

# SYNTÉZA NIEKTORÝCH KALCIUMALUMINÁTOV

VILIAM FIGUSCH a EDMUND KANCLÍŘ

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Došlo dne 21. 1. 1972

$C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$  a  $CA_6$  boli syntetizované z amorfných práškov získaných termickým rozkladom zmesi dusičnanu vápenatého a dusičnanu hlinitého.

Chemickou a röntgenovou analýzou práškových vzoriek vypálených pri teplotách 800—1400 °C sa zistilo, že rýchlosť viazania  $CaO$  je veľmi vysoká i pri teplotách okolo 1000 °C. V zmesi s molárnym pomerom  $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$  sa veľmi rýchlo tvorí metastabilne  $C_{12}A_7$  a ďalšia reakcia so zvyšným  $CaO$ , pri ktorej sa tvorí  $C_3A$ , prebieha len pomerne pomaly. Pri sériách vzoriek s molárnym pomerom zložiek 12 : 7, 1 : 1 a 1 : 6 sa pozorovala tvorba zlúčeniny s rovnakým stechiometrickým zložením ako má východisková zmes, pričom sa v sústave vyskytujú malé množstvá iných kalciumaluminátov a voľných kyslíčnikov, ktoré so zvyšovaním teploty a času výpalu postupne vymiznú. V zmesi s molárnym zložením 1 : 2 už v priebehu jednodňového zžehvu pri teplote 1000 °C vzniká  $CA_2$  ako jediný produkt.

## ÚVOD

V rovnovážnom fázovom diagrame binárnej sústavy  $CaO-Al_2O_3$  [1a] sa potvrdila existencia piatich zlúčenín koexistujúcich s taveninou:  $3 CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot 2 Al_2O_3$  a  $CaO \cdot 6 Al_2O_3$ .  $C_3A^*$  je dôležitou súčasťou portlandského cementu a  $CA$  podstatnou zložkou hlinitanového cementu. Monokryštály  $C_{12}A_7$  a  $CA_2$  boli novšie vypestované pre účely laserovej techniky ako hostiteľské kryštály [2].  $CA_6$  je štruktúrnym analógom  $\beta-Al_2O_3 (Na_2O \cdot 11 Al_2O_3)$ .

Pri príprave kalciumaluminátov viacerí autori [3], [4], [5] vychádzali z jemne disperzných a starostlivo, spoločným mletím homogenizovaných zmesí kryštalických práškov  $CaCO_3$  a  $Al_2O_3$ . Dostatočne dlhými, desiatky hodín trvajúcimi viacnásobnými výpalmi takýchto zmesí pri teplotách okolo 1400 °C sa dá dosiahnuť, že reakcia prebieha až do vyčerpania východiskových kyslíčnikov a vzniká v prevažnej miere zlúčenina zodpovedajúca stechiometrickému zloženiu zmesi. Príprava kalciumaluminátov takýmto spôsobom je veľmi práca a časovo náročná, pričom najmä pri mletí dochádza ľahko ku kontaminácii preparátu.

Podrobným röntgenografickým vyšetrením produktov podobných syntéz sa novšie zaoberala práca Williamsona a Glassera [6]. Pozorujúc následnosť reakcií v stechiometrických zmesiach kryštalických práškov  $CaCO_3 + Al_2O_3$  a v amorfných géloch  $Ca(OH)_2 + Al(OH)_3$  títo autori zistili, že prvé zmesi obsahovali po výpale väčšie množstvo nerovnovážnych produktov a reagovali pomalšie, než zmesi druhej série.

