

CONSTITUȚIUNEA CIMENTULUI PORTLAND¹⁾

de A. MEYER, Inginer-chimist

S'au emis până acum mai multe teorii asupra constituției cimentului Portland, nici una n'a fost în stare a explica în chip satisfăcător, fie mecanismul formării rocei de ciment, sau acel al întăririi.

Studiile d-lui H. Le Chatelier, pot fi considerate ca formând baza cunoștințelor noastre asupra cimentului.

Cimentul anhidru

Baza or cărui studiu asupra cimentului trebuie să fie studiul său petrografic.

D-nii Le Chatelier și Tornebohm au studiat cimentul din acest punct de vedere și au ajuns la rezultate analoage.

Acești autori recunosc, studiind la microscop o lamă subțire, tăiată dintr'o rocă de ciment Portland, un oare care număr de minerale, din care două sunt elemente care să găsească fără excepție în toate felurile de ciment, cele-l-alte pot varia sau chiar lipsi cu totul.

Mineralele principale sunt:

1⁰⁾ Cristale incolore, cu dublă refracțiune slabă, ale căror secțiuni pătrate sau exagonale, cu conturul bine definit seamănă mult cu cuburile, care sunt în cel mai mare număr.

2⁰⁾ Intre aceste cristale, o umplutură a cărei culoare, închisă tot d'auna, variază de la galben-roșu la brun-verde, cu dublă refracțiune mai pro-

nunțată, dar nu prezintă nici un contur cristalin propriu.

Pe lângă aceste, două elemente accesorii, variind de la un fel la altul de ciment și putând chiar să lipsească cu totul.

Acestea sunt:

3⁰⁾ Secțiuni cristaline de forma și dimensiuni analoage cu cele de'ntăiu dar care se deosebesc prin culoarea lor puțin galbenă, prin opacitatea lor și prin dungi foarte fine înclinate unele pe altele de 60⁰ aproape. Acest element este puțin abundent, el se găsește însă aproape în toate cimenturile de bună calitate.

4⁰⁾ Cristale foarte mici cu dubla refracțiune foarte pronunțată și două culori de polarizație. Acest element, tot d'auna puțin abundent, poate să lipsească cu totul, să găsească mai curând în cimenturile puțin arse.

5⁰⁾ Să întâlnesc în fine zone fără acțiune asupra luminei polarizate, caracter negativ, care nu dă nici o indicațiune.

Rezultatele obținute de către d-l Tornebohm confirmă faptele enunțate de d-l Le Chatelier și pun o bază sigură pentru studiul constituției cimentului.

Cimentul în adevăr, nu este o combinație chimică simplă și cercetările asupra constituției sale nu se pot face numai pe cale chimică, deosebitele metale care'l compun fiind foarte alterabile.

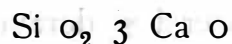
Rezultatele chimice obținute de acești doi autori nu concordă așa de perfect ca rezultatele petrografice.

¹⁾ Acest articol este rezumatul unei lucrări apărute în Buletinul Societății de Științe din București No. 6, 1901.

Nomenclatura pentru mineralele găsite în ciment întrebuințată de d. Tornebohm este următoarea: pentru mineralele coprinse la No. 1 Alita; pentru No. 2, Belita; pentru No. 3 Celita; pentru No. 4, Felita și pentru No. 5, substanțe izotrope.

D-l Le Chatelier consideră alita ca fiind un silicat tricalcic, pe când d-l Tornebohm admite că e compusă din silice, alumină și calce și accesoriu magnezie, potasă și sodă.

Vederile d-lui Le Chatelier trebuie să fie considerate ca juste, el a ajuns la concluziunile sale, examinând la microscopul polarizator rezidurile de var idraulic de Theil și de Pavier, servind a fabrica cimentul alb a lui Lafarge. Rezidurile nu conțin aproape de loc fer sau alumină. El a recunoscut că erau formate aproape în totalitate de cristale identice cu cele de ciment, identice cu alita și cu o mică cantitate de fondant. Analiza acestor reziduuri îi dă fără îndoială un silicat tricalcic de formă

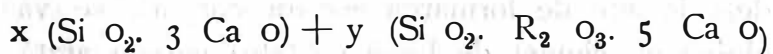


D-l Tornebohm a încercat a separa alita într'un ciment pulberizat întrebuințând lichide grele cu o densitate corespunzătoare corpurilor de izolat. O separațiune completă nu s'a putut face, cea ce să explică foarte ușor prin faptul că mineralele ce s'a voit a separa sunt aglomerate între ele și cu densități cari se deosebesc foarte puțin.

El a obținut un corp de compoziție complexă conținând 7.83% alumină.

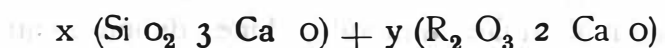
Această compoziție nu este admisibilă, în adevăr d-nii S. și B. Newberry au obținut prin sinteză un ciment care nu conținea de cît 2% alumină și care le-a dat rezultate normale, cea ce arată că compoziția alitei, stabilită de Tornebohm este greșită.

Sciind că unul din compușii care constituiesc cimentul este silicatul tricalcic, cimentul obținut de d-nii Newberry și care are compozițiunea $\text{Si O}_2 = 25,51\%$; $\text{Al}_2 \text{ O}_3 = 2,0\%$; $\text{Ca O} = 72,70\%$ să poate scri:



Primul din aceste corpuri ne dă alita, pe cînd cel de al doilea trebuie să reprezinte celita.

D-nii Newberry scriu această relațiune sub forma:



Ei admit prin urmare că sesquioxizii sunt în stare de alumiinați și de feriți de calce. Aceasta, nu se pare just fiind ca în toate cazurile analoage alumina și ferul formează silicate duble cu calcea. Ferita de calce e brună, pe cînd cimentul e tot de una verzui datorit silicatlui de fer.

Celita care poate conține și substanțele accesorii ale cimentului, magnezie, alcali, manganeez etc, nu e un compus simplu căruia să i să poată aplica o formulă chimică.

Celita servește de fondant și permite cristalizarea mineralelor care compun cimentul, ea poate deci să varieze ca compoziție, ea poate fi mai mult sau mai puțin bazică după mersul răcirii și chipul său de a se solidifica, ne face să vedem că ea conține toate mineralele accesorii ale cimentului.

Belita, felita și substanța izotropă n'au fost determinate exact din punctul de vedere chimic eși după autorii citați ele sunt calcare și silicoase afară poate de felită.

Reactivii diluați atacă alita puternic sub microscop, pe cînd celelalte substanțe nu sunt atacate de cît peste citeva ore. Rezultă deci că numai alita va juca un rol important în timpul întăririi.

Întrebuințarea fero și feri-cianurilor cu acidul cloridric permite a vedea chipul în care ferul este distribuit, el nu se găsește de cît în fondantul colorat, în celita, alumina nu să recunoaște, d-l Lechatelier admite că ea nu este separată de fer.

Aceste reacțiuni apropiate de alte caractere ale acestor minerale, permit de a ajunge aproape la siguranța compozițiunii lor chimice.

Belita nu să întâlnește de cît în cimenturile mijlocii calcare și bine coapte, abundența sa, tot mai mare cu proporția de silice și aspectul său cristalin, lăsînd să se vază cristale opace și crăpate, a căror aspect este aproape asemenea cu acel al alitei, o arată ca pe un amestec izomorf de silicat tricalcic și bicalcic, tinzînd a deveni pulverulent cînd prezența ultimei predomină.

Felita, nu se întâlnește de cît în cimenturile puțin coapte și fiind puțin stabilă nu poate fi de cît un aluminat de calce dispărînd mai tirziu pentru a forma un faudot, care să permită cristalizarea elementelor care se găsesc în cimenturile bine coapte.

Substanța izotropă ar putea să fie un silicat

dublu de alumină și de calce. D-l Lechatelier presupune și după proprietățile sale optice formula wollastonitei SiO_2, CaO . Existența unui silicat în rocele de ciment să pare puțin probabilă, în adevăr, înainte de formare, ar fi trebuit să existe o cantitate suficientă de silicat bicalcic pentru a aduce pulverizarea spontană a rocei.

Existența altor corpuri, care nu lucrează asupra luminei polarizate, este posibilă. Printre acestea sunt varul nestins și oxidul de calce.

Oxidul de calce nu există în cimenturile de bună calitate, unde el ar fi imediat recunoscut după proprietățile sale expansive.

În adevăr tratând un ciment cu apă la 100° , cu care și oxidul de calce cristalizat lucrează, d-l Lechatelier n'a găsit nimic.

Este de ajuns a reaminti că:

1) — O cantitate minimă de calce, 1% chiar, ajunge pentru a distruge coesiunea unui ciment când el e tratat cu apă caldă.

2) — O cantitate de calce în exces, provenind dintr'o eroare de dozaj sau dintr'un amestec neomogen dă loc la același fenomen.

Teoria formării rocilor de ciment

În minutul când căldura cuptorului începe a lucra asupra unui amestec normal de materii prime, are loc decarbonatarea calcarului, între $850^\circ - 930^\circ$.

Calcea pusă în libertate lucrează asupra silicelui de alumină și asupra excedentului de silice și de fer conținut în argilă. Argila să descompune, să formează ferită și aluminat de calce, silicea este făcută solubilă în aceste.

Când temperatura crește, tendința este la formarea de combinațiuni mai stabile. Silicea lucrează asupra aluminatelor și feritelor pentru a forma silicate duble, excesul de calce ne combinat cu silicea tinde a dispărea; să formează fondantul care va ușura combinațiile bazice ale siliceii și calcei.

Se vor forma silicate tricalcice, alite, care fiind foarte puțin fuzibilă, se va solidifica pe măsură ce să formează.

Prin această precipitare, substanța cu stare de fuziune pastoasă, va deveni din ce în ce mai puțin bazică, până în momentul când formația alitei

nu se va mai putea efectua. Dacă silicea este încă în cantitate suficientă, se va precipita belita, amestec izomorf de silicat tricalcic și bicalcic.

Dacă cantitatea de calce a amestecului n'a fost așa de mare pentru a satura toată silicea, proporția silicelui bicalcic va crește și va tinde a provoca pulverizarea spontană a amestecului.

În unele cazuri se poate precipita un dublu, silicat de alumină și de calce, formând substanța izotropă. Restul va constitui fondantul propriu zis, celita, care va tinde a să solidifica îndată ce temperatura o va permite.

Dacă avem un amestec destul de bazic, silicea se va precipita în întregime sub formă de silicat tricalcic, lăsând încă un fondant foarte bazic, conținând tot ferul și alumina sub forma de silicat dublu cu calcea. Nu s'au putut forma minerale accesorii, silicea găsindu-se totdeauna în prezența unei cantități de calce îndestulătoare pentru a o satura ca silicat tricalcic.

Intensitatea coacerii și durata recirei joacă un mare rol în mersul acestor reacțiuni.

Cu cât un amestec e mai bazic, cu atât masa va fi mai greu fuzibilă și temperatura va trebui să fie ridicată pentru a permite reacțiunilor a să produce.

Să poate întâmpla ca un ciment normal să tindă la pulverizarea spontană, când el rămâne prea mult timp în coptor și că răcirea este prea. Masa în fuziune pierde calce în folosul numerarilor care cristalizează în masa sa și îi cresc fuzibilitatea.

Acest fenomen continuă până ce fondantul a devenit destul de acid sau destul de rece pentru a nu mai permite nici o precipitare de cristale.

Mineralele să precipite într'un raport invers proporțional cu gradul lor de fuzibilitate și pentru silicatele de calce, proporționale cu bogăția lor în calce.

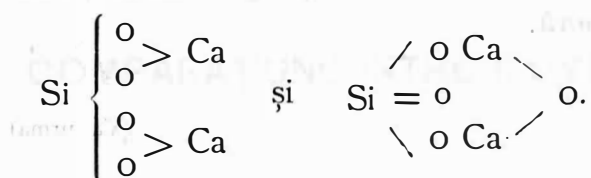
Am văzut că dacă roca de ciment conține silicat bicalcic, ea cade ușor în praf în chip spontan. Ajungând a face masa să se consolideze înainte de formarea acestor corpuri, se va obține un ciment de bună calitate; aceasta arată marele avantaj practic al răcirii rezezi.

Intr'un ciment portland ars, suntem oare cum în prezența unei sticle devitrificate, adică a unei mase amorfe care a servit de fondant și în care unu sau mai multe minerale, bine definite, au

avut timpul să se precipite sub o formă mai mult sau mai puțin cristalină. O șgură, basică și granulată, adică recită brusc, ne dă o sticlă nevitrificată. In aceeași șgură, ne având suferit granulația, avea o sticlă devitrificată, această devitrificare a dat naștere la minerale care nu sunt stabile la temperatura obișnuită sub forma cristalină sub care ele s'au precipitat, sticla devitrificată va cădea spontan în praf la răcire.

O șgură acidă va putea să ne dea o sticlă mai mult sau mai puțin devitrificată, după bazicitatea amestecului, și va putea să existe ca sticla fără să fi fost supusă la granulațiune.

Totul arată că silicatul bicalcic poate să existe sub două forme.



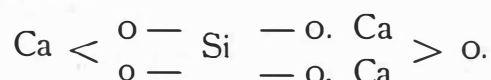
Ortosilicat și metasilicat.

Această ultimă combinație, conținând calcea sub formă de anhidrită este singură hidratabilă. Expusă mult timp la temperatura înaltă, ea va avea tendințe la cristalizare, transformându-se în ortosilicat, mai stabil și nehidrotabil. Forma cristalină, sub care ortosilicatul s'a individualizat la temperatură înaltă nu e stabil la temperatură obișnuită, aceasta se va preface spontan în praf la răcire.

Să vede deci că prin granulațiune, adică vărșând șgură basică în apă la eșirea din cuptor, când ea este încă lichidă, metasilicatul de calce trebuie să fie încă sub această formă în masă vitrificată, fără să fi avut timpul de a să fi precipitată ca ortosilicat ne hidratabil.

Aceasta explică puterea hidraulică așa de mare pe care l' au șgurele bazice granulate care servesc la fabricarea cimentului de șgură.

Cimentul portlant nu este granulat, trebuie a ajunge printr'un alt mijloc a împiedeca formațiunea silicatului bicalcic nehidrotabil și prin urmare ne hidraulic și fără valoare, să ajunge la aceasta măbind cantitatea de calce în amestec, pentru a forma, după cum am vëzut, silicatul tricalcic, stabil la temperatură ordinară și ușor atacat de apă pentru că conține cele $\frac{2}{3}$ părți de calce sub o formă hidratabilă :



Incercările de sintesa ale acestui corp n'au dat nici un rezultat, să obține tot-d'una un amestec de silicat mai puțin bazic și var liber singurul mijloc de a l' produce este acel întrebuintat astăzi în industrie la fabricarea cimentului partland.

După cum am vëzut, alumina și ferul conținute în cimenturi aū format un dublu silicat cu calcea, un fondant care a ușurat reacțiunea și în care a cristalizat, silicatul de calce, recunoscut ca element constitutiv al cimentului.

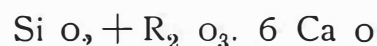
Să vede după formula constitutivă a acestui corp, dată mai sus, că nu e cu puțință ca molecula să ia o altă grupare.

Aceste considerațiuni ne fac să vedem că fabricarea unui bun ciment este oare cum producțiunea industrială a silicatului tricalcic, ele ne permit a da câteva reguli relative la limita superioară și inferioară a cantității de calce conținută într'un ciment de bună calitate, or care ar fi diferitele materii prime de care să dispune în fie care caz particular.

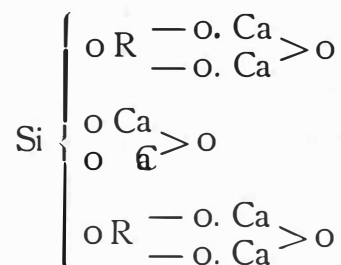
Limita superioară a calcei dintr'un ciment.

Când un ciment este destul de bogat în calce există după D-l Lechatelier tendința la formarea unui silicat tricalcic și a unui aluminat tricalcial

D-l Newberry admite existența unui silicat tricalcic și a unui aluminat bicalcic acești autori admit deci prezența simultanee a silicatului de calce și aluminatului de calce, dar ori care ar fi aluminatul, bicalcic sau tricalcic, el să încălzește foarte mult când să amestică cu apă. Acest fapt precum și marea afinitate a silicei pentru alumina și mai marea fuzibilitate a silicatelor duble, ne fac să admitem ca fie alumina, fie ferul, sunt combinațiuni sub această formă și capabile de a forma un silicat dublu, care la maximum de saturațiune ar avea formula

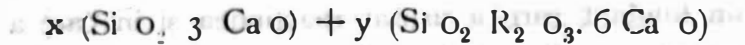


Sau ca formulă de constituțiune



Restul silicii este combinat sub formă de silicat tricalcic.

Ținând seamă de magnezie și de alcali putând înlocui calcea în cantități echivalente, cel puțin întru cea ce privește fondantul, vom avea ca maximum cantității de calce putând fi conținută într'un ciment, relațiunea moleculară următoare :



Numărul x fiind proporțional cu $\text{Si O}_2 - \text{R}_2 \text{ O}_3$, și y cu $\text{R}_2 \text{ O}_3$, aceste cantități fiind exprimate în funcțiune de greutatea moleculară.

Punând $M = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{alcali}$

$R = \text{Al} + \text{Fe} + \text{mn}$

avem neegalitatea generală următoare fixând bogăția maximă în calce a cimentului

$$1) \frac{M \text{ O} - 6 \text{ R}_2 \text{ O}_3}{\text{Si O}_2 - \text{R}_2 \text{ O}_3} \geq 3$$

Această formulă este verificată pentru toate cimenturile a căror analiză am putut-o obține, chiar pentru acelea care după formula d-lui Le Châtelier păreau că au o cantitate anormală de calce și dădeau încă un produs cu volum constant și cu mare rezistență.

Introducând o cantitate mai mare de calce în amestec, silicatul multiplu la maximum de saturațiune să descompună formând aluminate și ferite mai bazice care lucrează exact ca calcea liberă. În adevăr când să depășește această limită roca de ciment devine brună, colorațiune datorită feritei de calce și culoarea caracteristică a silicatulului dublu de fer și de calce dispăre. Sporind încă proporțiunea de calce, să ajunge a avea calce caustică liberă.

(Va urma).