

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

0048

Nr 30642

Kl. 80 b, 3/01

Berginspektion Rüdersdorf Zweigniederlassung
der Preuss. Bergwerks- und Hütten- A.-G. Berlin,
Rüdersdorf k. Berlina

Cement portlandzki

Zgłoszono 19 lipca 1938

Udzielono 21 maja 1942

Pierwszeństwo: 19 lipca 1937 dla zastrz. 1 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy spiekane-go (prażonego) spoiwa (materiału wiążące-go) w rodzaju cementu portlandzkiego. Przy wyjaśnieniu istoty wynalazku przyjmuje się ilości poszczególnych składników w stosunku wagowym.

Cztery główne składniki cementu portlandzkiego stanowią, jak wiadomo, wapno (CaO), krzemionka (SiO_2), glinika (Al_2O_3) i tlenek żelaza (Fe_2O_3). Przy ocenie rodzaju cementu określa się współczynnik hydrauliczny, tj. stosunek zawartości wapna do sumy krzemionki, glinki i tlenku żelaza

$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$. Później wprowadza-

dzono jeszcze współczynnik krzemionkowy do określenia stosunku krzemionki do całej ilości glinki i tlenku żelaza $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$, a dla stosunku glinki do tlenku żelaza $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — współczynnik glinowy.

Ze stosunku tych składników, określanych na podstawie wartości liczbowych dla powyższych współczynników, wynikają własności cementu wytworzonego z mieszaniny wyjściowej.

Nowoczesne budownictwo wymaga cementów posiadających oprócz dużej wytrzymałości na rozierwanie, ściskanie, zgi-

nanie i rozrywanie, zarówno na początku twardnienia jak i w dalszym przebiegu tegoż, dobrą plastyczność przy zarabianiu, wymagających mało wody, wytwarzających możliwie mało ciepła przy wiązaniu, posiadających mały współczynnik elastyczności i możliwie małą skłonność do kurczenia się.

W celu sprostania tym wymaganiom stosowano cement Ferrari'ego, w którym zawartość tlenku żelaza jest tak duża, że wszystka zawarta w nim glinka jest związana jako czterowapniowy glinian ferrytu $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, w odróżnieniu od zwykłych cementów portlandzkich, w których oprócz tego związku zawarte są jeszcze wolne gliniany wapnia. Stosunek wagowy

$$\frac{\text{glinka}}{\text{tlenek żelaza}} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \text{ w cementach Ferrari'ego wynosi } 0,64, \text{ odpowiednio do stosunku ciężarów cząsteczkowych tych dwóch składników.}$$

Przy tym stwierdzono, że właśnie gliniany wapnia w zwykłych cementach portlandzkich powodują duże kurczenie się, jak również znaczne wywiązywanie się ciepła przy wiązaniu.

Uwzględniając zalety sposobu Ferrari'ego i wychodząc z tego założenia, wytworzono cement o następującym składzie: współczynnik krzemionkowy, czyli stosunek

$$\frac{\text{krzemionka}}{\text{glinka} + \text{tlenek żelaza}} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

znajduje się w granicach 1,10 do 1,75, najlepiej 1,40, a współczynnik glinowy, czyli

$$\text{stosunek } \frac{\text{glinka}}{\text{tlenek żelaza}} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \text{ między}$$

0,90 do 0,45, najlepiej 0,64. Cement ten różni się od cementu Ferrari'ego tym, że współczynnik krzemionkowy zostaje znacznie zmniejszony.

Cementy o takim składzie posiadają zarówno przy ich wyrobie, jak również przy ich użyciu wady, wobec czego praktyczne zastosowanie ich jest wątpliwe.

Przy wypalaniu takich cementów powstają trudności, gdyż wypalana mieszanina posiada dużą skłonność do tworzenia płynnej stopionej masy i przypiekania się do ścian pieca. Występuje to tym bardziej, im dalej obniża się współczynniki w granicach określonych wyżej. Wskutek powstania z takiej mieszaniny prawie nigdy nie uniknionej ciekłej stopionej masy otrzymuje się bardzo ściśły i z tego powodu trudny do mielenia klinkier cementowy. Trzecią wadą pod względem wyrobu takiego cementu jest znaczne zwiększenie kosztów surowców, związane z dużymi dodatkami tlenku żelaza, tym większe, gdy do osiągnięcia właściwego współczynnika glinowego 0,64 albo jeszcze mniejszego trzeba stosować bardzo czyste rudy żelazne, które do tego celu nie opłacają się.

