

Inż. Dr ANTONI EIGER

**Ciężar właściwy jako
miara stopnia
hydratacji
cementów**

Warszawa, 1937

Nakładem Związku Polskich Fabryk Cementu



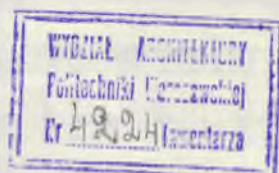
Inż. Dr ANTONI EIGER

Ciężar właściwy jako miara stopnia hydratacji cementów

691.54 : 66.093.4

Warszawa, 1937

Nakładem Związku Polskich Fabryk Cementu



Sprawa określenia stopnia hydratacji cementu dotychczas nie była dostatecznie zgłębiona w badaniach zapraw i betonów. Brak ten skłonił mnie do szukania prostej metody, pozwalającej na dostateczne dla fabryki dokładne oznaczenie tej wielkości *).

Dotychczas stosowano metody następujące:

- a. chemiczne — oparte na określeniu produktów reakcji — Kühl ¹⁾;
- b. fizyczne — polegające bądź na mierzeniu ciśnienia pary nad twardniejącym cementem (Kraus i Jörens ²⁾), bądź wody „zatrzymanej“ ³⁾ ⁴⁾;
- c. optyczne — wychodzące z różnych współczynników załamania związków uwodnionych i nieuwodnionych;
- d. kalorymetryczne — mierzono ciepło wywoływane przez twardniejący cement i porównywano ze znanymi wartościami poszczególnych składników — Honus ⁵⁾).

Każda z tych metod posiada braki, wpływające ujemnie na otrzymywane wyniki.

Badania Kühla i Wang Tao były robione na ziarnkach klinkru 88 — 120 μ , kłóconych w roztworach różnych koncentracji wapna — w okresach sięgających roku. Jak to sami autorzy przyznają, otrzymane wyniki nie dadzą się w sensie

*) Dłuższy wstęp teoretyczny, jako wykraczający poza ramy tej publikacji, został opuszczony.

ilościowym zastosować do twardnienia cementu, w którym zachodzi, jak w każdej zaprawie, cały szereg reakcyj związanych z miejscem (topochemicznych).

Metoda określania wody „zatrzymanej“ do temperatury 1000° musi być obciążona dwoma błędami zasadniczymi. Przede wszystkim, jak to wykazał Gessner, niesposób oddzielić w cementach wody związanej chemicznie od wody zawartej w kanalikach włoskowatych lub przez adsorpcję, gdyż główna masa cementu uwodnionego składa się z gelu. Następnie, sam cement nagrzewany przechodzi już w temp. 350° tak istotne przemiany (co zostało stwierdzone dla glinianów uwodnionych⁶⁾), że składniki jego przeważnie się zmieniają.

Pomiary prężności pary dają jedynie sumę wszystkich zachodzących reakcyj, nadto czas ich trwania (kilka miesięcy) uniemożliwia stosowanie ich w praktyce.

Optyczna metoda Anderegga i Hubbela⁷⁾ w po-myśle niezwykle piękna, wymaga kilku kolejnych operacyj niezmiernie subtelnych — odsiania strumieniem powietrza ziarenek o mniej więcej stałym wymiarze i liczenia tysięcy ziarenek pod mikroskopem, wreszcie określenia ich wymiaru. Wynik musi zawierać poprawkę, uwzględniającą zmianę c.g. wodzianów w stosunku do związków wyjściowych. Nie udało mi się nigdy przy próbach tą metodą otrzymać błędów mniejszych niż 5 — 10%. Pomiary, które wykonał na moją prośbę prof. Anderegg, nie dały również wyników dostatecznie się reprodukcujących.

Metoda kalorymetryczna daje pewną sumę kal., którą odnosimy do reakcji z wodą poszczególnych minerałów, tworzących klinkier w myśl pojęć Bogue'a — tzn. przy zupełnej krystalizacji. Zobaczymy niżej, że prócz tych związków klinkier zawsze zawiera pewną ilość szkła o znacznie większym, choć jeszcze nieokreślonym, wywiązywaniu ciepła. Nadto same dane dla składników klinkru są podane z dużymi granicami błędu (po 28 dniach), a

mianowicie: 5% — dla C_3S , 10% — dla C_2S i C_3A , wreszcie 30% — dla C_4AF **).

Punktem wyjścia metody opisanej jest poprawka prof. Anderegga, który twierdzi, że wszystkie związki uwodnione, znajdujące się w klinkrze, posiadają c.g. jednakowy i równy 2,13. Aczkolwiek twierdzenie to nie jest zupełnie ściśle, to dało ono cały szereg bardzo ciekawych wyników.

Przypuśćmy na chwilę, iż rzeczywiście tak jest i że badany cement posiada przed uwodnieniem c.g. 3,23, po upływie zaś pewnego czasu reakcji — 2,68. Oczywiście jest, że stopień jego uwodnienia wyniesie:

$$\frac{2,68 - 2,13}{2,68 - 2,13} = 0,50, \text{ czyli } 50\%.$$

Gdyby więc zdanie prof. Anderegga było istotnie ściśle, wystarczyłoby znać c.g. cementu wyjściowego i — w każdej chwili oznaczając c.g. za pomocą piknometru z prostej proporcji obliczyć stopień uwodnienia. Aby jednak przejść do prób nadających się dla praktyki, należy stwierdzić:

- a. jakie są istotne składniki klinkru,
- b. jakie dają one związki po uwodnieniu,
- c. jakie są c.g. związków uwodnionych.

1. Skład badanych klinkrów

Zagadnienie to było tematem niezliczonej ilości prac od niemal pół wieku. Wyniki tych badań w obecnej chwili podaje tablica I.

Aby ustalić ostatecznie ilościową zawartość poszczególnych związków w klinkrze przejdziemy na układzie $C - A - S$ (żelazo dla prostoty pominęliśmy) proces tworzenia się klinkru, tak jak został on podany przez Rankina i Greiga¹²⁾ (rys. 1), przy czym rozpatrujemy dolną lewą część trój-

**) Posługiwać się będę wzorami skróconymi tak, jak to przyjęto w literaturze amerykańskiej: C dla CaO , S — SiO_2 , F — Fe_2O_3 , A — Al_2O_3 — stąd C_3S — $3 CaO$. SiO_2 — krzemian trójwapniowy itp.

Tablica I

Minerał	Skład chemiczny	Barwa	c. g.	Autor
C_3S	$3 CaO \cdot SiO_2$	bezbarwny	3.25	Le Châtelier 6), Törnebohm 8)
C_2S	$2CaO \cdot SiO_{2,\alpha}$	żółtawy w klinkrze	3.27	d-tto Sundius 9)
	$2CaO \cdot SiO_{2,\beta}$	bezbarwny	3.28	Törnebohm, Sundius
	$2CaO \cdot SiO_{2,\gamma}$	bezbarwny	2.97	Le Châtelier, Törnebohm
Wapno niezwiązane	CaO	bezbarwny	3.34	Törnebohm
Brownmillerit	$4 CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$	brązowy	3.77	Hansen, Brownmiller, Bogue 10)
C_3A	$3 CaO \cdot Al_2O_3$	bezbarwny	3.04	Le Châtelier

UWAGA: Formę γ C_2S spotyka się tylko w klinkrach pieców szybowych. Glinian C_3A_2 nie został stwierdzony ani w badanych szlifach (Tavasci ¹¹⁾), ani w całym szeregu wykonanych przeze mnie badań współczynnika załamania. Współczynnik ten dla C_3A_2 wynosi 1,61, wówczas gdy zgodnie z innymi pracami, nigdy nie spotykałem mniejszego niż 1,67 w cemencie nieuwodnionym.

