amestecurilor cu clor (pentru $\text{CaO} \leq 1,5\%$) rămâne probabil $20-30\%$ din clor.

Determinarea fluorului și a clorului în clinchere se poate realiza fie pe cale spectrofotometrică /104/, fie pe cale potențimetrică /105/ folosind un electrod sensibil la ioni de F^- respectiv Cl^- (Orion-Model 91-00).

Captarea halogenilor din gazele de ardere este dificilă și de aceea trebuie căutată reținerea lor în amestecul de materii prime.

Compoziția mineralogică a clincherelor cu conținut de halogeni, elaborate de Vlasova și colaboratorii este prezentată în tabelul 5.

Microstructura clincherelor s-a caracterizat prin dimensiuni mici a cristalelor, iar rezistența la măcinare a fost cu $20-30\%$ mai mică decât cea a clincherelor obișnuite.

Procesul de hidratare a clincherelor cu conținut de halogeni s-a studiat cu ajutorul microscopului electronic și analiză termică diferențială; s-a dovedit că modificările halogenate a maienitului se hidratează rapid și în plus accelerează procesul de hidratare a alitului. Imediat după amestecare cu apă se formează cantități mari de etringit și C_4AH_{13} și un gel cu conținut

Tabelul 5.

Nr. clincher	C o m p o z i ț i e (%)							
	C1 ⁻	F ⁻	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₁ A ₇ .CaF ₂	C ₁₁ A ₇ .CaCl ₂	C ₄ AF
1	-	-	38	30	25	-	-	4
2	-	1.00	46	28	-	17	-	6
3	-	1.03	61	16	-	18	-	3
4	-	2.16	37	40	-	18	-	3
5	-	-	40	22	25	-	-	7
6	-	1.10	68	0	10	11	-	5
7	-	1.27	71	0	8	12	-	6
8	-	1.65	70	5	-	18	-	5
9	-	1.03	71	0	-	15	-	5
10	0.13	-	67	-	6	-	14	5
11	0.35	-	65	0	0	-	24	6

de fluor, Al(OH)_pF_q.

Rezistențele mecanice ale pietrei de ciment în prima etapă sînt determinate de aglomerările de etringit și Al(OH)_pF_q, iar la perioade mai lungi participă și hidrosilicații de calciu. Cimenturile cu conținut de halogeni au prezentat o degajare de căldură mai mare decît cimenturile obișnuite.

Caracteristicile fizico-mecanice ale cimenturilor obținute, cu adăosuri optime de sulfat de calciu sînt prezentate în tabelul 6, /103/. Pentru comparație sînt date și rezultatele determinărilor pe un ciment aluminos, marca 600 (Nr.12).

Tabelul 6.

Nr. ciment	S _o (cm ² /g)	Apa de consistență normală (%)	Timp de priză h-min		Rezistența la compresiune (daN/cm ²)				
			Inceput	Sfîrșit	6 h	10h/1s1	7 zile	28 zile	
2	5000	31.33	0-10	0-12	107	113	105	283	426
3	5000	28.00	0-12	0-20	94	100	98	376	460
4	5000	27.66	0-25	0-30	120	127	133	286	311
8	2150	28.00	0-13	0-16	98	104	92	326	412
10	5200	26.00	0-38	1-05	117	149	272	437	295
11	4890	26.00	0-31	0-50	65	184	288	435	476
12	5000	27.80	1-50	2-11	7	88	276	623	647

Rezultatele prezentate demonstrează că cimentul cu întărire rapidă, cu conținut de halogeni poate substitui cu succes cimentul rapid aluminos.

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% Al_2O_3 și utilajul tehnologic al fabricilor de ciment obișnuite. Temperatura de ardere a acestor cimenturi se recomandă în intervalul de 1180 - 1300 °C, /103/.

Basindu-se pe rezultatele de laborator obținute, Vlasova și colaboratorii au trecut la obținerea cimentului fluorocaluminos în condiții industriale /106/. În acest scop au folosit un amestec compus din calcar și zgură de la fabricarea aluminiului. Cantitatea de CaF_2 introdusă în amestec s-a calculat cu formula:

$$\%CaF_2 = 0,11(\%Al_2O_3 - 0,26\% Fe_2O_3) + 1,26\% Na_2O + 0,86\% K_2O$$

Clincherul obținut a conținut 15% $C_{11}A_7.CaF_2$ și 65% alit, ceea ce a corespuns la o compoziție mineralogică ce poate fi calculată cu formulele:

$$\%C_3S = 4,1\% CaO + 3,7\% Na_2O + 2,4\% K_2O - 7,6\% SiO_2 - 3,52\% Al_2O_3 - 5,71\% Fe_2O_3 - 2,85\% SO_3;$$

$$\%C_{11}A_7.CaF_2 = 1,97(\%Al_2O_3 - 0,68\% Fe_2O_3)$$

În tabelul 7 sînt prezentate rezultatele determinărilor pe clinchere obținute, cu conținut de fluor în clincher între 0,5 - 0,8% /106/.

Rezultate asemănătoare sînt prezentate în /107/, autorii au folosit un amestec de materii prime cu următoarea compoziție: 20-35% Al_2O_3 ; 7,2-15,5% SiO_2 ; 52-65% CaO ; 1,3-2,6% F și sub 3% Fe_2O_3 . Arderea s-a făcut la temperaturi cuprinse între 1240-1360 °C, obținînd clinchere cu 40-60% $C_{11}A_7.CaF_2$ și 30-15% C_3S . Timpul de priză al cimentului obținut s-a reglat prin adăos de ghips sau amestec de semihidrat și anhidrit.

Pentru a urmări influența adăosului de CaF_2 asupra proprietăților clincherului obținut, în funcție de compoziția de bază a clincherului și de modul de introducere, Lughinina /108/ a folosit trei amestecuri de materii prime:

a) pentru ciment alitic ($KH=0,92$; $M_{S1}=2,3$; $M_{A1}=1,4$)

b) pentru ciment cu întărire rapidă ($KH=0,89$; $M_{S1}=2,4$;

$M_{A1}=1,2$)

Tabelul 7.

Conținut de (%)	Fluor în clinchor	Ghips în ciment	S ₀ (cm ² / g)	Apa de consistență normală (%)	Timp de priză (h-min)		Rezistența (daN/cm ²)						
					Început	Sfârșit	La compresiune (ziile)	La încovoiere (ziile)	La compresiune (ziile)	La încovoiere (ziile)			
0,6	10,0	4900	30,0	0-10	0-18	1/4	1	7	28	1/4	1	7	28
0,6	8,0	4700	29,6	0-20	0-30	13	148	372	240	5	34	43	43
0,8	8,0	4800	29,3	0-18	0-25	30	225	294	332	4	43	42	32
0,5	6,0	4300	30,0	0-40	1-35	81	205	300	340	16	37	40	35
						10	341	492	597	3	52	56	73

e) pentru ciment rezistent la sulfazi ($KH=0,83$; $M_{B_1}=2,2$; $M_{Al}=0,92$).

S-au realizat și amestecuri diferind între ele doar prin condițiile de realizare a contactelor inițiale ale CaF_2 cu unul din componenții amestecului de materii prime.

Rezultatele obținute au arătat că prin măcinarea prealabilă a CaF_2 cu calcarul are loc o scădere a conținutului de alit față de valoarea calculată, în acest caz însă s-au obținut clinchere cu cele mai bune rezistențe mecanice, comportare care se poate explica numai prin prezența în aceste clinchere a unui alit cu conținut minim de impurități și cu o structură omogenă, optimă.

În cazul clincherelor obținute din amestecuri de materii prime în care CaF_2 s-a amestecat în prealabil cu cenuga de pirită, s-a constatat conținutul maxim de alit, dar acesta a prezentat incluziuni de aluminiu și fier în rețeaua cristalină și ca urmare o activitate hidraulică mai slabă.

Amestecarea CaF_2 cu toți componenții amestecului de materii prime deodată a determinat scăderea temperaturii de apariție a fazei lichide în sistem și formarea unui alit cu mai multe incluziuni, o structură mai neomogenă și cu o activitate hidraulică mai slabă. Aceste rezultate arată că se poate îmbunătăți calitatea clincherului prin contacte inițiale foarte bune ale mineralizatorului cu unul din componenții amestecului de materii prime.

Mecanismul după care acționează $CaCl_2$ în amestecul de materii prime pentru obținerea cimentului a constituit de asemenea obiectul a numeroase lucrări, în special în vederea obținerii clincherelor alinitice. Nudelman și colaboratorii /109 - 112/ indică posibilitatea obținerii clincherului de ciment pe calea granulării amestecului de materii prime și combustibil solid, cu clorură de calciu și arderea pe grătar conveier. Scopul adăosului de $CaCl_2$ este de intensificare a proceselor din timpul arderii și de formare a clorocaluminatului de calciu în clincher. Pentru a reduce volatilitatea $CaCl_2$, autorii au folosit la granulare două amestecuri de materii prime, diferite numai prin conținutul de $CaCl_2$. Miezul granulelor a fost realizat din amestec de materii prime cu 5-10% $CaCl_2$, iar stratul exterior din amestec, cu conținut de 0,5-3% $CaCl_2$. Raportul între masa stratului exterior și masa miezului granulei a fost de 0,25. - 2.

Tot în scopul reducerii volatilizării CaCl_2 , autorii au supus arderii două straturi suprapuse pe grătar, în care stratul inferior a prezentat conținut mai mare de CaCl_2 , iar cel superior conținut mai mic.

În urma experiențelor lui Nudelman și colaboratorii a fost elaborată tehnologia de ardere a clincherului în topitură de CaCl_2 . Specificul acestei tehnologii constă în faptul că la făina brută pentru obținerea cimentului se adaugă 10-20% CaCl_2 față de numai 2-3% în calitate de mineralizator. Sub acțiunea topiturii de CaCl_2 , cu vâscozitate mică, ce apare la 700 °C, mineralele clincherului se formează mai ușor și la temperaturi mai joase (1000-1200 °C). În topitura de sare se formează un compus nou de tip silicat tricalcic, cu activitate hidraulică mai mare decât cea a alitului. Acest compus a fost denumit alinit /113/. Formula structurală și caracteristicile cristalografice ale alinitului sînt:



Sistem tetragonal: $a = 10,471 \text{ \AA}$

$c = 8,616 \text{ \AA}$

Indici de refracție: $N_g = 1,704$

$N_p = 1,609$

Densitate: $= 3,075 \text{ g/cm}^3$

Prin arderea amestecului de materii prime în topitură de CaCl_2 , între 500-700 °C pe suprafața granulelor de materie primă se formează la început $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$, apoi $\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$. Aceștia se descompun termic și între 700-900 °C se formează în continuare compuși complecși, cu caracter intermediar, de tip clorasilicat de calciu și ferit - cloroaluminat de calciu. Între 1000-1200 °C se formează alinitul. Deosebirea esențială între compușii intermediari și alinit este că în structura primilor, clorul se așează fie terminal, fie punte între doi ioni de Ca^{2+} , iar în alinit clorul ocupă poziție centrală, în coordinație octaedrică între ionii de Ca^{2+} /113/. Ca urmare ionul Cl^- se păstrează în rețeaua alinitului pînă la 1450 °C.

Compoziția chimică a clincherului alinitic, exceptînd conținutul în clor, nu diferă esențial de cea a clincherului obișnuit. În afară de alinit și cloroaluminat de calciu, clincherul mai conține C_2F și $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Porozitatea lui poate atinge 40-50%, ceea ce face ca măcinabilitatea lui să fie esențial mai bună decât a clincherului obișnuit.

Cimentul obținut prin măcinarea clincherului alinitic corespunde mărcilor 400 sau 500. Betoanele realizate cu ciment alinitic, în urma unui tratament termic (aburire) 5-6 ore ating 60-70% din rezistența după 28 zile /114/.

Problema coroziunii oțelului din armătură este controversată; unii autori susțin că în cazul betoanelor cu ciment alinitic coroziunea este importantă doar în faza de început de rigidizare, iar după un timp mai lung viteza de coroziune s-ar încetini în asemenea măsură încît pe ansamblu coroziunea este mai mică decît în cazul betoanelor obișnuite. Alți autori sînt de părere că odată cu hidratarea și rigidizarea crește în mod continuu cantitatea de cloruri solubile și astfel coroziunea avansează.

Încercări de obținere a cimentului alinitic au făcut și Révay și Bényei /115/. Rezultatele lor au confirmat indicațiile din literatură referitoare la acțiunea pozitivă a CaCl_2 asupra formării clincherului. În figurile 6 și 7 este prezentată dependența conținutului de CaO liber (în două clinchere) funcție de adosul de CaCl_2 și temperatura de ardere.

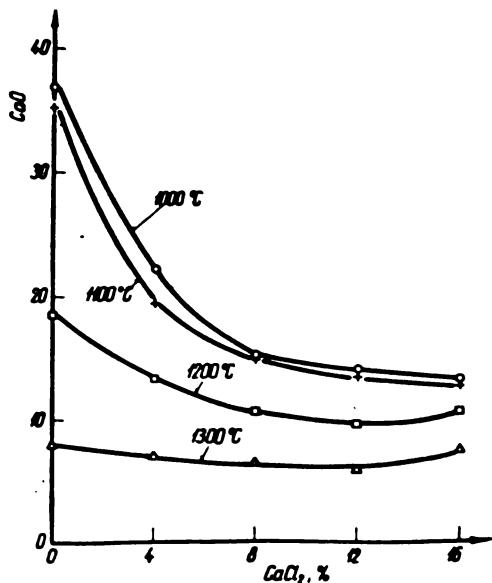


Fig. 6. Dependenta conținutului de CaO liber de cantitatea de CaCl_2 și temperatura de ardere, pentru un clincher cu $\text{KH} = 0,99$.

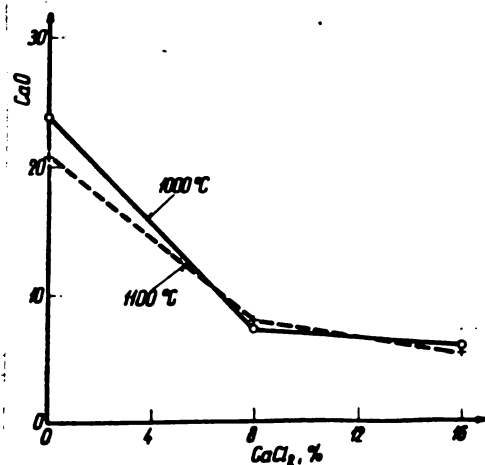


Fig. 7. Dependenta conținutului de CaO liber de cantitatea de CaCl_2 , pentru un clincher cu $\text{KH} = 0,94$.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor alinitice realizate de cei doi autori (4 compoziții) prin ardere la 1150 °C, 2 ore au fost nesatisfăcătoare - maxim 365 daN/cm², după 28 zile. Autorii atribuie aceste rezultate nesatisfăcătoare faptului că în condițiile de ardere aplicate CaCl₂ s-a eliminat într-o măsură prea mică.

Folosind clinchere cu conținut de halogenoalumiinați se pot obține și cimenturi cu adaosuri. În lucrarea /116/ se arată posibilitatea obținerii unui ciment cu întărire rapidă și rezistențe ridicate prin adaos de 10-30% zgură granulată, la un clincher conținând 1-50% C₁₁A₇.CaX₂. Cimentul conține de asemenea anhidrit și semihidrat sau ghips, cu raportul CaSO₄/Al₂O₃ < 2,4 (molar) și de asemenea Na₂SO₄ sau K₂SO₄. Acest ciment se caracterizează prin rezistențe mai mici, dar apropiate de ale cimentului fără adaos de zgură. De exemplu, cimentul format din 10 părți zgură granulată și 90 părți clincher cu 17% C₁₁A₇.CaX₂ a dezvoltat rezistențe la compresiune după 3 ore, 1 zi, 3 zile și 7 zile de: 109, 143, 239 și 322 daN/cm², în timp ce cimentul analog, dar fără zgură a prezentat după aceleași termene, rezistențe de: 118, 170, 307 și 366 daN/cm².

3.1.3. Cimenturi halogenoaluminatice obținute prin amestecarea unor cimenturi portland cu halogenoalumiinați preparați anterior

Deoarece la temperatura de formare a C₂S și C₃S cu viteze apreciabile, volatilitatea halogenilor introduși în amestecul de materii prime este destul de ridicată și deoarece temperatura de formare a C₁₁A₇.CaX₂ este mai joasă (1100-1200 °C), au existat încercări de a obține cimenturi rapide prin amestecarea unor clinchere de ciment portland cu halogenoalumiinați preparați anterior /117-120/.

Bilkov /117/ arată că prin folosirea unui adaos de 15% C₁₁A₇.CaX₂ (X = F, Cl) la un clincher portland se pot obține cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe inițiale ridicate. În /118/ se propune cimentul cu următoarea compoziție (în părți masă): 100 - component de bază conținând 10-80% C₂S, 90-20 părți C₁₂A₇ și de asemenea 2-1000 părți ghips.

În /119/, /120/ se indică de asemenea obținerea unor cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe inițiale satisfăcătoare, folosind amestecuri de C₁₁A₇.CaX₂, clincher portland și ghips, în

care conținutul de $C_{11}A_7CaX_2$ variază între 5-25%.

În /121/ se arată că se poate obține un liant cu întărire ultrarapidă compus dintr-un clincher cu conținut de $C_{11}A_7CaX_2$, C_3S și C_2S , în proporție de până la 30%, din ghips: 0,1-20% și cantități mici de sulfatați alcalini și sulfatați de Al, Mn, Mg. Acest liant atinge rezistențe ridicate după câteva minute și prezintă rezistențe stabile timp îndelungat, fiind indicat pentru realizarea unor reparații și închideri de scurgeri de apă.

3.1.4. Reglarea timpului de priză a cimenturilor cu conținut de halogenocaluminați de calciu

Datorită interacțiunii rapide a halogenocaluminaților de calciu cu apa, o problemă importantă este găsirea unor adăosuri potrivite pentru încetinirea acestui proces, fără ca rezistențele mecanice să fie afectate. Ca întăzitori ai procesului de priză se pot folosi: acid boric, borax, dextrină, acizi organici și sărurile lor, etc. În literatură există însă indicații și pentru folosirea sulfatului de calciu ca întăzitor de priză a acestor cimenturi. Astfel în /122/ se arată că pentru cimenturi cu conținut de 5-60% $C_{11}A_7CaX_2$ alături de C_3S , C_2S și C_4AF s-au obținut bune rezultate prin utilizarea unui întăzitor compus din anhidrit și fluorură de siliciu. Conținutul de anhidrit se dozează astfel ca raportul între Al_2O_3 (din clincher) și SO_3 (din anhidrit) să se găsească în limitele 0,7-1,8.

În /123/ se propune pentru încetinirea procesului de priză a cimenturilor cu conținut de $C_{11}A_7CaF_2$ un adăos de 0,5-10% format din acizi dicarboxilici nesaturați (maleic, fumaric), anhidridele lor și (sau) sărurile lor. Adăosul se poate introduce în stare uscată sau sub formă de soluție. Astfel, pentru un ciment cu conținut de $C_{11}A_7CaF_2$ timpul de început de priză a fost 13 minute și rezistența după 2 ore 59 daN/cm^2 , iar la utilizarea de 1% acid maleic (în stare uscată) timpul de priză a fost 23 minute și rezistența după 2 ore - 50 daN/cm^2 , iar la utilizarea a 2% acid fumaric (în stare uscată) timpul de priză a fost 21 minute și rezistența 100 daN/cm^2 .

În /124/ ca încetinitori pentru întărirea halogenocaluminaților de calciu se recomandă cloruri alcaline sau alcalinopământoase ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$) în cantitate de 0,1-8 moli la 1 mol Al_2O_3 .

În /125/ pentru reglarea timpului de priză a unui ciment cu conținut de $C_{12}A_7$ se folosește 2% $KHCO_3$ și 0,5% citrat acid de sodiu. Acidul citric în proporție de 1% se folosește și pentru reglarea timpului de priză a unui ciment aluminatic care conține 5% $C_{12}A_7$ și 40%CA, /126/.

3.2. Cimenturi cu conținut de sulfataluminat de calciu

3.2.1. Structura și proprietățile sulfataluminatului de calciu

Sulfataluminatul de calciu, cu formula $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$, sau C_4A_3S cristalizează în sistemul cubic, cu parametrul reticular $a = 18,39 \text{ \AA}$. Se prezintă sub formă de cristale transparente, cu indice de refracție 1,564 - 1,570. Este solubil în HCl și are densitate 2,61 g/cm³ /91/. Hidratarea C_4A_3S decurge intens asemănându-se din acest punct de vedere cu $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ /31/. Prin hidratarea sulfataluminatului de calciu rezultă faze cristaline care constituie o rețea a cărei ochiuri sînt umplute cu fază gelică, ceea ce determină înalta densitate și trînicia pietrei de ciment. În prima perioadă de hidratare se formează etringit, hidroalumiinați de calciu (CAH_{10} și C_2AH_8) și de asemenea hidroxid de aluminiu care se păstrează perioade îndelungate de timp /31/. Important este faptul că nu s-a pus în evidență o recristalizare a produsilor de hidratare ai C_4A_3S , ceea ce face ca piatra de ciment să-și păstreze și chiar să-și mărească densitatea în timp.

Cimenturile cu conținut de sulfataluminat de calciu prezintă întărire rapidă, iar la un conținut ridicat al acestuia se obțin cimente expansive.

Sulfataluminatul de calciu, ca și halogenoalumiinații de calciu, este mai stabil decît C_3A . Astfel prin calcinarea unui amestec de C_3A și ghips, la temperaturi de 1300-1350 °C se formează $3(CA) \cdot CaSO_4$. De asemenea pornind de la amestecuri de $CaCO_3$, Al_2O_3 și $CaSO_4$, în locul C_3A se formează $3(CA) \cdot CaSO_4$ /127/. Pornind de la instabilitatea C_3A în prezența $CaSO_4$, Okoroikov și colaboratorii /127/ sugerează posibilitatea dirijării distribuției CaO între SiO_2 și Al_2O_3 prin adăos de ghips. Ei arată că, în principiu, mecanismul formării mineralelor în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, fără adăos și cu adăos de ghips se poate reprezenta prin următoarele două scheme:

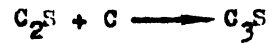
a) Masă fără adăos de ghips:



b) Mase cu adaos de ghips:



Aceste scheme au fost verificate experimental de către autorii amintiți, dar deoarece la temperaturile de lucru (1330 - 1380 °C) viteza de legare a CaO rezultat la formarea 3(CA).CaSO₄ în locul C₂A, era de așteptat să fie mică, autorii au adăugat alături de ghips și cantități mici (0,7%) CaF₂, pentru a grăbi reacția:



În legătură cu cinetica formării mineralelor în sistemul CaO-Al₂O₃-SiO₂, în prezența ghipsului, Kuznetov și Kravcenke /31/ arată că ordinea de apariție a acestora este: C₁₂A₇, CA, C₂S, 3(CA).CaSO₄, figura 8. Autorii amintiți semnalează și prezența unui sulfosilicat de calciu, ca fază intermediară de legare a sulfatului de calciu. Acesta se descompune însă la temperaturi în jur de 1200 °C, iar CaSO₄ eliberat este legat cu formare de 3(CA).CaSO₄.

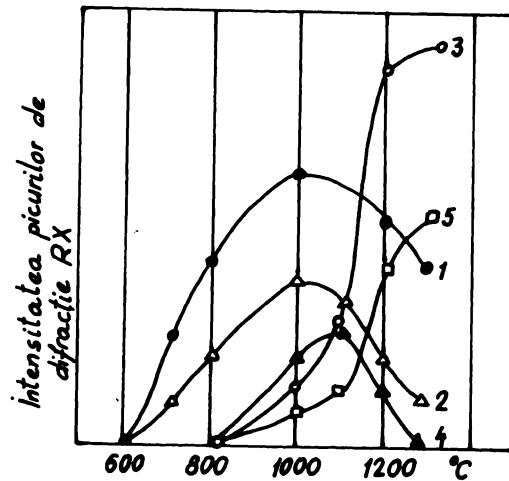


Fig. 8. Compoziția fazală a clincherului sulfataluminatic în funcție de temperatura de ardere:
 1) C₁₂A₇; 2) CA; 3) 3(CA).CaSO₄;
 4) 2(C₂S).CaSO₄; 5) C₂S.

În practică sulfatul de calciu se introduce deseori sub formă de fosfoghips care manifestă însă o acțiune mai complexă decât ghipsul, datorită conținutului de microcomponenti, în special fluor și P_2O_5 .

Okneanova și Kramer /126/ arată că prin adăugarea a 4-5% fosfoghips în făina brută cu KH = 0,94-0,96 se poate obține fie o reducere importantă a temperaturii de ardere, fie un ciment de mareă superioară, cu întărire rapidă.

3.2.2. Obținerea cimenturilor sulfataluminatice

Atakuziev și Mirsaev /129/ au arătat că se pot obține cimenturi sulfataluminatice folosind ca materii prime fosfoghipsul, caolin și bauxită. Prin ardere la temperatura de 1300 °C s-a obținut un clincher cu compoziția mineralogică (în %): C_4A_3S -21,20; C_5S_2S -63,20; $CaSO_4$ nelegat-8,60 și C_4AF -3,75, care după măcinare la suprafețe specifice între 3000-5000 cm^2/g a prezentat întărire rapidă și a dezvoltat rezistențe mecanice la compresiune, după 28 zile de hidratare, cuprinse între 420-600 daN/cm^2 . Fabricarea acestui ciment asigură reducerea consumului de combustibil cu 30%, scăderea consumului de energie electrică la măcinarea clincherului de 1,5 ori și creșterea productivității cuptorului rotativ cu 25% în comparație cu fabricarea cimentului portland normal.

Atakuziev și colaboratorii /129-132/ arată că se pot obține cimenturi sulfataluminat-silicatică alături de gaze sulfuroase, folosind ca materii prime fosfoghipsul, argile caolinice și bauxită cu conținut ridicat de fier. Arderea se realizează în atmosferă oxidantă, la temperaturi de 1200-1300 °C și se obține un clincher cu 10-15% $CaSO_4$, care prezintă întărire rapidă.

Proprietăți remarcabile prezintă cimenturile sulfataluminatice cu conținut ridicat de fier. Kulikova și Zosulia /80/ au realizat clinchere din materii prime naturale: calcar, bauxită, component feritic și fosfoghips, prin ardere la 1230-1250 °C, timp de 1 oră. Clincherele obținute au conținut (%): $3(CA).CaSO_4$ = 19-48; C_4AF = 33-68 și C_2S = 5,8-36,0 și au prezentat viteze ridicate de hidratare, dezvoltând rezistențe mecanice corespunzătoare mărcii 500.

Temperatura de ardere a unui clincher sulfataluminatice este cu cel puțin 200 °C mai joasă decât a unui clincher portland obișnuit, în timp ce viteza de interacțiune cu apa este

mai ridicată în cazul cimentului sulfataluminatic, figura 9, /133/.

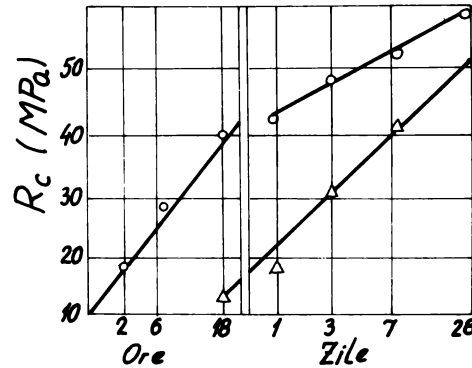


Fig.9. Variația în timp a rezistenței la compresiune a unui ciment sulfataluminatic (1) și portland (2).

Caracteristic pentru cimentul sulfataluminos este 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.

Jaler și Webb /134/, /135/ propun cimentul cu întărire ultrarapidă conținând (%): $C_4A_3S = 3,75-40$; $CaO = 0,1-5$; $CaSO_4 = 3-35$ și restul silicat dicalcic. Folosind cimentul cu 18,9% C_4A_3S ; 22,2% $CaSO_4$; 46% C_2S ; 1,6% C_4AF și 4,4% CaO s-au preparat probe din mortar 2,75:1 și raportul A/C = 0,623; după 1 și 28 zile aceste probe au dezvoltat rezistențe la compresiune de 234 și 405 daN/cm^2 . Pornind de la același ciment, dar cu adaos de 0,81% amidon solubil, parțial hidrolizat și 1% acid citric s-au preparat probe similare care după aceleași termene au dezvoltat rezistențe de 339 și respectiv 503 daN/cm^2 (raportul A/C necesar a fost mai mic: 0,517). Rezultate și mai bune s-au obținut dacă la cimentul de mai sus s-a adăugat 2,0% acid citric și 4,0% saharoză, probele obținute au prezentat rezistențe (după aceleași termene) de 415 și respectiv 585 daN/cm^2 .