Kohatsu a Brindley [3], ako aj Tagai so spolupracovníkmi [7] skúmali vývin fáz na rozhraní vzájomne pritlačených slinitých tabletiiek  $CaO$

\* V článku sa používa označenie zvyčajné v chémii cementu:  $A = Al_2O_3$ ,  $C = CaO$ ,  $H = H_2O$  s výnimkou samotných kyslíčnikov  $CaO$  a  $Al_2O_3$ .

a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (resp. na monokryštále korundu zalisovanom v prášku  $\text{CaO}$ ) dlhodobými záhrevmi pri teplote  $1300^\circ\text{C}$  (resp.  $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ ). Ukázalo sa, že na rozhraní vznikla vrstva kalciumaluminátov (poriadkovo stovky  $\mu\text{m}$ ), pričom ich relatívne množstvo bolo napr. pri 20-dňovom výpale pri  $1300^\circ\text{C}$  v poradí:  $\text{C}_{12}\text{A}_7 \gg \text{C}_3\text{A} > \text{CA}_6 > \text{CA}_2 \cong \text{CA}$  [3]. Obdobne Tagai so spolupracovníkmi získali vrstvy produktov, pozostávajúce z troch alebo viacerých fáz a len jediný produkt identifikovali iba výnimočne.

Podobný priebeh reakcie sa dá predpokladať aj v kryštalických jemne mletých práškových zmesiach. O vzniku toho-ktorého produktu v určitom mieste nerozhoduje zloženie východiskovej zmesi, ale miestne pomery, ktoré v dôsledku nevyhnutných diskontinuit s celkovou koncentráciou zložiek v zmesi nesúhlasia. Tak dôjde v súhlase s lokálnou rovnováhou k vzniku nežiadúcich fáz, ktoré pri teplote syntéz len pomaly reagujú s inou zložkou zmesi za vzniku želaného produktu. Týmto komplikáciám pri reakciách v tuhej fáze sa môže do značnej miery predísť predbežnou syntézou materiálu s homogénnym rozložením zložiek finálneho preparátu — tzv. prekurzoru. Dávnejšie [8], ale najmä v poslednom čase bolo vypracovaných viacero metód [9], [10], [11], ktorých spoločným menovateľom je príprava zmesi látok v roztoku v takej forme, že ich koprecipitáciou alebo rozkladom látok v ňom rozpustených sa získa rovnorodá, často amorfná tuhá fáza. V takýchto zmesiach sú menšie vzdialenosti, ktoré musia ióny prekonať, aby došlo k štruktúrnemu usporiadaniu vysokoteplotnej zlúčeniny, a to umožňuje znížiť teplotu, ako aj čas vysokoteplotnej syntézy. Už v spomínanej práci [6] zvolili napr. autori koprecipitáciu gélov  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amoniakom zo zmiešaného roztoku dusičnanov v etylalkohole. Hoci bol vplyv miestnych nehomogenít pri takto pripravených zmesiach zmenšený na minimum, jednako najmä pri nižších teplotách výpalu sa zistil vznik niekoľkých kalciumaluminátov vedľa seba. Lea [12] uvádza, že rýchly priebeh reakcie v tuhej fáze medzi  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zaručuje použitie dusičnanov ako východiskových látok na prípravu kyslíčnikovej zmesi. Aby sa predišlo separátnej kryštalizácii dusičnanov z nasýteného roztoku, môže sa postupovať tak, že ich zmiešané koncentrované roztoky sa čo najrýchlejšie vysušia a produkt sušenia sa termicky rozloží. Tento postup sa použil aj v predkladanej práci.

#### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Dusičnan vápenatý  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p. a. a dusičnan hlinitý  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  p. a. (Spolana, n. p., Neratovice) obsahovali ako hlavné nečistoty 0,2 %  $\text{Mg}$  + alkalické kovy. Pre dosiahnutie vyššej čistoty výsledných preparátov získali sa v neskorších pokusoch dusičnany vyššej čistoty rozpúšťaním 99,99 % hliníkového plechu (dodal Výskumný ústav kovov, Pannenské Březany u Prahy) vo vriacej zriedenej 40 % kyseline dusičnej p. a., príp. rozpustením uhličitanu vápenatého p. a. v zriedenej  $\text{HNO}_3$  (1 : 5). Pritom sa pracovalo v nádobách z polyetylénu a teflonu, aby sa predišlo kontaminácii roztokov alkáliami.