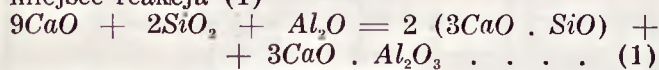
kąta $C - A - S$, a mianowicie układ $C - C_3A_2 - C_2S$.

Obierzmy sobie punkt V , który przedstawia stop o składzie: $CaO - 69,6\%$, $SiO_2 - 16,3\%$ i $Al_2O_3 - 14,1\%$. Jeżeli stop ten zaczniemy ochładzać, to wzdłuż linii $C - V$ wydzielać się będzie wapno niezwiązane, dopóki linia MK nie zostanie osiągnięta w punkcie X .

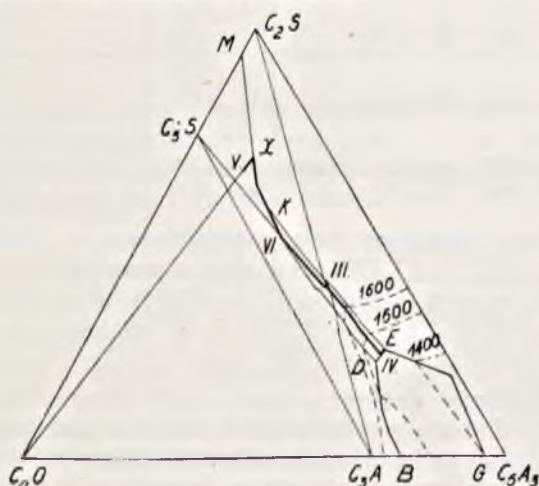
Od tego punktu może istnieć C_3S , który też będzie się wydzielał aż do punktu D , pochłaniając

wapno poprzednio wydzielone, w punkcie *D* zaczyna krystalizować C_3A i, jak to wykazał Spohn¹³⁾, a zwłaszcza w szeregu podstawowych prac Lea i Parker¹⁴⁾, mogą powstać trzy ewentualności:

1. Stop pozostaje w temperaturze 1338°, odpowiadającej punktowi *D* dość długo, by mogła mieć miejsce reakcja (1)



co odpowiada hipotezie Bogue'a.



Rys. 1.

2. Chłodzenie przebiega szybciej i krystalizacja nie może być zupełna wobec ogromnego tarcia wewnętrznego krzemianów. Stop jest „przechłodzony” i zestala się w punkcie *E*, tworząc fazę szklistą o składzie odpowiadającym temu punktowi.

3. W punkcie *E* następuje krystalizacja dając w myśl teorii wszystkie trzy związki tworzące trójkąt, w którym położony jest pkt. *E*, czyli C_2S , C_3A i C_5A_3 .

Lea i Parker zajęli się drugą i trzecią alternatywą, w myśl której otrzymuje się układ wg tablicy II.

Tablica II

Związek	Krystalizacja do pełnej równowagi (Bogue)	Szybkie chłodzenie (Lea i Parker)	
		płyn krystalizuje niezależnie	płyn tworzy szkło
C_3S	52	63	66
C_2S	22	11	3
szkło	0	0	31
C_3A	26	15	0
C_3A_3	0	8	0

Poniżej stwierdzimy, co jest zresztą niemal oczywiste, że w warunkach produkcji przemysłowej zachodzi jedynie ostatnia ewentualność. Nieobecność C_5A_3 jest jeszcze jednym tego dowodem.

Jeżeli będziemy teraz rozpatrywać w układzie $C - C_2S - C_4AF$, czyli więc wprowadziwszy żelazo, stop o składzie $C - 65,4\%$, $S - 22,7\%$, $A - 22,6\%$ i $F - 7,3\%$, to w analogiczny sposób otrzymamy tabl. III.

Możliwie dokładna znajomość składu klinkru jest i dlatego niesłychanie ważna, że poszczególne składniki wykazują niezmiernie różne właściwości. I tak przy gwałtownym ochładzaniu stopu V

Tablica III

Związek	krystalizacja do pełnej równowagi (Bogue)	szybkie chłodzenie (Lea i Parker)	
		płyn krystalizuje niezależnie	płyn tworzy szkło
C_3S	53	50,4	41
C_2S	25	27	27
szkło	0	0	32
C_4AF	22	22	0
CaO	0	0,6	0

można otrzymać niemal o jedną trzecią więcej C_2S — związku najbardziej czynnego kosztem C_2S , który reaguje o wiele powolniej.

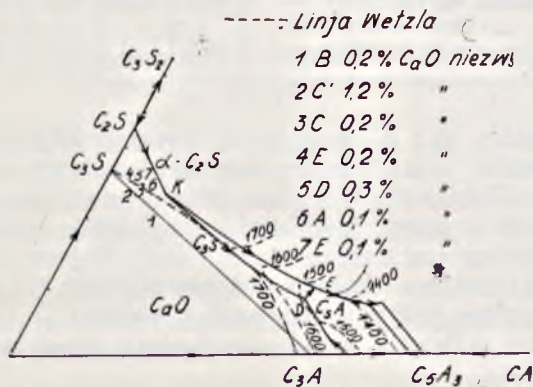
W pracy niniejszej zbadaliśmy siedem różnych klinkrów o następującym składzie chemicznym:

Tablica IV

	A	B	C	D	E	F	G
SiO ₂	22,9	18	20,9	23,1	22,9	21,9	19,2
Al ₂ O ₃	5,7	7,1	5,1	5,2	5,7	5,1	5
Fe ₂ O ₃	2,5	5,3	4,1	2,7	2,5	3,1	3,4
CaO	67	65,3	64,5	65,6	66,3	66,5	61,3
SO ₃	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2	0,5
MgO	1,2	1,5	1,4	1,4	0,9	1,85	1,3
Wapno niezwią- zane (metodą fenolową)	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	1,2
Alkalia	0,3	0,5	0,5	0,3	0,5	0,2	0,1
Strata od pra- żenia	0,2	1,6	2,5	1,2	0,8	1	8,2

A, D, E, F były normalnymi klinkrami z pieców obrotowych, B — klinkier typu Kühla, C — klinkier z pieców Dietzscha zawierający, jak to wykazało jego lasowanie się, pewną ilość C_2S γ klinkier ten zlasowany figuruje jako G.

Rys. 2 wskazuje położenie tych klinkrów w układzie C — C_3A — C_2S .



Rys. 2.

Tablica V wykazuje skład mineralogiczny obliczony wg Bogue'a i w myśl pierwszego założenia Lea i Parkera (powstanie szkliwa), które odpowiada najlepiej warunkom produkcji — niska temperatura i szybkie ochłodzenie.

Tablica V

Klinkier	Lea i Parker				Inne związki	B o g u e				Inne związki
	C ₂ S	C ₂ S	szkło			C ₂ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
A	55,43	20,8	15,2	8,57	55,8	23,6	10,9	7,6	2,1	
F	63,76	13,82	18,9	3,52	64,2	14,4	8,2	9,5	3,7	
C	64,18	3,47	20,7	11,65	60,2	14,4	8,2	9,5	7,7	
D	51,12	11,88	16,45	20,55	50,9	27,9	9,2	8,2	2,8	
B	71,14	—	27,96	1,00	68,0	0,4	9,5	16,3	5,8	

Dla sprawdzenia poczynionych założeń zmierzono metodą Rosivala¹⁵⁾ pod mikroskopem zawartość szkliwa w czterech klinkrach.