În /136/ se arată că folosind un amestec de materii prime pe bază de zgură granulată și ghips, iar ca adăosuri de corecție bauxită și calcar se poate obține, prin ardere la 1250-1300 °C, un ciment care conține: C_2S , C_4A_3S , mici cantități de CA, $C_{12}A_7$

și (sau) feriți de calciu și de asemenea foarte puțin CaSO_4 , C_2S și (sau) fază sticloasă. Acest ciment se distinge prin rezistențe ridicate la primele termene de întărire și stabilitate sulfatică ridicată.

Majling /137/ propune obținerea unui clincher sulfataluminatic din amestec de materii prime natural sau (și) deșeuri, metoda distingându-se prin aceea că amestecul format din (%): calcar dolomitizat = 58-63; argilă = 30-35 și ghips = 2-5, se omogenizează, se arde la 1000-1250 °C, timp de 1 oră și apoi se macină la suprafață specifică 2500-3000 cm^2/g .

Subin /138/ propune un clincher de ciment sulfataluminatic caracterizat prin consum redus de combustibil la ardere și viteză de întărire mai lentă. Acest clincher conține (%): $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ = 12-49,6; CaO liber = 0,1-1; CaSO_4 = 0,3-2; sulfatferit de calciu = 8-25; C_2S = restul.

Korneev /139/ propune cimentul cu întărire rapidă cuprinzând (%): $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ = 10-40; C_2S = 2-8; CaSO_4 = 0,5-10; CaO liber = 0,5-3; alumoferit de calciu = restul. Rezistențele la compresiune după întărirea acestui ciment în mediu umed sînt 298 daN/cm^2 - la 1 zi, 378 daN/cm^2 - la 3 zile și 534 daN/cm^2 - la 7 zile.

Kutateladze /140/ a elaborat cimenturi fără contracție și expansive prin introducerea ghipsului în amestecul de materii prime. Cimenturile obținute au prezentat întărire rapidă, corespunzând mărcii 400.

Furuhasi Isao /141/, /142/ propune cimentul cu întărire rapidă conținând 19-70% sulfataluminat de calciu, pînă la 35% sulfat de calciu și 10-65% C_2S , caracterizat prin raport molar $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4-1,7$; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-1,2$ și lipsit de CaO liber. Acest ciment se obține prin ardere la temperaturi de 1200-1300 °C; după măcinare la suprafață specifică de aproximativ 3400 cm^2/g se obține un ciment cu sfîrșit de priză 1,5-2,5 ore și rezistență la compresiune după 4 ore între 154-245 daN/cm^2 . Cimentul portland cu proprietăți asemănătoare se obține prin ardere la temperatură de peste 1400 °C, necesitînd un consum mult mai mare de combustibil.

Pe lângă consum de combustibil redus, cimenturile sulfataluminatice se caracterizează și prin rezistențe ridicate la primele termene de întărire, datorate compusului $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$.

3.2.3. Cimenturi cu întărire rapidă obținute prin amestecarea unor cimenturi cu sulfat de calciu

Galer /143/ a propus un ciment cu întărire rapidă cu următoarea compoziție (%): 18-65 ciment aluminos; 16-35 sulfat de calciu (dihidrat, semihidrat sau anhidrit); 0-65 ciment portland și 0-8 var (nestins sau stins). Se recomandă ca raportul de masă între cimentul aluminos și sulfatul de calciu să fie între 1:1-2, 4:1, raportul var:sulfat de calciu să fie mai mic decât 0,4:1, iar raportul ciment portland:sulfat de calciu să fie mai mic decât 4:1. Raportul A/C = 0,25-0,8 asigură cantitatea de etringit în primele 3-4 ore de hidratare, în limitele 40-60% din masa pastei.

În /144/ se indică un liant cu întărire rapidă compus din ciment portland cu 24% adaos format din: 100 părți masă CaSO_4 și 100 părți masă aluminat de calciu amorf (conținând 45,8% Al_2O_3). La acest liant s-a adăugat 1,6% Na_2CO_3 și 0,13% citrat de sodiu. Rezistențele după 1, 2, 3, 6 și 24 ore au fost: 56; 108; 112; 156 și 235 daN/cm².

În /145/ se patentează cimentul cu întărire rapidă compus din (%): 3-20 sulfataluminat de calciu sau C_{12}A_7 ; 3-20 C_3S , C_2S sau ciment portland; 6-40 sulfat de calciu anhidru sau dihidrat; 20-80 zgură granulată; 0,1-1,5 acizi carboxilici (maleic, tartaric) sau sărurile lor de sodiu. Cimentul compus din: 7% $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, 10% ciment portland alb, 15% anhidrit și 67% zgură granulată, măcinat la 4000 cm²/g, a dezvoltat rezistențe după 1, 7 și 28 zile de: 112, 350 și respectiv 428 daN/cm².

Tamaka /146/ propune cimentul cu întărire ultrarapidă compus din: 100 părți masă ciment portland, 3-200 părți material calcinat (de compoziție: 6-10% SiO_2 ; 30-40% Al_2O_3 ; 1,5-2,5% Fe_2O_3 ; 40-50% CaO ; 0,3% MgO și 5-12% SO_3) și 2-70 părți sulfat de calciu. Cimentul rezultat se caracterizează prin adesiune foarte bună și rezistențe mecanice (inițiale și finale) mari.

3.2.4. Cimenturi cu conținut de alunite

Alunitele are formula chimică: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pentru ca Al_2O_3 și SO_4^{2-} din compoziția sa să devină active, de obicei este necesar tratamentul termic al acestuia la temperaturi între 500-800 °C. Alunitele are interacțiunea cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$

rezultat din hidratarea C_3S din ciment, formându-se hidrosulfat-aluminatul de calciu /147/. În amestecurile cu alunit ars la $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - cel mai activ - se formează repede cantități mari de $Al_2(SO_4)_3$, care la început trece în hidrosulfataluminat de calciu, care în continuare se descompune cu formare de ghips.

Gabadadze și colaboratorii /148/ au elaborat cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe ridicate, pe bază de rocă alunitică și fosfoghips sau zgură + fosfoghips. Rezistențele cimentului alunit-fosfoghips, după 3 zile au fost $180-210\text{ daN/cm}^2$, iar după 28 zile $400-420\text{ daN/cm}^2$. Rezistențele cimentului alunit-fosfoghips-zgură, după 28 zile de întărire, au fost 620 daN/cm^2 (la păstrare în apă) și $510-560\text{ daN/cm}^2$ (la păstrare în aer).

În /149/ se indică un ciment cu întărire rapidă cu compoziția: $15-20\%$ alunit ars, $60-75\%$ zgură granulată și $10-20\%$ praf de ciment. Calcinarea alunitului s-a făcut la $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezistențele cimentului obținut din 15% alunit, 75% zgură și 10% praf de ciment, după 3h, 6h, 1 zi, 3 zile, 7 zile și 28 zile au fost: 60, 205, 293, 322, 395 și respectiv 607 daN/cm^2 . Rezultate asemănătoare sînt semnalate în /150/, în care se indică un ciment compus din 5 - 25% alunit ars la $600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ și 75 - 95% zgură aluminică.

În /151/ se arată posibilitatea obținerii unui ciment expansiv folosind un amestec de materii prime compus din 77 - 78% calcar și 22 - 28% alunit. Meedlov - Petroșian /152/ elaborează un ciment cu întărire rapidă folosind un amestec de materii prime compus din: 17 - 19% componentă argilică, 3 - 7% rocă alunitică și restul componentă calcaroasă. Introducerea rocii alunitice în amestecul de materii prime determină scăderea temperaturii de ardere cu $100-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, creșterea rezistențelor inițiale ($260-313\text{ daN/cm}^2$ față de 127 daN/cm^2 - după 1 zi de hidratare) și lipsa contracției la întărire.

**Cap.4. DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA STABILIRII
STRUCTURII SI A PROPRIETATILOR HEPTAALUMINATULUI
DE CALCIU SI A MODIFICATIILOR LUI HALOGENATE**

Intrucit informațiile din literatura de specialitate referitoare la proprietățile unor cimenturi cu conținut de fluor-aluminat de calciu sînt foarte diferite, în funcție de proporția de fluorocaluminat din ciment, de materiile prime folosite, condițiile de lucru, etc., într-o primă etapă s-a urmărit sinteza și caracterizarea structurală a acestuia precum și a clorocaluminatului de calciu și de asemenea stabilirea influenței pe care o manifestă condițiile de obținere asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ (X=F, Cl) - astfel de date lipsind din literatură.

4.1. Sinteză și caracterizarea structurală a fluor-aluminatului de calciu

În vederea obținerii $C_{12}A_7$ și a modificărilor lui fluorurate s-au folosit ca materii prime: carbonatul de calciu precipitat, alumina calcinată (Al_2O_3) și fluorină naturală (China) /153/. Omogenizarea materiilor prime s-a făcut pe cale umedă, în moara cu bile, urmată de uscare și brichetare sub formă de cilindri cu $\phi=30$ mm și $h=30-40$ mm, sub o presiune de 100 daN/cm^2 . Ca liant pentru presare s-a folosit o soluție de dextrină 10%, care s-a adăugat în proporție de 3%. Compoziția amestecurilor este prezentată în tabelul 8.

Tabelul 8

Nr. amestec	Raport molar		
	CaO	Al_2O_3	CaF_2
1	12	7	-
2	11.75	7	0.25
3	11.50	7	0.50
4	11.25	7	0.75
5	11.00	7	1.00
6	10.75	7	1.25
7	10.50	7	1.50

După brichetare amestecurile au fost împărțite în trei serii de probe în vederea arderii la temperaturi diferite. Seriele I și II s-au ars la temperaturi de 1200 °C și respectiv 1350 °C, în cuptor cu bare de silită, cu palier de 30 minute la temperatura de ardere, urmat de răcire în cuptor (după curba de răcire liberă a cuptorului).

A III-a serie de probe a fost calcinată mai întâi la 1000 °C, iar apoi a fost supusă topirii în jet de plasmă de argon și răcirii în mediu de argon /153/.

După răcire toate cele trei serii de probe au fost măcinate și apoi supuse analizei fazale RX, determinării parametrului reticular și a indicelui de refracție.

Analiza fazală RX, efectuată cu un difractometru RX tip TUR M-61, utilizând radiația $Cu_{K\alpha}$, a pus în evidență în toate probele, indiferent de temperatura de ardere, o singură fază a cărei spectru de difracție este practic identic cu al $C_{12}A_7$ dat în /82/ și /91/. Pentru exemplificare, în figura 10 sînt date spectrele de difracție RX a probelor 1 și 5 din toate cele trei serii de probe (1200 °C, 1350 °C și topite în plasmă).

Analiza fazală RX a primei serii de probe (arse la 1200°C) dovedește că reacția dintre CaO și Al_2O_3 este practic completă la această temperatură, în toate cele șapte probe, inclusiv în lipsa CaF_2 (proba 1).

Deși spectrele de difracție RX a probelor 1-7 (în figura 10 ale probelor 1 și 5) sînt practic identice, ele pun totuși în evidență o ușoară scădere a parametrului reticular de la proba 1 la proba 5, marcată pe spectrele RX printr-o deplasare a maximelor de difracție spre unghiuri mai mari.

Spectrele de difracție RX ale probelor din seria II (1350°C) și seria III (topite în plasmă) sînt identice cu cele ale probelor similare din prima serie. Nu s-a observat o tendință de descompunere a fluoroaluminatului în cazul probelor arse la 1350 °C și chiar topite, rezultate care sînt în concordanță cu cele semnalate în /95/.

În continuare s-a trecut la determinarea parametrilor reticulari ai probelor de compoziție diferită. În acest scop s-au folosit probele arse la 1200 °C. În cazul probei 5 rezultatele obținute la citirile de precizie ale pozițiilor maximelor de difracție în vederea calculării parametrului reticular sînt prezentate în tabelul 9.

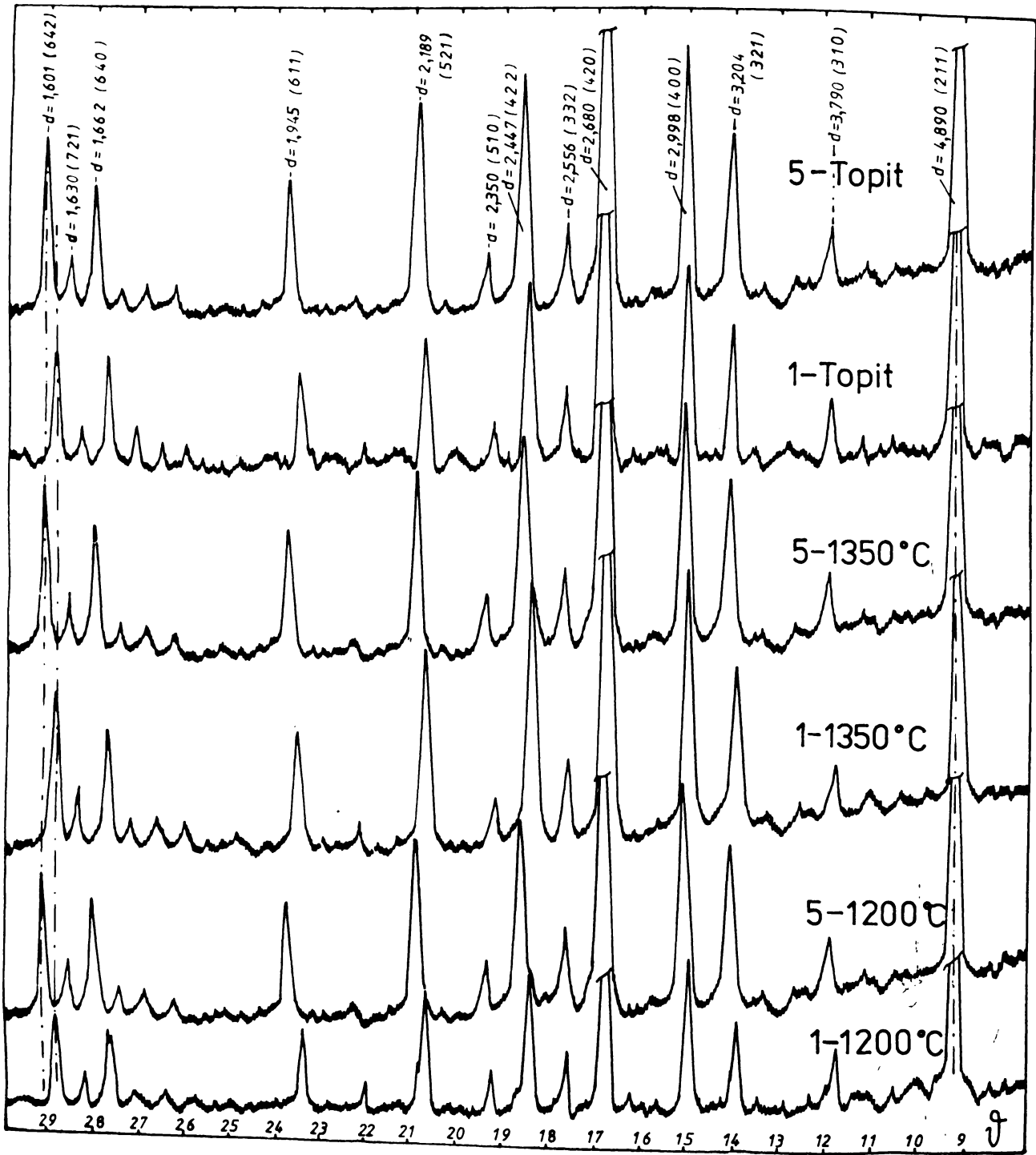


Fig.10. Spectrele de difracție RX ale probeilor 1 și 5 arse la 1200°C, 1350°C și respectiv topite în jet de plasmă.

Tabelul 9

ϑ (grade)	d (Å)	hkl	a (Å)	a_{mediu} (Å)
11.94	4.8717	221	11.9331	11.9451
16.79	2.6673	420	11.9285	
18.41	2.4397	422	11.9500	
20.67	2.1808	521	11.9447	
23.42	1.9385	611	11.9497	
27.69	1.6581	640	11.9567	
28.84	1.5973	642	11.9530	

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

$$\lambda = 2 d \sin \vartheta$$

în care: $Cu_{K\alpha} = 1.5418 \text{ Å}$, iar ϑ s-a 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 cubic, din care face parte $C_{11}A_7CaX_2$:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Rezultatele obținute în cazul probei 5 sînt prezentate în tabelul 9. Pentru celelalte probe sînt date doar valorile medii obținute, tabelul 10, alături de valorile indicilor de refracție, determinați experimental.

Tabelul 10

Proba	Parametru reticular, a (Å)	Indice de refracție
1	11.9862	1.614
2	11.9756	1.618
3	11.9664	1.621
4	11.9523	1.625
5	11.9451	1.628
6	11.9460	1.627
7	11.9458	1.628

Valoarea indicelui de refracție a fost determinată cu ajutorul unei instalații originale /154/, bazată pe metoda microscopică /155/. Schema de principiu a instalației utilizate este prezentată în figura 11.

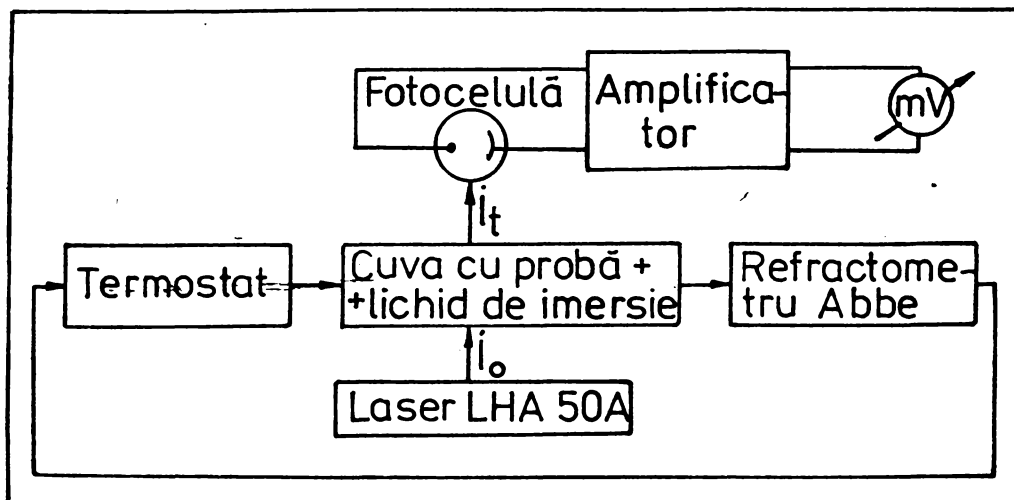


Fig.11.Schema de principiu a instalației pentru determinarea indicelui de refracție a unor probe pulverulente, izotrope prin metoda microscopică.

Instalația utilizată în laborator pentru determinarea experimentală a indicilor de refracție este prezentată în figura 12.

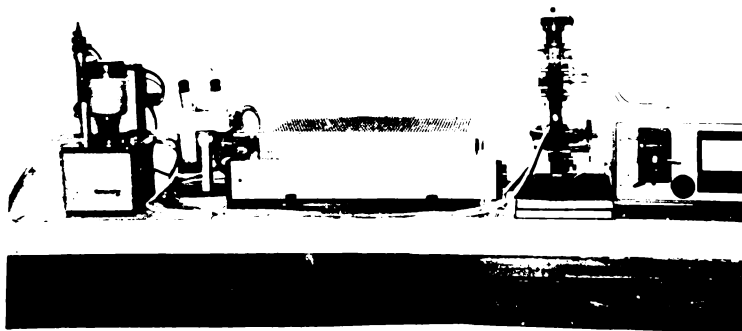


Fig.12.Instalație pentru determinarea indicelui de refracție a unor probe pulverulente, izotrope, prin metoda microscopică.

Metoda utilizată se bazează pe faptul că intensitatea luminii transmise printr-un sistem eterogen format din pulbera studiată, imersată într-un lichid este cu atât mai mare cu cât diferența între indicii de refracție a celor două medii este mai mică. Ca lichid de imersie s-a folosit monocloronaftalino, pentru probele 3 - 7 și sulfura de carbon pentru probele 1 și 2, lichide cu indice de refracție, la rece, puțin mai mare decât al pulberii imersate. Prin încălzirea ansamblului format din lichid și pulbera imersată, indicele de refracție al lichidului scade, devenind la un moment dat, egal cu al pulberii imersate, ceea ce corespunde cu intensitatea luminii transmise (I_t) maximă. În acest moment refractometrul Abbe legat în serie și între a cărui prisme se află același lichid de imersie, permite citirea indicelui de refracție al lichidului deci și al pulberii imersate.

Ca sursă de lumină de intensitate mare și constantă s-a folosit un laser HNA-50 (Carl Zeiss Jena), iar fotocelula, sistemul de amplificare și milivoltmetrul s-au folosit de la un spectrofotometru SPKOL 10 (Carl Zeiss Jena-RDG). Fotocelula a fost fixată, prin intermediul unei piese de legătură, în locul ocularului microscopului, astfel încât la ea să ajungă lumina transmisă prin ansamblul format din probă și lichidul de imersie, aflat pe platina microscopului în cuva cu pereți dubli - permițând încălzirea, și fundul transparent.

Din curbele de variație a intensității luminii transmise prin probă, în funcție de indicele de refracție al lichidului de imersie (care scade în timpul încălzirii), prezentate în figura 13, se poate determina indicele de refracție al pulberii imersate - corespunzând valorii maxime a I_t . Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 10.

Rezultatul analizei fazale a probelor 1-7, de compoziție variabilă constînd în înlocuirea parțială a CaO cu CaF_2 , față de stoichiometria corespunzătoare heptaaluminatului de calciu (C_{12}A_7), precum și variația parametrului reticular și a indicelui de refracție duc la concluzia că $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ și C_{12}A_7 formează o serie izomorfă continuă, ceea ce se poate reda și prin următoarea formulă: $\text{C}_{12-y}\text{A}_7 \cdot y \text{CaF}_2$, în care $y \leq 1$. Această afirmație este susținută și de faptul că în probele 6 și 7 analiza microscopică pe pulberi a pus în evidență mici cantități de Al_2O_3 liber. Nu s-a

observat CaF_2 liber, dar aceasta se poate explica prin volatilizarea acesteia.

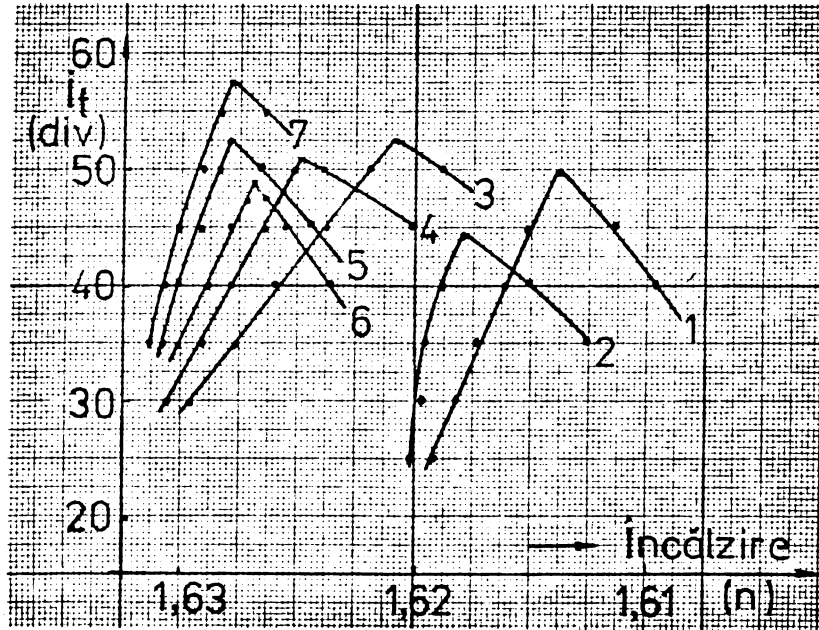
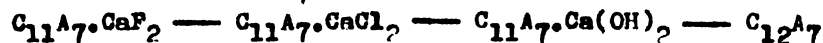


Fig.13. Curbele de variație a intensității luminii transmise prin probă în funcție de indicele de refracție al lichidului de imersie.

4.2. Studiul comparativ al proprietăților hidraulice ale C_{12}A_7 și $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaX}_2$

Stabilirea structurii heptaaluminatului de calciu, C_{12}A_7 (maienit), respectiv a modificărilor lui, $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaX}_2$ ($\text{X}=\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$), a constituit obiectul a numeroase lucrări /86-90/, /153/, constatăndu-se că toți acești compuși au aceeași structură și practic același spectru de difracție RX, cu o ușoară variație a parametrului reticular, indicelui de refracție, densității și durității. Stabilirea față de apă a acestor compuși scade în ordinea /88/:



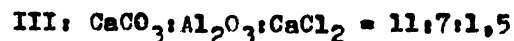
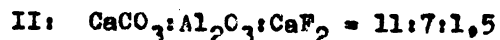
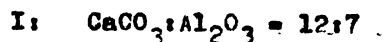
În literatură lipsesc însă date referitoare la proprietățile hidraulice comparative ale C_{12}A_7 , $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$ și $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$.

acordându-se atenție aproape în exclusivitate doar pentru



Pentru studiul comparativ al proprietăților hidraulice a celor trei compuși, aceștia s-au preparat pornind de la $CaCO_3$ de precipitare, alumina calcinată și fluorură, respectiv clorură de calciu. Modul de lucru aplicat a fost cel din capitolul 4.1.

S-au preparat trei amestecuri cu următorul raport molar /156/:



Halogenurile de calciu s-au introdus în exces (1,5 moli în loc de 1 mol) pentru a compensa pierderea de halogeni prin volatilizare și a evita formarea unor halogenoalumiinați mai săraci în halogeni decât compoziția corespunzătoare stoichiometricii $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$.

Arderea celor trei amestecuri s-a realizat în cuptor electric cu bare din SiC, la temperatura de 1250 °C, cu palier de 30 minute, urmată de răcire în cuptor. După răcire probele au fost măcinate și apoi supuse analizei fazale RX și studiului proprietăților hidraulice.

Spectrele de difracție RX ale celor trei probe sînt identice, dar pun în evidență o creștere a parametrului reticular de la $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, la $C_{12}A_7$ și $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ (tabelul 11), marcată pe spectre prin deplasarea maximelor de difracție spre unghiuri mai mici, figura 14.

Cele trei probe au fost supuse apoi determinării proprietăților hidraulice, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 11. Cunoșcînd interacțiunea rapidă a halogenoalumiinaților de calciu cu apa, s-a urmărit realizarea unei suprafețe specifice sub 3000 cm²/g. În cazul $C_{12}A_7$, după 10 minute de măcinare în moara vibratoare s-a atins suprafața specifică de 2970 cm²/g, în timp ce în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ o suprafață specifică apropiată s-a atins după 30 minute de măcinare (în aceleași condiții), iar în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ abia după 40 minute. Aceste rezultate privind măcinarea reflectă diferențele de aptitudine la măcinare ale probelor, în concordanță cu datele din literatură /88/.