Koncentrované roztoky (cca 50 % váhových), v ktorých pomer dusičnanov zodpovedal molárnemu pomeru  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1, 12 : 7, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 6$ , sa rozprašovali pneumatickým rozprašovačom. Aerosól roztoku dopadal na platinovú misku vyhrievanú plynovým plameňom. Jemné kvapôčky aerosólu sa na platinovom plechu prudko dehydratovali a bezvodé dusičnany sa

rozkladali za vývoja  $\text{NO}_2$  a  $\text{O}_2$ . Keď vznikla vrstvička sušiny 2–3 mm hrubá, miska sa odstránila z plameňa a po vychladnutí sa produkt ľahko odlupol od stien a umiestnil v exsikátore. Rozklad sa zakončil niekoľkohodinovým zahrievaním pri teplotách 500–650 °C v elektrickej peci. Prítomnosť kyslíčnika hlinitého v zmesi zvyšuje rýchlosť rozkladu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  do tej miery, že je možné pohodlne rozkladať zmes za normálneho tlaku v tuhej fáze, hoci samotný  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sa rozkladá len veľmi pomaly pri vlastnom bode topenia (561 °C). Iba pri vzorkách s vyšším obsahom  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  je vhodnejšie rozkladať zmesný materiál vo vákuu. Röntgenograficky sa zistilo, že prekuzory (zmesné materiály) sú amorfné alebo slabo kryštalické látky.

Vzorky (cca 1 g) z takto pripravených zmesí, umiestené v platinových téglikoch, sa zahrievali v elektrickej peci pri teplotách 800–1400 °C a pri izotermickom režime záhrevu. Na konci záhrevu sa vzorka vybrala z pece, nechala sa v exsikátore vychladnúť a podrobila sa chemickej a röntgenografickej fázovej analýze. Difrakčné záznamy boli snímané na difraktometri Philips s goniometrom typ PW 1050, pričom sa pracovalo pri zvýšenej citlivosti so zámerom zaznamenať difrakčné línie fáz prítomných v malom množstve. Získané údaje sa porovnávali s údajmi v najnovšej literatúre [1b], [5], [13].

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Údaje o produktoch výpalov skúmaných vzoriek uvádza Tab. I. Relatívne intenzity difračných línií jednotlivých fáz slúžili ako miera ich výskytu vo vzorkách. Prevládajúca fáza je uvedená vždy ako prvá a na označenie iných fáz, vyskytujúcich sa v malom množstve, slúžia znamienka nerovnosti. Ak množstvo fázy bolo na hranici postrehnuteľnosti, označuje sa ako stopové. Pri vzorkách so stechiometrickým zložením 3 : 1 bolo možné látkovou bilanciou vypočítať váhový zlomok prítomných fáz podľa rovníc:

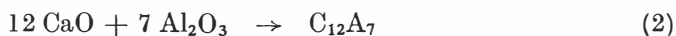
$$\begin{aligned}x_{\text{C}_{12}\text{A}_7} &= 2,735 x_{\text{CaO}}, \\x_{\text{C}_3\text{A}} &= 1 - 3,735 x_{\text{CaO}}\end{aligned}$$

na základe analytického stanovenia voľného kyslíčnika vápenatého.

Ako ukazujú výsledky, reaktivita zmesí je relatívne vysoká aj pri teplotách okolo 1000 °C. Súvisí to s vysokou homogenitou rozloženia konštitučných kyslíčnikov v zmesi, ako aj s povrchovou štruktúrou prekuzora, ktorý je typickou reaktívnou tuhou látkou. Napriek tomu sa v zmesi s molárnym zložením 3 : 1 netvorí trikalciualuminát priamo z kyslíčnikov, to znamená reakciu



Údaje v tab. I a difraktogramy na obr. 1 nasvedčujú, že v prvej, veľmi rýchlej fáze reakcie v tejto zmesi dochádza ku vzniku  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  a v zmesi zostáva voľný kyslíčnik vápenatý:



Na základe terajších výsledkov sa dá uvažovať, že  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  vzniká v tejto zmesi metastabilne v maximálnom možnom množstve a ihneď po jeho vzniku začína prebiehať reakcia:



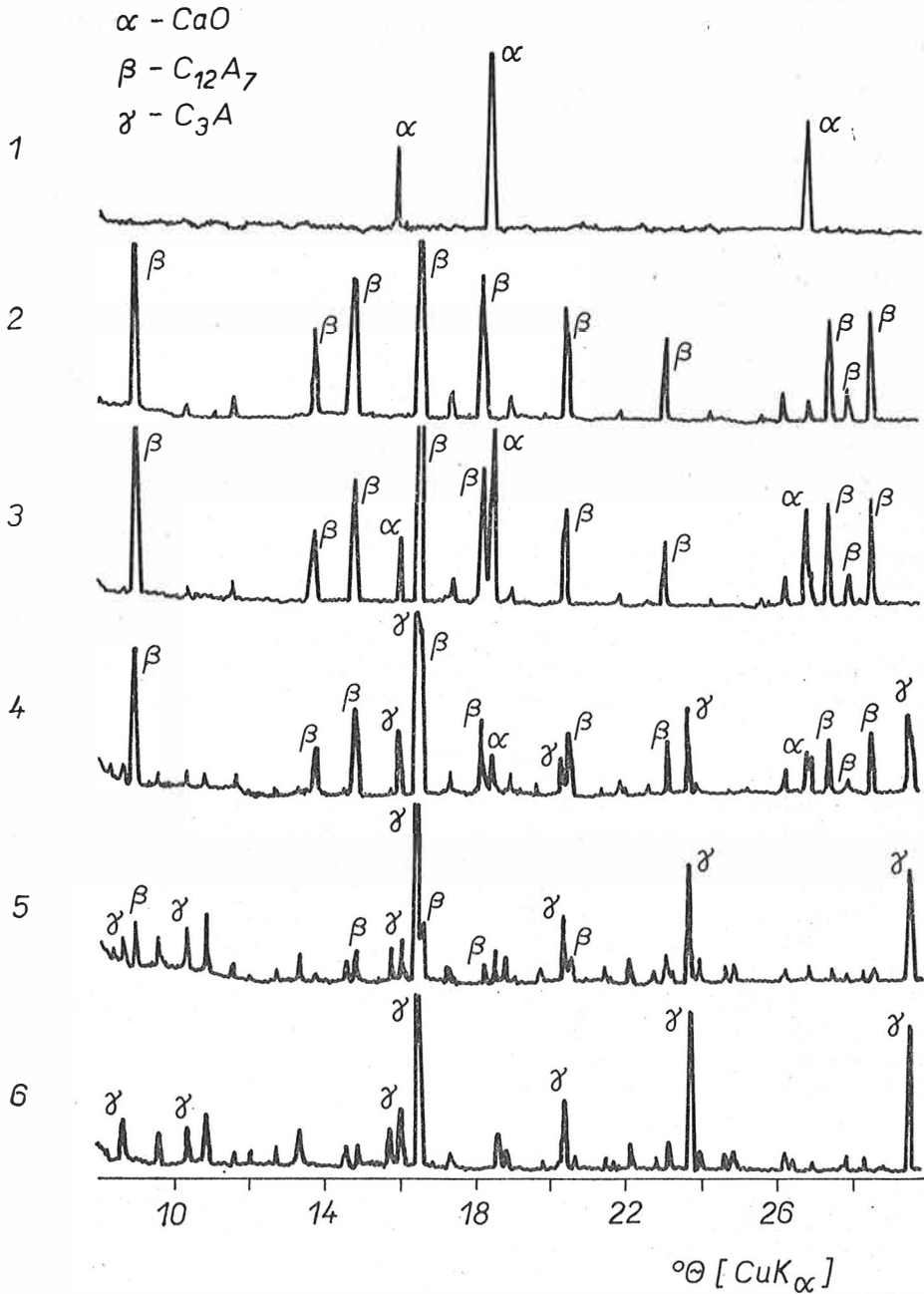
Tento mechanizmus je v zhode s termodynamickými výpočtami [14]. Rýchlosť reakcie (3) je však pri teplotách 800—1100 °C omnoho nižšia než pri reakcii (2). Kuzel [15] zistil prvé náznaky vzniku  $C_3A$  v produkte dehydratácie  $C_3AH_6$ , pričom sa prechodne tvorí aj  $C_{12}A_7$  po 6-dňovom zahrievaní pri 800 °C. Podľa našich výsledkov rýchlosť reakcie (3) je pri teplotách pod 1000 °C veľmi malá, nad touto teplotou sa však už zreteľne zvyšuje a pri dodržiavaní nevyhnutných opatrení, sledujúcich zamedzenie hydratácie a karbonatizácie voľného kysličníka vápenatého, sa dá jej kinetika pohodlne sledovať jeho analytickým stanovením.

Viacerí autori [16], [17] uvádzajú, že metastabilnú tvorbu  $C_{12}A_7$  v zmesiach  $CaO + Al_2O_3$ , bohatých na kysličník vápenatý, podporuje prítomnosť vody v atmosfére pece. Nurse, Welch a Majumdar [18] urobili uzáver, že  $C_{12}A_7$  nie je bezvodou zlúčeninou, ale jeho štruktúra obsahuje až 1,3 % vody, čo sa dá vyjadriť vzorcom  $C_{12}A_7H$ .

Tabulka I

Súhrn údajov o produktoch výpalov piatich rôznych zložení  
zo sústavy  $CaO-Al_2O_3$

Č. vz.	Mol. pomer $CaO/Al_2O_3$	Teplota [°C]	Čas [hod]	Produkty identifikované na difr. záznamoch	Poznámka
1	3 : 1	900	0,5	$C_{12}A_7$ ; $CaO(25,3)$	I—11 (vých. materiál)
2	3 : 1	1000	0,5	$C_{12}A_7$ ; $CaO(22,8)$	
3	3 : 1	1000	4	$C_{12}A_7$ ; $CaO(22,0)$	
4	3 : 1	1050	48	$C_{12}A_7(50)$ ; $C_3A(30)$ ; $CaO(19,0)$	
5	3 : 1	1050	24	$C_3A(55)$ ; $C_{12}A_7(33)$ ; $CaO(12,0)$	
6	3 : 1	1150	0,5	$C_{12}A_7(50)$ ; $C_3A(30)$ ; $CaO(18,7)$	
7	3 : 1	1150	4	$C_{12}A_7(47)$ ; $C_3A(35)$ ; $CaO(17,2)$	
8	3 : 1	1200	24	$C_3A(60)$ ; $C_{12}A_7(30)$ ; $CaO(10,1)$	
9	3 : 1	1300	4	$C_3A(52)$ ; $C_{12}A_7(35)$ ; $CaO(12,9)$	
10	3 : 1	1350	24	$C_3A(96)$ ; $C_{12}A_7(3)$ ; $CaO(1,1)$	
11	3 : 1	1400	24	$C_3A$ ; $CaO(0)$	
12	12 : 7	800	0,25	$C_{12}A_7$ ; $CaO(5,4)$	línice rozšírené
13	12 : 7	800	2	$C_{12}A_7$ ; $CaO(4,5)$	
14	12 : 7	900	10	$C_{12}A_7 > CA$ ; $CaO(3,0)$	Chem. analýza 12—20 % $CaO = 47,58$ % $Al_2O_3 = 51,01$ Chem. zlož. 21—23, 25 % $CaO = 35,12$ % $Al_2O_3 = 64,65$
15	12 : 7	900	30	$C_{12}A_7 > CA$ ; $CaO(2,0)$	
16	12 : 7	1000	0,25	$C_{12}A_7 > CA$ ; $CaO(4,5)$	
17	12 : 7	1000	1	$C_{12}O_7 > CA > C_3A$ ; $CaO(2,5)$	
18	12 : 7	1100	0,25	$C_{12}A_7 \geq CA > C_3A$ ; $CaO(0,3)$	
19	12 : 7	1200	24	$C_{12}A_7$ , stopy $CA$ ; $CaO(0,0)$	
20	12 : 7	1300	4	$C_{12}A_7$	
21	1 : 1	1000	0,5	$CA \geq CA_2 \cong C_{12}A_7$	
22	1 : 1	1150	4	$CA$ , stopy $CA_2$	
23	1 : 1	1200	2	$CA$ , stopy $CA_2$	
24	1 : 1	1200	2	$CA$ , stopy $CA_2$ a $C_{12}A_7$	
25	1 : 1	1400	2	$CA$ , stopy $CA_2$	
26	1 : 2	1000	1	$CA_2$	— úprava chem. zloženia (+1 % $CaO$ ) chem. analýza 26—28 % $CaO = 21,50$ % $Al_2O_3 = 78,47$
27	1 : 2	1200	3	$CA_2$	
28	1 : 2	1400	24	$CA_2$	
29	1 : 6	900	1	amorfný produkt	
30	1 : 6	1000	1	$CA_6 > \alpha-Al_2O_3$	
31	1 : 6	1200	1	$CA_6 > \alpha-Al_2O_3$	
32	1 : 6	1300	3	$CA_6 \geq \alpha-Al_2O_3$	



Obr. 1. Postupnosť vzniku fáz v zmesi  $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$ ; 1 — difrakčný záznam CaO, 2 — difrakčný záznam  $C_{12}A_7$  (vz. č. 20), 3 — zmes 3 : 1,  $1000^{\circ}C$ , 0,5 hod. (vz. č. 2), 4 — zmes 3 : 1,  $1150^{\circ}C$ , 4 hod. (vz. č. 6), 5 — zmes 3 : 1,  $1200^{\circ}C$ , 24 hod. (vz. o. 8), 6 — zmes 3 : 1,  $1400^{\circ}C$ , 24 hod. (vz. č. 11).

Vzhľadom na značnú rýchlosť vzniku  $C_{12}A_7$  v zmesi s molárnym zložením 3 : 1 dalo by sa očakávať, že pri pomere zložiek 12 : 7 už pri nižších teplotách vznikne takto zodpovedajúci čistý minerál. V skutočnosti vzniká v zmesiach tohto zloženia popri  $C_{12}A_7$  aj malé množstvo CA i  $C_3A$  a v zmesi zostáva časť voľného CaO. So zvyšovaním teploty výpalu množstvo nerovnovážnych fáz klesá a pri teplote 1300 °C sme získali produkt, v ktorého difraktograme sa nenachádzajú línie prímiesnych fáz.

Chovanie zmesi s molárnym zložením 1 : 1 je podobné. Pri teplote 1000 °C vzniká zmes fáz s veľkou prevahou CA oproti malým množstvám  $C_{12}A_7$  a  $CA_2$ . Pri vyšších teplotách zostáva v zmesi už len stopové množstvo  $CA_2$ , ale odstrániť ho úplne sa nepodarilo ani výpalom pri 1400 °C. Po zvýšení obsahu CaO vo východiskovom roztoku o 1 % sa na difraktograme zmesi, vypálenej pri 1200 °C po dobu 2 hodín, objavili aj difrakčné čiary  $C_{12}A_7$ , zatiaľ čo v porovnávannej vzorke tieto čiary neboli prítomné. Analytické stanovenie voľného CaO vo vzorkách tejto série, ako aj vo vzorkách bohatších na  $Al_2O_3$ , prinieslo negatívne výsledky. Je preto pravdepodobné, že produkty obsahujú i malé množstvá zlúčenín bohatších na CaO ( $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ), ktoré difrakčná analýza nezachytí.

Najhladšie prebieha syntéza v zmesi s molárnym zložením 1 : 2, kde už po jedn hodinovom zžehre pri 1000 °C vzniká čistý kalciumdialuminát. V žiadnej zo sledovaných vzoriek tejto série sa neprejavil priebeh konkurenčných reakcií.

Nakoniec produkty výpalov zmesi s molárnym zložením 1 : 6 obsahujú síce už pri teplote 1000 °C zlúčeninu  $CA_6$  popri  $\alpha-Al_2O_3$ , ale korund zostáva vo vzorkách v znižujúcom sa množstve i pri vysokých teplotách.

## ZÁVER

Použitá metóda prípravy východiskových zmesí umožnila získať homogénny materiál, sledovaním ktorého pri relatívne nízkych teplotách (od 800 °C) sa zistil postupný vznik jednotlivých zlúčenín zo sústavy CaO— $Al_2O_3$ . Toto sa ukázalo byť obzvlášť cenným pri osvetlení vzniku  $C_3A$ , kde  $C_{12}A_7$  bol identifikovaný ako nestabilný medziprodukt. Poznatky z výpalov zmesí s molárnym pomerom 12 : 7, 1 : 1, a 1 : 6 ukazujú, že aj keď pri teplotách okolo 1000 °C vznikajú prevažne zlúčeniny so stechiometrickým zložením východiskovej zmesi, vedľa nich sa v produktoch nachádzajú aj iné zlúčeniny blízkeho zloženia. Na dosiahnutie rovnovážneho stavu je potrebné zvýšiť teplotu výpalu i čas zžehre. Čistú zlúčeninu  $CA_2$  sa podarilo získať naproti tomu už 1-hodinovým zžehrom pri 1000 °C.

## Literatúra

- [1a] Welch, J. H. v knihe: *Chimija cementov*, str. 23 (The Chemistry of Cements, Ed. by H. F. W. Taylor). Izd. literatury po stroitelstvu, Moskva 1969.
- [1b] Taylor H. F. W. v tej istej knihe, str. 455, 456.
- [2] Cockayne, B.: J. Amer. Cer. Soc. 49, 204 (1966).
- [3] Kohatsu, I., Brindley, G. W.: Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge 60, 79 (1968).
- [4] Iseki, T., Tagai, H.: J. Amer. Cer. Soc. 53, 582 1970.
- [5] Baldock, P. J., Parker, A., Sladdin, I.: J. Appl. Cryst. 3, 188 (1970).
- [6] Williamson, J., Glasser, F. P.: J. Appl. Chem. 12, 535 (1962).
- [7] Tagai, H., Iseki, T., Saeki, T., Kounosu, T.: Yogo Kyokai Shi, 77, 341 (1969).
- [8] Roy, R.: J. Amer. Cer. Soc. 39, 145 (1956).

- [9] Marcilly, Ch., Courty, Ph., Delmon, B.: *J. Amer. Cer. Soc.* 53, 56 (1970).  
 [10] de Lau, J. G. M.: *Amer. Cer. Soc. Bull.* 49, 572 (1970).  
 [11] Mulder, B. J.: *Amer. Cer. Soc. Bull.* 49, 990 (1970).  
 [12] Lea, F. M.: *Chimija cementa i betona*, str. 55. Gos. izd. Liter. po stroit., archit. i stroit. materialam, Moskva 1961.  
 [13] Majumdar, A. J., Roy, R.: *J. Amer. Cer. Soc.* 39, 435 (1956).  
 [14] Mědlov-Petrosjan, O. P., Babuškin, V. I.: *Silikattechnik*, 9, 209 (1958).  
 [15] Kuzel, J.: *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 91, 397 (1969).  
 [16] Roy, D. M., Roy, R.: *Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cement Washington, 1960 Natl. Bur. Std. (U.S. Monograph No. 43)*, Diel. 1, str. 312, 1962.  
 [17] Jeevaratnam, J., Glasser, F. P., Dent Glasser, L. S.: *J. Amer. Cer. Soc.* 47, 105, (1964).  
 [18] Nurse, R. W., Welch, J. H., Majumdar, A. J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 64, 323 (1965).

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Вилиам Фигуш и Эдмунд Канцлирж

*Научно-исследовательский институт неорганической химии САН, Братислава*

Азотнокислый кальций и алюминий были использованы в качестве исходных веществ для синтеза алюминатов кальция  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $CA_6$ . Концентрированные водные растворы, содержащие оба нитрата в молекулярных отношениях, высушивают и частично разлагают распылением аэрозоля раствора в нагретую платиновую чашку. Термическое разложение кончится при температуре 500—650 °С. Полученные тонкие аморфные порошки обладают высокой степенью химической гомогенности.

Химический и рентгенофазовый анализы порошковых проб, обжигаемых при температуре 800—1400 °С показали, что окислы быстро связываются в образовании алюминатов кальция даже при температуре около 1000 °С. В смеси с молекулярным отношением  $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$  во время нагревания образуется метастабильная фаза  $C_{12}A_7$  в максимальном количестве. Последующая реакция, во время которой остаточная свободная известь связывается с  $C_{12}A_7$  с образованием  $C_3A$ , протекает относительно медленно (рис. 1). В сериях проб с отношением  $CaO : Al_2O_3 = 12 : 7$ ,  $1 : 1$  и  $1 : 6$  наблюдалось образование преобладающего количества соединения с молекулярным отношением исходной смеси и небольшого количества других алюминатов кальция и свободных окислов, которые с повышением температуры и времени обжига постепенно исчезают. В смеси  $1 : 2$  образуется только диалюминат кальция, в то время как чистое соединение удалось получить после одночасового обжига при температуре 1000 °С.

*Рис. 1. Порошковые рентгенограммы, показывающие последовательность образования фаз в смеси молекулярного состава  $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$ ; 1 — рентгенограмма  $CaO$ , 2 — рентгенограмма  $C_{12}A_7$  (проба № 20), 3 — смесь в отношении  $3 : 1$ , температура 1000 °С, время обжига 0,5 часа (проба № 2), 4 — смесь в отношении  $3 : 1$ , температура 1150 °С, время обжига 4 часа (проба № 6), 5 — смесь в отношении  $3 : 1$ , температура обжига 1200 °С, время обжига 24 часа (проба № 8), 6 — смесь в отношении  $3 : 1$ , температура обжига 1400 °С, время обжига 24 часа (проба № 11).*

## SYNTHESIS OF SOME CALCIUM ALUMINATES

Viliam Figusch, Edmund Kanceliř

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*

Calcium and aluminium nitrates were used for synthesis of calcium aluminates  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$  and  $CA_6$ . Concentrated aqueous solutions containing both nitrates in stoichiometric ratios were dried and partially decomposed by spraying against the

inside of a preheated platinum dish. Thermal decomposition was completed at 500—650 °C. Fine aggregated amorphous powders were obtained.

Chemical and X-ray powder analysis of samples heated at temperatures from 800 to 1400 °C has shown that precursors react readily also at lower temperatures (around 1000 °C) to yield calcium aluminates.

In a mixture with molar ratio  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ , immediate formation of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  was observed. With the residual free lime the reaction then proceeds relatively slowly (Fig. 1). A series of samples with molar ratios of 12 : 7, 1 : 1 and 1 : 6 yielded for the greatest part compounds which corresponded to the molar composition of the starting mixtures. However, small quantities of other calcium aluminates and free oxides were also present, which gradually disappeared when the temperature and the duration of the run were increased. On the other hand, in a mixture with molar ratio 1 : 2 a pure compound  $\text{CA}_2$  was obtained by one-hour heating at 1000 °C.

*Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns showing the sequence of phase formation in a mixture with molar ratio  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ ; 1 — Diffraction patterns of  $\text{CaO}$ , 2 — Diffraction patterns of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (Sample No. 20), 3 — Mixture 3 : 1, 1000 °C, 1/2 hour (Sample No. 2), 4 — Mixture 3 : 1, 1150 °C hours (Sample No. 6), 5 — Mixture 3 : 1, 1200 °C, 24 hours (Sample No. 8), 6 — Mixture 3 : 1, 1400 °C, 24 hours (Sample No. 11).*