Tablica VI

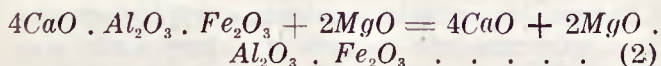
K l i n k i e r	A	B	C	F
% szkła wg tabl. V	15,2	27,96	20,7	18,2
% „ znaleziony (średn. z minim. 4 prób)	16,2	25,1	17,9	18,2

Klinkry A i F, w których kryształy C₂S i C₃S są dobrze wykształcone, dały bardzo dobrą zgodność. Klinkier C dał większe różnice, najgorzej zaś wypadło porównanie w klinkierze B, gdzie cała powierzchnia jest zalana szklistą fazą. Dalsze różnice są możliwe dlatego, że pewna ilość Al₂O₃ i Fe₂O₃ może być zawarta bądź w siatce C₃S (Gutmann i Gille)¹⁶⁾, bądź okładowana (Anderson i Lea).

W każdym razie możemy uważać za stwierdzo-

ne, że skład wg Lea i Parkera najbardziej zbliża się do rzeczywistości.

Nie uwzględniliśmy składników alkalicznych i magnezji, gdyż, chociaż wg Brownmillera¹⁷⁾ w układzie $CaO - Na_2O - Al_2O_3$ istnieje minerał $8CaO \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3$, nie został on nigdy stwierdzony w klinkrze. Magnezja zaś wg Schwiete i Zur Strassen¹⁸⁾ nie tworzy żadnych związków w układzie $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, jej związek zaś z C_4AF

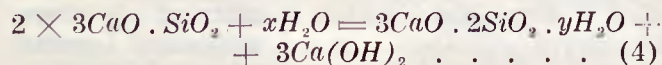


nie może powstać w warunkach powstawania klinkru.

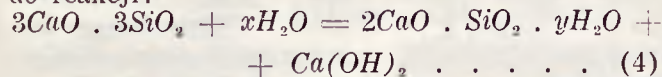
Przejdziemy teraz do uwadniania opisanych związków.

2. Produkty uwadniania

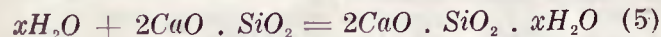
Przede wszystkim zajmiemy się C_3S , jako najważniejszym. Wg Kühla uwadnia się on wg wzoru:



Ilość wapna wyzwolonego przez tę reakcję wynosiłaby 36,5%, wówczas, gdy Lerch i Bogue¹⁹⁾ znaleźli po 6 miesiącach — 19,3%, co zbliża się do reakcji:

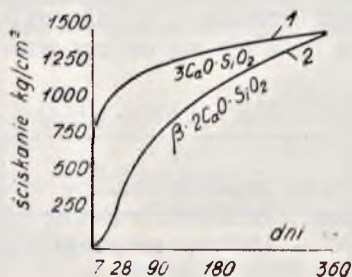


Mann²⁰⁾ stwierdził, że wodzian C_3S może istnieć w roztworze nasyconym $Ca(OH)_2$. Wiadomo, że przy twardnieniu cementu warunek ten jest zawsze spełniony z nadmiarem, gdyż woda jest przesycona wapnem. Z drugiej zaś strony krystaliczne C_2S w roztworze nasyconym $Ca(OH)_2$ hydrolizuje niesłychanie słabo (0,7% po 6 miesiącach) uwadniając się w myśl:



Badania promieniami Roentgena, wykonane przez Brandenbergera²¹⁾ na uwadniającym się C_3S , w żadnej fazie tej reakcji — nie wykazały nic ponad pierwotne C_3S , fazę bezkształtną gelu uwodnionych krzemianów i krystaliczny $Ca(OH)_2$, C_2S w postaci krystalicznej nie wykryto. Gel poddany działaniu pary nasyconej przez Thorwaldseną²²⁾ dał kryształy wg wzoru: $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ o siatce atomowej — innej jednak, niż naturalny minerał Hillebrandit tego składu.

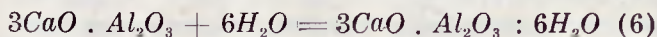
Sprawa ta zostanie ostatecznie wyjaśniona dopiero wówczas, gdy badania struktury siatki atomowej C_3S będą dość dokładne, by można było z nich odtworzyć sobie przebieg uwadniania tego związku. Do tej chwili najbliższe prawdy wydaje nam się założenie, że C_2S i C_3S dają ten sam wodzian. Dodatkowym potwierdzeniem jest analogiczna wytrzymałość, którą C_2S po 6 miesiącach osiąga (rys. 3). G. Bessey, który zakończył obec-



Rys. 3.

nie serię prac niezmiernie rozległą z tej dziedziny, również wydaje się skłaniać do tego poglądu. Uważać więc będziemy, że o b a krzemiany tworzą identyczny wodzian kształtu: $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Przechodząc do glinianów stwierdzone jest, że w warunkach, w których określamy c. g., powstaje regularny wodzian o 6 mol. H_2O :



Tworzenie się glinianu czterowapniowego jest bardzo mało prawdopodobne, podczas gdy ostatnie prace uczonych japońskich stwierdziły obecność $C_3A \cdot 6aq.$ w zhydratyzowanym cemencie. Magnezja bierze udział w reakcji.

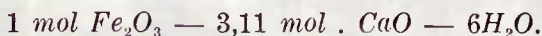


Uwadnianie żelazinów stanowiło przedmiot specjalnych badań autora, które doprowadziły do wykrycia nowego związku.

3. Nowy uwodniony żelazin wapniowy

Uważałem za bardzo ciekawe stwierdzenie, czy w warunkach zbliżonych do twardnienia cementu mogą powstawać żelaziny wielowapniowe, analogiczne do glinianów i hydratyzujące się w podobny sposób. W tym celu powtórzone zostały doświadczenia wykonane przez Rogozińskiego (prace u prof. Bajkowa) w sposób następujący:

Przyrządzono 3 — 4 gramów wodorotlenku żelaza w stanie koloidalnym wg Grahama i poddano go w 3 szklanych naczyniach o łącznej objętości ± 27 litrów działaniu przesyconego roztworu Ca(OH)_2 . Po upływie około 6 tygodni powstały osad zatracił całkowicie żółte zabarwienie, został on odsączony na filtrze membranowym, wysuszony najpierw w próżni nad chlorkiem wapnia, po czym zaś przy $110 - 115^\circ$. Od pierwszego do drugiego suszenia strata wilgoci wyniosła 3%, co odpowiada $\pm \frac{2}{3}$ mol. H_2O . Długotrwałe działanie roztworu wapnia na szkło zanieczyściło substancję badaną drobnym odsetkiem krzemianu jednowapniowego. Po uwzględnieniu tej poprawki tj. po oznaczeniu SiO_2 i odliczeniu odpowiadającej powyższemu związkowi ilości CaO otrzymano następujący stosunek



Zakładając, że otrzymana substancja jest połączeniem chemicznym, nie zaś mieszaniną składników, otrzymalibyśmy wodożelazin trójwapniowy o 6 cząsteczkach wody, analogiczny do wodoglinianu trójwapniowego o postaci



Ciężar właściwy otrzymano 2,743. Uwzględniając zanieczyszczenie związkami o c. wł. niższym, przyjęto do obliczeń 2,800.

Po przeprowadzeniu wstępnych badań optycznych skorzystano z uprzejmości p. F. M. Lea w

państwowej stacji badania materiałów budowlanych w Garston, której badania wykazały, co następuje.

Barwa otrzymanego związku — jasno - żółta. Pod mikroskopem o powiększeniu $380\times$ główną częścią składową okazały się sześciennie drobne kryształki, przy dość znacznej obecności płytek sześciokątnych, wykazujących podwójne załamanie. Obecny również węgiel wapnia.

Uderzającą jest tu analogia do $3CaO \cdot AlO \cdot aq$, która była punktem wyjścia tych prób. Uwodniony glinian trójwapniowy krystalizuje również bądź w postaci płytek sześciokątnych, bądź też sześcianów, przy czym drugą formę należy uważać za bardziej trwałą. Podobnie kryształły sześciokątne wykazują wydłużenie dodatnie — które nie występuje w formie sześciennej.

Współczynnik załamania sześcianów $1,710 \pm 0,005$, sześciokątów w granicach $1,61 - 1,66$. Sześciokąty wykazywały dodatnie wydłużenie. Preparat był badany promieniami Roentgena przy użyciu promieniowania miedzi $K\alpha$.

Diagram otrzymany był na ogół słaby, prawdopodobnie na skutek dość znacznych zanieczyszczeń. Niezależnie od linii podanych w tablicy, na niektórych zdjęciach ukazały się inne linie zbyt słabe, by ich odległości mogły być z dostateczną ścisłością wymierzone. Wobec tego sporządzono 3 filmy i uwzględniono tylko te linie, które powtarzały się co najmniej na dwóch zdjęciach i nie odbiegały od średniej o więcej niż $\pm 0,5\%$. Stałe kamery otrzymano przez cechowanie za pomocą kalcytu i $NaCl$ i sprawdzono diagramem $3Ca \cdot 4H_2O_3 \cdot 6H_2O$ wg Thorwaldsena.

Symetria sześcienna badanego związku została potwierdzona diagramem, podobnym do diagramu $C_2A - 6aq$. Pewna drobna różnica w odstępach odpowiada nieco większej stałej siatki. Występuje również duża różnica w natężeniu linii. Jeżeli struktura związku badanego jest podobna do $C_2A \cdot 6aq$, to większa stała siatki wynika z większej średnicy atomu.

Tablica VII

Wskaźniki Millera	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$		$3 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	
	d_{hkl}	natężenie	d_{hkl}	natężenie
110	—	—	+9,00	W
111	—	—	$\pm 7,50$	S
112	5,13	S	—	—
110 (2)	—	—	4,51	M
130	—	—	3,98	W
113	—	—	3,80	W
123	3,36	S	3,41	WW
100 (4)	3,14	S	3,19	M
120 (2)	2,814	SS	2,86	S
233	2,68	WW	—	—
112 (2)	2,57	W	2,59	M
130	2,47	M	2,50	W
134	—	—	—	—
125	2,30	SS	2,32	M
116 (k)	2,04	SS	2,06	M
235	—	—	—	—
130 (2)	1,99	WW	—	—
136	—	—	1,876	W
111 (4)	1,815	W	—	—
230 (2)	1,742	S	1,757	W
112 (3)	1,710	W	—	—
127	—	—	—	—
123 (3)	1,679	S	1,696	S
156	1,595	M	—	—
157	—	—	—	—
100 (8)	1,572	M	—	—
100 (6)	1,484	W	1,503	W
114 (2)	—	—	—	—
120 (4)	1,407	S	1,419	W
124 (3)	1,372	M	—	—
233 (2)	1,342	M	1,355	WW
239	1,298	W	—	—
112	1,283	W	—	—
277	1,244	W	—	—
259	1,199	M	—	—
250 (2)	1,167	M	—	—
125 (2)	1,148	M	1,161	WW

SS b. silne

S silne

M średnie

W słabe

WW b. słabe.

Siatka odpowiada typowi o symetrii, oznaczonej przez Bravais symbolem $D^{6/h}$. Siatka ta może dać dwie grupy. Brak linii widmowych, spowodowanych przez odbicie płaszczyzn (130(1), 110(3), 110(4), 334(1), 145(1), 113(2) itd. uzasadnia przypuszczenie, że właściwy jest układ sześcienny piramidowy ***).

Na tablicy VII, zestawilem dla porównania widmo badanego związku z widmem $C_3A \cdot 6ap$.

Zdjęcie wykonane łask. w Zakładzie prof. J. Zawadzkiego w Politechnice Warszawskiej przez p. Dra. Żeromskiego potwierdziło całkowicie wyniki otrzymane w Garston.

Istnieją w widmie otrzymanym dwie linie — 111 i 113, które nie powinny znaleźć się w obrazie siatki tego typu. Można przypuszczać, że pochodzą one od zanieczyszczeń $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ i $CaCO_3$.

Pierwszy z tych związków posiada linię $d = 7.482$, drugi zaś $d = 3.837$ wg zbiorów Instytutu Cesarza Wilhelma w Dahlem. Tak samo prawdopodobnie tłumaczyć się linia 130.

Jeżeli przyjmujemy, że w każdej siatce znajduje się 8 cząsteczek tego związku o c. cz. 437,7, to c. właściwy obliczymy wg Bragga, przyjmując masę atomu wodoru na $1,64 \times 10^{-24}$, jak następuje:

$$a_0^3 = 8 \times 437,7 \times 1,64 \times 10^{-24}$$

stąd podstawiając $a_0 = 12,71 \text{ \AA}$.

$$d = 2,790$$

a więc zupełnie zgodne z otrzymanym z bezpośredniego pomiaru. Ten wynik, jak i zupełna analogia do związków glinu pozwalają przypuszczać, że otrzymane połączenie jest rzeczywiście nowym związkiem o podanym składzie chemicznym.

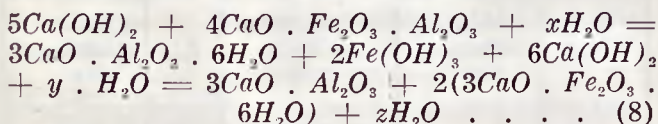
Opublikowana w czasie trwania niniejszych badań praca Dr H. Hoffmana przesłana łask. autorowi przez prof. Kühla stwierdza istnienie dwóch dalszych żelazinów wielowapniowych kształtu

***) Niem. kubisch holuedrisch (Schoenflies).



trwałych w roztworze $Ca(OH)_2$ o koncentracji powyżej 1060 w litrze.

Wobec powyższego zdaniem naszym uwadnianie C_4AF przebiega, jak następuje:



W praktyce używamy cementu wyłącznie z domieszką gipsu, którego działanie w uwadnianiu poszczególnych związków daje się streścić, jak następuje.

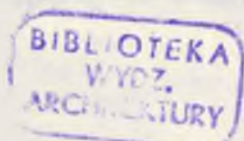
Dodatek 5% $CaSO_4$ przyspiesza uwadnianie krzemianów. Działanie na gliniany jest odwrotne, gdyż powstają bardzo trudno rozpuszczalne sole podwójne (Candlot), które krystalizują z 31 lub 12 mol. H_2O . Żelaziny wg Mc. Intyre i Shaw²⁴) dają związki podobne.

Jeżeli teraz wiadomości nasze o uwodnieniu poszczególnych związków pragniemy przenieść na cement, musimy odpowiedzieć na dwa pytania:

1. czy warunki uwadniania mieszaniny składników będą identyczne, jak dla każdego z nich oddzielnie,
2. jak będzie się uwadniać faza szklista.

Na pierwsze pytanie odpowiedź jest pozytywna. Uwadnianie C_3S zwalnia bowiem tyle wapna, że roztwór będzie stale nasycony, wapna zaś wystarczy na wszystkie wtórne reakcje, jak np. (8).

Drugie pytanie przesądzają badania nad cementami szlakowymi, przy czym w naszym wypadku wapno z C_3S powoduje uwadnianie szkliwa. Jeżeli poszczególne składniki szkliwa przechodzić będą do roztworu jako wodorotlenki, to wiemy, że w naszych warunkach powstaną te same związki, co przy wyjściu z minerałów klinkru. Dlatego też sprawa, czy słuszny jest skład wg Bogue'a, czy wg Parkera i Lea, traci swą wagę w stosunku do cementu uwodnionego, którego składniki da nam tablica VIII.



Tablica VIII

Min. wyjściowy	Produkt reakcji	Skład chemiczny	C. g.	Autorzy
lub $\frac{C_2S}{C_2S}$	uwodniony krzemian wapnia	$n CaO \cdot SiO_2$ $x H_2O$ gdzie $n = 2$	2.13	Kühl Anderegg Hubbel
C_3A	uwodniony glinian wapnia	$3 CaO \cdot Al_2O_3$ $x 6H_2O$ lub	2.52	Travers Schnoutka Koyanagi
		$3 CaO \cdot Al_2O_3$ $x 8H_2O$	2.13	
CaO	wodorotlenek wapnia	$Ca(OH)_2$	2.24	
C_4AF	uwodniony glinian wapnia	$3 CaO \cdot Al_2O_3$ $6H_2O$ wzgl. $8H_2O$	2.52 2.13	LerchiBogue Brownmiller
	uwodniony żelazin wapnia	$3 CaO \cdot Fe_2O_3$ $6 H_2O$	2.80	Eiger
	ślady wodorotl. żelaza	$Fe_2(OH)_3$		
$CaSO_4$	sól Candlota	$3 CaO \cdot Al_2O_3$ $3 Ca \cdot SO_4$ $3 H_2O$	1.79	Candlot
	sulfożelazin wapnia	$3 CaO \cdot Fe_2O_3$ $CaSO_4 x H_2O$	?	Schaw Mc. Intyre

Ze względu na wagę sprawy c. g. C_3A . 6aą został przeze mnie sprawdzony na próbce łask. postawionej do mej dyspozycji przez p. prof. Kühla, c.g. soli Candlota zaś na własnym preparacie.

Na zasadzie powyższego możemy obliczyć c.g. cementu całkowicie uwodnionego, jako mieszaniny wodzianów (tabl. VII), wyniki podaje tablica IX.

Różnice między c.g. cementu wyjściowego a uwodnionego w 100% dają bardzo dobrą zgodność,

Tablica IX

Cement	A	B	C	F	D
Uwodniony w 100%	2,260	2,240	2,240	2,240	2,260
Klinkier	3,204	3,206	3,143	3,195	3,206
Różnica	0,956	0,954	0,903	0,955	0,946
Klinkier uwodniony + 4% $CaSO_4$	2,250	2,230	2,200	2,230	2,230

za wyjątkiem C (piec Dietzscha), a to na skutek zawartości C_2S γ. Ostatni wiersz dotyczy cementu z gipsem, który został obliczony jako sól Candlota. Różnice w tym wypadku są nieistotne.

4. Wyniki doświadczalne

8 gramów cementu badanego (z gipsem wzgl. bez) zadawano 40% wody i umieszczano w zamkniętych naczyniach. Po upływie właściwego czasu były one suszone do 110 — 115° do stałej wagi, rozrztarte w moździerz agatowym w ciągu 1/2 godziny i suszone powtórnie w 110 — 115°. Później cement mieszano w moździerz z naftą i zlewano do piknometru, który umieszczano na przeciąg 1/2 godziny w termostacie o temp. 25° ± 0,05°. Odchylenia otrzymywane przy powtarzaniu wszystkich operacyj leżały stale w granicach 1 — 2%, CO_2 pochłaniały próbki 2 — 2,4% w stosunku do $Ca(OH)_2$, co stwierdzono wagowo metodą Freseniusa. Poprawka stąd wynikła wynosi 0,022 do 0,026, czyli poniżej 1%.

Dla sprawdzenia porównaliśmy ilościowo wyniki otrzymane z obliczenia z c.g. cementów, które mogliśmy uważać za całkowicie uwodnione, oraz jakościowo z obrazem wpływu pewnych substancyj na proces twardnienia cementu. Nadto przeprowadziliśmy porównanie z metodami dotąd stosowanymi, a mianowicie:

- a. z określeniem wody „zatrzymanej“ przez cementy uwodnione,
- b. z ciepłem wywiązującym się przy twardnieniu,

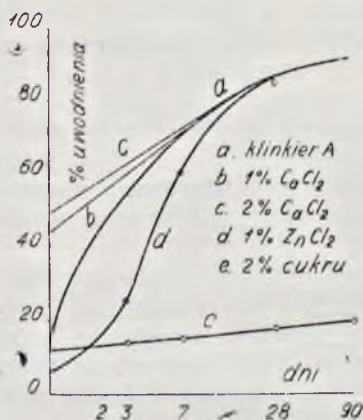
c. pośrednio — przez określenie zależności z wytrzymałościami.

Celem otrzymania cementów całkowicie uwodnionych, — rozcierano je w ciągu godziny w młynku agatowym z 40% H_2O . Wyniki wraz z próbkami przechowanymi od lat 5 podaje tablica X.

Tablica X

Klinkier	Roztarte		5 lat	Obliczono
	28 dni	90 dni		
A	2,267	2,201	2,270	2,260
A	—	—	2,240	—
B	2,248	—	—	2,240
C	—	2,282	—	2,240

Różnice są b. małe, w cementie C tłumaczą się zawartością $C_2S\gamma$. Określiliśmy wg naszej metody uwadniania klinkru, zadawanego wodą czy-



Rys. 4.

stą, roztworami 1 i 2% $CaCl_2$ i cukru. Rys. 4. daje nam wyniki zupełnie zgodne z tym, czego na podstawie dotychczasowych wiadomości oczekiwać należało. I tak dodatek $CaCl_2$ przyspiesza uwadnianie w I okresie, nie wywierając już wpływu po 7 dn. Chlorek cynku wstrzymuje uwadnianie w ciągu pierwszych dwu dni, między 2. i 7.

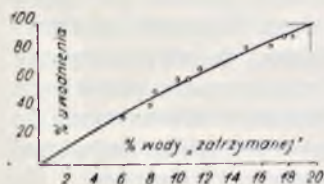
reakcja przebiega niezwykle energicznie, po czym znowu słabnie, by dojść do krzywej początkowej

około 28 dn. Dodatek cukru hamuje reakcję całkowicie. Wszystko zgodnie z przewidywaniem.

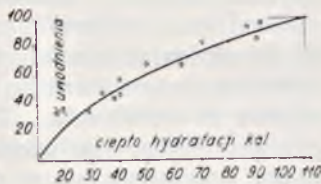
Dla oznaczenia wody zatrzymanej określaliśmy różnicę wody wysuszonej w 110° (suszarka) i wyprażonej w 1000°. Lerch i Bogue podali nam ilość wody zatrzymywanej przez każdy z minerałów klinkru podczas twardnienia, woda chemicznie związana w myśl naszych wzorów da się ująć:

$$(CaO - 1,87SiO_2) \cdot 0,32 + 1,87SiO_2 \cdot 0,16 + 0,36Fe_2O_3 + 0,53Al_2O_3 + 0,45MgO \cdot (9)$$

gdzie CaO , SiO_2 itp. stanowią odsetek zawarty w klinkrach badanych. Doświadczenia (rys. 5) dały wyniki b. zgodne.



Rys. 5.



Rys. 6.

Tablica XI

Klinkier	woda zatrzymana %		ciepło określ. kal.	
	obliczono	otrzymano	Lerch i Bogue	otrzymano
A	19,12	19,60	114,5	110
C	19,34	18,80	111,0	98,5

Ciepło wywiązywane przez reakcję było mierzone wg Wood Steinour i Starke²⁵), ale przy użyciu większego stężenia kwasów: 3 gr. cementu rozpuszczonego w mieszaninie 24,5 gr. HF i 640 gr. HNO_3 . Odchylenia wynosiły 2 kal., co daje dokładność 1 — 2%. Tablica XI podaje wyniki otrzymane porównane z minimalnymi wartościami Lerch i Bogue'a dla poszczególnych minerałów.

Jak już powyżej pisaliśmy, ostatnie cyfry mogą być jedynie pewnym wskazaniem. Jeżeli bowiem zważymy, że najwięcej ciepła wywiązuje uwadnianie C_3A , to każdy odsetek glinu zawarty w klinkrze nie w tej postaci, a np. w szkliwie zmienia zasadniczo wynik ostateczny. Tak samo przesunięcie 1% między C_3S i C_2S na skutek powstania szkliwa daje błąd 0,7% całości (por. tabl. VIII). Wreszcie, obecność $C_2S\gamma$ w granicach 3 — 5% z łatwością da 10% różnicy do stanu, przy którym C_2S byłoby zawarte w odmianach α lub β .

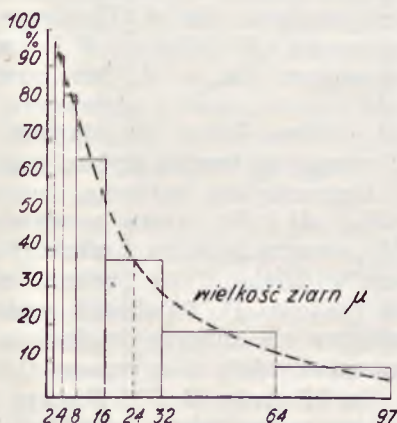
Tablica XI podaje jako najlepszą i najgorszą zgodność klinkry A i C , pozostałe dają zgodności pośrednie.

Jeżeli teraz wykreślimy (rys. 6) ciepło w funkcji uwodnienia, to stwierdzimy, że wywiązywanie się ciepła jest najbardziej intensywne w pierwszym okresie po zarobieniu. Tłumaczy się to tym, że gliniany, które jak wiemy wywiązują najwięcej ciepła, uwadniają się w pierwszej kolejności. To samo dotyczy wody zatrzymanej, w obu więc wypadkach znowu wyniki nasze zgodne są z dotychczasowym doświadczeniem.

Aby od rozważań teoretycznych przejść do zastosowań praktycznych, trzeba stwierdzić, że przebieg uwodnienia, który rozpatrywaliśmy dotychczas jako wynik pewnych reakcyj w ciągu określonego czasu zależy jeszcze od dwóch wielkości.

Pierwsza — to powierzchnia styku cement-woda określona przez stopień przemiału, druga — to wpływ dodatków, przede wszystkim gipsu, oddziałujących dla celów praktyki na proces twardnienia. Wpływ czynników tych należy bezwzględnie rozdzielić, gdyż mogą one zaciemnić otrzymywane rezultaty. I tak dla przykładu, dany stopień uwodnienia może być osiągnięty zarówno przez klinkier bardziej „czynny“ zmielony normalnie, jak i przez klinkier mniej „czynny“ wzgl. gorszy o znacznie wyższym stopniu zmielenia.

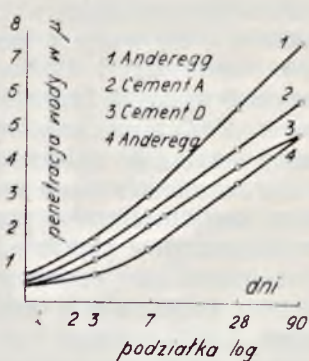
Reakcje twardnienia cementu zachodzą przez zetknięcie się wody z powierzchnią ziarenek klin-kru. Anderegg i Hubbel⁷⁾ podali głębokość penetracji wody w funkcji czasu dla różnych klin-krów. Posługiwać się będziemy metodą analogiczną o tyle, że założymy, iż cement składa się z ziarenek sześciennego kształtu jednorodnych, tzn., że w każdym ziarnku poszczególne składniki będą rozmieszczone zupełnie równomiernie. Nadto przyjmiemy, że poszczególne frakcje otrzymywane przy sedymentacji będą „reprezentowane” przez jeden średni wymiar i że ziarnko w czasie uwadniania pozostanie sześcianiem. Badania będące w toku obszerniejszej publikacji wykazały, że posługując się metodą Andreassena²⁶⁾ można przyjąć, iż średni wymiar odpowiada średniej arytmetycznej granic danej frakcji (12 dla porcji 8, 16, 24 dla 16—32 itp.). Rys. 7 przedstawia charakterystykę uziarnienia cementu, otrzymaną w powyższy sposób, jak również poczynione założenia.



Rys. 7.

W tych warunkach, znając szybkość przenikania reakcji „w głąb” ziarnka, możemy dla każdej frakcji obliczyć odsetek cementu uwodnionego, a dodając te wyniki — uwodnienie całego cementu.

Można jednak posługiwać się metodą odwrotną znając całkowity stopień uwodnienia i uziarnienia danego cementu, i po 2 lub najdalej 3 próbach otrzymać krzywą postępu uwodnienia. Rys. 8 daje te wyniki dla klinkierów A i D, które doskonale mieszczą się w granicach, podanych przez Anderegg i Hubbela.



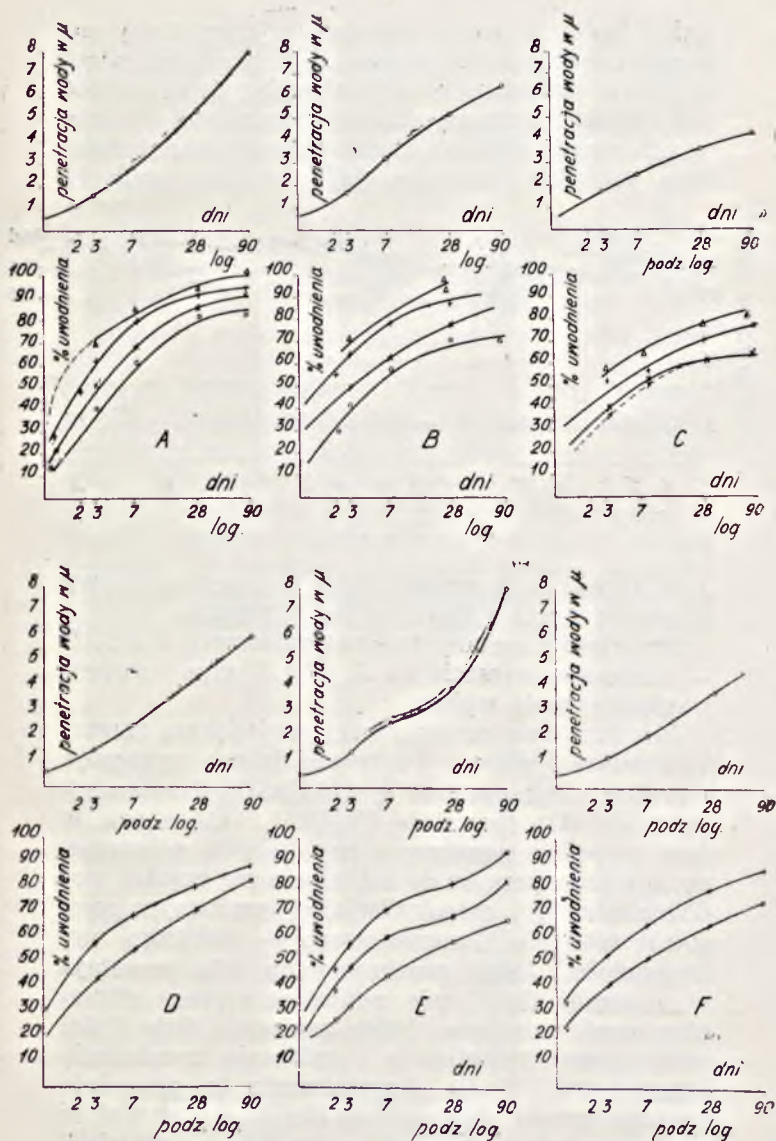
Rys. 8.

Rys. 9a-f daje krzywe całkowitego uwodnienia i penetracji wody w zależności od czasu dla klinkrów przy różnym stopniu zmielenia wynikają z nich lb. ciekawe wnioski. A więc klinkry A i F są dość podobne, jednak uwadnianie po 28 dniach jest bardziej posunięte dla A. Tłumaczy to badanie mikroskopowe. W klinkrze F kryształ C_2S są znacznie większe niż w A. Ich powierzchnia styku z wodą jest mniejsza i powstająca warstwa gelu łatwiej odcina dostęp do ziarnka. Krzywa klinkieru C wznosi się bardzo szybko w pierwszych dniach, co tłumaczy się zarówno dużą zawartością C_3S jak i Al i Fe , które z wywiązującym się $Ca(OH)_2$ tworzą żelaziny i gliniany przyspieszając dalsze wydzielanie się wapna, a tym samym i całą reakcję. Po 14 dniach reakcja zwalnia, co tłumaczy się znaczną wielkością kryształów C_3S oraz obecnością nieczynnego C_2S .

Krzywe dla klinkrów B, D i E mają przebieg, który dawał się przewidzieć z ich składu.

5. Uwadnianie i wytrzymałości

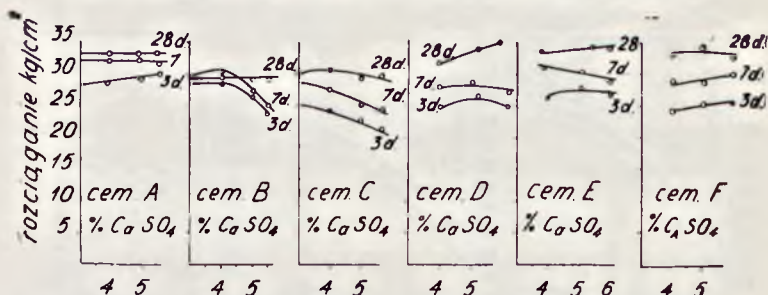
Dla praktyki najważniejszym skutkiem uwodnienia jest twardnienie — źródło wytrzymałości. Nim jednak przejdziemy do porównywania poszczególnych cementów, należy ujednolicić



Rys. 9.

wpływ trzeciego czynnika, o którym mowa była
wyżej, a mianowicie gipsu. Ponieważ wytwórcy

dążyć będą zawsze do takiego dodatku, który za pewni cementowi najwyższe wytrzymałości, oczywiście w ramach norm ograniczających zawartość SO_3 , wydało nam się słuszne unormować właśnie w ten sposób odsetek gipsu, przy czym dokonaliśmy prób na zerwanie, jako bardziej czułych



Rys. 10.

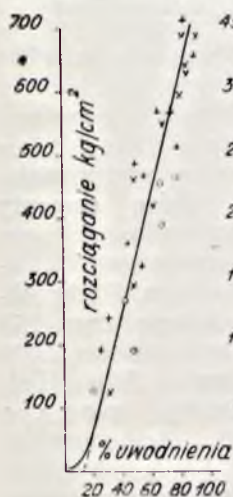
Rys. 10 wskazuje wyniki, które interpretujemy wg poglądów Lerch i Bogue'a, jak następuje.

Największe zmiany wykazują cementy B i C, D — mniejsze, wreszcie na A, E i F gips wywiera względnie mały wpływ.

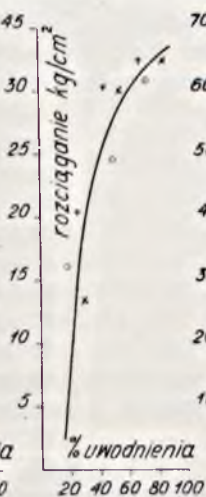
Pierwsze dwa cementy mają największą zawartość żelaza i glinu. Po trzech dniach występuje wyraźne maximum przy $\pm 4\% CaSO_4$. Przy mniejszym dodatku powstaje $Fe(OH)_3$, które gra w tym wypadku negatywną rolę koloidu ochronnego, nie dopuszczając do zetknięcia się cząstek wodorzemicianów i uniemożliwiając tym samym powstanie szkieletu krzemianowego — podstawy wytrzymałości. Jeżeli przekroczy on 4%, powstają w znacznej ilości sole podwójne gipsu, i glinianów wzgl. żelazinów, które zabierają duże ilości wody przez krystalizację i opóźniają uwadnianie krzemianów. Nadto krystalizacja ta powoduje znaczny wzrost objętości, co obniża wytrzymałość na zerwanie. Natomiast po 28 dniach „szkielet” krzemianowy już jest utworzony, i on decyduje o wytrzymałości. Jeżeli sobie przypomnimy, że gips przyspiesza uwadnianie krzemianów, otrzymywane wyniki będą zawsze wypadkową dwóch

działań nakładających się lub kompensujących się wzajemnie, dlatego też często po 28 dniach otrzymujemy prostą. Dla cementu *C* powinno istnieć maximum poniżej 3%, czego jednak nie udało się stwierdzić, gdyż cement wiązał momentalnie. Maximum koło 4% wskazuje we wszystkich wypadkach na to, że powyżej tej zawartości gipsu przeważał dodatni wpływ na krzemiany, poniżej zaś — negatywne działanie powstających soli podwójnych. Cement *A* wykazuje charakter „krzemianowy“, w pozostałych widać wpływ obu czynników, wszystko zgodnie z wynikami podanymi przez P. H. Batesa.

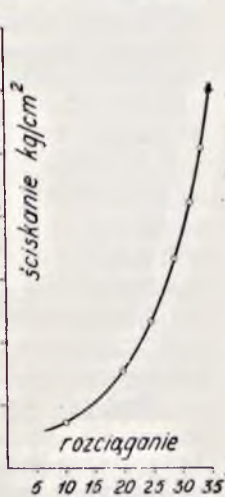
Próby wytrzymałościowe wykonano wg PN. określając równocześnie przy pomocy opisanej metody uwadnianie cementów po 1, 2, 3, 7 i 28 dniach. Odkładając wytrzymałości jako rzędne w funkcji odsetka uwodnienia stwierdziliśmy, że bez względu na klinkier, z którego próbka pochodzi oraz czas reakcji, wszystkie wyniki grupują się dookoła identycznych krzywych (rys. 11 i 12).



Rys. 11.



Rys. 12.

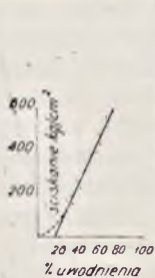


Rys. 13.

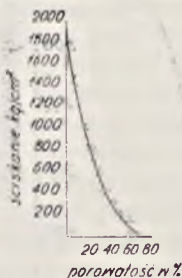
Ich stosunek, rys. 13 daje znaleziona przez Féréta zależność ściskania od rozciągania.

Uważamy za konieczne podkreślić ważność tego wyniku, stwierdzonego już zresztą przez szereg poprzednich badań autora²⁷⁾. Wynika bowiem stąd, że wszelkie własności, które dotychczas wiązano z gatunkiem cementu, czasem twardnienia i, nawet, ilością cementu w jednostce objętości — mogą być sprowadzone do jednego parametru o charakterze zupełnie ogólnym dla cementów portlandzkich — mianowicie stopnia uwodnienia, który właściwie jest ilością gela uwodnionych krzemianów, wytworzonego w warunkach badanych w jednostce objętości.

Jeżeli teraz przejdziemy od zapraw do zaczynu, to jasne jest, że uważać je możemy również za zaprawy, w których ziarenka nierozłożonego klinkru grałyby rolę kruszywa. Jeżeli stwardniały zaczyn ponownie rozetrzemy i zadamy wodę, to otrzymamy nową zaprawę „odwróconą“ — w której lepszczem będzie ta część klinkru, która uwodnieniu nie uległa, kruszywem zaś — część uwodniona poprzednio. Do takiego zaczynu winny znaleźć zastosowanie poprzednio wyprowadzone zależności, odpowiadające ilości lepszczu, wytworzonego ponownie. To również znalazło potwierdzenie w innej pracy autora²⁸⁾ (rys. 14).



Rys. 14.



Rys. 15.

Powstaje teraz pytanie — jaka istnieje granica wytrzymałości, którą cementy mogą osiągnąć przy stuprocentowym uwodnieniu. Przez ekstrapolację (rys. 15) dochodzimy do 2,000 kg/cm², Stig Hedström³⁰⁾ podaje 1600, Anderegg w

prywatnym liście do autora 2,660. Ponieważ jednak w każdym z tych wypadków posługiwano się próbkami o różnym kształcie, rząd wielkości wyników jest jednak dość bliski, można stwierdzić, że granica ta odpowiada wytrzymałości skał wybuchowych. To stanowi jednocześnie odpowiedź na nigdy

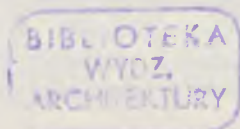
dotychczas nie postawione pytanie — dlaczego wytrzymałości betonów na zgniatanie są rzędu setek kg, a nie dziesiątków lub tysięcy?

W podobny sposób stwierdzono, że zależność między wytrzymałością a objętością próżni dla betonów i zapraw jest zupełnie niezależna od gatunku cementu, czy trwania czasu twardnienia. Kilkaset wyników stale grupuje się dookoła jednej krzywej — i tu również mamy do czynienia z wielkościami czysto fizycznymi — wytrzymałością cząsteczkową (niem. technische Molekularfestigkeit) gelu i objętością próżni, które wytrzymałość zmniejszają.

Jeżeli teraz sięgniemy do istoty wytrzymałości, do wiązań siatek atomowych, to, jak to stwierdził Griffiths, wszędzie obraz będzie identyczny. Istnieje pewna graniczna wytrzymałość wynikająca z układu atomów, stała dla każdego ciała w ściśle określonych warunkach. Wszelkie zanieczyszczenia, luki czy próżnie, zmniejszają tę wytrzymałość — w najdrobniejszych wiązaniach danego ciała, często o cały rząd wielkości. Zawsze jednak wytrzymałość otrzymana jest wypadkową wytrzymałości molekularnej i czynników, które tę wytrzymałość *zmniejszają*. Prawa identyczne rządzą tą zależnością w betonie, w zaprawie, w zaczynie, czy też gelu — zmieniają się jedynie współczynniki. W tej ciągłości i prawidłowości leży najlepszy sprawdzian wartości opisanej metody. Mogą niektóre cyfry być poprawione przez późniejsze badania, może sama metoda ulec udoskonaleniu. Jeżeli jednak, pomimo tylu niewiadomych i tylu przybliżeń w wyniku udało się odejść od czystej empirii i najważniejszą właściwość cementu — wytrzymałość — wyrazić w stałych fizycznych wielkościach bez względu na to, z czego i jak został cement wytworzony i w jakiej postaci użyty — to można twierdzić, że określenie uwodnienia wskazaną drogą uporządkowało tę dziedzinę, zbliżając się do tej ciągłości i prostoty praw, która panuje we wszystkich dziedzinach przyrody.

ŹRÓDŁA

1. Kühl i Wang Tao — *Zement* 1932.
2. Kraus i Jörns — *Zement* 1928.
3. Giertz Hedström — *Zement* 1929.
4. Lerch i Bogue — *Journal Phys. Chem.* 1927.
5. Honus — *Cement and Cement M.* 1934.
6. Le Châtelier — *Recherches exp. sur la cons. des mortiers hydrauliques.*
7. Anderegg i Hubbel — *Proc. A. S. T. M.* 1932.
8. Törnebohm A. E. — *Die Petrographie des Portlandzementes* 1897.
9. Sundius — *Ztschr. anorg. allg. Chemie* 1933.
10. Hansen, Brownmiller i Bogue — *Journ. Am. Chem.* 1928.
11. Tavasci — *Rivista di Chimica* 1934.
12. Rankin — *Ztschr. anorg. allg. Chemie* 1915.
Greig — *Amer. Journ.* 1927.
13. Spohn — *Diss. Berlin* 1934.
14. Lea — *Phase Equilibrium studies. Proc. Roy. Soc.* 1935.
— *Application to cement. Cement & C. M.* 1935.
— *Relation between hydration and strength.*
15. Terzagi-Kampe — *Ingenieur — Geologie.*
16. Guttmann i Gille — *Zement* 1929.
17. Brownmiller — *Am. Journ. I. C.* 1932 i 1935.
18. Schwiete i Zur Strassen — *T. Ind. Ztg.* 1935.
19. Lerch i Bogue — *U. S. A. B. Standard* 1934.
20. Al. Mann — *Zement* 1935.
21. E. Brandenberger — *Schweizer Archiv* 1936.
22. Thorwaldsen — *Can. Res. Journ.*
23. Eiger — *Un nouveau ferrite de chaux hydraté Re-vue des Mat. de Constr. et de Travaux Publics* 1937.
24. Mc. Intyre i Shaw — *Soil Science* 1925.
25. Wood, Steinour i Starke — *Ind. Eng. Chem.* 1932.
26. Andreasen — *Kolloid. Ztsch.* 1928.
27. Eiger — *Cement*, 1936.
28. Eiger — *Erhärtung und Festigkeit, Zement*, 1932.



20-

Bar 7/1958

4224