Cementy, których współczynnik glinowy wynosi 0,64 i mniej, twardnieją przy użyciu bardzo słabo, zwłaszcza na początku, i nie mogą być wobec tego uważane za cementy wysokowartościowe.

Obecnie stwierdzono, że te wszystkie niedogodności mogą być usunięte, gdy mieszanina składników jest tak zestawiona, iż współczynnik krzemionkowy znajduje się w granicach 1,75 — 2,00, najlepiej 1,90, a współczynnik glinowy między 0,70 — 0,90, najlepiej 0,80. Cementy o takim składzie mają bardzo nieznaczną skłonność do tworzenia przy wypalaniu ciekłej stopionej masy i zapewniają dzięki temu prawidłowe działanie pieca, jak również wypalanie dobrze wyprażonego, jednak nie stopionego a niezwykle kruchego, a więc dobrze mielącego się klinkieru cementowego. Przez nieznaczne tylko powiększenie współczynnika glinowego ponad stosunek odpowiadający 0,64 równowaznikom chemicznym zapewniona jest oprócz tego obecność małych ilości wolnych jonów glinowych, powodujących znacznie twardnienie, nie powiększając jednakże kurczenia się.

Poza tym wynalazek ma na celu utwo-

zenie surowej mieszaniny cementowej o właściwościach wymagających stosowania jak najmniej dodatków. Ma to pod względem technicznym i gospodarczym tę zaletę, że urządzenia przemysłowe do mieszania mogą być znacznie uproszczone.

Przy obecnym braku rudy żelaznej udało się praktycznie przeprowadzić powyższe zadanie, przy czym duże znaczenie posiada wybór z jednej strony wapnia, a z drugiej strony składnika tlenku żelaza.

Według wynalazku stosuje się najlepiej wapniak, zawierający oprócz węglanu wapniowego także krzemionkę w ilości około 10% i półtlenki glinu i żelaza w ilościach od 3 — 5%. Wapniak ten, zawierający bezwodnik kwasu krzemowego, jest to margiel wapienny o pewnej geologicznej strukturze z formacji triasowej. Zamiast zwykłej rudy żelaznej stosuje się według wynalazku rudę czerwoną, zawierającą małą zawartość tlenku żelaza, mianowicie 32—40%, oraz taką ilość krzemionki i glinki, która po zmieszaniu z wapniakiem i w pewnych przypadkach po dodaniu mączki piaskowej w ilości około 2% nadaje mieszaninie zapewniony skład surowców potrzebny do osiągnięcia najlepszych właściwości wytwarzanego cementu. Przy tym współczynnik glinowy i krzemionkowy wskazują wskazane wyżej granice. W ten sposób zostaje utworzona według wynalazku mieszanina do wytwarzania cementu, w której większa część glinki jest związana jako czterowapniowy glinian ferrytu, zawierający jednak, co jest najważniejsze, pewną małą zawartość wolnych jonów glinianu (powstałych z trójwapniowego glinianu), wskutek czego twardnienie cementu jest mocno pobudzone bez dostrzegalnego zwiększenia właściwości kurczenia się tegoż. W takim cemencie zawartość krzemionki jest tak dobrana, że zapewnione jest dobre wypalanie i łatwe mielenie klinkieru cementowego.

Jako materiał dodatkowy, zawierający tlenek żelaza, zastosowano niemiecką rudę żelazną, zawierającą wszystkie czynniki w ilości potrzebnej do zestawienia składu surowej mieszaniny i posiadającą tak małą zawartość tlenku żelaza, że nawet obecnie nie nadaje się ona do przeróbki hutniczej. W ostatnich latach, w celu wydobycia rud bogatszych w żelazo i zdatnych do przeróbki hutniczej, trzeba było duże ilości tej ubogiej w żelazo rudy dobywać jednocześnie i wyrzucać na hałdę, obecnie natomiast te rudy mogą być ekonomicznie zużyte przy wytwarzaniu cementu według niniejszego wynalazku. Dzięki temu wydobycie rudy żelaznej staje się nie tylko wydajniejsze pod względem gospodarczym, lecz powstają możliwości zużycia rud, których dobywanie dotychczas się nie opłacało.