Tabelul 11

Compus	Parametru reticular (λ)	Raport $\frac{A}{\lambda}$	Timp de priză		Suprafata specifică (cm^2/g)	Rezistențe mecanice la compresiune (daN/cm^2)				
			Inceput (min)	sfârșit (min)		1 zi	3 zile	7 zile	28 zile	
G_{12A7}	11,9862	0,55	5	10	2970	67	60	72	73	
$G_{11A7 \cdot CaF_2}$	11,9451	0,35	25	45	2800	136	173	214	246	
$G_{11A7 \cdot CaCl_2}$	12,0643	0,35	11	18	2948	225	245	357	428	

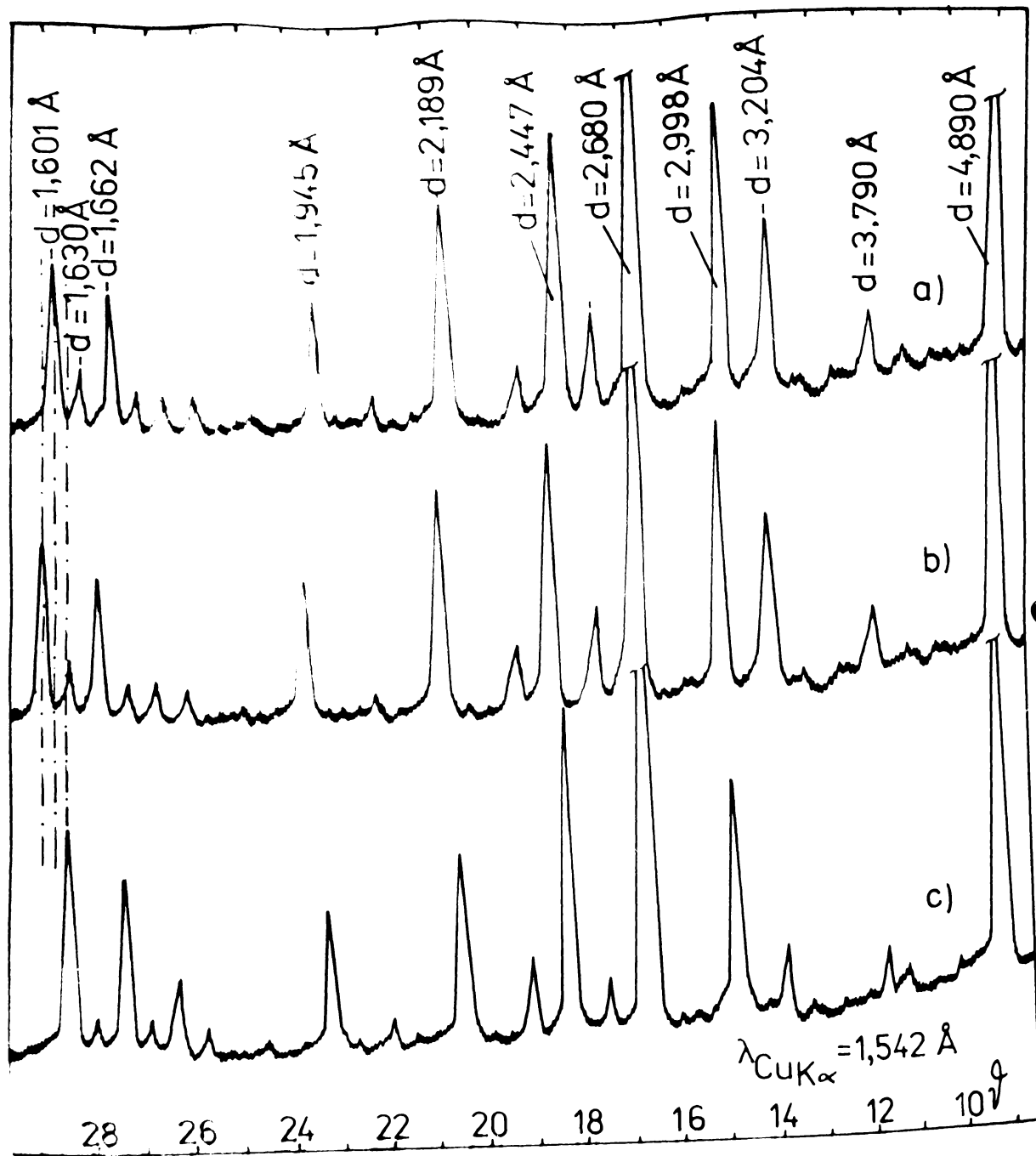


Fig. 14. patterns de difracção (a) U_{12}A_7 ,
 (b) $\text{U}_{12}\text{A}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{U}_{12}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ obtenute
 prin ardere la 1250°C , 30 minute.

Timpul de priză determinat pune în evidență pe lângă interacțiunea rapidă cu apa și reactivitatea diferită a celor trei compuși, în strinsă corelație cu ordinea de stabilitate indicată în literatură /88/.

Se observă că $C_{12}A_7$ interacționează cel mai rapid cu apa, iar $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ cel mai puțin rapid.

Rezistențele mecanice la compresiune, determinate pe micropruvete confecționate din pastă și păstrate în mediu umed, pun în evidență întărirea rapidă a tuturor celor trei compuși. Se constată că $C_{12}A_7$ dezvoltă rezistențe mecanice modeste, care între 1 și 3 zile de întărire suferă și o ușoară scădere. Rezistențele mecanice dezvoltate de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ sînt net superioare celor dezvoltate de $C_{12}A_7$, lucru pe care îl considerăm normal și în concordanță cu datele din literatură. Această comportare se poate explica printr-o hidratare a $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ mai puțin rapidă care permite o dezvoltare mai pronunțată a cristalelor de hidroaluminat de calciu și împiesirea fazei gelice cu aceștia. De asemenea este posibil un efect favorabil al ionilor de fluor asupra cristalizării hidroaluminatilor de calciu în forma cubică, C_3AH_6 , încă înainte de consolidarea structurii de rezistență /96/.

De semnalat sînt rezistențele mecanice dezvoltate de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$, net superioare chiar celor dezvoltate de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Deocamdată singura explicație pe care o putem da acestei comportări ar fi un raport optim între faza gelică și cea cristalină, precum și dimensiuni ale cristalelor și textură a acestora optime, rezultate similare neexistînd în literatură.

În continuare pentru urmărirea procesului de interacțiune cu apa a celor trei compuși s-a determinat cantitatea de apă legată după diferite termene de hidratare. În acest scop s-a lucrat cu un raport A:C = 2:1. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 12.

Tabelul 12

Compusul	Cantitatea de apă legată (%) după:					
	30 min	1 oră	3 ore	24 ore	3 zile	7 zile
$C_{12}A_7$	15,53	17,68	21,39	23,98	30,86	33,54
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	2,75	2,84	5,48	19,77	39,59	40,02
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$	5,06	6,03	13,38	43,75	47,53	49,60

Procesul de interacțiune cu apa a fost urmărit de asemenea prin variația în timp a pH-ului unor suspensii cu raport A:C = 100:1, figura 15.

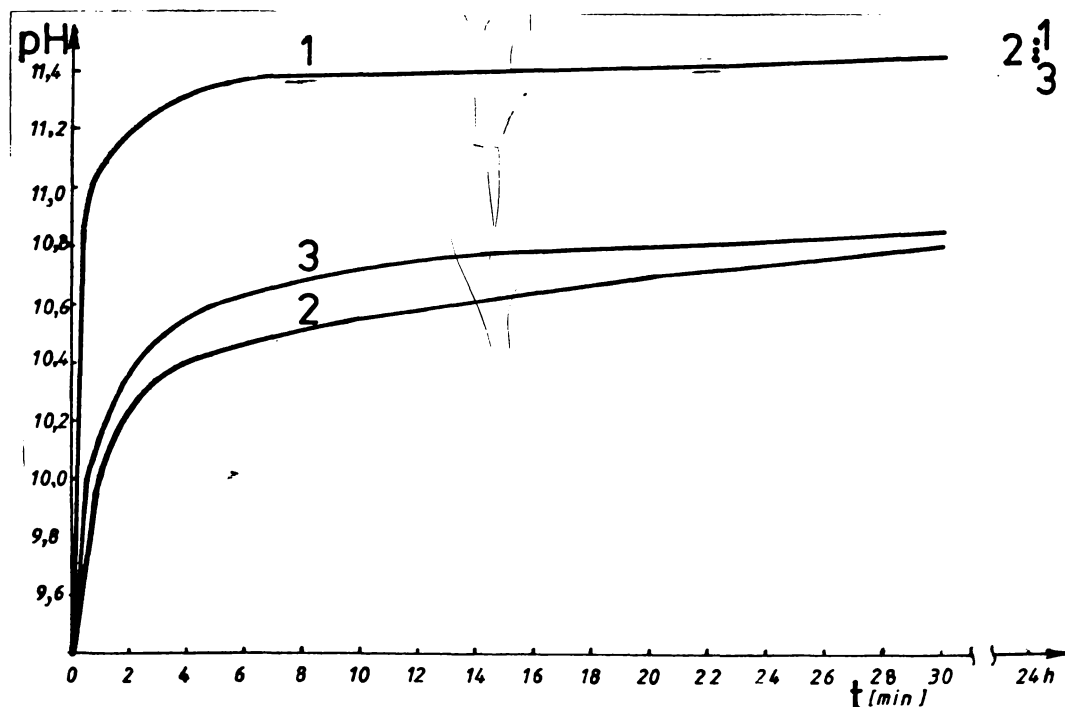


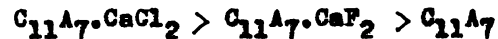
Fig.15. Curbele de variație a pH-ului în timp, ale unor suspensii cu raport A:C = 100:1.

1- $C_{12}A_7$; 2- $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$; 3- $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$.

Cantitatea de apă legată în primele 3 ore cit și curbele de variație a pH-ului în timp, arată că $C_{12}A_7$ interacționează cel mai rapid cu apa, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ cel mai puțin rapid, iar $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ are o comportare intermediară. Aceste rezultate sînt în deplină concordanță cu ordinea de stabilitate a celor trei compuși, prezentată în literatură /88/:



Cantitatea de apă legată după 3 zile și 7 zile arată însă o cu totul altă ordine a gradului de hidratare:



Această ordine este în perfectă concordanță cu rezistențele mecanice dezvoltate de cei trei compuși.

Prezența în cazul $C_{12}A_7$, pe de o parte a unei viteze de interacțiune cu apa-maximă, iar pe de altă parte a unui grad de hidratare după 3 zile și 7 zile - minim, se poate explica numai prin formarea rapidă a unei cantități mari de fază gelică (ceea ce s-a și observat la hidratare - filtrarea suspensiilor rezultate din $C_{12}A_7$, după 30 minute fiind foarte dificilă comparativ cu suspensiile obținute din $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ și $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$) care "colmatează" suprafața granulelor și îngreunează hidratarea acestora în continuare.

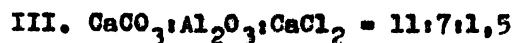
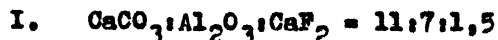
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ se caracterizează printr-o viteză de hidratare accelerată față de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, atingând după 24 ore și termene mai lungi cel mai ridicat grad de hidratare. Se pare că în cazul acestui compus viteza de cristalizare a produșilor de hidratare, dimensiunile cristalelor și raportul între faza gelică și cea cristalină sînt optime, ceea ce ar explica cele mai bune rezultate ale rezistențelor mecanice.

Faptul că $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ dezvoltă rezistențe mecanice mai bune decît $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ prezintă o importanță deosebită, deoarece $CaCl_2$ este mai ieftin decît CaF_2 și se poate introduce cu mai multă ușurință în amestecul de materii prime (sub formă de soluție). Ca urmare în continuare se va acorda un interes sporit cloroaluminatului de calciu.

4.3. Influența condițiilor de obținere asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$

Deși în literatura de specialitate există multe referiri la posibilitatea obținerii unor cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe inițiale ridicate, cu conținut de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, lipsesc totuși datele sistematice privind influența condițiilor de obținere asupra proprietăților hidraulice a acestuia. Ca urmare în continuare ne-am propus să studiem influența temperaturii de ardere asupra proprietăților $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ ($X = F, Cl$) și de asemenea influența introducerii concențente a ambilor halogeni în structura compusului.

Pornind de la CaCO_3 de precipitare, alumina calcinată (A_{00}), fluorură și clorură de calciu s-au preparat patru serii de amestecuri, cu următorul raport molar /157/:



Halogenurile de calciu s-au introdus în exces (1,5 moli în loc de 1 mol) din același motiv ca în cap.4.2. În cazul adăugării ambilor halogeni, excesul s-a aplicat asupra CaCl_2 , ținându-se cont de faptul că $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ este mai stabil decât $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaCl}_2$ /88/ și dacă s-ar fi aplicat excesul și asupra CaF_2 exista posibilitatea formării fluoroaluminatului în proporție mai mare decât cea dorită.

Amestecurile au fost omogenizate umed, uscate, brichetate și apoi supuse arderii. Arderea s-a făcut la temperatura de 1000, 1050, 1150 și 1200 °C, cu palier de 30 minute, în cuptor cu bare de silită, urmată de răcire în cuptor. După ardere probele au fost măcinată, supuse analizei fazale RX și determinării proprietăților hidraulice. Rezistențele mecanice ale probelor s-au determinat pe microepruvete, confecționate din pastă și păstrate în mediu umed.

Spectrele de difracție RX ale probelor arse la 1050 °C pun în evidență o creștere a parametrului reticular o dată cu creșterea cantității de CaCl_2 din probe, marcată pe spectru prin deplasarea maximelor de difracție spre unghiuri mai mici, fig.16.

Ținând cont de interacțiunea rapidă cu apa a halogenoaluminatilor de calciu, s-a urmărit realizarea unor suprafețe specifice a probelor între 3000 - 3300 cm^2/g . Rezultatele determinărilor proprietăților hidraulice ale probelor sînt prezentate în tab.13.

Se observă că în cazul fluoroaluminatului viteza de interacțiune cu apa scade o dată cu creșterea temperaturii de sinteză pe întreg intervalul de temperatură studiat. Astfel proba I arsă la 1050 °C și 1150 °C prezintă întărire practic instantanee, nepermițînd determinarea timpului de priză și nici turnarea probelor pentru determinarea rezistențelor mecanice. Din acest motiv a fost necesară utilizarea infraietorilor. Timpul de priză al

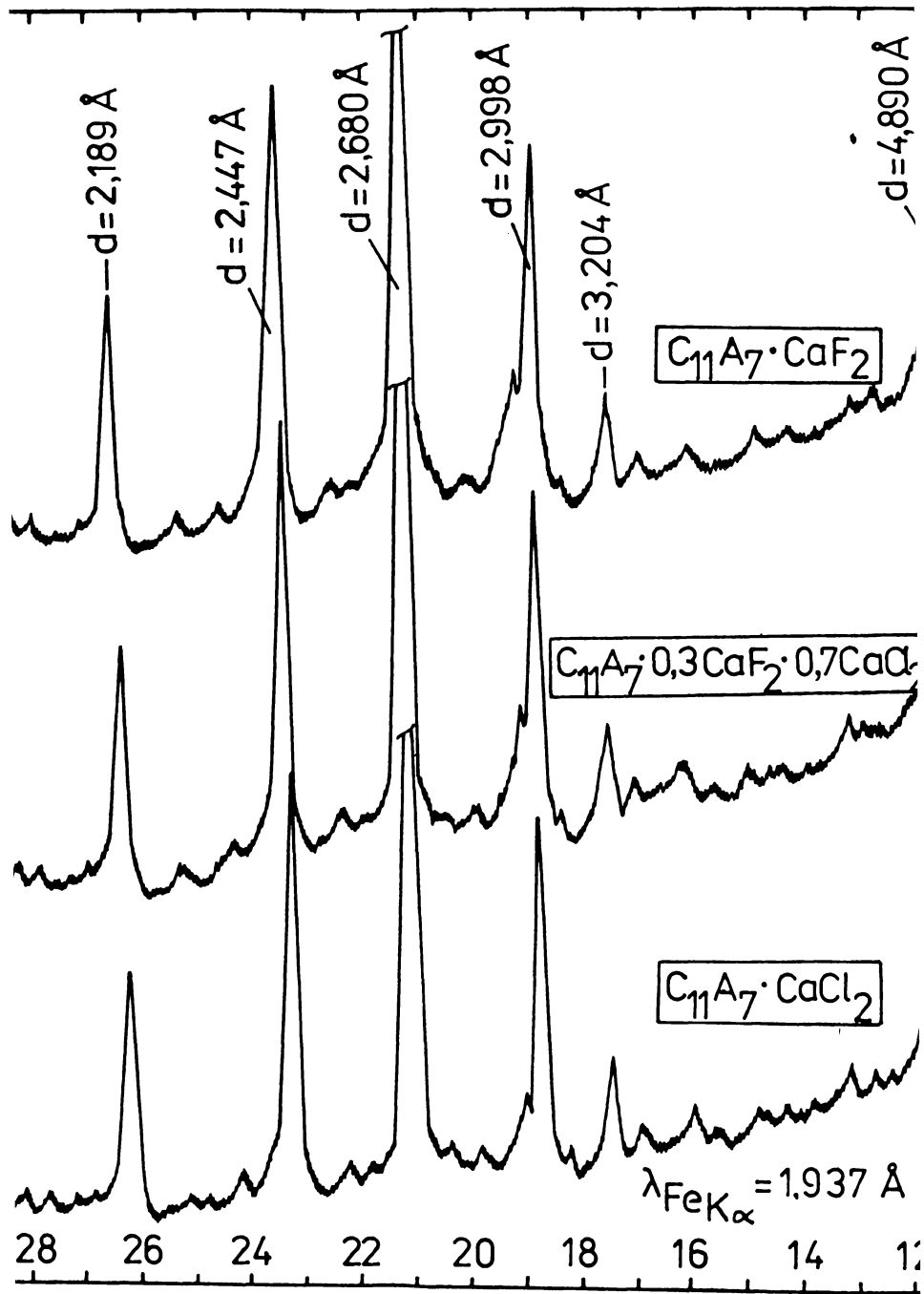


Fig.16. pectrele de difracție RX ale probelor I, III și IV arse la 1050 °C.

Tabela 13

Temperatura de ardere (°C)	Nr. probă	Adaos întreprizător	Suprafața specifică (cm ² /g)	Report A	Timp de priză (minute)	Rezistențe mecanice la compresivune (daN/cm ²)														
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
1000	III	-	3064	0,30	8	528	448	592	617	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IV	0,2% acid boric	3127	0,40	1	320	227	318	615											
										I	0,5% acid boric	3100	0,50	1	1,5	Ku dezvoltă rezistențe				
II	0,5% acid boric	3140	0,45	1	2	77	92	109	192											
										III	0,2% acid fumaric	3090	0,35	1,5	28	338	435	615	665	
IV	0,2% acid boric	3076	0,40	1,5	3	113	172	232	250											
										IV	0,2% acid fumaric	3076	0,40	2	3	133	178	231	324	
1050	I	0,5% acid boric	3140	0,45	1	2	51	58	70											89
										II	0,2% acid fumaric	3090	0,35	1,5	28	338	435	615	665	
IV	0,2% acid boric	3076	0,40	1,5	3	113	172	232	250											
										IV	0,2% acid fumaric	3076	0,40	2	3	133	178	231	324	

Feb. 13 (continued)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
1150	I	0,5% acid borie	3150	0,37	15	30	331	460	636	687	
		0,5% acid fumeric	3150	0,30	2	3	256	293	346	398	
	II	0,5% acid borie	3300	0,33	8	9	299	318	520	724	
		0,5% acid fumeric	3300	0,34	9	11	286	374	423	586	
	III	-	3076	0,33	15	30	482	529	649	680	
		0,2% acid fumeric	3100	0,40	3	15	193	282	349	375	
	1200	I	-	3300	0,45	1,5	5,5	391	399	500	523
			0,5% acid borie	3300	0,32	75	90	477	549	623	585
		II	-	3100	0,44	4	15	325	331	430	514
			0,5% acid borie	3100	0,31	55	65	342	361	678	600
1200	III	0,5% acid fumeric	3100	0,32	45	60	300	388	447	432	
		-	3064	0,29	14	24	485	517	497	639	
	IV	-	3139	0,33	12	14	435	486	452	613	
		0,2% acid fumeric	3139	0,30	15	28	457	515	477	626	

Majority resistantelor mecanice prezentate in tabel reprezentiv media a trei determinari.

$C_{11}A_7CaF_2$ (proba I) ars la temperaturile de 1050 °C și 1150 °C, cu adaos de 0,5% acid boric - la turnare, arată o scădere evidentă a vitezei de interacțiune cu apa o dată cu creșterea temperaturii. Fluoroaluminatul obținut la temperatura de 1200 °C prezintă viteză de interacțiune cu apa mult mai mică, permițând turnarea probelor și fără adaos de întăritor, iar folosind un adaos de 0,5% acid boric timpul de priză se poate regla în limite convenabile.

Această comportare a fluoroaluminatului o considerăm normală și ea se explică printr-o dimensiune a cristalelor cu stît mai avansată cu cît temperatura de sinteză este mai ridicată și în mod implicit scăderea vitezei de interacțiune cu apa o dată cu ridicarea temperaturii de sinteză.

În cazul cloroaluminatului (proba III), în intervalul de temperatură 1000 - 1150 °C observațiile sînt similare cu cele făcute în cazul fluoroaluminatului și explicația este aceeași. De menționat însă că pentru aceeași temperatură de ardere $C_{11}A_7CaCl_2$ prezintă o viteză de interacțiune cu apa mai lentă decît $C_{11}A_7CaF_2$. Această constatare este în contradicție cu unele date anterioare /156/ și cu date din literatură. Ea se poate explica doar printr-o dimensiune redusă a cristalelor, cu un grad de dezordine avansat în cazul $C_{11}A_7CaF_2$ obținut la aceste temperaturi relativ joase, în timp ce $C_{11}A_7CaCl_2$ obținut la aceleași temperaturi prezintă cristale mai bine dezvoltate și cu o rețea cristalină mai ordonată deoarece formarea lui începe la temperaturi mai joase, $CaCl_2$ fiind mai activ în acest domeniu de temperatură datorită volatilității mult mai ridicate față de CaF_2 . Aceste presupuneri sînt susținute și de observația făcută la amestecarea probelor cu apa: $C_{11}A_7CaF_2$ obținut la 1050 °C (proba I) la amestecare cu apa a determinat încălzirea rapidă a capsulei, fără să dezvolte însă rezistențe mecanice. (Menționăm că analiza fazală RX și verificarea cu reactivul White a dovedit lipsa oxidului de calciu liber). Din acest motiv probele pe bază de fluoroaluminat (probele I și II) nu s-au mai ars la 1000 °C.

În cazul $C_{11}A_7CaCl_2$ se constată însă o ușoară creștere a vitezei de interacțiune cu apa în intervalul 1150 - 1200 °C. Această comportare se poate explica printr-o pierdere de clor prin volatilizare, cu formarea unei mici cantități de $C_{12}A_7$ a

căruia viteză rapidă de interacțiune cu apa este cunoscută. Menționăm că această evoluție se îndreaptă spre concordanță cu datele din literatură /88/ în care se arată că $C_{11}A_7.CaF_2$ este mai stabil decât $C_{11}A_7.CaCl_2$ și de asemenea spre concordanță cu unele rezultate proprii anterioare /156/ în care, prin ardere la $1250\text{ }^\circ\text{C}$ s-a obținut $C_{11}A_7.CaCl_2$ cu început de priză 11 minute și sfârșit 18 minute, în timp ce $C_{11}A_7.CaF_2$ obținut în aceeași condiții a prezentat început de priză 25 minute și sfârșit 45 minute.

Se poate spune că în cazul $C_{11}A_7.CaCl_2$ temperatura optimă de ardere este între $1050 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$, când dezvoltă rezistențe mecanice ridicate, între 338 și 482 daN/cm^2 după o zi de întărire și peste 600 daN/cm^2 după 28 zile.

În cazul $C_{11}A_7.CaF_2$ temperatura optimă de ardere este între 1150 și $1200\text{ }^\circ\text{C}$, cu mențiunea însă că și la această temperatură, interacțiunea cu apa este foarte rapidă, necesitând utilizarea unor întirziatori. Folosind $0,5\%$ acid boric timpul de priză se poate regla în limite convenabile.

Asocierea CaF_2 cu $CaCl_2$ are efect favorabil în special până la temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$, când rezultatele obținute pe proba II (cu ambele halogenuri) sînt net mai bune decât pentru proba I.

Pornind de la $C_{11}A_7.CaCl_2$, prin înlocuirea parțială a $CaCl_2$ (proba IV) se obțin rezultate mai slabe, cu atât mai slabe cu cît temperatura de ardere este mai joasă. Pentru temperatura de ardere de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ se poate spune că probele III și IV sînt practic identice.

Rezultatele obținute arată că:

- Viteza de interacțiune cu apa a halogenoaluminatilor de calciu, este influențată în mare măsură de compoziție și mai ales de temperatura de ardere.

- $C_{11}A_7.CaCl_2$ dă rezultatele cele mai bune la temperaturi cuprinse între $1050-1150\text{ }^\circ\text{C}$, iar $C_{11}A_7.CaF_2$ la temperaturi cuprinse între $1150-1200\text{ }^\circ\text{C}$.

- Clorocaluminatul de calciu prezintă comportare mai bună decât fluorocaluminatul de calciu, atât în ceea ce privește valoarea rezistențelor mecanice cît și posibilitatea de reglare a timpului de priză în limite mai largi.

4.4. Stabilirea influenței unor adaosuri întirzietoare asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7.CaX_2$

Principalul dezavantaj al halogenoalumiinaților de calciu respectiv al cimenturilor cu conținut de halogenoalumiinați îl constituie întărirea prea rapidă și dificultatea reglării vitezei procesului de interacțiune cu apa. De asemenea rezistențele mecanice ale cimenturilor cu conținut de halogenoalumiinați sînt influențate în limite largi de adaosurile întirzietoare utilizate.

Pornind de la datele din literatură /122-125/ s-a urmărit influența diferitelor adaosuri întirzietoare a timpului de priză, în funcție de compoziția și temperatura de sinteză. În acest scop s-au preparat halogenoalumiinații cu următoarele stoechiometrii /156/:

1. $C_{11}A_7.CaF_2$
2. $C_{11}A_7.0,7CaF_2.0,3CaCl_2$
3. $C_{11}A_7.CaCl_2$
4. $C_{11}A_7.0,7CaCl_2.0,3CaF_2$

Temperatura de sinteză a acestor halogenoalumiinați a fost de 1150 °C și 1200 °C, cu palier de 30 minute. Materiile prime utilizate și modul de lucru au fost aceleași ca în cap. 4.3.

Probele care au prezentat început de priză mai lung de 1-2 minute s-au turnat și fără întirzietor pentru a putea observa influența adaosurilor întirzietoare și asupra rezistențelor mecanice.

Întirzietorii utilizați au fost acidul boric, acidul fumaric și acidul adipic, în cantități între 0,2-2%. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 14.

S-au făcut de asemenea încercări de reglare a timpului de priză folosind acid oxalic, anhidrit și cloruri alcalino-pământoase, dar rezultatele obținute au arătat că aceste adaosuri prezintă un efect de încetinire foarte slab sau chiar un efect de accelerare în cazul anhidritului (spre deosebire de rezultatele semnalate în /122/ care arată posibilitatea utilizării anhidritului ca întirzietor de priză pentru cimenturile cu conținut de 5-60% $C_{11}A_7.CaX_2$).

Temperatura de ardere	Compuș	Adaos întîrziator	Suprafața specifică (cm ² /g)	Raport A	Tabelul 14									
					Timpul de prăx (minute)		Rezistențe mecanice (daN/cm ²)		Rezistențe mecanice (daN/cm ²)		Rezistențe mecanice (daN/cm ²)		Rezistențe mecanice (daN/cm ²)	
0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
1150	$C_{11}A_7 \cdot 0,3CaF_2$	0,5% acid boric	3150	0,37	15	30	331	406	636	653				
		0,75% acid boric	3150	0,34	25	45	320	434	592	601				
		1% acid boric	3150	0,32	40	55	319	425	608	623				
		1,5% acid boric	3150	0,30	55	80	289	423	584	595				
		0,2% acid fumaric	3150	0,39	2	3	256	293	346	398				
		0,5% acid boric	3300	0,33	8	9	209	318	520	724				
	$C_{11}A_7 \cdot 0,7CaF_2 \cdot 0,3CaCl_2$	0,75% acid boric	3300	0,31	12	24	280	314	522	720				
		1% acid boric	3300	0,30	15	28	260	308	496	583				
		0,5% acid fumaric	3300	0,34	9	11	286	374	423	556				
		-	3193	0,33	15	25	482	529	649	680				
		0,5% acid boric	3193	0,30	40	60	415	519	548	606				
		0,5% acid fumaric	3193	0,30	45	70	360	567	581	630				
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$	0,5% acid adipic	3193	0,30	20	25	415	499	510	592					
	-	3100	0,40	3	15	193	282	349	375					
	0,5% acid boric	3100	0,31	15	20	180	281	370	410					
	0,75% acid boric	3100	0,30	16	30	175	275	375	415					
	0,2% acid fumaric	3100	0,32	5	18	178	272	314	384					
	$C_{11}A_7 \cdot 0,7CaCl_2 \cdot 0,3CaF_2$													

Tabelul 14 (continuare)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	-	3300	0,45	2	6	391	399	418	523
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	0,5% acid boric	3300	0,32	75	90	477	549	604	625
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	-	3100	0,44	4	15	323	331	430	514
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	0,5% acid boric	3100	0,31	55	65	342	461	578	600
1200	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	0,5% acid fumaric	3100	0,32	45	60	300	388	447	483
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	-	3064	0,29	14	24	479	517	597	659
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	0,5% acid boric	3064	0,28	45	65	483	521	603	641
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	-	3139	0,33	12	14	435	486	552	613
	$C_{12}H_{17}O_7CaF_2$	0,2% acid fumaric	3139	0,30	15	18	457	515	577	626

Rezultatele prezentate în tabelul 14 arată că tipul și cantitatea optimă de întirziator este dependentă de compoziția și temperatura de sinteză a halogenoaluminatului.

În cazul $C_{11}A_7.CaF_2$ încercările de utilizare a acidului fumaric nu au dat rezultate mulțumitoare. În schimb prin utilizarea acidului boric timpul de priză poate fi reglat în limite destul de largi fără afectarea negativă a rezistențelor mecanice. Pentru fluoroaluminatul de calciu ars la $1150\text{ }^\circ\text{C}$ adaosul optim de acid boric este de 0,5-0,75%, care asigură:

- început de priză: 15-25 minute;
- sfârșit de priză: 30-45 minute;
- R_c - după 1 zi: 331-320 daN/cm²
- după 28 zile: 653-601 daN/cm²

Pentru fluoroaluminatul ars la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ cantitatea de acid boric necesară este mai mică. Un adaos de 0,5% acid boric asigură un început de priză de 75 minute și sfârșit - 90 minute, iar rezistențele mecanice sînt ridicate: 477 daN/cm² după 1 zi și 625 daN/cm² - după 28 zile de întărire.

În cazul $C_{11}A_7.CaCl_2$ ars la temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ se obțin rezultate comparabile în cazul utilizării celor trei întirziatori: acid boric, acid fumaric și acid adipic, fiind de preferat totuși acidul boric, care la un adaos de 0,5% asigură cel mai lung timp de priză: început 40 minute, sfârșit 60 minute, iar rezistențele mecanice după 1 și 28 zile sînt 415, respectiv 606 daN/cm², valori considerate deosebit de bune.

Rezultatele obținute permit următoarele observații:

- Acidul boric și acizii dicarboxilici (fumaric, adipic) pot fi utilizați ca întirziatori de priză pentru halogenoaluminatii de calciu, natura acidului și cantitatea optimă depind de compoziția halogenoaluminatului și temperatura sa de ardere.

- În urma arderii la $1150\text{ }^\circ\text{C}$ clorocaluminatul prezintă rezultate mai bune decît fluoroaluminatul, apreciate prin posibilitatea unei reglări mai ușoare a timpului de priză, eventual chiar turnarea fără întirziator și de asemenea rezistențe mecanice foarte bune.

- Adaosul optim pentru $C_{11}A_7.CaF_2$ obținut la $1150\text{ }^\circ\text{C}$ este acidul boric în proporție de 0,5-0,75%, iar pentru $C_{11}A_7.CaCl_2$ - acidul boric, adipic sau fumaric, în proporție de 0,5%, dau rezultate asemănătoare.

4.5. Influența temperaturii de ardere asupra
conținutului de halogeni din halogeno-
aluminatii de calciu

O problemă importantă în obținerea halogenoaluminatilor de calciu sau a unor cimenturi cu conținut de halogenoaluminati de calciu, care să prezinte proprietăți hidraulice superioare (timp de priză convenabil și rezistențe ridicate) e constituie cantitatea optimă de halogeni ce trebuie introdusă în amestecul de materii prime. Se știe că o bună parte din cantitatea de halogeni din amestecul de materii prime se pierde prin volatilizare în timpul procesului de ardere a cimentului. După Vlasova M.T. /103/ pierderea poate ajunge până la 50% în cazul fluorului și până la 70-80% în cazul clorului. Această pierdere depinde de temperatura de ardere, de compoziția clincherului și de cantitatea de halogeni din amestecul de materii prime. O cale de reducere a acestei pierderi prin volatilizare e constituie dozarea halogenilor în funcție de compoziția amestecului de materii prime /106/ și în primul rând în funcție de cantitatea de Al_2O_3 din amestec.

Conținutul ideal de halogen în amestecul de materii prime ar fi acela care să asigure formarea în clincher a fazei halogenoaluminatice cu stoichiometria $CaO : Al_2O_3 : CaX_2 = 11 : 7 : 1$. Un conținut mai mic de halogen în produsul de ardere determină apariția de $C_{12}A_7$ sau chiar C_3A , ceea ce implică accelerarea vitezei de hidratare a cimentului rezultat, peste limitele admisibile. Un conținut mai mare de halogen în clincher este nejustificat sau chiar dăunător.

Cunoscându-se tendința de volatilizare a halogenilor la temperaturi ridicate s-a urmărit să se determine influența temperaturii de ardere asupra acestora, folosind amestecuri de materii prime cu raport molar $CaO : Al_2O_3 = 11 : 7$ și conținut variabil de CaX_2 ($X = F, Cl$).

Formind de la $CaCO_3$ de precipitare, alumină calcinată (A_{00}) și CaF_2 respectiv $CaCl_2$ s-au realizat amestecuri cu stoichiometriile prezentate în tabelul 15, /159/.

Din fiecare amestec s-au realizat două compoziții:

a) cu $CaCl_2$;

b) cu CaF_2 .

Tabelul 15

Nr. probă	Raport molar		
	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂
1	11	7	0.50
2	11	7	0.75
3	11	7	1.00
4	11	7	1.25
5	11	7	1.50

Amestecurile au fost omogenizate umed, uscate, brichetate și arse în cuptor electric cu bare de SiC, la temperaturi cuprinse între 950 — 1200 °C - cele cu CaCl₂ și între 1000 — 1250 °C - cele cu CaF₂, cu palier de 30 minute. După răcire s-a determinat conținutul de halogen din probe.

Intrucât probele nu s-au putut dizolva în HNO₃ concentrat, nici chiar la cald, ele au fost supuse desagregării alcaline, în creusetele din platină, folosind un amestec fondant compus din Na₂CO₃ și K₂CO₃ în raport de masă 3 : 1 și adaos de ZnO. Raportul de masă, probă: amestec fondant: ZnO = 1 : 10 : 2. Temperatura necesară topirii alcaline a fost 1150 °C, timp de 30 minute. După răcire probele au fost supuse dizolvării, în apă, la cald, aduse la 500 ml și transferate în vase de plastic, din care s-au preluat părți alicote pentru determinarea halogenilor.

Fluorul s-a determinat prin metoda spectrofotometrică, fără distilare /160/, bazată pe acțiunea decolorantă a fluorului asupra complexului colorat format de zirconiu (din ZrOCl₂) cu eriocrom-cianină R. Măsurătorile spectrofotometrice s-au făcut pe spectrofotometrul UV-VIS (Karl Zeiss Jena), la lungimea de undă de 525nm. Determinarea conținutului de fluor din probe s-a realizat pe baza unei curbe de etalonare construită folosind o soluție etalon de NaF. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 16 și figura 17.

Clorul s-a determinat prin precipitare cu azotat de argint, după ce soluțiile au fost acidulate în prealabil cu acid azotic. Deoarece cantitățile de AgCl formate au fost prea mici pentru a le determina prin cîntărire, determinările s-au făcut prin turbidimetrie, pe baza unei curbe de etalonare construită cu o soluție etalon de clorură de sodiu. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 17 și figura 18.

Tabelul 16.

Moli CaF_2 El moli CaO	Conținut inițial de F (%)	Conținutul de F (%) în probele arse la (°C)						Pierdere totală de F (%)
		1000	1050	1100	1150	1200	1250	
0,50	1,39	1,37	1,39	1,35	1,39	1,36	1,27	8,60
0,75	2,05	2,02	2,01	2,04	2,00	1,98	1,87	8,81
1,00	2,70	2,66	2,68	2,60	2,65	2,60	2,45	9,25
1,25	3,33	3,15	2,80	2,75	2,70	2,71	2,60	21,93
1,50	3,94	3,77	3,05	2,81	2,75	2,72	2,65	32,74

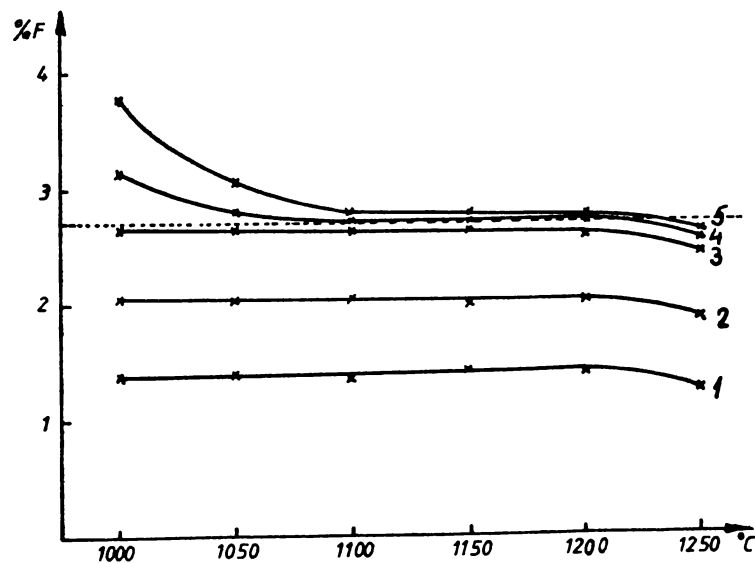


Fig.17. Variația conținutului de fluor din probele arse, în funcție de conținutul inițial de fluor și de temperatura de ardere.

Tabelul 17.

Moli CaCl_2 Ti mol CaO	Conținut inițial de Cl (%)	Conținutul de Cl (%) în probele arse la ($^{\circ}\text{C}$)						Pierderea totală de Cl (%)
		950	1000	1050	1100	1150	1200	
0,30	2,56	2,43	2,38	2,40	2,39	2,35	2,01	21,48
0,75	3,77	3,63	3,62	3,54	3,50	3,40	2,98	20,95
1,00	4,93	4,77	4,65	4,68	4,58	4,45	3,87	21,50
1,25	6,04	5,64	5,08	4,86	4,92	4,80	4,25	29,63
1,50	7,12	6,38	5,30	5,05	4,95	4,90	4,37	38,60

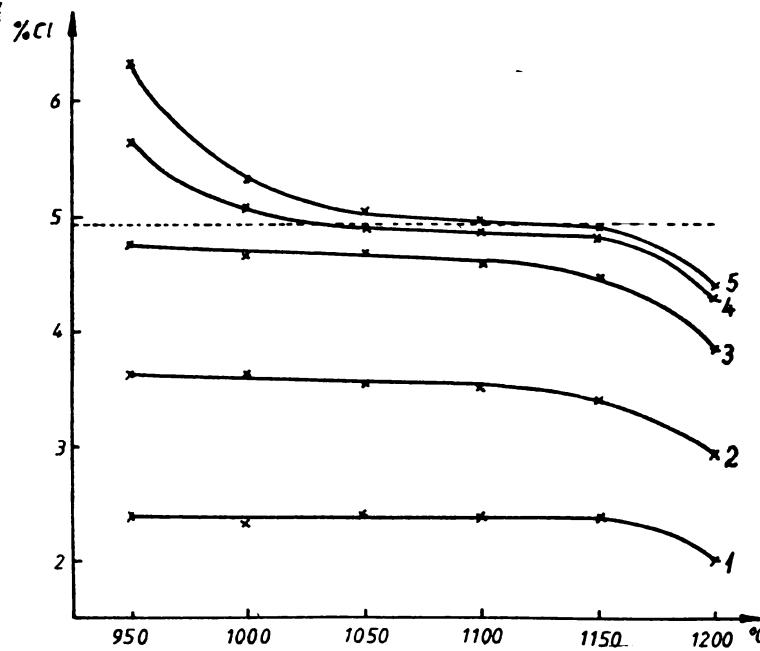


Fig.18. Variația conținutului de clor din probele arse, în funcție de conținutul inițial de clor și de temperatura de ardere.

Pe baza rezultatelor obținute se pot face următoarele observații:

- Pierderea de halogeni din probe, prin volatilizare, depinde de temperatura de ardere, dar mai ales de tipul și conținutul de halogen în probe, în toate cazurile fiind mai mare în cazul clorului.

- Pentru probe cu raport molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaX}_2 = 11 : 7 : n$, în care $n \leq 1$, pierderea de halogen este de aproximativ 21% în cazul Cl (la temperatura de 1200 °C) și de aproximativ 9% în cazul fluorului (la temperatura de 1250 °C). Pentru $n > 1$ pierderea de halogen crește rapid cu creșterea lui n și cu creșterea temperaturii.

- Alura curbelor de variație a conținutului de halogen din probele cu $n > 1$, arată că pentru compoziția corespunzătoare raportului molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaX}_2 = 11 : 7 : 1$ (adică halogenoaluminatul de calciu) volatilitatea halogenului scade mult, fiind inclus în rețeaua cristalină a halogenoaluminatului, dar totuși și din aceste compoziții prin creșterea temperaturii peste 1150 °C în cazul cloroaluminatului și peste 1200 °C în cazul fluoroaluminatului se elimină halogen, cu formare de C_{12}A_7 , ceea ce are implicații majore pentru proprietățile hidraulice ale probelor.

In concluzie:

Realizarea unui anumit conținut de halogen în probele arse, în speță asigurarea stoichiometriei $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaX}_2$, presupune utilizarea unui exces de halogenură în amestecul de materie primă. Valoarea excesului necesar de CaX_2 depinde de temperatura de ardere și de halogen ($X = \text{F}, \text{Cl}$).

**Cap.5. DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA
OBTINERII UNOR CIMENTURI CU CONTINUT
DE $C_{11}A_7CaX_2$**

Pornind de la proprietățile hidraulice foarte bune ale halogenoaluminaților de calciu s-au făcut multe încercări de valorificare a acestor proprietăți în obținerea unor cimenturi cu întărire rapidă, cu conținut de halogenoaluminați. Cercetările efectuate în acest sens se împart în două grupe:

a) Obținerea unor cimenturi cu conținut de $C_{11}A_7CaX_2$ prin introducerea CaX_2 în amestecul de materii prime.

b) Obținerea unor cimenturi cu conținut de $C_{11}A_7CaX_2$ prin amestecarea unui ciment portland cu halogenoaluminați preparați anterior și eventual cu adaosuri pentru reglarea prizei.

**5.1.Obținerea unor cimenturi cu conținut de $C_{11}A_7CaX_2$
prin introducerea CaX_2 în amestecul de materii prime**

**5.1.1.Influența adaosului de CaF_2 asupra formării
mineralilor în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$**

Într-o primă etapă s-a urmărit influența adaosului de CaF_2 asupra formării mineralilor în sistemul $CaO-Al_2O_3$, deoarece modificările provocate de adaosul de CaF_2 asupra compoziției aluminaților de calciu determină modificări importante asupra compoziției mineralogice a unor sisteme mai complexe, care pe lângă CaO și Al_2O_3 mai conțin SiO_2 , Fe_2O_3 și în proporție mai redusă și alți oxizi.

În acest scop s-au preparat amestecuri cu raport molar $CaO : Al_2O_3$ variabil, cu și fără adaos de CaF_2 /161/. Materiile prime utilizate au fost $CaCO_3$ obținut prin precipitare, alumina calcinată (Aoo) și fluorină naturală (China). Compoziția amestecurilor studiate este prezentată în tabelul 18.

Amestecurile au fost omogenizate umed, uscat, presate sub formă de pastile cu $\phi = 20$ mm și $h = 10-15$ mm., la presiune de 100 daN/cm^2 , folosind ca liant pentru presare un adaos de 3% soluție dextrină de concentrație 10%. Arderea brichetelor s-a făcut în cuptor electric cu bare de siliciu, la temperaturi cuprinse între 900 și 1350 °C, cu palier de 60 minute.

Tabelul 18.

Nr. amestec	Raport molar		Compoziția față calitativ după ardere la (°C).				
	CaO	Al ₂ O ₃	900	950	1050	1200	1350
1.0	4	1	CaO, Al ₂ O ₃	-	C12A7 CA, CaO	C12A7, CaO	C3A, CaO
1.1	4	1	C11A7·CaF ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	-	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO
2.0	3	1	CaO, Al ₂ O ₃	CaO, Al ₂ O ₃	C12A7·CA, CaO	C12A7, CaO	C3A
2.1	3	1	C11A7·CaF ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO
3.0	2	1	CaO, Al ₂ O ₃	-	C12A7, CA, CaO	C12A7, CaO	-
3.1	2	1	C11A7·CaF ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	-	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO	C11A7·CaF ₂ , CaO
4.0	12	7	C12A7, CaO, Al ₂ O ₃	C12A7, CaO, Al ₂ O ₃	C12A7	C12A7	C12A7
4.1	12	7	C11A7·CaF ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	C11A7·CaF ₂	C11A7·CaF ₂	-	C11A7·CaF ₂
5.0	1	1	-	C12A7, CaO, Al ₂ O ₃	C12A7·CA, Al ₂ O ₃	C12A7, CA, Al ₂ O ₃	CA
5.1	1	1	C11A7·CaF ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	C11A7·CaF ₂ , Al ₂ O ₃	C11A7·CaF ₂ , Al ₂ O ₃	C11A7·CaF ₂ , Al ₂ O ₃	CA, C11A7·CaF ₂

După ardere probele au fost supuse analizei fazale calitative, prin difracție RX. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 18. Aceste rezultate arată că între compoziția fazală a probelor arse la aceeași temperatură, fără adaos de CaF_2 , există diferențe determinate de raportul molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ de la care s-a plecat. În toate cazurile primul compus care apare este C_{12}A_7 , iar la temperaturi mai ridicate se formează CA.

La temperatura de 900°C compusul C_{12}A_7 prezintă o rețea cristalină deformată, fapt dovedit de intensitatea redusă a maximele de difracție și mai ales lățimea pronunțată a acestora, care denotă o cristalinitate redusă (fig.19).

Deși C_{12}A_7 și $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ prezintă spectre de difracție RX practic identice, s-a considerat că în probele cu adaos de CaF_2 , spectrul de difracție aparține de fapt fluoroaluminatului, afirmație susținută și de faptul că în aceste probe lipsesc maximele de difracție caracteristice pentru CaF_2 .

Se constată că în amestecurile cu adaos de CaF_2 fluoroaluminatul apare la temperaturi mai joase decît echivalentul său (C_{12}A_7) din amestecurile fără CaF_2 , iar maximele de difracție caracteristice indică un grad de cristalinitate mai avansat. Se observă de asemenea că în amestecurile cu adaos de CaF_2 nu se mai formează CA, față de prezentă la 1050°C în toate amestecurile fără CaF_2 .

Se constată că la temperatura de 1350°C fluoroaluminatul este prezent în toate amestecurile cu conținut de CaF_2 , indiferent de raportul molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ de la care se pleacă, în timp ce C_{12}A_7 este prezent doar în amestecul cu raportul molar

$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12:7$. Aceasta denotă o stabilitate termodinamică a fluoroaluminatului mai mare decît cea a C_{12}A_7 și mai mare chiar decît a C_3A .

Dintre amestecurile studiate, prezintă o importanță deosebită pentru chimia cimentului portland amestecul cu raportul molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$, iar pentru chimia cimentului aluminos prezintă importanță amestecul cu raportul molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$. Se vede însă că o diferență esențială între comportarea în absență și în prezență de CaF_2 prezintă numai amestecul cu raportul molar $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$. În cazul acestui amestec, în prezența CaF_2 , nu se formează aluminatul tricalcic nici la temperatura de 1350°C , ci în locul lui apare fluoroaluminatul de calciu, cu creerea unei disponibilități de CaO nelegat.

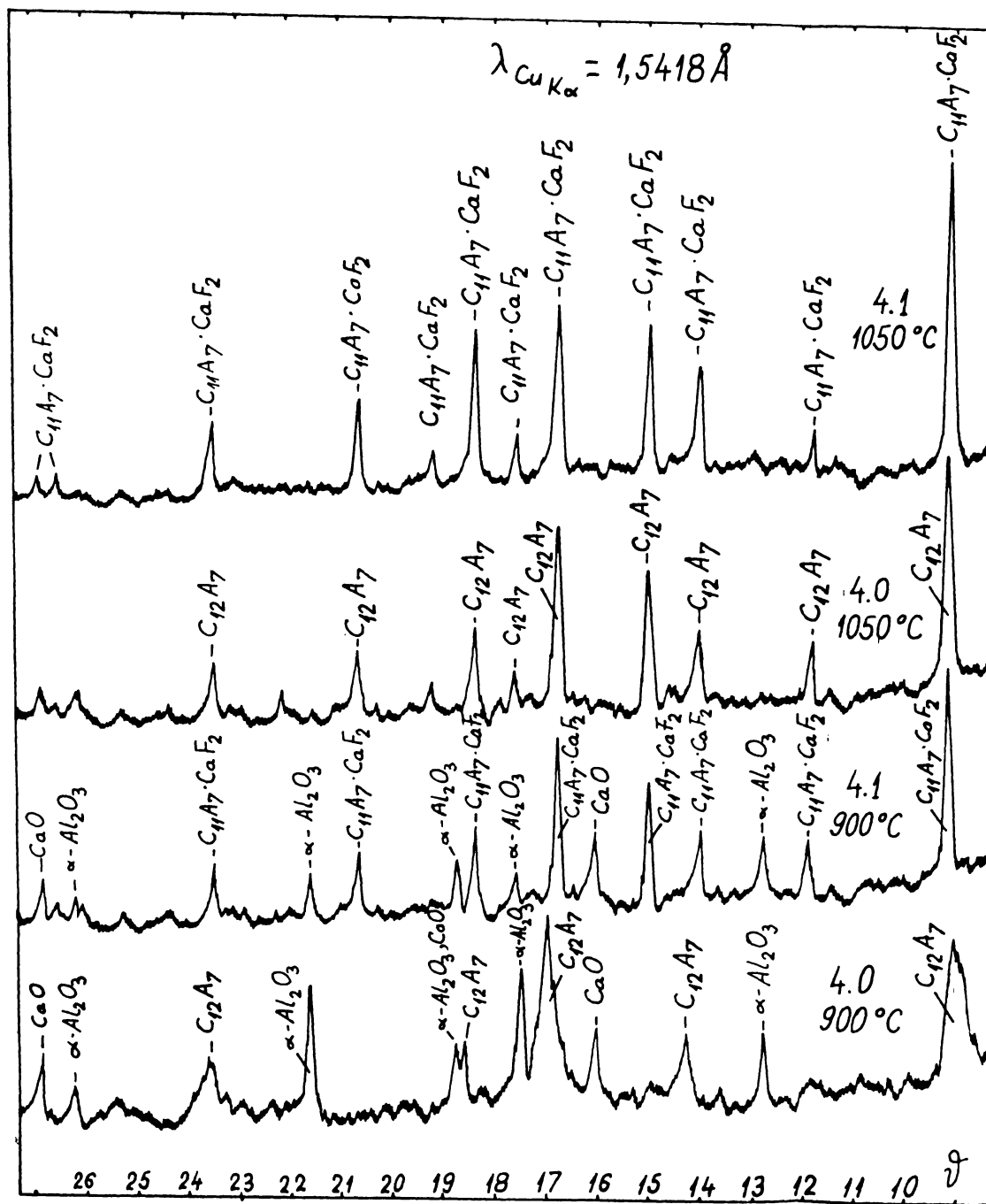


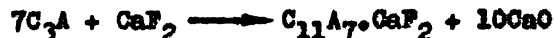
Fig.10. Spectrele de difracție X ale probelor 4.0 și 4.1 arse la 900 °C și 1050 °C.

În continuare s-a urmărit influența adaosului de CaF_2 asupra C_3A sintetizat anterior. În acest scop s-au preparat probe, sub formă de pastile, din C_3A fără adaos și cu adaos de CaF_2 , în raport molar $\text{C}_3\text{A}:\text{CaF}_2 = 1:1/7$. Omogenizarea C_3A cu CaF_2 s-a făcut în stare uscată, în moara cu bile. Probele cu și fără adaos de CaF_2 au fost arse la 850, 950, 1050, 1200 și 1350 °C, cu pa-lier de 2 ore.

Spectrele de difracție RX ale probelor cu adaos de CaF_2 au arătat că la 900 °C începe descompunerea C_3A , cu formarea de fluoroaluminat și CaO liber. Descompunerea este practic completă la temperatura de 950 °C. Aceste rezultate sînt în concordanță cu cele prezentate în lucrarea /93/, dar spre deosebire de aceasta, în probele arse la 1350 °C este stabil fluoroaluminatul alături de CaO liber și nu se constată reformarea C_3A .

Instabilitatea C_3A , cu eliberare de CaO , în prezență de CaF_2 sugerează posibilitatea dirijării distribuției CaO între Al_2O_3 și SiO_2 în cazul amestecurilor cuaternare sau mai complexe, folosite pentru obținerea cimentului portland.

Pentru a verifica în ce măsură au loc următoarele reacții:



s-au preparat trei serii de amestecuri, de compoziții prezentate în tabelul 19.

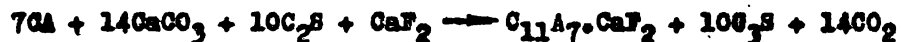
În prima serie de amestecuri (1, 1a și 1b) s-a plecat de la C_3A și $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (sintetizate anterior), reacția globală presupusă fiind:



În a doua serie de probe (2, 2a și 2b) s-a plecat de la CaCO_3 , Al_2O_3 (alumină calcinată) și SiO_2 (aerosil) reacția presupusă fiind:



În a treia serie de probe (3, 3a și 3b) s-a plecat de la CA , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ și CaCO_3 pentru a urmări modul de legare al CaO între CA și C_2S , în prezență și în absență de CaF_2 . Reacția presupusă, în prezența CaF_2 , fiind:



Tabelul 19.

Nr. ori.	Raport molar							Compoziția fazală calitativă după ardere la 1350°C
	C_3A	$\beta-C_2S$	CaF_2	$CaCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	GA	
1	7	10	-	-	-	-	-	C_3A, C_2S
1a	7	10	1	-	-	-	-	$C_{11}A_7, CaF_2, C_3S,$ C_3A și C_2S
1b	7	10	2	-	-	-	-	idem
2	-	-	-	41	7	10	-	C_3A, C_2S
2a	-	-	1	41	7	10	-	$C_{11}A_7, CaF_2, C_3S,$ C_3A și C_2S
2b	-	-	2	41	7	10	-	idem
3	-	10	-	14	-	-	7	C_3A, C_2S
3a	-	10	1	14	-	-	7	$C_{11}A_7, CaF_2, C_3S,$ C_3A și C_2S
3b	-	10	2	14	-	-	7	idem

Arderea amestecurilor s-a făcut la temperatura de 1350 °C, cu palier de 60 minute. Temperatura a fost aleasă pe baza concluziilor anterioare care au arătat că la această temperatură fluorocaluminatul este încă stabil și în plus la această temperatură viteza de legare a CaO (eliberat din C_3A) de către C_2S este apreciabilă.

După ardere probele au fost supuse analizei fazale calitative RX, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 19. Aceste rezultate arată că reacțiile presupuse s-au produs în bună măsură. În timp ce amestecurile fără CaF_2 sînt formate în final numai din C_3A și C_2S , amestecurile cu adăos de CaF_2 conțin, după ardere, fluorocaluminat de calciu, C_3S și numai puțin C_3A și $\beta-C_2S$ (maxime de difracție de intensitate mică). Se constată că în toate cele trei serii de probe, efectul CaF_2 este același: formarea fluorocaluminatului în loc de C_3A și ca rezultat trecerea $\beta-C_2S$ în C_3S . În figura 20 sînt prezentate, pentru exemplificare, spectrele de difracție RX a probelor 1, 1a, 3 și 3a, după ardere la 1350 °C.

Prezența fluorocaluminatului în probele arse la 1350 °C dovedește stabilitatea lui la această temperatură, condiție esențială pentru ca oxidul de calciu eliberat să poată fi legat sub formă de C_3S , deoarece la temperaturi mai joase de 1350 °C viteza de legare a CaO este mică.

Între probele a) și b) ale fiecărei serii de probe nu se constată deosebiri sensibile și nici CaF_2 nereacționat în probele b) ceea ce se poate explica doar printr-o volatilizare accentuată a CaF_2 aflat în exces față de raportul $Al_2O_3:CaF_2 = 7:1$.

Pe baza rezultatelor prezentate se pot face următoarele observații:

- Adăosul de CaF_2 la amestecul de $CaCO_3$ și Al_2O_3 reduce temperatura de începere a reacțiilor între CaO și Al_2O_3 și modifică domeniile de stabilitate ale constituenților mineralogici în acest sistem.

- În prezență de CaF_2 , nu este stabil C_3A , indiferent dacă se pleacă de la C_3A sintetizat anterior sau $CaCO_3$ și Al_2O_3 în raport molar 3 : 1, ori CA și $CaCO_3$ corespunzător formării C_3A . În toate aceste amestecuri, la temperaturi peste 900 °C se formează fluorocalminat de calciu cu eliberarea unei cantități corespunzătoare de CaO.

- Adăosul de CaF_2 permite redistribuirea oxidului de calciu, în timpul procesului de ardere la 1350 °C, între Al_2O_3 și SiO_2 cu formarea a doi constituenți mineralogici prețioși pentru cimentul portland: C_3S și $C_{11}A_7.CaF_2$.

5.1.2. Obținerea unor cimenturi fluorocaluminatice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$

Pornind de la rezultatele care au dovedit proprietățile hidraulice foarte bune ale fluorocaluminatului de calciu s-a urmărit în continuare obținerea unor cimenturi care să conțină alături de $C_{11}A_7.CaF_2$ și silicat tricalcic. Aceste cimenturi, pe lângă îmbinarea calităților celor două minerale - întărire rapidă și rezistențe mecanice finale ridicate - ar prezenta și avantajul că Al_2O_3 s-ar putea introduce sub forma unor materii prime naturale (materiale argiloase) care alături de Al_2O_3 introdus și SiO_2 .

Folosind ca materii prime: CaCO_3 de precipitare, alumina calcinată (A_{00}), aerosil și fluorină naturală (China) s-au preparat amestecuri de compoziție prezentată în tabelul 20. Local acestor amestecuri (1, 2 și 3) în sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ este prezentat în figura 21, /162/.

Tabelul 20.

Nr. amestec	Compoziția (%)			$\frac{\text{CaF}_2 \text{ mol}}{7 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}$	Compoziția fazală după ardere la 1350 °C	% CaO nelegat
	CaO	Al_2O_3	SiO_2			
1	70,05	7,44	22,51	1,5	$\text{C}_2\text{S}, \text{C}_{11}\text{A}_7, \text{CaF}_2$	0,701
2	67,72	12,25	20,03	1,5	$\text{C}_2\text{S}, \text{C}_{11}\text{A}_7, \text{CaF}_2$	0,252
3	61,89	24,22	13,89	1,5	$\text{C}_2\text{S}, \text{C}_{11}\text{A}_7, \text{CaF}_2$	0,224
3a	61,89	24,22	13,89	-	$\text{C}_3\text{A}, \beta\text{-C}_2\text{S}, \text{CaO}, \text{C}_{12}\text{A}_7$	4,021

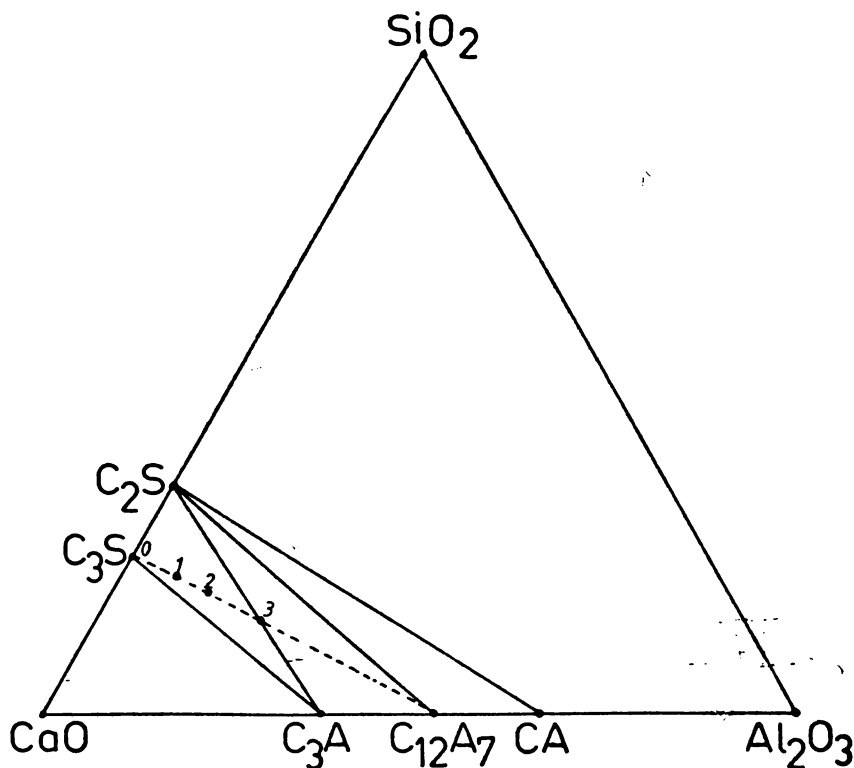


Fig. 21. Poziția amestecurilor studiate, în sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Se observă că cele trei amestecuri se află pe dreapta $C_3S-C_{12}A_7$ și ținând cont că în prezența CaF_2 se formează $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, înseamnă că în urma arderii acestor amestecuri se vor obține probe cu conținut variabil de C_3S și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Pentru compoziția corespunzătoare punctului 3 din figura 21 s-a preparat și un amestec fără CaF_2 , notat 3a).

Intrucât dacă facem abstracție de prezența CaF_2 , cele trei compoziții (1, 2 și 3) se găsesc în parageneza $C_3S-C_3A-C_2S$, în amestecurile de materii prime s-a adăugat și 2% acid boric, în scopul stabilizării formei $\beta-C_2S$ în cazul prezenței acestuia în probele arse.

Amestecurile de materii prime au fost omogenizate umed, uscate, brichetate și apoi arse la temperatura de 1350 °C, cu palier de 60 minute, în cuptor electric. După răcoarea probelor, în cuptor, acestea au fost măcinate și apoi supuse analizei fazale RX și determinării proprietăților hidraulice.

Spectrele de difracție RX ale probelor, prezentate în figura 22 arată următoarele:

- În probele 1, 2 și 3, cu adaos de CaF_2 , lipsește C_3A și C_2S , singurele faze semnalate fiind C_3S și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$.
- Se observă creșterea conținutului de fluoroaluminat și scăderea conținutului de C_3S de la proba 1 la 3.
- Proba 3a) conține C_3A , $-C_2S$, CaO nelegat și $C_{12}A_7$.

Aceste rezultate demonstrează rolul hotărâtor al prezenței CaF_2 în amestecul de materii prime. Proba 3 (cu CaF_2) și 3a) (fără CaF_2) au compoziție fazală, după ardere, net diferită ca urmare a formării $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (în proba cu adaos de CaF_2) în locul C_3A și eliberarea unei părți corespunzătoare de CaO . Această cantitate de CaO eliberat este legat cu formare de C_3S . Ca urmare, în proba 3 apare C_3S și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (și nu C_3A și C_2S), iar în probele 2 și 1 lucrurile se petrec în mod similar doar că fluoroaluminatul se află în cantitate mai mică o dată cu scăderea conținutului de Al_2O_3 .

În proba 3a) se constată și lipsa efectului mineralizator al CaF_2 ; CaO nelegat se găsește în proporție mai mare și de asemenea este prezent încă $C_{12}A_7$ - fază intermediară formării C_3A . În tabelul 20 sînt prezentate rezultatele determinării CaO nelegat, în probele arse. Determinările s-au făcut prin metoda cu etilenglicol /163/.

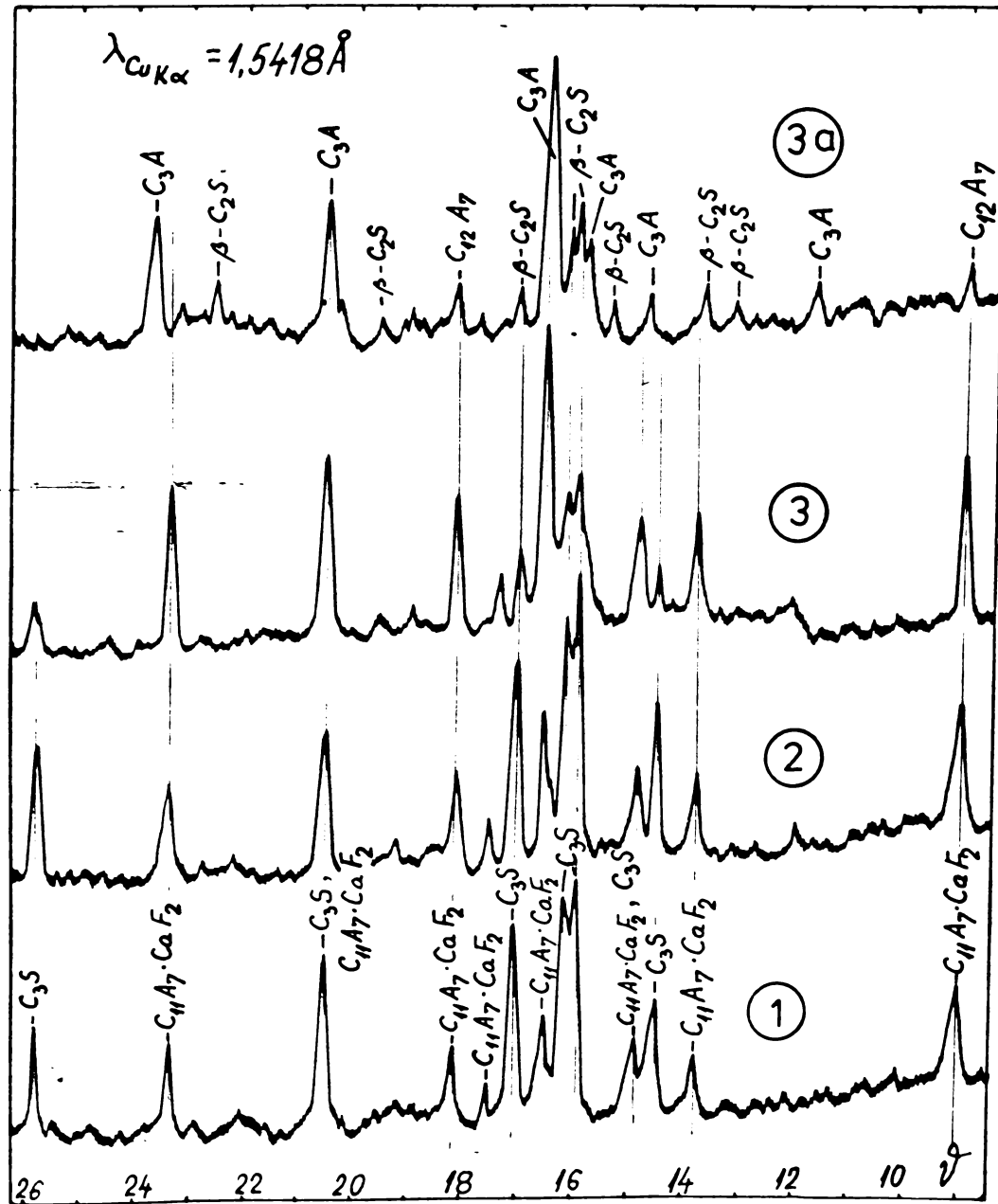


Fig.22. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 3a, după ardere la 1350 °C.

In continuare s-a trecut la elaborarea unor cimenturi de compoziție corespunzătoare punctelor 1, 2 și 3 din figura 20. Modul de lucru utilizat a fost cel prezentat anterior.

Prima serie de cimenturi s-a obținut folosind materiile prime a căror compoziție este prezentată în tabelul 21.

Temperatura de ardere a fost 1350 °C, cu palier de 60 minute. Proprietățile hidraulice ale cimenturilor obținute sînt prezentate în tabelul 22. Determinările s-au făcut pe microprobe, confecționate din pastă și păstrate în mediu umed.

Se observă că cimenturile prezintă priză rapidă, cu atât mai rapidă cu cît conținutul de fluorocaluminat este mai mare. Rezistențele mecanice la compresiune, după o zi de hidratare cresc, de asemenea, o dată cu conținutul de $C_{11}A_7CaF_2$. După 3 zile și termene mai lungi însă, rezistențele cele mai ridicate le prezintă cimentul 1 - cu conținutul cel mai mare în C_3S .

De semnalat sînt diferențele foarte mari între rezistențele cimenturilor 3 și 3a, care diferă doar prin prezența CaF_2 în proba 3 și lipsa CaF_2 în proba 3a).

In toate cazurile însă rezistențele mecanice sînt relativ mici. Ele nu reflectă compoziția fazală stabilită prin difracție RX. Această comportare necorespunzătoare din punct de vedere a rezistențelor mecanice se poate explica doar prin efectul nefavorabil al conținutului de CaO liber.

In tabelul 22 sînt prezentate și rezultatele obținute în cazul cimenturilor 1, 2 și 3 cu utilizarea unui adaos întîrziător al timpului de priză. In acest scop s-a folosit 2% acid fumaric, ales pe baza rezultatelor anterioare. Se observă că în acest caz probele prezintă rezistențe mecanice mai mici după o zi de întărire, dar mult mai ridicate după 28 zile, comparativ cu probele similare, dar fără adaos întîrziător. Efectul pozitiv cel mai pronunțat se constată la cimentul 3, care prezintă conținutul maxim de $C_{11}A_7CaF_2$. Oricum însă, chiar și aceste valori ale rezistențelor mecanice nu pot fi declarate corespunzătoare.

Intrucît îmbunătățirea rezistențelor mecanice a acestor cimenturi prin ridicarea temperaturii de ardere nu reprezintă o soluție favorabilă din două motive: accentuarea volatilizării fluorului o dată cu ridicarea temperaturii și în al doilea rînd pierderea avantajului oferit de formarea fluorocaluminatului la

Tabelul 21

Compoziția Materiei Prime	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% P ₂ O ₅	% CaF ₂	% P.O.
Caolin Aclires	50,17	31,41	0,28	1,90	0,60	0,74	-	15
CaO ₃ de precipitare	-	-	55,3	-	-	-	-	44,7
Alunilor	0,035	99,95	-	-	-	0,015	-	-
Aerodil	90,5	-	-	-	-	-	-	9,5
Fluorid	0,5	-	-	-	-	-	99	-

Tabelul 22

Nr. element	Suprafața specifică (cm ² /g)	Infiltrator- acid (%)	Raport	Timp de presi			Rezistența la compresivitate		
				Yncoport	5000	10000	1000	1000	1000
1	3694	-	0,45	6	10	39	95	161	297
		2	0,36	7	14	22	66	142	375
2	3760	-	0,45	5	9	56	96	123	238
		2	0,37	23	54	28	103	129	278
3	3691	-	0,45	2	4,5	99	144	163	181
		2	0,36	26	86	37	177	225	363
3a	3580	-	0,5	6	9	69	60	76	107

temperaturi joase, s-a încercat găsirea unor materii prime purtătoare de SiO_2 care să prezinte o reactivitate mărită pentru a permite formarea C_3S cu o textură corespunzătoare la temperatura de 1350°C sau chiar mai jos și de asemenea legarea completă a CaO .

Pornind de la rezultate anterioare /164/, care au arătat posibilitatea obținerii C_3S la temperaturi sub 1300°C în cazul utilizării hidrosilicatului de calciu ca materie primă purtătoare de SiO_2 , s-a trecut la prepararea celei de a doua serii de probe, în care SiO_2 s-a introdus sub forma acestui hidrosilicat de calciu; restul de CaO impus de rețetă s-a introdus sub formă de CaCO_3 , iar Al_2O_3 sub formă de alumină calcinată.

Hidrosilicatul de calciu utilizat a fost obținut după o metodă originală /165-168/ printr-o reacție de precipitare între silicat de sodiu sau potasiu și o sare de calciu (CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sau chiar hidroxid de calciu. Acest hidrosilicat de calciu prezintă raport molar $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$, o granulometrie foarte fină (sub $3\ \mu$), iar la calcinare peste 800°C trece în wollastonit /169/, care prin ridicarea temperaturii peste 1100°C leagă noi cantități de CaO cu formare de C_3S .

Folosind hidrosilicatul de calciu ca sursă pentru SiO_2 s-au realizat din nou amestecurile de compoziții: 1, 2 și 3, prezentate în figura 21 și tabelul 20. În această serie de probe s-a preparat și un amestec de compoziție corespunzătoare obținerii silicatului tricalcic, notată cu "c", (în care s-a introdus 2% CaF_2).

Modul de lucru utilizat a fost același ca și în prima serie de probe.

Rezultatele determinării proprietăților hidraulice a cimenturilor din această a II-a serie de cimenturi sînt prezentate în tabelul 23.

Și în cadrul acestei serii s-a turnat și un set de probe folosind un adaos de 2% acid fumaric ca întîrziător.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor din seria II-a reflectă aceeași ordine de variație în funcție de raportul $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ și același efect pozitiv al acidului fumaric ca și în cadrul seriei I. Se observă însă că toate cimenturile din seria II prezintă rezistențe mai bune decît cimenturile similare din seria I, ceea ce se explică prin reactivitatea ridicată a hidro-

silicatului de calciu utilizat.

Cimentul "o" (C_3S roentgenografic pur) prezintă rezistențe mecanice relativ bune (ținând cont de temperatura relativ joasă la care s-a obținut), dar inferioare cimentului I (seria II) despre care putem spune că prezintă un raport optim între C_3S și $C_{11}A_7.CaF_2$.

A treia serie de probe s-a preparat folosind aceleași materii prime ca în seria precedentă, doar că în locul CaF_2 s-a introdus $CaCl_2$. Rațiunea acestei serii de probe a fost dictată de rezultatele anterioare, care au arătat că rezistențele mecanice dezvoltate de $C_{11}A_7.CaCl_2$ sînt mai ridicate decît cele dezvoltate de $C_{11}A_7.CaF_2$ în cazul sintezei la temperaturi sub $1250^\circ C$. S-a urmărit să se verifice în ce măsură proprietățile hidraulice superioare ale cloroaluminatului pot fi valorificate și în obținerea unor cimenturi care să conțină $C_{11}A_7.CaCl_2$ alături de C_3S .

Modul de lucru folosit a fost același ca și în cazul seriei a doua, cu mențiunea că în seria a treia s-a renunțat la amestecul de compoziția "2".

Spectrele de difracție RX ale cimenturilor din această serie (fig.23) sînt identice cu cele ale cimenturilor similare din seriile I și II.

Rezultatele determinării proprietăților hidraulice ale cimenturilor din această a III-a serie sînt prezentate în tabelul 24.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor din seria a III-a reflectă aceeași ordine de variație în funcție de raportul $C_3S/C_{11}A_7.CaCl_2$ și același efect pozitiv al acidului fumaric ca și în cadrul seriei II. Se observă însă că rezistențele mecanice ale acestor cimenturi sînt de regulă mai mici decît ale cimenturilor similare din seria II. Această comportare se poate explica prin efectul negativ mai pronunțat al creșterii temperaturii asupra volatilității clorului decît asupra volatilității fluorului, ceea ce face ca proprietățile hidraulice ale cloroaluminatului să fie mai slabe decît ale fluoroaluminatului - în cazul acestor cimenturi obținute la $1350^\circ C$.

Rezultatele obținute în seriile I, II și III de probe permit stabilirea următoarelor concluzii:

- Introducerea CaF_2 în amestecuri de materii prime corespunzătoare paragenzei $C_3S-C_2S-C_3A$, determină modificări

Tabelul 23

Nr. ciment	Suprafata specifica (cm ² /E)	Intirziator-acid fumaric (%)	Report ϕ	Timp de priză (min)	Rezistența la compresie (daN/cm ²)				
					Inceput	1 zi	3 zile	7 zile	28 zile
0	3540	-	0,45	180	260	43	126	227	434
1	3490	-	0,45	5	10	57	134	278	360
		2	0,36	18	30	40	262	428	570
2	3550	-	0,45	4	8	72	116	164	271
		2	0,36	22	50	41	186	323	387
3	3595	-	0,45	2	6	100	121	182	234
		2	0,36	24	80	47	185	294	382

1 3 1

Tabelul 24

Nr. ciment	Suprafata specifica (cm ² /E)	Intirziator-acid fumaric (%)	Report ϕ	Timp de priză (min)	Rezistența la compresie (daN/cm ²)				
					Inceput	1 zi	3 zile	7 zile	28 zile
0	3913	-	0,32	48	176	53	130	178	374
1	3853	-	0,55	17	34	56	138	194	477
		2	0,34	35	80	55	130	271	457
3	3740	-	0,48	6	11	52	79	170	221
		2	0,40	40	90	23	106	239	317

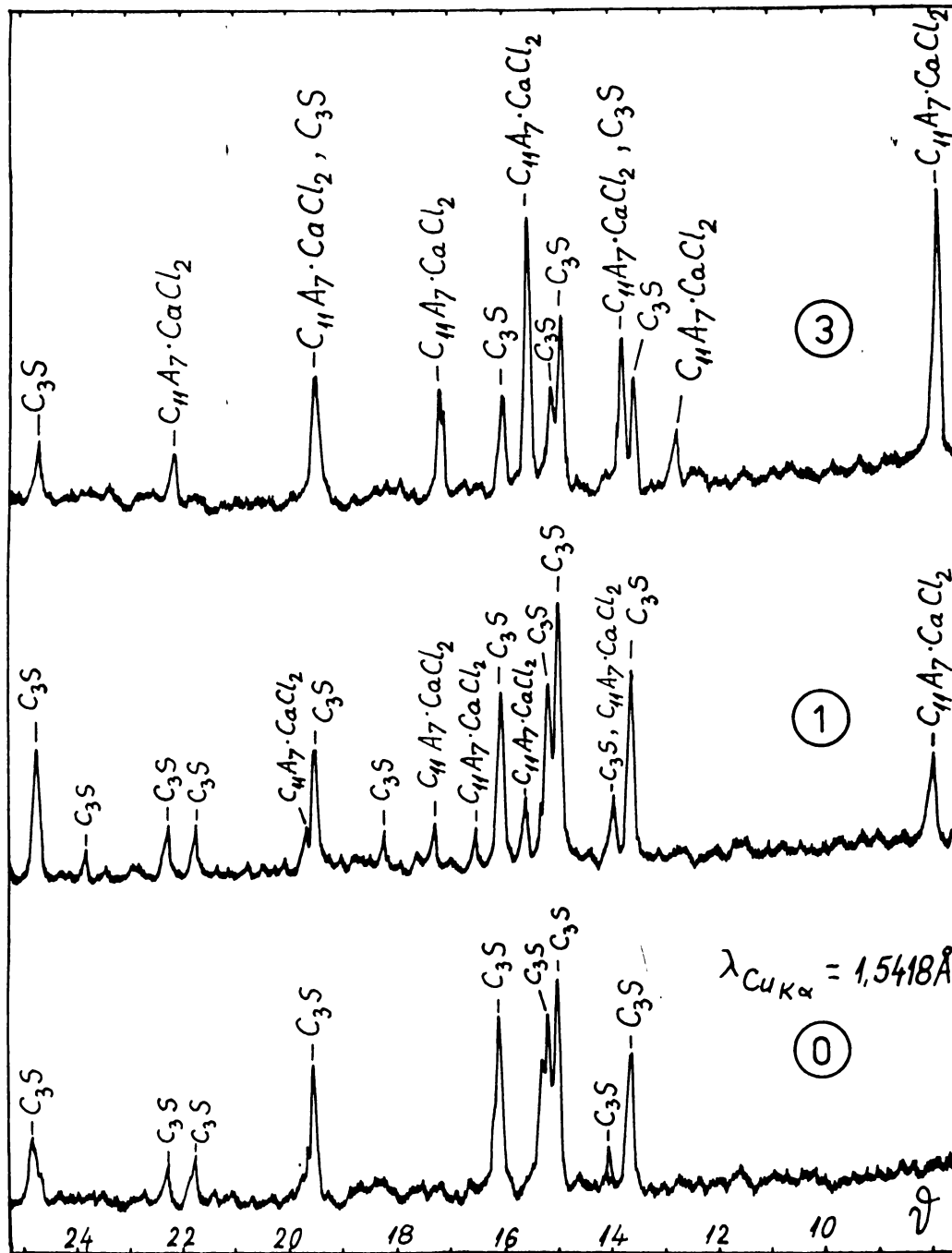


Fig.23. Spectrele de difracție RX ale cimenturilor din seria III (temperatura de ardere 1350 °C).

esențiale în compoziția fazală a probelor arse, constând în formarea $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ în locul C_3A și creșterea proporțională a cantității de C_3S .

- Rezistențele mecanice superioare ale cimenturilor cu conținut de fluoroaluminat de calciu sînt condiționate de realizarea unui raport optim între C_3S și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$.

- Utilizarea hidrosilicatului de calciu ca materie primă purtătoare de SiO_2 permite obținerea unor cimenturi fluoroaluminatice cu rezistențe mecanice superioare, prin ardere la $1350^{\circ}C$. Această constatare prezintă însă un interes mai mult teoretic decît practic, deoarece hidrosilicatul de calciu obținut prin precipitare reprezintă o materie primă scumpă. Ea ar putea fi luată însă în considerare pentru obținerea unor cimenturi speciale întrucît asigură obținerea unor cimenturi cu grad de alb ridicat (peste 95% față de etalonul de $BaSO_4$).

- Deși introducerea $CaCl_2$ în amestecuri de materii prime corespunzătoare paragenzei $C_3S-C_2S-C_3A$ determină aceleași modificări în compoziția fazală a probelor arse, ca și CaF_2 , totuși rezistențele mecanice ale cimenturilor cu conținut de cloroaluminat de calciu și C_3S sînt mai slabe decît ale cimenturilor similare, dar cu conținut de fluoroaluminat de calciu. Aceasta înseamnă că valorificarea proprietăților hidraulice mai bune ale $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ față de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ nu este posibilă în cazul cimenturilor care pe lângă halogenoaluminat conțin și C_3S , datorită efectului negativ al temperaturilor ridicate (impuse de formarea C_3S) asupra proprietăților hidraulice ale cloroaluminatului.

- Rezistențele mecanice pentru toate compozițiile studiate, din toate cele trei serii de probe, sînt însă sub valorile așteptate ținînd cont de compoziția fazală a probelor.

5.2. Obținerea unor cimenturi cu conținut de halogenoalumi-nați prin adăugul de $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ la cimenturi portland

Pentru a valorifica la maxim temperatura joasă de obținere și întărirea rapidă a halogenoalumi-naților de calciu, concomitent cu rezistențele mecanice superioare la termene lungi determinate de conținutul de C_3S din cimenturile portland, au existat încercări de obținere a unor cimenturi cu conținut de halogenoalumi-nați, în special $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, prin amestecarea aces-

toră anterior preparați, cu cimenturi portland /117-120/. Chiar dacă această soluție presupune complicarea tehnologiei prin necesitatea unor linii separate de preparare a halogenoaluminatului, se pare că avantajele obținute prin adosul de halogenoaluminat la cimentul portland, cu realizarea unor cimenturi speciale cu întărire rapidă sau chiar ultrarapidă și rezistențe inițiale ridicate justifică această soluție pentru cimenturi cu destinație specială.

În literatură nu există însă date sistematice privind influența condițiilor de obținere a halogenoaluminatului, respectiv a compoziției cimentului portland utilizat, asupra proprietăților cimentului obținut prin amestecare.

În continuare s-a urmărit posibilitatea obținerii unor cimenturi cu întărire rapidă prin amestecarea unui ciment P 500 cu $C_{12}A_7$, respectiv $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ anterior sintetizați. S-a studiat influența temperaturii de sinteză, a $C_{12}A_7$, respectiv $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ asupra proprietăților "cimenturilor amestec" obținute.

Folosind ca materii prime carbonat de calciu, alumina calcinată și fluorină s-au preparat două amestecuri cu următoarele rapoarte molare, /170/: I) $CaCO_3 : Al_2O_3 = 12:7$.

II) $CaCO_3 : Al_2O_3 : CaF_2 = 11:7:1,5$.

Amestecurile au fost omogenizate umed, uscate și brichetate. Fiecare din cele două amestecuri au fost împărțite în trei părți destinate arderii la 900, 1000 și 1200 °C. Arderea s-a făcut în cuptor electric, cu pelier de 2 ore, urmată de răcire liberă (după curba de răcire a cuptorului). După răcire probele au fost măcinată până la suprafața specifică de aproximativ 3200 cm²/g, supuse analizei fazale RX și determinării conținutului de CaO liber.

Analiza fazală RX a probelor I și II arse la 900, 1000 și 1200 °C arată efectul puternic mineralizator al CaF_2 asupra reacțiilor din timpul procesului de ardere:

- În probele I (fără CaF_2): la temperatura de 900 °C descompunerea carbonatului de calciu nu este completă; la 1000 °C $CaCO_3$ este complet descompus, dar CaO rezultat este în mare măsură nelegat; chiar la 1200 °C CaO nu este complet legat.

- În probele II (cu CaF_2): la 900 °C carbonatul de calciu este complet descompus și CaO parțial legat; la 1000 °C CaO

liber nu este detectabil pe cale RX, iar în probele arse la 1200 °C singura fază prezentă este $C_{11}A_7.CaF_2$.

În tabelul 25 este prezentat conținutul de CaO liber în probe:

Tabelul 25.

Proba	% CaO liber în probele arse la temperatura (°C)		
	900	1000	1200
I	nu s-a det.	18,8 ^{II}	3,3 ^{III}
II	7,7 ^{II}	0,87 ^{III}	-

^{II} valori determinate pe cale roentgenografică, prin metoda etalonului intern /171/;

^{III} valori determinate prin metoda cu etilenglicol /163/.

Probele II arse la 1000 și 1200 °C și proba I arsă la 1200 °C s-au utilizat ca adaos la un ciment portland. Datorită conținutului ridicat de CaO liber în probele I-1000 °C și II-900 °C și a conținutului de CaCO₃ nedescompus în proba I-900 °C, acestea nu s-au folosit în continuare pentru prepararea "cimenturilor amestec". S-a urmărit influența fluoroaluminatului de calciu, respectiv a heptaaluminatului asupra proprietăților hidraulice a unui ciment P 500. În acest scop s-au preparat amestecuri cu 8 - 40% $C_{11}A_7.CaF_2$ respectiv $C_{12}A_7$ și restul ciment P 500. Rezistențele la compresiune s-au determinat pe micropruvene confecționate din pastă și păstrate în mediu umed. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 26.

Aceste rezultate arată că prin folosirea unui adaos de 8-40% $C_{12}A_7$ respectiv $C_{11}A_7.CaF_2$, la un ciment P 500 se pot obține cimenturi cu întărire rapidă. Atît fluoroaluminatul sintetizat la 1200 °C cît și cel sintetizat la 1000 °C au efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice ale "cimenturilor amestec" după o zi de întărire. Adaosul de 30% și 40% fluoroaluminat influențează însă negativ rezistențele după 3 zile și perioade mai lungi. În schimb adaosul de 15% fluoroaluminat are efect pozitiv atît asupra rezistențelor inițiale cît și la 28 zile.

În cazul utilizării heptaaluminatului de calciu, $C_{12}A_7$, obținut prin arderea probei I la 1200 °C, rezistențele mecanice după 3 zile și perioade mai lungi sînt net inferioare, comparativ cu rezistențele probelor martor.

Tabelul 26.

Alcoolul	Con- ta- ta- Report	Temp de priză (min)	Rezistența mecanică la compresie (kg/cm ²)								
			Incepere 50	80	100	120	140	160	180	200	
On 4. Oct 2 1200°C	0.3	50	95	201.1	59.84	445.4	28.84	415.0	499.4		
	0.3	40	80	176.2	39.99	376.3	8.83	433.5	2.3	638.7	21.9
	0.3	30	65	171.7	36.4	213.8	-	205.8	-	271.8	-
	0.3	15	25	104.9	-	171.8	-	169.8	-	198.1	-
On 11 Apr. Oct 2 1000°C	0.3	55	120	152.8	21.4	352.2	1.88	378.9	-	488.5	-
	0.3	45	105	161.8	28.5	374.6	8.35	428.0	1.0	601.9	14.9
	0.3	20	30	168.4	33.8	193.0	-	169.9	-	352.1	-
	0.3	10	15	66.6	-	110.4	-	105.3	-	188.9	-
On 12.4.7 1200°C	0.35	25	60	146.3	16.2	215.3	-	237.2	-	274.3	-
	0.35	20	35	153.2	21.7	255.8	-	218.7	-	242.6	-
	0.35	15	20	177.8	41.2	231.9	-	184.9	-	206.8	-
Maritor	0.3	70	140	125.8		345.7		423.6		523.8	

Intrucit în cap. 4.2. s-a arătat că $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ prezintă proprietăți hidraulice superioare față de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ s-a urmărit în continuare studiul comparativ al influenței adaosului celor doi halogenoalumiinați asupra proprietăților hidraulice ale "cimenturilor amestec" obținute pornind de la un ciment P 400. Ca temperatură de sinteză a halogenoalumiinaților s-a ales $1250^\circ C$, valoare care asigură proprietăți hidraulice optime pentru $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, chiar dacă în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ar fi fost suficientă temperatura de $1150^\circ C$.

Modul de lucru și materiile prime au fost aceleași ca în etapa anterioară.

După sinteză halogenoalumiinații au fost măcinați pînă la suprafață specifică de $3250 \text{ cm}^2/\text{g}$ și supuși analizei fazele RX, care a dovedit că cei doi halogenoalumiinați sînt roentgenografic puri. Proprietățile hidraulice ale celor doi halogenoalumiinați precum și a unor "cimenturi amestec" rezultate prin adaosul acestor alumiinați, în proporții variabile (5 - 30%), la un ciment P 400 sînt prezentate în tabelul 27. Determinările s-au făcut pe micropruvate confecționate din pastă și păstrate în mediu umed.

Rezultatele obținute permit următoarele observații:

- Cimenturile obținute prin amestecarea cimentului P 400 cu halogenoalumiinați de calciu prezintă întărire cu atât mai rapidă cu cît conținutul de halogenoaluminat este mai mare. Pentru același conținut de halogenoaluminat, cimenturile cu $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ prezintă întărire mai rapidă decît cele cu $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ - amîndoi halogenoalumiinați fiind obținuți prin ardere prealabilă la $1250^\circ C$.

- Pentru toate conținuturile de halogenoalumiinați "cimentul amestec" prezintă rezistențe mecanice (după 1 și 3 zile) superioare cimentului P 400 de la care s-a plecat.

- Adaosul optim de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ este de 10%, iar pentru $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ - 15%. Rezistențele mecanice ale cimenturilor cu adaos de clorocaluminat sînt însă mai bune decît în cazul adaosului de fluorocaluminat, rezultate întru totul concordante cu observațiile anterioare făcute pe cei doi halogenoalumiinați.

- Adaosul de 10% $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ la un ciment P 400 asigură obținerea unui ciment caracterizat prin întărire rapidă și o dinamică de creștere a rezistențelor inițiale foarte rapidă, comparabilă cu a unui ciment RIM 200.

Influența adaosului de halogenoalumiinați este însă puternic dependentă și de compoziția cimentului la care se practică adao-

Nr. ord.	Compozitia "gipentului" (g)		Aspect	Rimp depusă (mm)		Rezistențe mecanice la compresune (daN/cm ²)							
	Q1147-CaCl ₂	Q1147-CaF ₂		Incent	Strada	1 zi	3 zile	7 zile	7 zile	28 zile	28 zile		
1	100	-	0,30	55	105	25	68	241	406				
2	-	100	0,30	7	17	253	384	472	517				
3	-	-	0,30	26	44	182	205	286	334				
4	95	5	0,33	14	22	94	276	216	217	352	46	406	0,5
5	92	8	0,33	10	18	112	348	223	228	365	51	402	-0,8
6	90	10	0,33	10	15	198	692	232	241	388	61	401	-1,2
7	88	12	0,33	8	14	140	460	192	182	266	10	398	-1,9
8	85	15	0,33	8	14	114	356	169	148	249	3	374	-7,8
9	95	-	0,30	23	30	41	64	144	111	241	0	396	-2,4
10	90	-	0,30	16	26	69	176	157	130	242	0,4	391	-3,7
11	85	-	0,30	15	22	137	448	171	151	255	6	389	-4,2
12	80	-	0,30	7	20	118	372	126	85	201	-16	314	-22,6
13	70	-	0,30	6	18	113	352	120	76	195	-19	302	-25,6

Tabloul 27

sul. Această afirmație se bazează pe rezultate obținute utilizând un ciment Pa 35. Adăosul de 5 - 30% $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ ($X = F, Cl$) la cimentul Pa 35 a determinat creșterea rezistențelor mecanice după o zi, dar după 3 zile și termene mai lungi influența s-a dovedit negativă - rezistențele mecanice ale cimenturilor cu adăos de halogenoalumiinați fiind sensibil mai mici decât în lipsa acestora (pentru toate conținuturile).

**Cap.6. OBȚINEREA UNOR CIMENTURI CU TEMPERATURA JOASA
DE ARDERE, IN PARAGENEA $C_{11}A_7CaCl_2-C_4AF-C_2S$**

Deoarece rezultatele prezentate in cap.5, care au urmărit realizarea unor cimenturi cu întărire rapidă pe bază de $C_{11}A_7CaX_2$ și C_2S nu pot fi declarate mulțumitoare intrucît prezintă dezavantajul fie a unor rezistențe mecanice finale modeste, fie necesitatea unor materii prime scumpe cum este hidrosilicatul de calciu, in continuare s-a urmărit obținerea unor cimenturi cu conținut de halogenoalumiinați, dar fără C_2S .

Intrucît in cap.4.2 și 4.3 s-a arătat că $C_{11}A_7CaCl_2$ prezintă unele avantaje față de $C_{11}A_7CaF_2$, constînd in temperatură de sinteză mai joasă, reglare mai ușoară a timpului de priză și rezistențe mecanice superioare, in prezentul capitol s-a urmărit obținerea unor cimenturi cu conținut de clorocaluminat de calciu, alături de feritaluminat tetracalcic și silicat dicalcic, in proporții variabile.

In prima etapă s-a urmărit stabilirea influenței raportului celor trei minerale ($C_{11}A_7CaCl_2$, $\beta-C_2S$ și C_4AF) asupra proprietăților hidraulice a cimenturilor obținute. In acest scop s-a pornit de la cele trei minerale anterior sintetizate /172/.

$C_{11}A_7CaCl_2$ s-a preparat din $CaCO_3$ - de precipitare, alumina calcinată - A₀₀ și $CaCl_2$, prin omogenizare umedă, uscare, brichetare, ardere in cuptor electric la temperatura de 1150 °C - cu palier de 30 minute, răcire in cuptor și măcinare pînă la suprafață specifică de 3100 cm²/g.

In mod similar și la aceeași temperatură de ardere s-a preparat C_4AF , care s-a măcinat pînă la suprafață specifică de 3250 cm²/g. Fe_2O_3 a fost introdus sub formă de cenușă de pirită.

Silicatul dicalcic s-a preparat din carbonat de calciu și aerosil, prin omogenizare umedă, uscare, brichetare și ardere in cuptor electric la temperatura de 1450 °C - cu palier de 60 minute. In scopul stabilizării formei $\beta-C_2S$ in amestecul de materii prime s-a introdus 0,5% B_2O_3 , sub formă de acid boric. După răcire rapidă proba s-a măcinat pînă la o suprafață specifică de 3740 cm²/g.

După măcinare toți cei trei compuși mineralogici ($C_{11}A_7CaCl_2$,

C_4AF și $\beta-C_2S$) au fost supuși analizei fazale prin difracție RX, dovedindu-se că aceștia sînt roentgenografic puri.

În continuare s-a trecut la prepararea unor amestecuri din cele trei minerale, în proporție variabilă. Amestecurile s-au omogenizat manual, în mojar de porțelan, apoi s-au supus determinării proprietăților hidraulice. Compoziția amestecurilor studiate este prezentată în figura 24. Proprietățile hidraulice ale amestecurilor studiate sînt prezentate în tabelul 28. Rezistențele mecanice s-au determinat pe microepruvete, confecționate din pastă și păstrate în mediu umed.

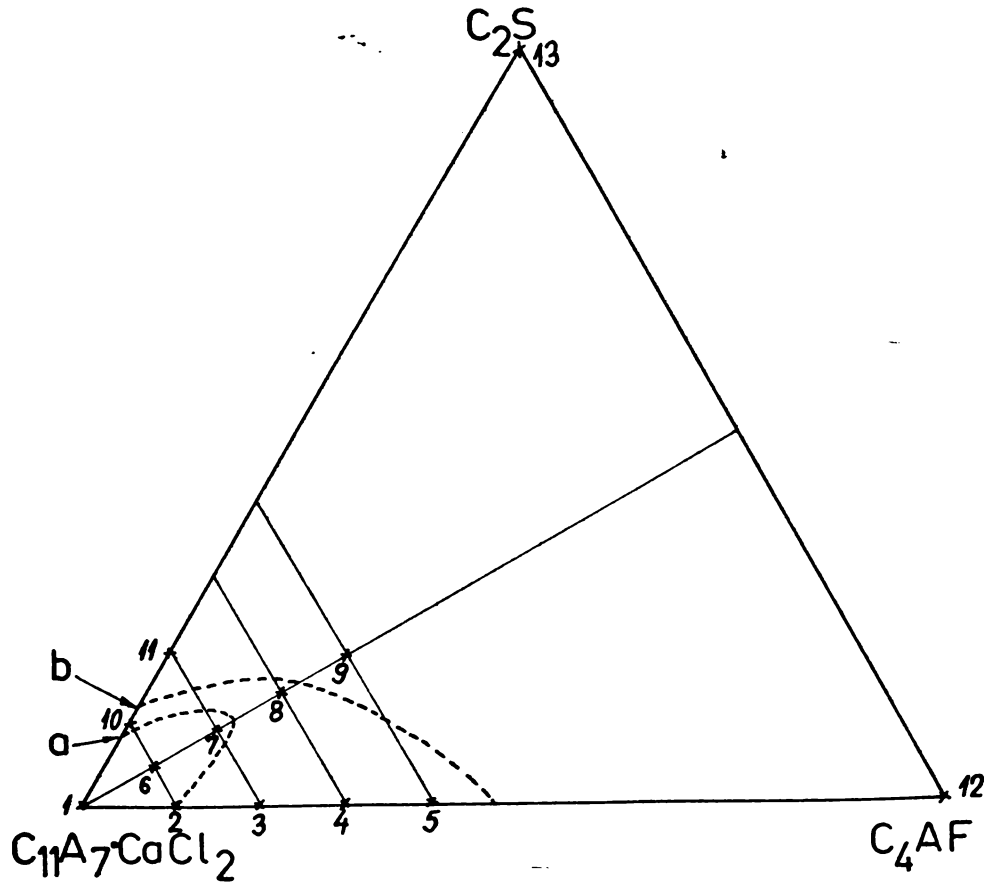


Fig. 24. Compoziția amestecurilor studiate, în diagrama $C_{11}A_7CaCl_2-C_4AF-C_2S$.

a) $R_{28} = 600 \text{ daN/cm}^2$; b) $R_{28} = 450 \text{ daN/cm}^2$.

Nr. probă	Compoziția amestecurilor			Timp de priză (min)		Raport $\frac{A}{B}$	Rezistențe mecanice la compresie (kg/cm ²)				
	C ₁₁ A ₁ /C ₂ O ₁	CAP	β -O ₂ S	Început	Sfârșit		1 zi	3 zile	7 zile	28 zile	
1	100	-	-	21	46	0,33	502	606	701	566	
2	90	10	-	24	55	0,33	522	633	713	601	
3	80	20	-	35	60	0,33	505	617	682	569	
4	70	30	-	35	65	0,33	411	537	675	537	
5	60	40	-	35	65	0,33	424	437	507	513	
6	50	5	5	45	120	0,325	470	725	616	770	
7	80	10	10	50	125	0,325	468	763	577	626	
8	70	15	15	95	130	0,325	510	691	545	465	
9	60	20	20	105	150	0,325	586	587	542	497	
10	90	-	10	80	150	0,30	499	816	663	662	
11	80	-	20	-	-	0,30	-	285	318	394	
12	-	100	-	25	50	0,40	192	144	206	252	
13	-	-	100	-	-	0,295	-	-	238	270	

Tabela nr. 28.

Deoarece cloroaluminatul de calciu prezintă întărire rapidă, s-a folosit ca adaos întăritor acidul boric în proporție de 0,5%, calculat față de cantitatea de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ din amestec. Acest adaos s-a folosit pe baza rezultatelor prezentate în cap. 4.4, urmărindu-se realizarea unui început de priză peste 20 minute.

Pe baza rezultatelor prezentate se pot face următoarele observații:

- Probele 1...5 arată că o dată cu creșterea conținutului de C_4AF scade viteza de interacțiune cu apa, dar foarte puțin. Toate aceste amestecuri prezintă întărire rapidă și rezistențe ridicate după o zi de hidratare (peste 400 daN/cm^2). Creșterea conținutului de C_4AF până la 20% este însoțită de o creștere a rezistențelor mecanice față de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ singur. Valoarea maximă a rezistențelor mecanice corespunde unui conținut de 10% C_4AF . Amestecurile cu conținut de 30 și 40% C_4AF se caracterizează prin rezistențe mecanice mai slabe decât $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$. De remarcat este faptul că probele 1...5 prezintă o solidare a rezistențelor mecanice în intervalul 7...28 zile.

- Probele 6...9, constituite din amestecul celor 3 compuși mineralogici în proporții variabile, arată că o dată cu creșterea conținutului de $\beta-C_2S$ scade viteza de interacțiune cu apa, apreciată prin timpul de priză. Rezistențele mecanice după o zi de întărire se mențin însă ridicate. Cele mai bune rezultate le prezintă amestecul nr.6 - cu conținut de 5% C_4AF și 5% $\beta-C_2S$.

- Proba nr.10 pune în evidență un efect favorabil asupra proprietăților hidraulice ale $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ chiar și a unui adaos de 10% $\beta-C_2S$. Depășirea acestui conținut duce la amestecuri cu întărire prea lentă și rezistențe mecanice mai slabe.

În figura 24 sînt prezentate și curbele de egală rezistență mecanică, după 28 de zile de hidratare, ale amestecurilor celor trei minerale - caracterizate prin conținutul ridicat de cloroaluminat.

Pornind de la aceste rezultate în etapa a doua a lucrării s-a trecut la prepararea unor cimenturi cu conținut de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ alături de C_4AF și $\beta-C_2S$, în proporții variabile, pornind de la amestecuri de materii prime compuse din $CaCO_3$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 și $CaCl_2$.

Materiile prime s-au dozat conform compozițiilor prezentate

in tabelul 29, apoi au fost supuse omogenizării umede, uscării și brichetării sub formă de cilindri cu $\phi = 40$ mm și $h = 30-40$ mm, sub o presiune de 100 daN/cm^2 , folosind ca liant o soluție de dextrină 10% (adaos 3%). Brichetele s-au ars la temperatura de 1150°C , cu palier de 30 minute, urmat de răcire în cuptor și apoi măcinare în moara planșată.

Pentru comparație între cimenturile pe bază de clorocaluminat și cele pe bază de fluorocaluminat s-au preparat și trei amestecuri (10, 11 și 12 din tabelul 29) în care în locul CaCl_2 s-a introdus CaF_2 , /173/.

După măcinare cimenturile au fost supuse analizei fazale RX și determinării proprietăților hidraulice. De menționat că analiza fazală RX a pus în evidență în toate probele o singură fază, cu spectru de difracție identic cu al $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaX}_2$, ceea ce dovedește că SiO_2 și Fe_2O_3 au fost incluși în rețeaua cristalină a halogenocaluminatului, cu formarea unor soluții solide halogenocaluminatice. Pentru exemplificare, în figura 25 sînt prezentate spectrele de difracție RX a probelor 1, 4 și 7.

Rezistențele mecanice s-au determinat pe micropruvete, confecționate din pastă și păstrate în mediu umed. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 29.

Aceste rezultate permit următoarele observații:

- Cimenturile pe bază de clorocaluminat de calciu, obținute prin arderea unor amestecuri de materii prime cu conținut de SiO_2 și Fe_2O_3 prezintă interacțiuni cu apa mai lentă decât amestecurile celor trei minerale ($\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$, C_4AF și $-\text{C}_2\text{S}$) sintetizate anterior, nemaifiind necesară utilizarea unor adaosuri întăritoare. Aceste cimenturi sînt formate din soluții solide halogenocaluminatice care includ în rețeaua cristalină Fe_2O_3 și SiO_2 , cu influență favorabilă pronunțată asupra proprietăților hidraulice.

- Majoritatea cimenturilor obținute prezintă rezistențe mecanice inițiale ridicate. Creșterea conținutului de SiO_2 are o acțiune încotintoare a vitezei de interacțiune cu apa a cimentului cu mult mai pronunțată decât creșterea conținutului de Fe_2O_3 . Cimenturile cu 10% SiO_2 (nr.5), respectiv cu 8% SiO_2 și 8% Fe_2O_3 (nr.8) dezvoltă rezistențe mecanice mici (50 și respectiv 23 daN/cm^2) după o zi de întărire, dar rezistențele după 28 zile sînt ridicate.

Tabelul 29

Nr. ciment	Compoziția amestecurilor				Raport ϕ	Suprafața specifică (cm ² /g)	Timp de priză (minute)		Rezistențe mecanice la compresune (daN/cm ²)			
	Raport molar						Incepnt sărărit	60	1 zi	3zile	7zile	28zile
	CaO	Al ₂ O ₃	CaCl ₂	CaF ₂								
1	11	7	1,5	-	0,30	3193	40	415	519	548	606	
2	11	7	1,5	-	0,30	3905	55	150	404	503	599	
3	11	7	1,5	-	0,30	3890	60	185	360	512	621	
4	11	7	1,5	-	0,27	3140	60	120	524	563	477	
5	11	7	1,5	-	0,25	3064	150	200	50	251	616	
6	11	7	1,5	-	0,325	3620	60	180	435	571	586	
7	11	7	1,5	-	0,30	3880	60	140	515	750	780	
8	11	7	1,5	-	0,27	3621	180	220	23	159	614	
9	11	7	-	1,5	0,37	3150	15	30	331	460	636	
10	11	7	-	1,5	0,27	3100	45	100	244	355	430	
11	11	7	-	1,5	0,25	3164	90	175	101	279	405	
12	11	7	-	1,5	0,26	3160	130	210	141	323	468	

Conținutul de SiO₂ și Fe₂O₃ este exprimat în % față de mass Ca₁₁A₇CaI₂ considerată ca 100%.

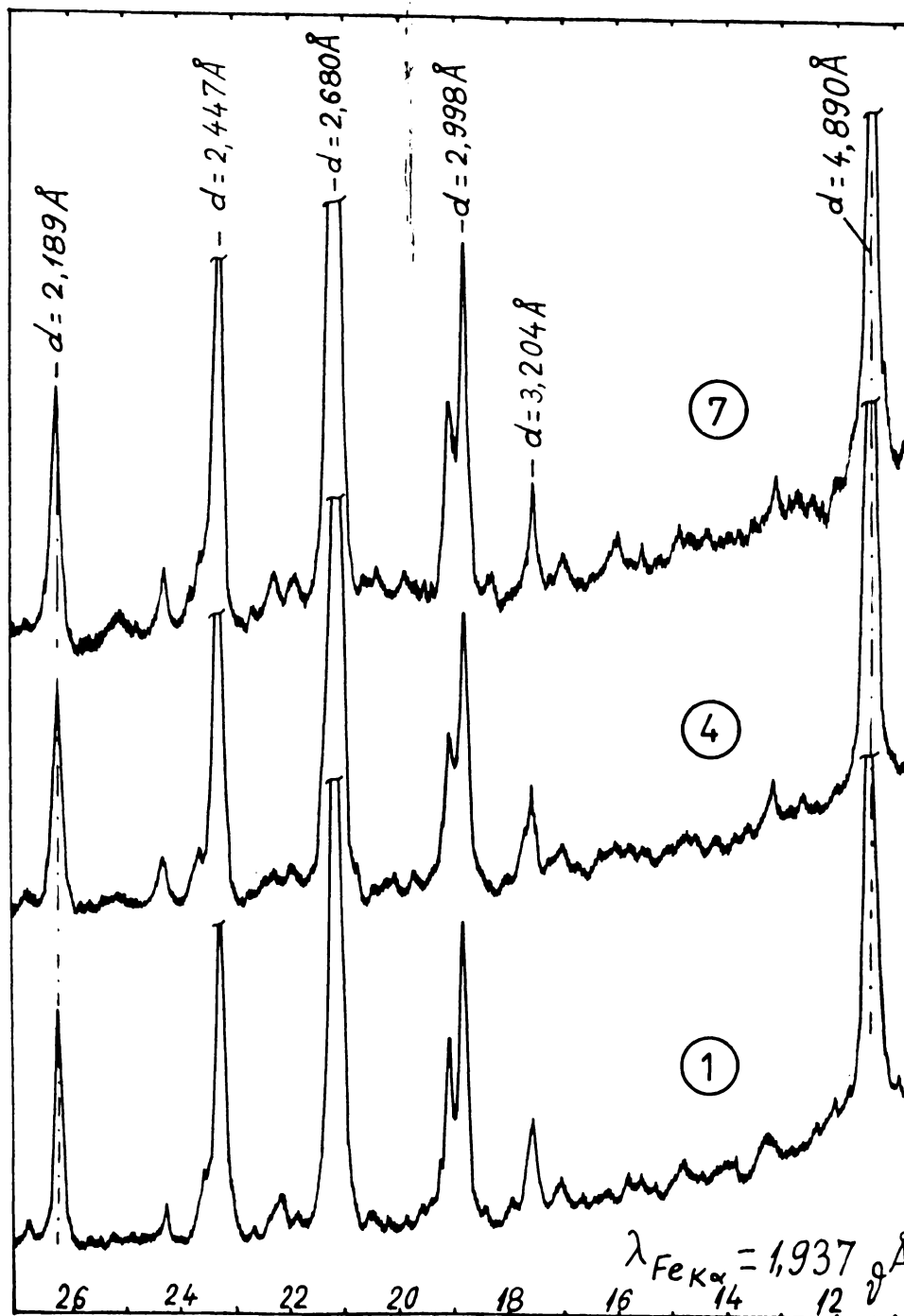


Fig. 25. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 4 și 7 după ardere la 1150°C .

- Cimenturile pe bază de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ dezvoltă rezistențe mecanice mai mici decât cele similare, dar pe bază de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$. De menționat că acțiunea SiO_2 este mai puțin pronunțată asupra $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ decât asupra $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$.

In concluzie:

Cimenturile realizate de noi se caracterizează prin temperatura joasă de ardere ($1150^\circ C$) și prin compoziție mineralogică simplă - analiza fază RX pune în evidență o singură fază, $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$, - ceea ce le diferențiază net față de alte cimenturi prezentate în literatură, care conțin $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ alături de alți compuși mineralogici și se obțin la temperaturi mai ridicate. În ce privește materiile prime ce pot fi utilizate la obținerea acestor cimenturi, acestea sînt condiționate doar de posibilitatea realizării compozițiilor chimice indicate. SiO_2 și o parte din Al_2O_3 se poate introduce sub formă de minerale argiloase sau tuf. Ca sursă de Al_2O_3 și de asemenea de Fe_2O_3 și SiO_2 se pot folosi bauxite.

Nu am avut posibilitatea realizării acestor cimenturi la scară industrială, dar putem aprecia că aceasta nu implică dificultăți tehnologice deosebite, în afara asigurării compoziției chimice a amestecului de materii prime, întrucît cantitatea de fază lichidă care apare la ardere este foarte mică - nici nu determină deformarea epruvetelor în cazul arderii acestora într-un cuptor electric, iar măcinarea este relativ ușoară, epruvetele fiind friabile.

Cimenturile realizate nu necesită adăosuri întîrzietoare întrucît viteza de interacțiune cu apa a acestor cimenturi se poate regla în limite largi prin conținutul de Fe_2O_3 și SiO_2 din amestecul de materii prime.

Deși există încă multe probleme nerezolvate privind obținerea și experimentarea la scară industrială a cimenturilor propuse de noi, considerăm că rezultatele obținute la scară de laborator arată că aceste cimenturi reprezintă un progres evident față de realizările existente pînă la această oră în acest domeniu, și ele constituie obiectul unei cereri de brevet /173/.

Cap.7. OBTINEREA UNOR CIMENTURI ALBE CU TEMPERATURA
JOASA DE ARDERE, PE BAZA DE $C_{11}A_7CaX_2$

Pornind de la rezultatele prezentate în cap.6, care au arătat posibilitatea reglării vitezei de interacțiune cu apa a halogenoaluminatilor de calciu prin adăos de SiO_2 și Fe_2O_3 în amestecul de materii prime, concomitent cu îmbunătățirea rezistențelor mecanice ale cimenturilor obținute, față de toate rezultatele anterioare, s-a urmărit în continuare realizarea unor cimenturi pe bază de soluții solide halogenoaluminatice care să nu conțină Fe_2O_3 și să prezintă un grad de alb cât mai ridicat.

În acest scop s-a studiat asocierea SiO_2 cu MgO acestia fiind oxizi care pot fi introduși în mod normal în amestecul de materii prime, prin însăși prezența lor în unele materii prime. MgO s-a menținut constant în compoziția amestecurilor, el provenind din calcarul utilizat ca materie primă, care a avut compoziția: $CaO = 54,76\%$, $MgO = 0,86\%$, $SiO_2 = 0,4\%$, P.C. = 43,97%. Excepție fac amestecurile 5 și 6 în care conținutul de MgO s-a realizat prin adăos de $MgCO_3$.

Al_2O_3 s-a introdus sub formă de alumini calcinată, iar SiO_2 sub formă de făină de silice (cuart).

Materiile prime au fost dozate conform compozițiilor prezentate în tabelul 30, /174/, omogenizate uscat (în moară planetară cu corpuri și bile din alumini sinterizată) uscate, brieștate sub formă de cilindri cu $\phi = 40$ mm și $h = 30 - 40$ mm, sub o presiune de 100 daN/cm^2 și apoi arse. Brieștele s-au ars în cuptor cu bare de SiC , la temperatura de $1150^\circ C$ în cazul probelor cu conținut de $CaCl_2$ și la $1250^\circ C$ în cazul probelor cu conținut de CaF_2 , cu palier de 30 minute, urmat de răcire în cuptor. Măcinarea s-a realizat în moara planetară, cu corpuri și bile din alumini sintetizată pentru evitarea impurificării cimentului.

Gradul de alb al cimenturilor obținute s-a determinat în raport cu etalonul de MgO , folosind un spectrofotometru de reflexie SPEKOL 10.

Analiza fazală RX a pus în evidență o singură fază, $C_{11}A_7CaX_2$, în toate probele ceea ce dovedește că SiO_2 și MgO adăugați au fost incluși în rețeaua cristalină a halogenoalumi-

Tabloul 30

Nr. client	Compoziția amestecurilor					Raport	Timp de priză (min)	Rezistențe mecanice la compresie (kg/cm ²)								
	Raport molar							Grad de alb (%)	Suprafață specială (cm ² /g)	Incap. (min)	1zi	3zile	7zile	28zile	3 luni	6 luni
	CaO	Al ₂ O ₃	CaCl ₂	CaF ₂ (%)	SiO ₂ MgO (%)											
0	11	7	1,5	-	0,67	3289	92	4	12	248	360	407	429	637	653	
1	11	7	1,5	-	0,67	3256	92	45	75	359	464	547	733	914	955	
2	11	7	1,5	-	0,67	3243	93	60	135	466	599	676	740	920	1083	
3	11	7	1,5	-	0,67	3421	92	105	180	400	590	614	676	1179	-	
4	11	7	1,5	-	0,67	3222	93	135	210	341	536	627	636	1129	-	
5	11	7	1	-	1,50	3495	94	180	285	217	635	785	830	-	-	
6	11	7	0,75	-	1,00	3250	94	90	150	304	630	834	910	-	-	
7	11	7	-	1,5	0,69	3400	-	105	150	260	275	305	490	-	-	
8	11	7	-	1,5	0,69	3507	-	150	195	107	143	264	278	-	-	

Conținutul de MgO și SiO₂ este exprimat în % față de masa halogenoaluminațului (Ca₁₁F₇CaF₂) considerat ca 100%.

naților de calciu, cu formarea unor soluții solide halogenoaluminatice.

Rezistențele mecanice s-au determinat pe micropruvete confecționate din pastă și păstrate în mediu umed. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 30.

Aceste rezultate permit următoarele observații:

- Cimenturile pe bază de soluții solide halogenoaluminatice cu conținut de SiO_2 și MgO prezintă grad de alb ridicat (92-94% față de etalonul de MgO) și se obțin prin ardere la temperaturi joase (1150-1250 °C). Gradul de alb este condiționat de puritatea materiilor prime coperitoare de CaO și Al_2O_3 . De reținut însă că prezența CaCl_2 în amestecul de materii prime manifestă și o acțiune de ridicare a gradului de alb prin îndepărtarea parțială a fierului provenit din materiile prime, prin volatilizarea acestuia sub formă de FeCl_3 .

- Cimenturile pe bază de clorocaluminat de calciu dau rezistențe mecanice mai bune decît cele pe bază de fluorocaluminat de calciu și în plus prezintă și avantajul că se obțin la temperaturi mai joase.

- Viteza de interacțiune cu apa a cimenturilor pe bază de soluții solide halogenoaluminatice se poate regla în limite largi prin conținutul de SiO_2 și MgO , permițînd evitarea utilizării adăsurilor întîrziătoare, iar rezistențele mecanice atît inițiale cît și finale sînt ridicate.

Cap.8. STUDIUL PROCESELOR DE HIDRATARE ALE CIMENTURILOR HALOGENOALUMINATICE OBTINUTE

Pornind de la rezultatele prezentate în cap.6 și cap.7 care au arătat că se pot obține halogenoalumiinați de calciu, respectiv soluții solide halogenoaluminatice, cu timp de priză reglabil în limite largi, folosind diverse adaosuri oxidice (SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO) în amestecul de materii prime, în continuare s-a urmărit studiul comparativ al proceselor de hidratare în funcție de compoziția acestor faze halogenoaluminatice, cu scopul corelării rezistențelor mecanice dezvoltate cu procesele și producții de hidratare.

S-au luat în studiu probele 0, 2, 4, 7 și 8 (din tabelul 30) întrucât acestea au prezentat proprietăți hidraulice mult diferite, deși din punct de vedere al compoziției fazale acestea sînt foarte apropiate - în toate prin difracție RX a fost pusă în evidență o singură fază, $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaX}_2$.

Folosind același mod de lucru și aceleași materii prime ca în cap.7 s-au preparat probele necesare studiului. Temperatura de ardere a fost 1150°C pentru probele 1, 2 și 4 și 1250°C pentru probele 7 și 8. După sinteză probele au fost măcinată și apoi au fost supuse studiului proprietăților hidraulice.

Rezistențele mecanice s-au determinat pe micropruvete confecționate din pastă și păstrate în mediu umed. Valorile obținute sînt date, în paranteză, în tabelul 31, /175/.

După încercarea epruvetelor la compresiune, s-a stopat procesul de hidratare prin spălarea cu alcool etilic absolut și apoi cu eter etilic, urmată de uscare la 80°C , după care au fost supuse studiului prin analiză derivatografică, difractometrie RX și microscopie electronică. În mod similar s-au preparat și probe pentru care procesul de hidratare s-a stopat după termene mai mici decît cele corespunzătoare determinării rezistențelor mecanice (30 minute, 60 minute și 3 ore).

Din curbele TU ale derivatogramelor obținute s-a calculat cantitatea de apă legată după diferite termene de hidratare, pentru diverse compoziții ale halogenoalumiinaților, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 30, iar curbele ATD sînt prezentate în figurile 23, 24 și 25.

Nr. cî mă să	Compoziția amestecurilor				Raport A	Timp de lucru (min)		Apele legate (%)							
	CaO Al ₂ O ₃	CaCl ₂	CaF ₂	S ₁₀ ₂ (%)		Reșiduu solid	Reșiduu meșc	meșc meșc	meșc meșc	meșc meșc	meșc meșc	meșc meșc	meșc meșc		
0	11	7	1,5	-	0,67	3289	4	12	6,5 (-)	7,0 (-)	14,5 (-)	26,0 (248)	25,0 (360)	27,8 (407)	30,0 (429)
2	11	7	1,5	-	0,67	3243	60	135	1,5 -	2,5 -	3,25 -	15,4 (456)	19,0 (599)	27,0 (676)	32,8 (740)
4	11	7	1,5	-	0,67	3222	135	210	1,2 (-)	1,8 (-)	12,6 (341)	16,5 (536)	19,5 (627)	25,4 (636)	
7	11	7	-	1,5	0,69	3400	105	210				22,0 (260)	- (245)	26,5 (305)	27,0 (490)
8	11	7	-	1,5	0,69	3707	210	195				20,0 (107)	- (143)	27,0 (864)	29,5 (278)

Conținutul de H₂O și S₁₀₂ este exprimat în % față de masa halogenocelaminului (C₁₁A₇CaI₂) considerat ca 100%.

Aceste rezultate permit următoarele observații:

- Viteza de interacțiune cu apa, apreciată prin timpul de priză și cantitatea de apă legată la primele termene, scade în ordinea $0 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ (pentru probele pe bază de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$).

- Probele pe bază de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ prezintă viteze de interacțiune cu apa mai mici decât probele similare, pe bază de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (7 și 8).

- Curbele ATD în cazul probei 0 (fig.25) după 30 și 60 minute de hidratare pun în evidență un foarte slab caracter cristalin al produșilor de hidratare dovedit de poziția picurilor endoterme - apropiate de $100^\circ C$, alături de un efect endoterm slab la aprox. $290^\circ C$. Aceste efecte endoterme ar putea fi atribuite eventual hidroaluminatului de calciu hexagonal CAH_{10} , slab cristalinizat, a cărui prezență ar putea fi corelată cu efectul endoterm de la $610-690^\circ C$ atribuit hidroxidului de calciu rezultat alături de CAH_{10} (la hidratarea $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$). Deplasarea efectului endoterm corespunzător pentru $Ca(OH)_2$ la temperaturi mai mari decât cele obișnuite se poate explica printr-o ușoară carbonatare precum și prin conductibilitatea termică mică a probei.

- După 24 ore și mai ales după 3 zile și 7 zile de hidratare în probe se pune în evidență C_4AH_{13} , caracterizat prin deshidratarea în trepte: efecte endoterme la $140 \dots 170^\circ C$ și la $270 \dots 305^\circ C$. Efectele exoterme care apar la temperaturi mai ridicate pot fi puse pe seama proceselor de cristalizare ale produșilor de deshidratare.

- Curbele ATD în cazul probei 2 (fig.26) după 30 minute, 60 minute și 3 ore de hidratare dovedesc în primul rând un grad de hidratare foarte redus, fără a permite o individualizare a produșilor de hidratare. După 3 zile și mai ales 7 zile de hidratare în probe este semnalat hidroaluminatul de calciu hexagonal, C_4AH_{13} alături de CAH_{10} .

- Curbele ATD ale probei 4 (fig.27) sînt asemănătoare cu ale probei 2.

De menționat este faptul că deși curbele ATD ale celor trei probe pun în evidență deosebiri între acestea, în special între 0 și 2, ele nu permit totuși explicarea diferențelor mari între rezistențele mecanice a celor trei probe. Aceasta și datorită faptului că în intervalul $140 \dots 300^\circ C$ efectele endoterme ale hidroalumiinaților hexagonali (CAH_{10} și C_4AH_{13}) se

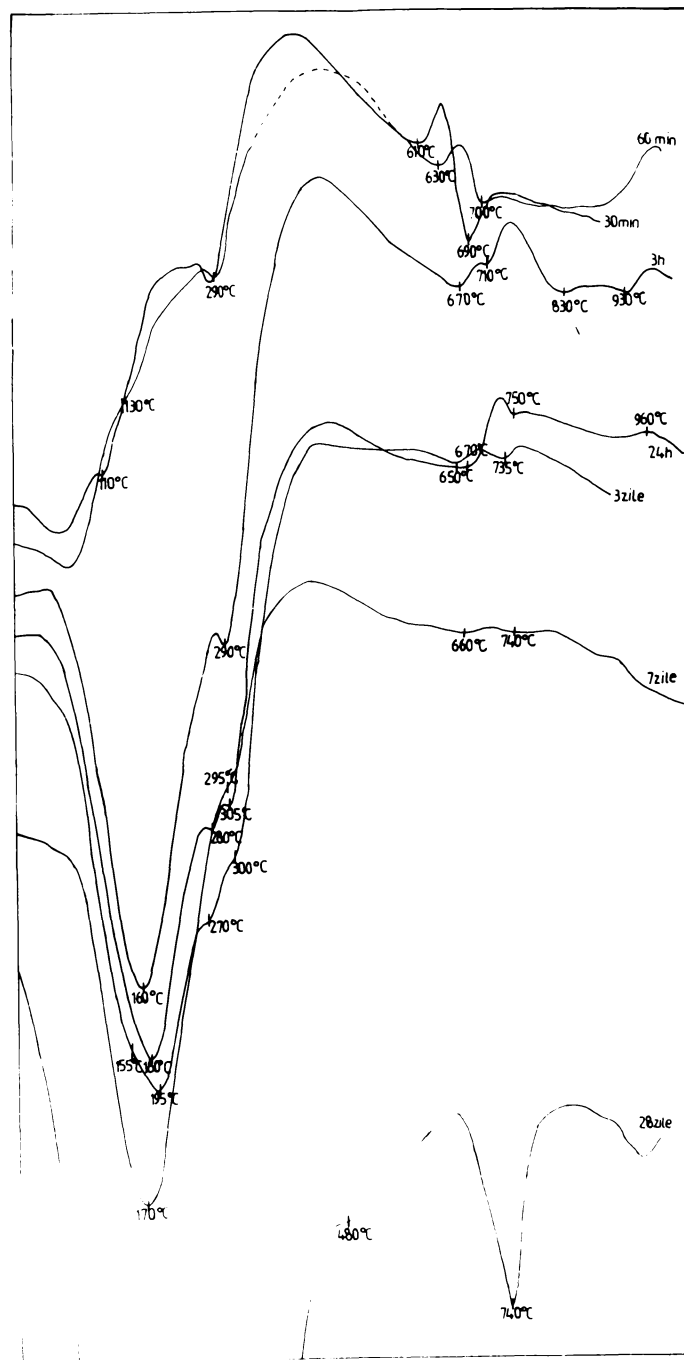


Fig.25. Curbele ATD ale probei 0 după diferite termene de hidratare.

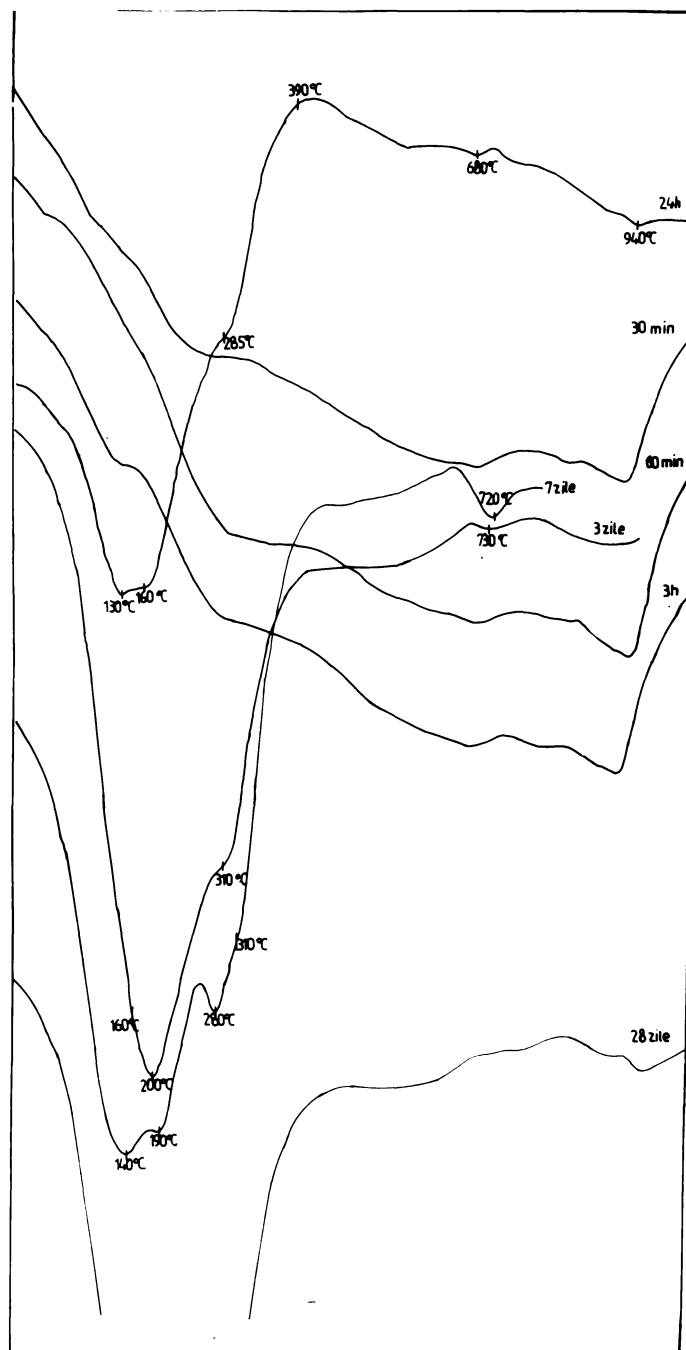


Fig.26. Curbele ATD ale probei 2 după diferite termene de hidratare.

INSTITUTUL DE RECHERȘI ȘI
DEZVOLTĂRI TEHNICE
CENTRAL
NR. 100

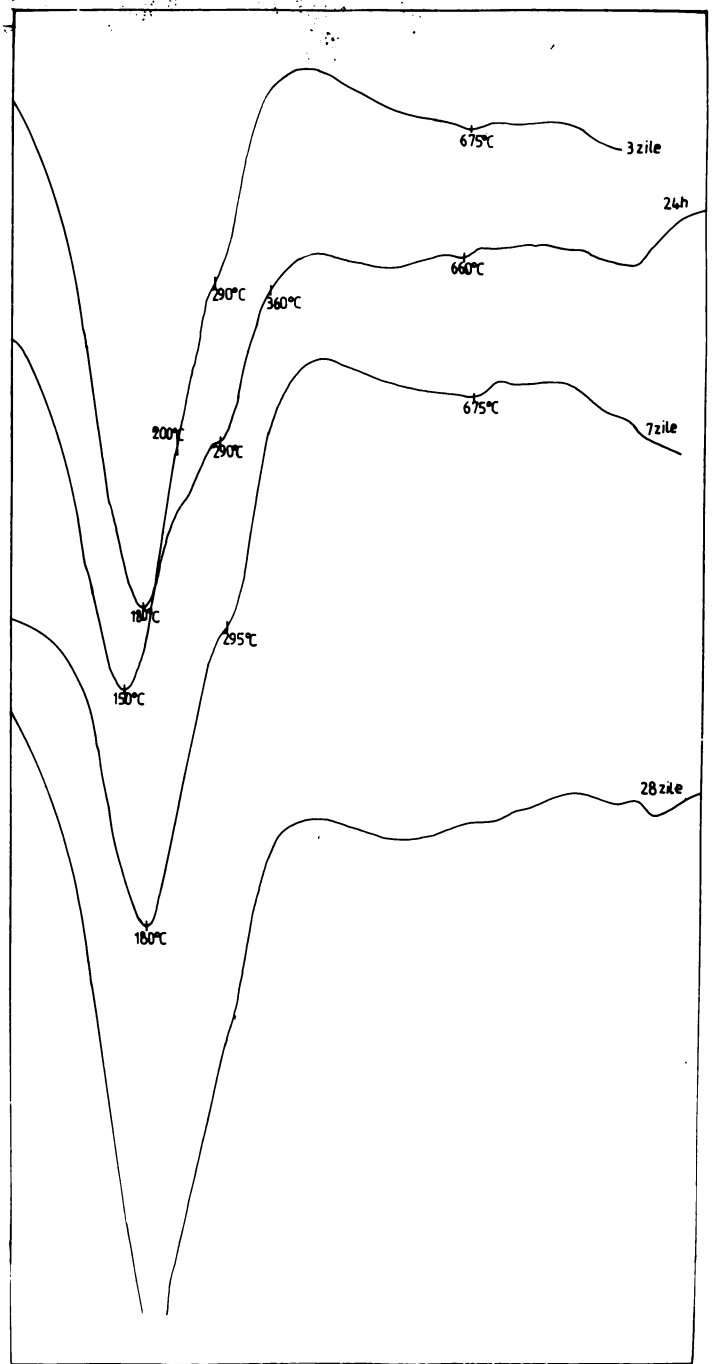


Fig.27. Curbele ATD ale probei 4 după diferite termene de hidratare.

suprapun în mare măsură făcând dificilă o apreciere a raportului cantitativ al acestora. Un lucru sigur însă este lipsa hidroaluminatului cubic, C_3AH_6 , în toate probele, care ar trebui să prezinte un efect endoterm la 530-560 °C.

Analiza fazală prin difracție RX, a probelor 0, 2 și 4, după 7 zile de hidratare (fig.28) pune în evidență în toate cele trei probe hidroaluminatii hexagonali: CAH_{10} și C_4AH_{13} , alături de $C_{11}A_7.CaCl_2$ încă nehidratat. Probele diferă însă prin raportul cantitativ al acestor faze:

$$\frac{I_{C_4AH_{13}}(6,90^\circ)}{I_{CAH_{10}}(7,75^\circ)} = 2,185(\text{în proba 0}); 0,712(\text{în 2}); 0,780(\text{în 4})$$

În proba 0 raportul intensităților maximelor de difracție ale C_4AH_{13}/CAH_{10} este cel mai mare și de asemenea proporția în gipsit este cea mai mare.

Probele 0, 2 și 4, după 7 zile de hidratare au fost supuse de asemenea studiului prin microscopie electronică folosind microanalizorul JEOL JXA-50A. Imaginile SEI ale probelor sînt prezentate în figurile 29, 30 și 31. Aceste imagini pun în evidență cel mai bine diferențele mari dintre cele trei probe, în concordanță cu diferențele dintre rezistențele mecanice; în probele 0 și 2 se observă clar cristalele hexagonale tabulare de hidroaluminati de calciu, dar dezvoltarea lor este net mai pronunțată în proba 2, caracterizată și printr-o distribuție uniformă a fazelor cristaline și un grad avansat de impialire a acestora.

În cazul probei "2" s-a încercat de asemenea să se stabilească modul de repartizare a clorului în produșii de hidratare. În acest scop s-a realizat imaginea RX de distribuție a clorului în această probă (fig.32a). Corelind această imagine cu imaginea SEI a probei, la același grad de mărire (și în același loc - fig.32b), se poate trage concluzia că halogenul este repartizat în faza gelică, probabil sub forma unui clorhidroxid de aluminiu, $Al(OH)_pCl_q$, așa cum se arată și în /103/.

Ținînd cont de toate rezultatele obținute în studiul produșilor de hidratare a probelor pe bază de halogenoaluminati de calciu, cu conținut variabil de SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO se poate formula următoarea imagine asupra procesului de interacțiune cu apa a acestor probe.

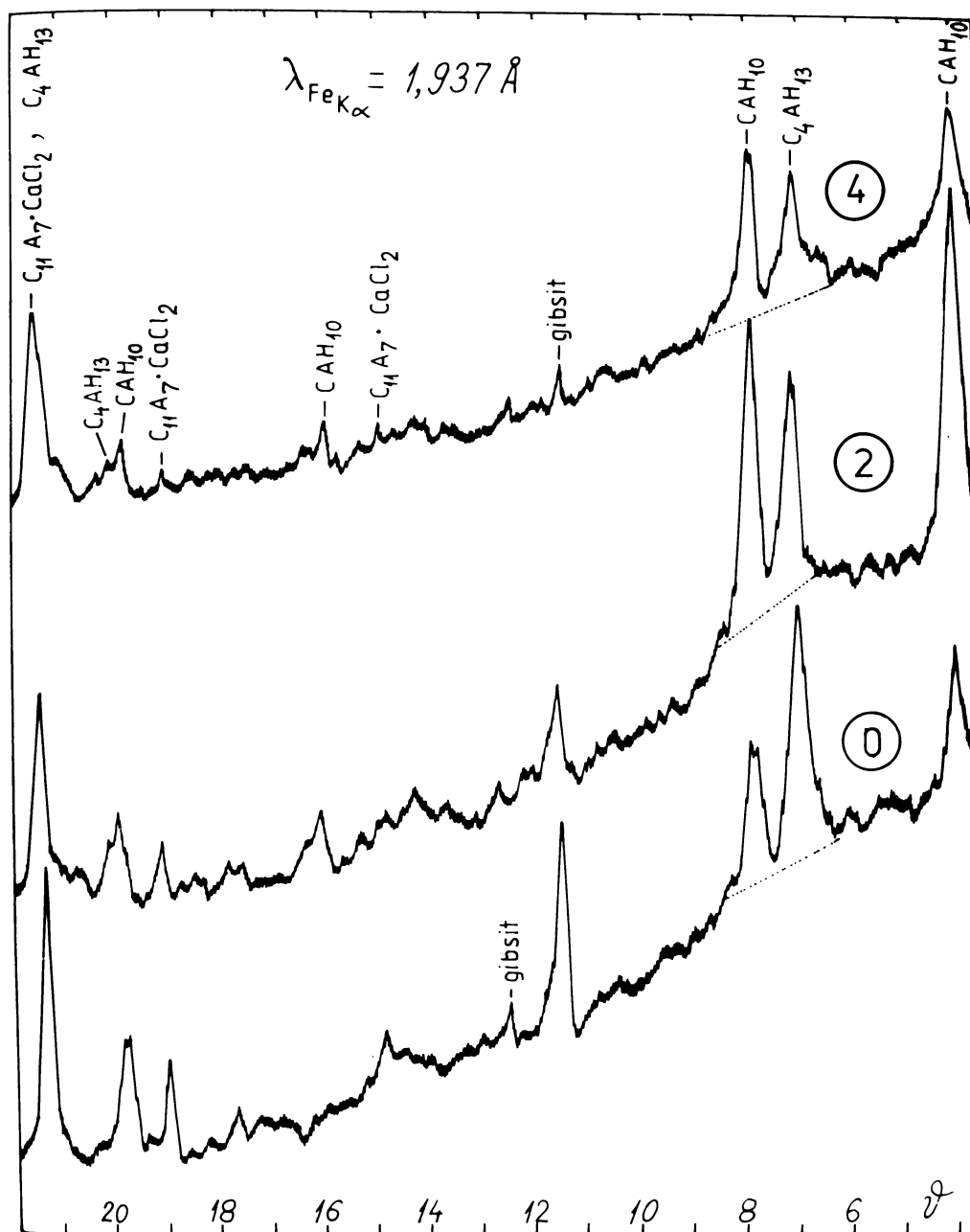


Fig.28. Spectrele de difracție RX ale probelor 0, 2 și 4 după 7 zile de hidratare.

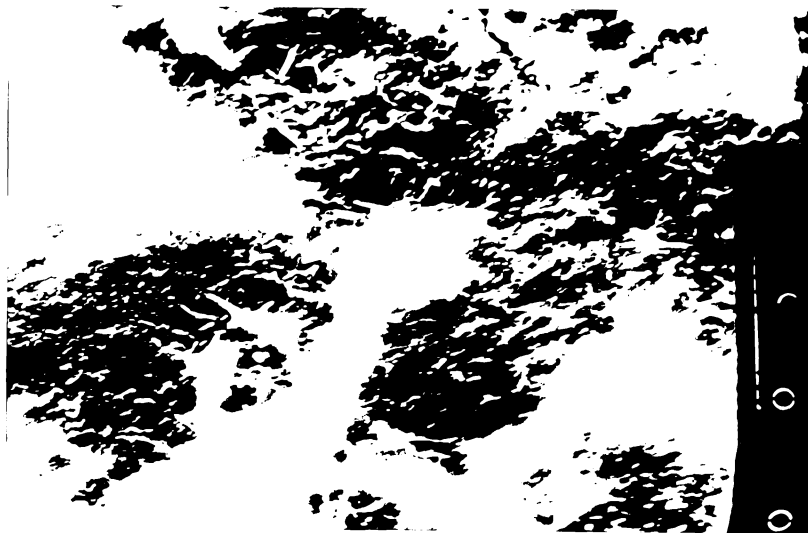


Fig.29. Micrografia probei "08" după 7 zile de hidratare, SEM 1000 x.



Fig.30. Micrografia probei "2" după 7 zile de hidratare, SEM 1000 x.

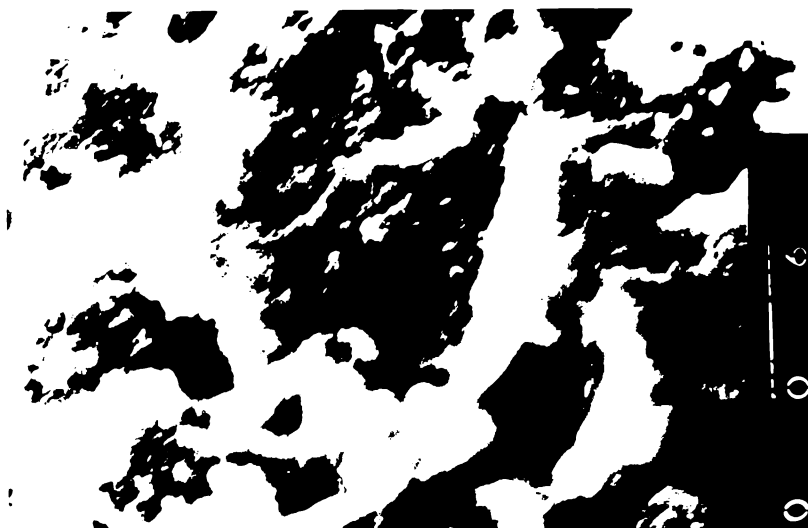


Fig.31. Micrografia probei "4" după 7 zile de hidratare, SEM 1000 x.

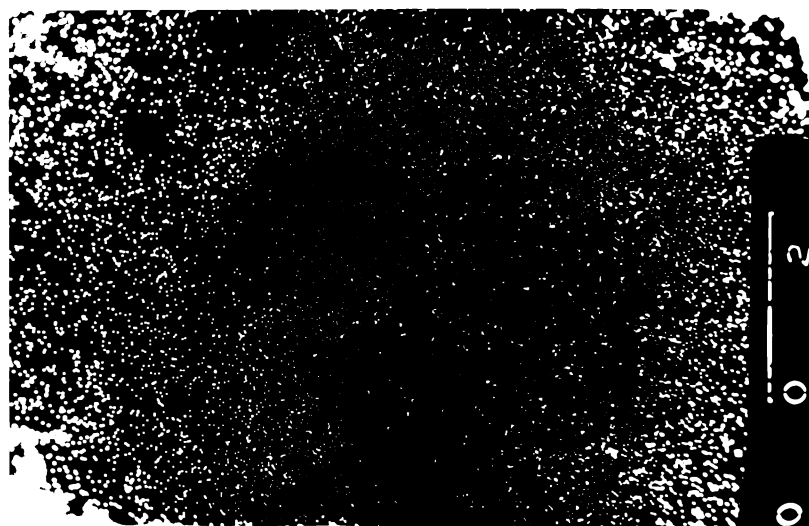


Fig.32a. Micrografia probei "2" după 7 zile de hidratare, imagine RX 100 x.

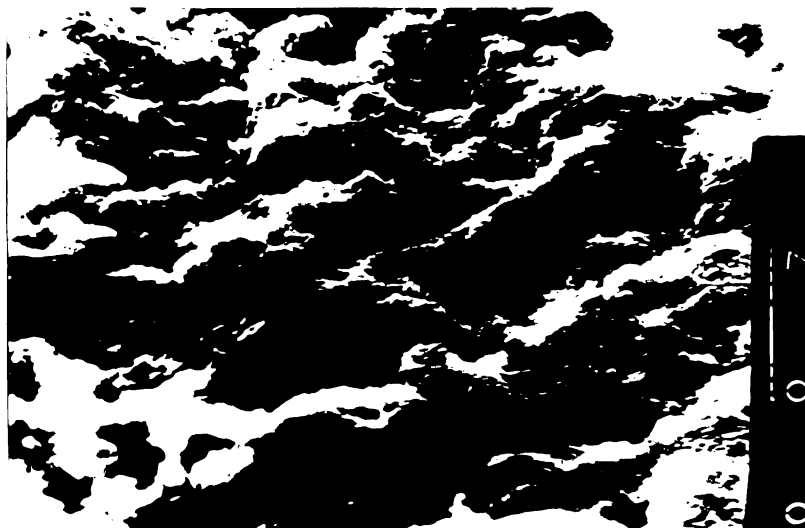


Fig.32b. Micrografia probei "2" după 7 zile de hidratare, SMI 100 x.

Proba 0 interacționează cel mai rapid cu apa dovedind cea mai redusă stabilitate a rețelei cristaline. Prin hidratare, pe lângă CAH_{10} , rezultă o mare cantitate de C_4AH_{13} și implicit o cantitate corespunzătoare de hidroxid de aluminiu, care datorită caracterului său gelic va determina încetinirea treptată a procesului de hidratare (printr-o colmatare a suprafeței particulelor nehidratate) astfel că după 7 zile gradul de hidratare a probei 0 este egalat și în continuare depășit de proba 2. Hidroxidul de aluminiu influențează negativ și procesul de creștere a cristalelor de hidroalumiinați din proba 0, rezultatul fiind o structură a pietrei de ciment caracterizată prin faze cristaline mai slab dezvoltate, un grad de împâslire mai redus și un raport nefavorabil între fazele cristaline și faza gelică, trăsături reflectate în rezistențe mecanice mai slabe.

Proba 2 se caracterizează prin viteză de interacțiune cu apa, moderată, ceea ce arată că prezența SiO_2 și H_2O în amestecul de materii prime au dus la formarea unei soluții solide clo-roaluminatice cu rețea cristalină mai stabilă. În cazul acestei probe raportul cantitativ dintre CAH_{10} și C_4AH_{13} asigură o proporție mai redusă de hidroxid de aluminiu în probe, cristalele de hidroalumiinați de calciu fiind mai mari și mai bine împâslite. Textura acestei pietre de ciment o putem aprecia ca optimă și ea

se reflectă în rezistențe mecanice ridicate atât după o zi de întărire cât și după termene mai lungi.

Proba 4 se caracterizează printr-o viteză de hidratare mai lentă decât proba 2, dar și prin rezistențe mecanice mai slabe după o zi de întărire. După termene mai lungi ea dezvoltă însă rezistențe mecanice superioare.

In concluzie:

- Studiul hidratării halogenoaluminatilor de calciu prin analiză derivatografică pune în evidență diferențe între curbele ATD și mai ales între cantitatea de apă legată (curbele TG) după diferite termene de hidratare, în funcție de compoziția halogenoaluminatului. Diferențele între curbele ATD ale probelor 0, 2 și 4 sînt însă mai puțin pregnante decât diferențele între rezistențele mecanice ale probelor, ceea ce sugerează faptul că acestea din urmă sînt cauzate mai ales de textura și dimensiunea fazelor cristaline, precum și de conlucrarea acestora cu faza gelică.

- Hidroaluminatul de calciu cubic C_3AH_6 nu este prezent în nici una din probe, chiar și după 28 zile de hidratare. Produsii cristalini de hidratare, puși în evidență, sînt CAH_{10} și C_4AH_{13} în proporții diferite în funcție de compoziția probei supusă hidratării.

- Imaginile de microscopie electronică pun în evidență cel mai bine diferențele dintre textura probelor în curs de hidratare, în funcție de compoziția halogenoaluminatului, permițînd înțelegerea diferențelor dintre rezistențele mecanice ale probelor.

CONCLUZII GENERALE

Obținerea unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere și proprietăți hidraulice superioare constituie o problemă de mare actualitate. Dintre acestea, literatura de specialitate acordă un interes aparte cimenturilor cu conținut de halogenoalumiinați de calciu, $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$, fără să prezinte însă date sistematice referitoare la bazele științifice ale obținerii acestor cimenturi și influența condițiilor de obținere asupra proprietăților hidraulice.

Din materialul original prezentat în cadrul acestei lucrări se desprind următoarele contribuții:

1. S-a stabilit că fluoroalumiinatul de calciu, definit de obicei în literatură cu formula $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, reprezintă de fapt o serie izomorfă continuă între $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ și $C_{12}A_7$, ceea ce se poate reda prin formula $C_{12-y}A_7 \cdot yCaF_2$, în care $y \leq 1$, lucru dovedit de variația parametrului reticular și a indicelui de refracție. În acest sens s-a pus la punct o instalație originală pentru determinarea indicelui de refracție pe pulberi, prin metoda microscopică.

2. S-a realizat studiul comparativ al proprietăților hidraulice ale $C_{12}A_7$, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ și $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ sinterizați la $1250^\circ C$, stabilindu-se că în timp ce viteza de interacțiune cu apa acestor compuși este în concordanță cu ordinea de stabilitate prezentată în literatura de specialitate:



rezistențele mecanice ale acestor compuși variază în ordinea:



Faptul că $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ dezvoltă rezistențe mecanice mai bune decât $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ prezintă o importanță deosebită, deoarece $CaCl_2$ este mai accesibilă decât CaF_2 și se poate introduce cu mai multă ușurință în amestecul de materii prime (sub formă de soluție).

3. Studiile întreprinse asupra halogenoalumiinaților de calciu, $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ ($X=F$ și (sau) Cl), sintetizați în intervalul de temperatură $1000-1200^\circ C$ au arătat că:

- viteza de interacțiune cu apa a acestor halogenoalumi-
nați este influențată în mare măsură de compoziție și mai ales
de temperatura de ardere;

- $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ dă rezultatele cele mai bune pentru tempe-
raturi cuprinse între 1050-1150 °C, iar $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ pentru tem-
peraturi cuprinse între 1150-1200 °C. Important de subliniat
este faptul că pentru temperaturi de sinteză mai mici decât
1200 °C cloroaluminatul prezintă viteză de interacțiune cu apa
mai lentă decât fluoroaluminatul;

- cloroaluminatul de calciu prezintă comportare mai bună
decît fluoroaluminatul de calciu, atît în ceea ce privește va-
loarea rezistențelor mecanice dezvoltate cît și posibilitatea
de reglare a timpului de priză în limite mai largi.

4. Determinările experimentale privind influența unor a-
daosuri întîrziatoare asupra proprietăților hidraulice ale ha-
logenoaluminatilor de calciu arată că:

- acidul boric și acizii dicarboxilici (fumaric, adipic)
pot fi utilizați ca întîrziatori de priză pentru halogenoalumi-
nații de calciu, dar acidul optim și cantitatea optimă depind
de compoziția halogenoaluminatului și temperatura sa de ardere;

- adaosul optim pentru $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ obținut la 1150 °C este
acidul boric în proporție de 0,5 - 0,75%, iar pentru $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$
- acidul boric, adipic sau fumaric, în proporție de 0,5%, dau
rezultate asemănătoare.

5. Studiile întreprinse asupra influenței temperaturii de
ardere asupra conținutului de halogeni din halogenoalumi-
nații de calciu au arătat că:

- pierderea de halogeni din probe, prin volatilizare, de-
pinde de temperatura de ardere și mai ales de conținutul ini-
țial de halogeni, în toate cazurile fiind mai mare în cazul clo-
rului decât în probele similare cu fluor;

- pentru probe cu raportul molar $CaO:Al_2O_3:CaX_2 = 11:7:n$,
în care $n < 1$, pierderea de halogen este de aproximativ 21% în
cazul clorului (la temperatura de 1200 °C) și de aproximativ 9%
în cazul fluorului (la temperatura de 1250 °C. Pentru $n > 1$,
pierderea de halogeni crește rapid cu creșterea lui n și cu
creșterea temperaturii;

- alura curbelor de variație a conținutului de halogen din
probele cu $n > 1$ arată că pentru compoziția corespunzătoare ra-
portului molar $CaO:Al_2O_3:CaX_2 = 11:7:1$ (adică halogenoaluminatu-

lui de calciu) volatilitatea halogenului scade mult, acesta fiind inclus în rețeaua cristalină a halogenoaluminatului, dar totuși și din aceste compoziții prin creșterea temperaturii peste 1150 °C în cazul cloroaluminatului și peste 1200 °C în cazul fluoroaluminatului se elimină halogen, cu formarea de $C_{12}A_7$, ceea ce are implicații majore pentru proprietățile hidraulice ale probelor. Aceste constatări au o importanță practică deosebită, ele sugerând că la obținerea cimenturilor cu conținut de $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ este indicat să nu se depășească 1150 °C, iar în cazul cimenturilor cu conținut de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ este indicat să nu se depășească temperatura de 1200 °C pentru a valorifica la maxim proprietățile hidraulice ale acestor halogenoalumiinați.

6. Cercetările întreprinse pentru obținerea unor cimenturi în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ au dovedit că prezența CaF_2 în amestecul de materii prime determină modificări esențiale în compoziția fazală a probelor arse, constând în formarea $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ în locul C_3A și creșterea proporțională a cantității de C_3S . Realizarea unor cimenturi fluorocaluminatice cu rezistențe mecanice ridicate, prin ardere la 1350 °C, impune utilizarea unor materii prime cu reactivitate sporită - cum este hidrosilicatul de calciu și realizarea unui raport optim între C_3S și $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Chiar și în acest caz însă rezistențele mecanice sînt încă sub valorile așteptate ținînd cont de compoziția fazală a probelor.

7. Cimenturi cu întărire rapidă și rezistențe inițiale mari se pot obține prin adaosul de halogenoalumiinați, anterior sintetizați, la cimenturi portland. Adaosul optim la un ciment P 400 este de 10% în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ și 15% în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Influența adaosului de halogenoalumiinați la cimenturi portland este însă puternic dependentă de compoziția cimentului la care se practică adaosul și de condițiile de sinteză a halogenoaluminatului.

8. Cercetările întreprinse pentru obținerea unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere în paragenesa $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2 - C_4AF_2 - C_2S$ au arătat că:

- folosind amestecuri ale celor trei minerale, anterior preparate, se pot îmbunătăți proprietățile hidraulice ale cloroaluminatului în sensul scăderii convenabile a vitezei de interacțiune cu apa, concomitent cu ridicarea rezistențelor mecanice;

- folosind amestecuri de materii prime cu conținut de Fe_2O_3 și SiO_2 (alături de CaO , Al_2O_3 și CaCl_2), prin ardere la 1150°C se obțin cimenturi care nu conțin cele trei minerale (conform compoziției calculate) ci sînt formate din soluții solide cloroaluminatice, rezultate prin includerea Fe_2O_3 și SiO_2 în rețeaua cristalină a cloroaluminatului. Aceste cimenturi, obținute la scară de laborator, prezintă proprietăți hidraulice superioare față de indicațiile din literatură, constînd în viteză de întărire cu apa reglabilă în limite largi prin conținutul de Fe_2O_3 și SiO_2 din amestecul de materii prime și în rezistențe mecanice ridicate. Ca urmare aceste cimenturi constituie obiectul unei cereri de brevet.

9. S-a stabilit că pornind de la amestecuri de materii prime cu conținut de SiO_2 și MgO (alături de CaO , Al_2O_3 și CaCl_2) se pot obține cimenturi albe caracterizate prin temperatură joasă de ardere și întărire rapidă. Aceste cimenturi sînt constituite din soluții solide cloroaluminatice, cu conținut de SiO_2 și MgO , care manifestă un efect pozitiv pronunțat asupra proprietăților hidraulice a cloroaluminatului de calciu și constituie obiectul unei cereri de invenție.

10. Studiul proceselor de hidratare a cimenturilor pe bază de soluții solide halogenoaluminatice a pus în evidență că produsele de hidratare după 7 zile sînt hidroalumiinați de calciu hexagonali: CAH_{10} și C_4AH_{13} alături de gipsit, în proporții variabile în funcție de compoziția cimentului de la care s-a pornit. Viteza de hidratare a cimenturilor este determinată de compoziție, iar la rîndul ei această viteză determină raportul cantitativ între CAH_{10} și C_4AH_{13} , pe de o parte și între fazele cristaline și faza gelică, pe de altă parte, precum și textura fazelor cristaline și conlucrarea acestora cu faza gelică. Studiul produselor de hidratare prin analiză termogravimetrică, difractometrie RX și microscopie electronică permite corelarea rezistențelor mecanice ale probelor cu compoziția fazală și textura pietrei de ciment.

Prin întregul său conținut teza a încercat să identifice condițiile optime de sinteză a halogenoalumiinaților de calciu și posibilitățile de valorificare la maxim a proprietăților hidraulice a acestor halogenoalumiinați în vederea obținerii unor cimenturi cu temperatură joasă de ardere și întărire rapidă, care asigură importante avantaje economice.

Bibliografie

1. Drăgoi, I. - Tehnologia lianților și betoanelor, Vol.I, I.P."Traian Vuia" Timișoara, 1980.
2. Maly, P. - Stavivo, (7), 1961.
3. Teoreanu, I., Georgescu, M., Puri, A., Butucescu, N. - Materiale de Construcții, (1), 42, (1985), Vol.15.
4. Christensen, N.H. - World Cem. Tehn., (5), 238, (1981).
5. Butt, Iu., Timășev, V.V. - Trudî soveșciana po himii i teh. țementa, Moskva, april., 1961.
6. Solacolu, S. - Chimia fizică a silicaților tehnici, Ed. Tehnică, București, 1968.
7. Erșov, L.D. - Visokoprocinnie i bistrotverdeiușcie țementi, Izdatelstvo "Budivelnik", Kiev, 1975.
8. Kravcenko, I.V., Vlasova, M.T., Iudnovici, B.K. - Visokoprocinnie i osobo Bistrotverdeiușcie portland țementi, Izd. lit. po stroit., Moskva, 1971.
9. Satarin, V.I. - Bistrotverdeiușcie slakoportland țement, Izd. lit. po stroit., Moskva, 1970.
10. Budnikov, P.P. - Stroistva slakoportland țement sverh tonkave pomole, Trudî N.I.I. Tementa, vip.9, Promstroizdat, 1956.
11. Semenovker, N.N. - Puti povîșcenia kačestva slakoportland țementa, Trudî Giprotēmenta, vip.III, Stroizdat, Leningrad, 1962.
12. Satarin, V.I. - Tement, (4), 12, (1968).
13. Holin, I. - Vlianie tonkosti pomola na kačestvo slakoportland țementa, Informacionoe soobșcenie N.I.I.Tementa, nr.25, Promstroizdat, 1955.
14. Satarin, V.I. - Nekatorie voprosi tehnologii proizvodstva, bistrotverdeiușcava slakoportlandțementa, Trudî Iujhiprotēmenta, vip.9, Stroizdat, 1967.

15. Butt, Iu.M. - Isledovanie profosov tvrdenia domenih alakov, Naucnie soobscenie N.I.I. Tementa, nr.36, Gostroizdat, 1959.
16. Teoreanu, I. - Bazele tehnologiei liantilor, Ed. Tehnică, București, 1975.
17. Palei, A.M. - Tement, (4), 23, (1958).
18. Gherman, M.I., Sahmagon, N.V. - Tement, (2), 17, (1959).
19. Lughinina, I.G. - Tement, (4), 20, (1961).
20. Brevet SUA - nr. 4319927.
21. Nikiforov, Iu.V., Svatovskaia, M.B., Tintiper, M.S. - Tement, (8), 5, (1983).
22. Pagenko, A.A., Miasnikova, E.A., Gumen, V.S. - Stroit materialy izdelia i san. tehn., Kiev, (6), 40, (1983).
23. Karibaev, K.K., Pagenko, A.A. - "5 SILICHEM", Brno, 1981.
24. Kuglițkii, N.N., Tuliaev, S.H., Esjanov, S.E. - Stroit materialy i konstrukții, (2), 22, (1984).
25. Gulionov, M.G., Musaev, R.N., Hodjaev, O.F. - Ysb. him. J., (6), 53, (1982).
26. Budnikov, P.P. - Cement-Warno-Gips, 17, (2), 39, (1962).
27. Teoreanu, I., Muntean, M. - Rev. Roum. Chem., 19, (9), 1483, (1974).
28. Okorokov, S.D. ș.a. - Tement, (3), 6, (1964).
29. Pankratov, V.L., Lopatnikova, L.Ia. - Tement, (5), 19, (1970).
30. Lopatnikova, L.Ia., Pankratov, V.L. - Tement, (8), 8, (1969).
31. Kuznetov, T.V., Kravcenko, I.V. - Tement, (9), 17, (1982).
32. Sicev, M.M., Korneev, V.I. - Tement, (4), 6, (1965).
33. Simanovskii, R.E. - Tement, (5), 12, (1955).
34. Volkonski, B.V., Konovalov, P.E. - Mineralizatori v tementoi promislennosti, Moskva, Gostroizdat, 1964.
35. Akiyama Keiiki, Ohta Takeshi - "Rev. 34-th Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess, Tokyo, 1980, Synops", p.61-62.

36. Brevet URSS - nr. 863533.
37. Brevet URSS - nr. 975632.
38. Brevet URSS - nr. 973496.
39. Brevet URSS - nr. 1193138.
40. Dmitrieva, G.G., Koughia, M.V. - Tement, (3), 18, (1982).
41. Tandilova, K.B., Sicev, M.M. - Tement, (3), 16, (1982).
42. Brevet URSS - nr. 1020393.
43. Astahova, M.A., Semcenko, I.A. - Tement, (10), 15, (1981).
44. Brevet URSS - nr. 2783967.
45. Spacu, G. ! Revista de chimie, 5, (3), 139, (1954).
46. Atakuziev, T.A., Bondarenko, M.V., Tulipov, V.H. - Him. prom.-st., (3), 156, (1983).
47. Brevet URSS - nr. 947118.
48. Brevet R.P.Poloná - nr. 49896.
49. Cerepanova, V.N., Abubakirova, F.M., Sokolova, V.I. - "Ekol. tehnol.: Pererab. prom. othodov v stroit materialf", Sverdlovsk, 1984.
50. Daniusevskii, S.I., Nikiforov, Iu.V., Sudakas, L.G. - Povig kácestva i ulociá assortimenta tementov, Moskva, 1981.
51. Brevet URSS - nr. 2808654.
52. Brevet URSS - nr. 897728.
53. Brevet URSS - nr. 990715.
54. Brevet URSS - nr. 903329.
55. Koslova, V.K., Ovciarenko, G.I. - Tement, (8), 4, (1985).
56. Pivovar, A.G., Ganciar, V.Ia, Gorina, A.A. - Tv. meet, (11), 56, (1985).
57. Brevet URSS - nr. 1188128.
58. Brevet URSS - nr. 895949.
59. Brevet URSS nr. 895948.

60. Kurdowski, W., Taksuk, L. - Cement-Warno-Gips, 36, (10-11), 271, (1983).
61. Muradov, A.M. - "Nov. stroit. materiali i izdelia, izgotovi, na baze mest. siria", Baku, 1985.
62. Stark, J., Müller, A., Rümpler, K., Mielke, I. - Mat. de Constr., 11, (2), 75, (1981).
63. Stark, J., Müller, A., Rümpler, K. - Silikattechnik, 30, (12), 357, (1979).
64. Skark, J., Rümpler, K., Müller, A. - Silikattechnik, 31, (2), 50, (1979).
65. Stark, J., Müller, A., - Silikattechnik, 31, (6), 168, (1980).
66. Stark, J., Müller, A., Mielke, I. - Silikattechnik, 35, (9), 276, (1984).
67. Jost, K.H., Seydel, R., Müller, A., Stark, J., Mielke, I. - Silikattechnik, 36, (12), 375, (1985).
68. Seydel, R., Jost, K.-H., Stark, J., Müller, A. Mat. de Constr., 15, (3), 142, (1985).
69. Mielke, I., Müller, A., Stark, J. - Mat. de Constr., 15, (3), 138, (1985).
70. Matkovići Vonis, Carin Vladimir - Amer. Ceram. Soc. Bull., 60, (8), 825, (1981).
71. Juhász, A.Z., Opoczky, L. - Szilikatok mechanikai aktiválása finomörléssel, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
72. Brevet RDG - nr. 142704.
73. Brevet RDG - nr. 212955.
74. Brevet RDG - nr. 138197.
75. Brevet RDG - nr. 221234.
76. Brevet RFG - nr. 3414196.
77. Brevet R.S. Cehoslovacá - nr. 227542.
78. Feng Xiuji, Zhu Yufeng - J. chim. silic. soc., 12, (1), 32, (1984).

79. Brevet Japonia - nr. 49-67182.
80. Kulikova, T.G., Zozulia, P.V. - Tement, (7), 11, 1982.
81. Rankin, G.A., Wright, F.E. - Amer. J. Sci. 39, 1, 1915.
82. Taylor, H.F.W. - The Chemistry of Cements, Vol. I și II, Academic Press, London-New York, 1964.
83. Teoreanu, I. - Bazele Tehnologiei Lianților, Ed. tehnică, București, 1975.
84. Teoreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Muntean, M., Puri, A. - Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici, Ed. didact. și pedagogică, București, 1972.
85. Teoreanu, I., Ciocca, M. - Lianți, mase și betoane refractare, Ed. tehnică, București, 1977.
86. Nurse, R.W., Welch, J.H., Majumdar, A.J. - Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, (6), 323-332 (1965).
87. Nurse, R.W., Welch, J.H., Majumdar, A.J. - Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, (9), 409-419 (1965).
88. Jeevaratnam, J., Glasser, F.P., Dent Glasser, L.S. - J. Amer. Ceram. Soc., 47, (2), 105-106, (1964).
89. Jeevaratnam, J., Dent Glasser, L.S., Glasser, F.P. - Nature, 194, (4830), 764 (1962).
90. Brisi Cesare - Cemento, 80, (3), 155, (1983)
91. Gorgkov, V.S., Timagev, V.V., Savelov, V.G. - Metodi fiziko-himiceskovo analiza visagacih vescestv, Visgaia škola, Moskva, 1981.
92. Satarin, V.I. - Tement, (3), 11, (1957).
93. Toropov, N.A., ș.a. - Tement, (4), 12, (1955).
94. Okorokev, S.D., ș.a. - Tement, (4), 7, (1962).
95. Volkonskii, B.B. - Tement, (9), 13, (1971).
96. Sango Hiroyuki, ș.a. - Gyps and Lime, (197), 183, (1985).
97. Butt, Iu.M., Timagev, V.V. - Tement, (9), 7, (1974).
98. Mendez, P.M., ș.a. - Proc. Brit. Ceram. Soc. (35), 127, (1984).

99. Gustav Krystina - Cement. Warno. Gips, 37, (9), 267, (1984).
100. Lughinina, I.G., Vorovlev, A.V. - Tement, (7), 9, (1982).
101. Blanco-Valera, M.T. - Cem. and. Concr. Res., 14, (3), 397, (1984).
102. Nikiforev, Iu.M. - Tement, (8), 5, (1983).
103. Vlasova, M.T., Kravcenko, I.V. - Tement, (4), 13, (1977).
104. Huang, W.H., Jons, W.D. - Anal. Chim. Acta, 37, (4), 508, (1967).
105. Iskrant, A. - Zement-Kalk-Gips, (10), (1972).
106. Vlasova, M.T. - Tement, (3), 9, (1979).
107. Brevet Marea Britanie - nr. 1386790.
108. Lughinina, I.G. - Tement, (0), 15, (1979).
109. Brevet URSS - nr. 3211145.
110. Brevet URSS - nr. 3219168.
111. Brevet URSS - nr. 3253015.
112. Brevet URSS - nr. 3261760.
113. Madelman, B.I., Bikban, M.Ia - VII Int. Congr. on the Chem. Cem. Paris, 1980.
114. Szvenickij, A.Sz., Ban, I.M. - Tement, (1), 2, (1980).
115. Révay, M., Bényei, K. - Epítőanyag, 37, (1), 1, (1985).
116. Brevet Japonia - nr. 53-9531.
117. Bilkov, V., s.a. - Godišn. hin. tehnol. inst., Sofia, 27, (2), 17, (1980).
118. Brevet Japonia - nr. 55-86406.
119. Brevet Japonia - nr. 56-31137.
120. Brevet Japonia - nr. 53-9531.
121. Brevet Japonia - nr. 56-9254.
122. Brevet SUA - nr. 3864138.
123. Brevet RFG - nr. 3130459.
124. Brevet Japonia - nr. 56-5366.
125. Brevet Japonia - nr. 33332.

126. Brevet Japonia - nr. 47-74384.
127. Okorekov, S.D., s.a. - Tement, (4), 7, (1962).
128. Okneanova, E.Z., Krazer, G.L. - Tement, (3), 4, (1964).
129. Atakuziev, T.A., Mirzaev, P.M. - Sulfomineralife tementi na osnove fosfohips, Izdatelstvo "Fan" Uzbekskoi SSR, Taskent, 1979.
130. Atakuziev, T.A., s.a. - Him. prom. st., (3), 156, (1983).
131. Atakuziev, T.A., s.a. - Izv. vuzov. Str.-vo i arhit., (3), 70, (1984).
132. Ahmedov, M.A., Atakuziev, T.A. - Fosfohips, Izdatelstvo "Fan", Uzbekskoi S.S.R., 1980.
133. Kuznetova, T.V. - Epitbanyag, 34, (3), 110, (1982).
134. Brevet SUA - nr. 132666.
135. Brevet SUA - nr. 143667.
136. Brevet Japonia - nr. 54-90295.
137. Brevet R.S. Cehoslovači - nr. 225492.
138. Brevet URSS - nr. 1174401.
139. Brevet URSS - nr. 3412989.
140. Kutateladze, K.S., Gabadadze, T.G. - Soobs. A.N. G.S.S.R., 113, (2), 309, (1984).
141. Brevet Japonia - nr. 57-200252.
142. Brevet Japonia - nr. 57-156347.
143. Brevet SUA - nr. 289589.
144. Brevet Japonia - nr.
145. Brevet SVA - nr. 440431.
146. Brevet Japonia - nr. 57-183339.
147. Kravcenko, I.V., Kuznetova, T.V. - Himia i tehnologhia specialnih tementov, Stroizdat, Moskva, 1979.
148. Gabadadze, T.G., Suladze, I.S. - Stroit. materialy, (3), 14, (1984).
149. Brevet URSS - nr. 3219077.

150. Brevet URSS - nr. 3009262.
151. Brevet URSS - nr. 3342907.
152. Brevet URSS - nr. 1006403.
153. Drăgoi, I., Lazău, I., Sandu, A. - *Materiale de Construcții*, 14, (4), 178, (1984).
154. Becherescu, D., Lazău, I., Menessy, I. - *Cerere de inovație*, I.P. "Traian Vuia", nr. S/276, 27.XI.1989.
155. Winter, F., Lazău, I., Menessy, I., Marx, F. - *Metode de investigație și de analiză din chimia solidului*, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1983.
156. Drăgoi, I., Lazău, I. - *A V-a Conferință de chimie și inginerie chimică*, București, 22-23 oct., 1987.
157. Drăgoi, I., Lazău, I., Talos, F., Jurcă, M. - *Materiale de Construcții*, 19, (2), 73, (1989).
158. Drăgoi, I., Lazău, I., Rănoaga, E. - *Materiale de Construcții*, (în curs de apariție), 19, (4), 227, (1989).
159. Drăgoi, I., Lazău, I., Jurcă, M. - "Zilele academice timișene", Timișoara, 25-27 mai, 1989.
160. Jeffery, P.G. - *Metode chimice de analiză a rocilor*, Editura tehnică, București, 1983.
161. Drăgoi, I., Lazău, I. - *Materiale de Construcții*, 16, (2), 88, (1986).
162. Drăgoi, I., Lazău, I. - *Al 2-lea Simpozion "Materiale actuale și de perspectivă"*, București, 11 nov., 1987.
57-13511.
163. Jlavlena, M.P., Jawed, I. - "Cem. and, Concr. Res", 12, (3), 399, (1982).
164. Drăgoi, I., Drăgoi, A., Lazău, I., Vlaicu, S. - *Al 2-lea Colecția Națională "Fundamente în știința silicaților"*, București, aprilie 1986, p. 59.
165. Brevet RSR - nr. 93046.
166. Brevet RSR - nr. 94634.

167. Brevet RSR - nr. 94635.
168. Brevet RSR - nr. 94636.
169. Lazău, I., Menessy, I., Vlaicu, S. - Al 2-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților"
București, aprilie, 1986, p.182.
170. Drăgoi, I., Lazău, I., Drăgoi, A. - Al 2-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților"
București, aprilie, 1986, p.55.
171. Becherescu, D., Cristea, V., Menessy, I. - Metode fizice în chimia silicaților. Editura științifică și enciclopedică, București, 1977.
172. Drăgoi, I., Lazău, I., Jurcă, M. - Materiale de Construcții, 19, (3), (1989).
173. Drăgoi, I., Lazău, I., Jurcă, M. - Cerere invenție, Dosar OSIM - nr. 136251/1988.
174. Drăgoi, I., Lazău, I. - Cerere invenție, Dosar OSIM - nr. 139571/1989.
175. Drăgoi, I., Lazău, I., Stefan, M., Năstase, D. - "Zilele academice timișene", Timișoara, 25-27 mai, 1989.