Zawartość krzemionki, potrzebna do zapewnienia łatwego mielenia, czyli otrzymania kruchego klinkieru cementowego, można osiągnąć także w inny sposób, np. przez dodanie innej rudy żelaznej i większej ilości mączki piaskowej. Przy użyciu czerwonej rudy wspomnianego rodzaju o małej zawartości tlenku żelaza osiąga się jednak tę zaletę, że za pomocą tej rudy krzemionka jest doprowadzana całkowicie lub w większej części do surowej mieszaniny cementowej w stanie znacznie rozłożonym, co wywiera skuteczne działanie na zdolność wypalania i na właściwości wypalonego cementu, nie dające się otrzymać przez łączenie i mieszanie materiałów wyjściowych, nie posiadających tak korzystnego składu naturalnego.

Opisane wyżej zalety, wynikające ze stosowania ubogiej w tlenek czerwonej rudy żelaznej, osiągane są oczywiście także w razie nie stosowania marglu wapiennego opisanego rodzaju jako materiału wyjściowego, lecz użycia jako materiału wyjściowego do mieszaniny surowców wapniaka i gliny, jak to ma miejsce przeważnie w cementowniach.

Wspomniany margiel wapienny ma tę zaletę, że osiągane w cementowniach przez sztuczne mieszanie wapniaka i gliny ilości wapna, krzemionki i półtoratlenków glinu i żelaza są w nim zawarte w jednym naturalnym składniku. Zarówno przy użyciu marglu wapiennego, jak również wapniaka i gliny osiąga się przez dodanie wspomnianej ubogiej w tlenek żelaza czerwonej rudy żelaznej tę zaletę, że nie jest potrzebny wcale lub tylko bardzo mały dodatek mielonego piasku (najwyżej 2%) lub innych materiałów zawierających krzemionkę w celu osiągnięciażądanego składu mieszanki surowców, natomiast przy użyciu jakiegokolwiek innego materiału zawierającego tlenek żelaza (np. innej rudy lub niedopałek piritu) nieodzowne jest stosowa-

wanie większych ilości jednego lub kilku dalszych surowców, np. piasku, glinki, żużla lub jeszcze innych dodatków zawierających bezwodnik kwasu krzemowego, ponieważ te materiały zawierające tlenek żelaza nie mają tak korzystnego składu naturalnego.

Cement o składzie według niniejszego wynalazku posiada właściwość kurczenia się znacznie mniejszą w porównaniu ze wszystkimi cementami portlandzkimi. Poniższe zestawienie podaje wyniki uzyskane przy doświadczeniach z cementem według wynalazku, przeciwstawione wynikom określającym właściwości niektórych cementów portlandzkich względnie cementów do wykonywania nawierzchni drogowych.

Dni twardnienia	Wytrzymałość na rozerwanie ze zginaniem				Wytrzymałość na ściskanie w stanie plastycznym				Kurczenie się		
	1	3	7	28*)	1	3	7	28*)	28	56	90
Cement według wynalazku	24	53	67	86 kg/cm ²	99	293	431	559 kg/cm ²	0.22	0.41	0.49 mm/m
Cement do budowy dróg I	15	38	51	68 „	61	183	305	437 „	0.50	0.61	0.62 „
Cement do budowy dróg II	18	41	55	76 „	62	188	289	479 „	0.56	0.68	0.70 „
Cement portlandzki I	6	23	37	59 „	21	92	161	350 „	0.50	0.80	0.83 „
Cement portlandzki II	14	33	49	64 „	46	148	251	451 „	0.44	0.79	0.86 „

*) = przechowywany w wodzie.

W zestawieniu wskazane są liczby dotyczące wytrzymałości cementu na rozerwanie ze zginaniem i wytrzymałości na ściskanie, z których wynika, że cement według wynalazku przewyższa pod tym względem znacznie cementy portlandzkie i cementy do budowy dróg, użyte do doświadczeń. Otrzymane wyniki dla cementu według wynalazku są prawie równe wyni-

kom dla cementów wysokowartościowych. Dotychczas nie można było w żadnym przypadku osiągnąć tak nieznacznej skłonności kurczenia się przy jednoczesnej wielkiej wytrzymałości na rozerwanie ze zginaniem i na ściskanie, a raczej trzeba było albo uwzględniać przy wysokowartościowych cementach dużą skłonność do kurczenia się albo też zwracać główną uwagę na

znośną skłonność do kurczenia się przy stosunkowo małych liczbach wytrzymałościowych (cementy do budowy dróg).

Ze względu na małą skłonność do kurczenia się przy wysokich liczbach wytrzymałościowych cement według wynalazku nadaje się lepiej niż wszystkie inne do pokrywania dróg betonowych, jak również jako spoiwo przy wyrobie przedmiotów betonowych.

Jako dalszy bardzo ważny postęp techniczny należy wymienić dużą plastyczność cementu według wynalazku, która w związku z koniecznością stosowania bardzo małej ilości wody umożliwia wytwarzanie stosunkowo suchej, a jednak dobrze dającej się przerabiać podatnej mieszaniny betonowej.

Wskutek wyłączenia glinianów wapniowych cement według wynalazku wykazuje bardzo nieznaczne wytwarzanie się ciepła przy wiązaniu, wskutek czego w połączeniu z dużą wytrzymałością i małą skłonnością kurczenia się stanowi spoiwo do mas betonowych (budowle wzmacniające, tamy itd). Wreszcie cement według wynalazku posiada także ze względu na małą ilość glinianów wapnia znacznie większą odporność na działanie wody podskórnej, zawierającej siarczany, w porównaniu ze wszystkimi zwykłymi cementami portlandzkimi.

Przez zespolenie wszystkich wspomnianych zalet stanowi cement według wynalazku niezrównany środek wiążący.

Poniżej podany jest przykład zestawienia cementu według wynalazku, który pod względem współczynnika krzemionkowego, jak również współczynnika glinowego, posiada najodpowiedniejszy skład, przy czym standard wapna jest równy 100.

krzemionka	19,10
glinka	4,47
tlenek żelaza	5,58
wapno	62,28

tlenek magnezu	2,90
gips	5,00
strata na wypalanie i nierozpuszczalne składniki	0,67
współczynnik glinowy	0,80
współczynnik krzemionkowy	1,90

Zastrzeżenia patentowe.

1. Cement portlandzki o dużej wytrzymałości i jednocześnie małej skłonności do kurczenia się, znamieny tym, że w skład surowej mieszaniny cementowej wchodzi uboga w tlenek żelaza ruda żelazna, przy dodaniu której współczynnik krzemionkowy zostaje ustalony w granicach od 1,75 do 2,00 najlepiej 1,90, a współczynnik glinowy w granicach od 0,70 do 0,90, najlepiej 0,80.

2. Cement portlandzki według zastrz. 1, znamieny tym, że poza rudą żelazną stosuje się wapniak lub mieszaninę z wapniaków i gliny, zawierający względnie zawierającą około 10% krzemionki i około 3 do 5% półtoratlenków glinu i żelaza.

3. Cement portlandzki według zastrz. 1 przy stosowaniu ubogiej w tlenek żelaza rudy żelaznej, znamieny tym, że powyższa ruda żelazna zawiera tylko około 32 do 40% Fe_2O_3 , około 40 do 50% krzemionki, 3 do 5% glinki i 2 do 5% wapna.

4. Cement według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że do surowej mieszaniny cementowej dodaje się oprócz rudy żelaznej i wapniaka jeszcze małą ilość, około 2%, mielonego piasku lub innych materiałów zawierających krzemionkę.

Berginspektion Rüdersdorf
Zweigniederlassung
der Preuss. Bergwerks-
und Hütten-A.-G. Berlin
Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy