

SÚSTAVA $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

II. Reakčné produkty kremičito-hlinitých sféroidov a kysličníka vápenatého za hydrotermálnych podmienok pri teplote 200 °C

LADISLAV ŠTEVULA, JÁN PETROVIČ, MÁRIA KUBRANOVÁ
Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34, Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 14. 5. 1974

Kremičito-hlinité sféroidy s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 sa v zmesi s CaO pri mólovom pomere C/S + A = 0,5, 1,0 a 2,0 podrobili hydrotermálnemu procesu pri teplote 200 °C po dobu 24 hodín a 7 dní. Fázové zloženie, morfológia a tepelné premeny reakčných produktov autoklárovania sa sledovali pomocou rtg. difrakcie, elektrónovej mikroskopie a diferenciálnej termickej analýzy. Zistilo sa, že v závislosti od obsahu Al_2O_3 vo sféroidoch a mólového pomeru C/S + A obsahujú reakčné produkty kalciumsilikáthydráty a hydrogranáty, čiastočne anortit.

ÚVOD

Štúdium štvorzložkovej sústavy $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ za hydrotermálnych podmienok je súčasťou širšieho výskumu spojivových materiálov, ktorého cieľom je príspeť k prehĺbeniu poznatkov o sústave, ktorá je modelovou sústavou technologického procesu pre výrobu ľahčených stavebných materiálov na báze popolčiek.

Účelom experimentov bolo zistiť ako reaguje sféroidický kremičitý materiál s Ca(OH)_2 za hydrotermálnych podmienok, ak sféroidy SiO_2 obsahujú rôzne množstvá Al_2O_3 , ktorého značná časť je viazaná vo forme mullitu [1], [2], [3]. Celkové fázové zloženie reakčných produktov autoklárovania je dôležité predovšetkým z praktického hľadiska pri posudzovaní fyzikálne-mechanických vlastností ľahčených stavebných materiálov, v ktorých tmeliacimi fázami sú kalciumsilikáthydráty [4], [5], [6], [7], [8]. Z teoretického hľadiska bolo zaujímavé sledovať stupeň izomorfnej substitúcie kremíka hliníkom v reakčných produktoch autoklárovateľných sféroidov a kysličníka vápenatého.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

O príprave východiskových kremičitých a kremičito-hlinitých sféroidov s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 sa pojednáva v článku [9]. CaO sa pripravil žíhaním CaCO_3 p. a. pri teplote 1000 °C po dobu 4 hodín. Mechanicky homogénizované zmesi zložiek sa v platinových kelímkoch po pridaní prevarenej destilovanej vody upravili do polotekutej konzistencie a podrobili hydrotermálnemu procesu. Vzorky po vybratí z autoklárov sa sušili pri teplote 105 °C.

Použitá prístroje

Kryštalochemické fázové zloženie, morfológia a tepelné premeny produktov sa sledovali rtg. difraktografom fy Phillips, elektrónovým mikroskopom

Tesla BS-242, elektrónovým riadkovacím mikroskopom Stereoscan (Cambridge), DTA aparátúrou vlastnej výroby a derivatografom MOM maďarskej výroby. Fázy sa identifikovali podľa údajov „Powder diffraction file“ [10].

Výsledky

Rtg. fázové zloženie produktov vzniklých reakciou sféroidov a CaO v trvaní 24 hodín:

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 0,5$ vzniká zo sféroidov SiO_2 tobermorit s malým obsahom gyrolitu. Zo sféroidov zloženia 90 % $\text{SiO}_2 + 10$ % Al_2O_3 vzniká tobermorit a hydrogranát. Zo sféroidov zloženia 70 % $\text{SiO}_2 + 30$ % Al_2O_3 vzniká produkt s väčším podielom hydrogranátu. Sféroidy zloženia 50 % $\text{SiO}_2 + 50$ % Al_2O_3 reagujú s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku dvoch hydrogranátových fáz, ktoré parametrami medzirovinných vzdialeností sú blízke hydrogranátu C_3ASH_4 [11].

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 1,0$ vzniká ako reakčný produkt sféroidov SiO_2 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmes xonotlitu a tobermoritu. Zo sféroidov s obsahom 10 a 30 % Al_2O_3 vzniká hydrogranát s malým podielom tobermoritu. Sféroidecký materiál zloženia 50 % $\text{SiO}_2 + 50$ % Al_2O_3 reaguje za vzniku dvoch hydrogranátových fáz. Všetky vzorky obsahujú $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 2,0$ vzniká zo sféroidov SiO_2 ako jediná fáza hillebrandit. Zo sféroideckého materiálu s obsahom 10 a 30 % Al_2O_3 vzniká zmes tobermoritu podobných fáz a hydrogranátu. Zo sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 vzniká ako jediná fáza hydrogranát. Všetky vzorky obsahujú $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Rtg. fázové zloženie produktov vzniklých reakciou sféroidov a CaO v trvaní 7 dní:

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 0,5$ vzniká zo sféroidov SiO_2 tobermorit a gyrolit. Zo sféroidov s obsahom 10 a 30 % Al_2O_3 vzniká tobermorit s obsahom Al_2O_3 a hydrogranát. Sféroidy s obsahom 50 % Al_2O_3 reagujú s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku dvoch hydrogranátových fáz a anortitu.

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 1,0$ vzniká zo sféroidov SiO_2 xonotlit. Sféroidy s obsahom 10 a 30 % Al_2O_3 reagujú za vzniku tobermoritickej hydrogranátovej fázy. Sféroidy s obsahom 50 % Al_2O_3 reagujú za vzniku dvoch hydrogranátových fáz.

Pri mólovom pomere C/S a $C/S + A = 2,0$ vzniká zo sféroidov SiO_2 hillebrandit, ktorý vzniká v malom množstve aj zo sféroideckého materiálu s obsahom 10 % Al_2O_3 . V reakčných produktoch sféroidov s obsahom 30 a 50 % Al_2O_3 je prítomná hydrogranátová fáza. Všetky vzorky obsahujú $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Celkové prehľadné fázové zloženie reakčných produktov autoklávovania je uvedené v tabuľke I.

Ďalším kritériom pre posúdenie vlastností reakčných produktov autoklávovania kremičito-hlinitých sféroidov a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je ich morfológia, ktorú ovplyvňuje rad faktorov.

Na elektronogramoch niektorých vzoriek autoklávovaných po dobu 7 dní, možno identifikovať produkty, ktoré z hľadiska morfológie sú identické a údajmi rtg. difrakčných záznamov. Napr. sféroidecký SiO_2 pri $C/S = 1,0$ reaguje s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku ihličiek a hranolčekov xonotlitu, ktoré v niektorých prípadoch sú priepustné pre elektróny. Mnohé z útvarov sú lemované priesvitnou vrstvou (obr. 1). Pri mólovom pomere $C/S = 2,0$ reaguje sféro-

Tabuľka I

Produkty reakcie kremičito-hlinitých sféroidov a hydroxidu vápenatého za hydrotermálnych podmienok

°C/dni	Mol. Pom.	100 % SiO_2	90 % SiO_2 + 10 % Al_2O_3	70 % SiO_2 + 30 % Al_2O_3	50 % SiO_2 + 50 % Al_2O_3
200/1	0,5	tobermorit gyrolit	hydrogranát tobermorit	hydrogranát tobermorit	dve hydro- granátové fázy
	1,0	xonolit tobermorit	CSH I tobermorit hydrogranát	hydrogranát	dve hydro- granátové fázy
	2,0	hillebrandit	CSH I hydrogranát	tobermorit	hydrogranát
200/7	0,5	tobermorit gyrolit	tobermorit hydrogranát	tobermorit hydrogranát	dve hydro- granátové fázy anortit
	1,0	xonolit	tobermorit hydrogranát	hydrogranát tobermorit	dve hydro- granátové fázy
	2,0	hillebrandit	hillebrandit	hydrogranát	hydrogranát

dický SiO_2 za vzniku hillebranditu, ktorý vytvára hrubšie tyčinky typicky lúčovité rozšírené. Okrem nich vidieť na obrázku kryštaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a nezreagované, korodované sféroidy východiskového materiálu (obr. 2).

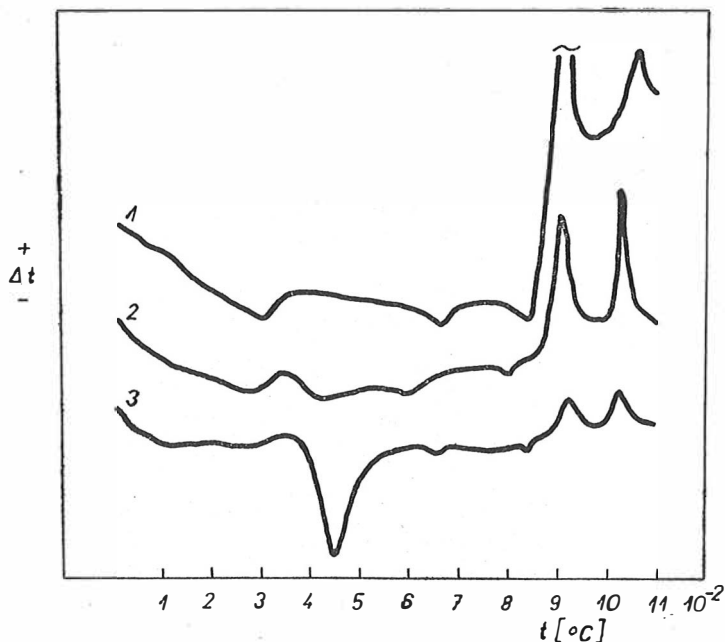
Interpretácia elektronogramov s reakčnými produktami sféroidov s obsahom 50 % Al_2O_3 je v porovnaní s vyššie uvedenými zložitejšia. Kým rtg. difrakčný záznam vzorky s mólovým pomerom C/S + A = 0,5 nasvedčuje prítomnosti dvoch hydrogranátových fáz a anortitu, podľa elektronogramu sa tieto fázy vyznačujú rozličným habitusom a menej výrazným morfológickým vymedzením prítomných útvarov (obr. 3). Drobné tmavé zrná bez zjavných hrán môžu patriť hydrogranátovej fáze, kým priesvitné prizmatické útvary potvrdzujú prítomnosť anortitu. Ďalej sa vo vzorke nachádzajú útvary pozostávajúce zo zhlukov drobných ihličiek a amorfneho materiálu bližšie neurčeného.

Z rtg. difrakčných záznamov vzoriek s vyšším mólovým pomerom C/S + A vyplýva, že anortitická fáza v reakčných produktoch postupne vzniká a vytvára sa len jedna hydrogranátová fáza. Avšak podľa habitusu fáz na elektronogramoch možno usudzovať, že podiel anortitu vo vzorkách je ešte stále značný. Na obr. 4 a obr. 5 vidieť oktaédre hydrogranátu a prizmy anortitu. Šupinkovité útvary však nasvedčujú prítomnosti tobermoritu s určitým obsahom Al_2O_3 .

Výsledky získané pomocou elektrónového mikroskopu ukázali, že so stúpajúcim obsahom Al_2O_3 vo sféroidickom materiáli sú reakčné produkty morfológicky menej výrazné, čo zťažuje ich interpretáciu. Skúmané vzorky obsahujú podiel nezreagovaných sféroidov, ktoré podľa trvania hydrotermálneho procesu sú viac alebo menej narušené, vo väčšine prípadov viazané na reakčné produkty kryštalickou alebo gélovitou vrstvou.

Počas krátkodobého pôsobenia hydrotermálneho procesu vytvárajú sa gélovité, prípadne kryptokryštalické reakčné produkty, na identifikáciu ktorých je výhodné použiť diferencnú termickú analýzu. Pomocou DTA možno

zistiť napr. malé množstvá tobermoritickej fázy podľa typickej exotermnej výchyľky v teplotnom rozsahu 850—900 °C. Podľa endotermnej výchyľky pri 360 °C [12], prípadne v teplotnom rozmedzí 250—440 °C možno usudzovať na hydrogranátovú fázu [13].



Obr. 6. Krivky DTA reakčných produktov sféroidov SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za teploty 200 °C po 24 hodinách reakcie. Mólóv ý pomer C/S + A = 0,5 (krivka 1), C/S + A = 1,0 (krivka 2) a C/S + A = 2,0 (krivka 3).

Na obr. 6 sú krivky DTA reakčných produktov sféroidov s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 pri mólóv om pomere C/S + A = 0,5. Na krivke DTA ① je v teplotnom rozmedzí 200—300 °C slabá endotermná výchyľka, ktorá vzniká únikom chemisorbovanej vody z reakčného produktu. Exotermná výchyľka pri 870 °C odpovedá premene tobermoritu na wollastonit. Druhá exotermná výchyľka pri 1 050 °C patrí rozkladu hydrogranátovej fázy, z ktorej vzniká anortit. Na krivke ② je endotermná výchyľka spojená s únikom chemisorbovanej vody podstatne výraznejšia. Endotermná výchyľka v rozmedzí teplôt 400—420 °C vzniká únikom hydroxylovej vody z hydrogranátu. Tobermoritická fáza tejto vzorky v porovnaní s predošlou sa rozkladá pri teplote 950 °C. Teplota rozkladu hydrogranátu zostáva nezmenená. Zvyšuje sa intenzita oboch exotermných výchyľiek. Na krivke ③ sa prítomnosť hydrogranátovej fázy v porovnaní s predošlými vzorkami prejavuje odlišne. Z dvoch slabých endotermných výchyľiek v teplotnom rozmedzí 200—500 °C vzniká jediná intenzívna výchyľka s maximom pri 440 °C. Exotermné výchyľky odpovedajú vyššie uvedeným fázam.

DISKUSIA

Z literárnych údajov a získaných výsledkov vyplýva, že kým koprecipitované kremičito-hlinité gély reagujú s kysličníkom vápenatým ako jedna fáza, tepelne spracované gély po sféroidizácii reagujú s kysličníkom vápenatým ako heterogenná zmes SiO_2 a Al_2O_3 . Z homogenného gélu s jednou fázou vzniká teda kryštalizáciou heterogenná sústava, v ktorej koexistujú dve fázy — cristobalitická a mullitická. Dané fázové zloženie sa nemení ani vo sféroidickom materiáli. Z východiskového heterogenného sféroidického materiálu reaguje cristobalitická fáza oddelene za vzniku kalciumsilikáthdrátových fáz, kým mullitická reaguje za vzniku hydrogranátov. Preto napr. reakčný produkt sféroidov s obsahom 10 % Al_2O_3 obsahuje hydrogranát — inak by totiž Al izomorfne substituoval Si a vznikla by tobermoritická fáza. Podľa obsahu Al_2O_3 vo sféroidickom materiáli a podľa mólového pomeru C/S + A nachádzajú sa teda vo vzorkách kalciumsilikáthdráty a hydrogranáty.

Pri porovnávaní interpretovaných kriviek DTA a rtg. difrakčných záznamov uvedených vzoriek možno konštatovať, že DTA zaznamenáva citlivejšie prítomnosť tobermoritu ako hydrogranátu v dôsledku priaznivejšieho tepelného sfarbenia reakcie u tobermoritu. Naproti tomu čiary rtg. difrakčného záznamu hydrogranátu sú dostatočne intenzívne pre jeho jednoznačnú identifikáciu. Prítomnosť dvoch hydrogranátových fáz zistených pomocou rtg. difrakcie sa na krivkách DTA výraznejšie neprejavuje.

Napriek tomu, že na elektronogramoch je možné s istotou identifikovať zaoblené tmavé zrná hydrogranátov, nie je identifikácia dvoch hydrogranátových fáz jednoznačná pre nepatrné rozdiely v ich morfológickom vymedzení. Nie je vylúčené, že zmenou podmienok, napr. dlhším pôsobením hydrotermálneho procesu — sa zvýrazní rozdiel v tvare, alebo veľkosti zrn jednotlivých hydrogranátových fáz, v dôsledku čoho bolo by možné navzájom ich rozlíšiť — čo je cieľom ďalšej práce.

Z Á V E R

K štúdiu sústavy $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ sa ako východiskový materiál použili kremičito-hlinité sféroidy, ktoré sa v zmesi s CaO podrobili hydrotermálnemu procesu pri teplote 200 °C v trvaní 24 hodín a 7 dní. Sféroidický materiál reaguje za experimentálnych podmienok ako heterogenná zmes kysličníka kremičitého a hlinitého v porovnaní s koprecipitovanými kremičito-hlinitými géľami, ktoré s CaO reagujú ako homogenná zmes, t. j. ako jedna fáza. Reakciou vznikajú kalciumsilikáthdráty, hydrogranátové fázy a čiastočne anorit. Časť sféroidov a Ca(OH)_2 ostáva za daných podmienok nezreagovaná.

LITERATÚRA

- [1] Petrovič J.: Chem. zvesti 23, 507 (1969).
- [2] Budnikov P. P.: *Neorganické materiály*. str. 206, Izdatelstvo „Nauka“, Moskva 1968.
- [3] Šauman Z.: *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, IV. diel, str. 122, Tokyo 1968.
- [4] Jambor J.: Staveb. čas. SAV 17, 1 (1969).
- [5] Merkle G., Ohnemüller W.: *Tonind. Ztg.* 91, 161 (1967).

- [6] Hochstetter R.: *Tonind. Ztg.* 91, 450 (1967).
[7] Taylor H. F. W.: *The Chemistry of Cement*, II. diel. Acad. Press, London, New York 1964.
[8] Butt Ju. M.: *Silikattechn.* 12, 281 (1961).
[9] Števíla L., Petrovič J., Kubranová M.: *Silikáty* 2, 18 (1975).
[10] *Powder diffraction file 1971*, Joint committee on powder diffraction standards.
[11] Assarson G.: *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, I. diel, Washington 1960.
[12] Butt Ju. M., Timašev V. V.: *Praktikum po chimičeskoj technologii vjažuščich materialov*, str. 296, Izdatelstvo „Vyššaja škola“, Moskva 1973.
[13] Marchese B., Mascolo G., Sersale R.: *J. Am. Cer. Soc.* 55, 147 (1972).

СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
II. ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ СИЛИКАТОАЛЮМИНИЕВЫХ СФЕРОИДОВ И ОКИСИ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 200 °С

Ладислав Штевила, Ян Петрович, Мария Кубранова

Институт неорганической химии САН, Братислава

Силикатоалюминиевые сфериды, содержащие 10, 30 и 50 % Al_2O_3 , в смеси с CaO при молярном отношении $\text{C/S} + \text{A} = 0,5, 1,0$ и $2,0$ подвергались гидромальному процессу при температуре 200 °С во время 24 часов и 7 дней. Состав фаз, морфология и термические превращения продуктов реакции автоклавирования исследовались с помощью рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и дифференциального термического анализа. Было установлено, что продукты реакции состоят в зависимости от содержания Al_2O_3 в силикатоалюминиевых сфероидах и молярного отношения $\text{C/S} + \text{A}$ из гидросиликатов кальция и гидротерматов, отчасти анортиты.

- Рис. 1. Электронограмма продукта реакции сферидов SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{C/S} = 1,0$ при температуре 200 °С после 7 дней.
Рис. 2. Электронограмма продукта реакции сферидов SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{C/S} = 2$ при температуре 200 °С после 7 дней.
Рис. 3. Электронограмма продукта реакции сферидов SiO_2 с содержанием 50 % Al_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{C/S} + \text{A}$ при температуре 200 °С после 7 дней.
Рис. 4. Электронограмма продукта реакции сферидов SiO_2 с содержанием 50 % Al_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{C/S} + \text{A} = 1,0$ при температуре 200 °С после 7 дней.
Рис. 5. Электронограмма продукта реакции сферидов SiO_2 с содержанием 50 % Al_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{C/S} + \text{A} = 2,0$ при температуре 200 °С после 7 дней.
Рис. 6. Кривые ДТА продуктов реакции сферидов SiO_2 с содержанием 50 % Al_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 200 °С после 24 часов реакции. Молярное отношение $\text{C/S} + \text{A} = 0,5$ (кривая 1), $\text{C/S} + \text{A} = 1,0$ (кривая 2), $\text{C/S} + \text{A} = 2,0$ (кривая 3).

THE SYSTEM CaO—SiO₂—Al₂O₃—H₂O UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

II. REACTION PRODUCTS OF SILICA-ALUMINA SPHERODIS AND CALCIUM OXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AT 200 °C

Ladislav Števíla, Ján Petrovič, Mária Kubranová

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

Silica-alumina spheroids containing 10, 30 and 50 % Al₂O₃, in mixture with CaO at a molar ratio C/S + A = 0.5, 1.0 and 2.0 respectively, were subjected to hydrothermal treatment at 200 °C for a period of 24 hours or 7 days. Phase composition, morphology and thermal transformations of the reaction products of autoclaving were examined by means of X-ray diffraction, electron microscopy and DTA. It has been found that according to Al₂O₃ content in silica-alumina spheroids and to molar ratio C/S + A the reaction products contain calcium silicate hydrates and hydrogarnets, and partially also anorthite.

Fig. 1. Electron micrograph of the reaction product of SiO₂ spheroids and Ca(OH)₂ at C/S = 1.0 at 200 °C after 7 days.

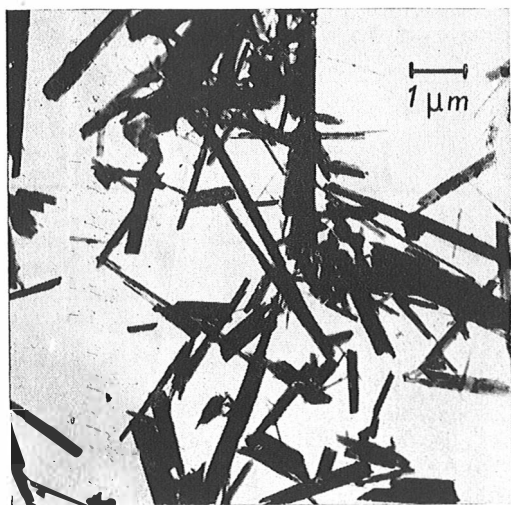
Fig. 2. Electron micrograph of the reaction product of SiO₂ spheroids and Ca(OH)₂ at C/S = 2.0 at 200 °C after 7 days.

Fig. 3. Electron micrograph of the reaction products of SiO₂ spheroids and Ca(OH)₂ at C/S + A = 0.5 at 200 °C after 7 days.

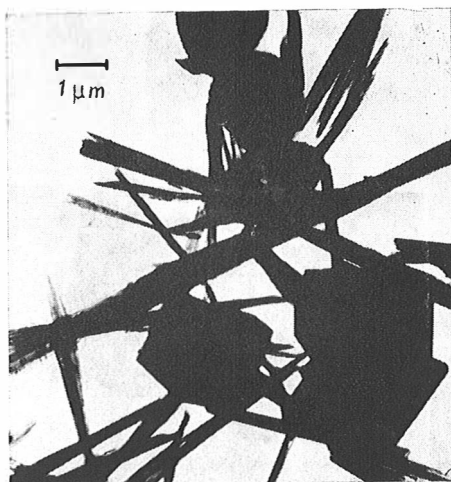
Fig. 4. Electron micrograph of the reaction product of SiO₂ spheroids containing 50 % Al₂O₃ and Ca(OH)₂ at C/S + A = 1.0 at 200 °C after 7 days.

Fig. 5. Electron micrograph of the reaction product of SiO₂ spheroids and Ca(OH)₂ at C/S + A = 2.0 at 200 °C after 7 days.

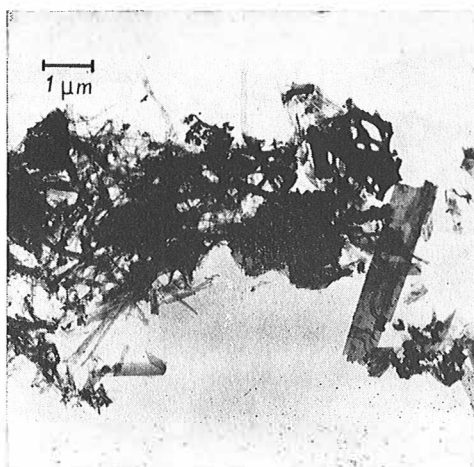
Fig. 6. DTA curves of the reaction products of SiO₂ spheroids containing 50 % Al₂O₃ and Ca(OH)₂ at 200 °C after 24 hours of reaction. Molar ratio C/S % A + 0.5 (curve 1), C/S + A = 1.0 (curve 2), C/S + A = 2.0 (curve 3).



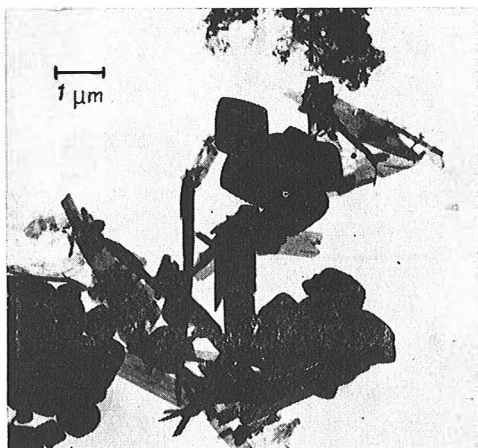
Obr. 1. Elektronogram reakčného produktu sféroidov SiO_2 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri $\text{C/S} = 1,0$ za teploty 200°C po 7 dňoch.



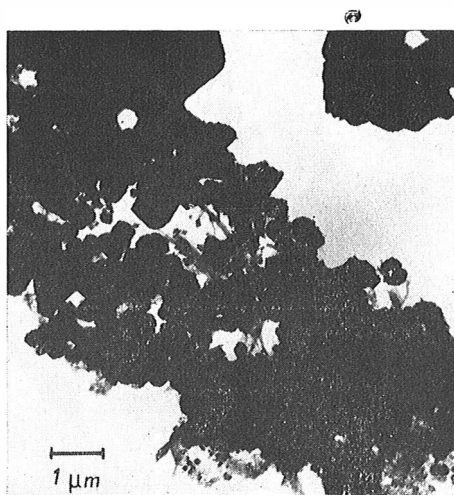
Obr. 2. Elektronogram reakčného produktu sféroidov SiO_2 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri $\text{C/S} = 2,0$ za teploty 200°C po 7 dňoch.



Obr. 3. Elektronogram reakčného produktu sféroidov SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri $\text{C/S} + \text{A} = 0,5$ za teploty 200°C po 7 dňoch.



Obr. 4. Elektronogram reakčného produktu sféroidov SiO₂ s obsahom 50 % Al₂O₃ a Ca(OH)₂ pri C/S + A = 1,0 za teploty 200 °C po 7 dňoch.



Obr. 5. Elektronogram reakčného produktu sféroidov SiO₂ s obsahom 50 % Al₂O₃ a Ca(OH)₂ pri C/S + A = 2,0 za teploty 200 °C po 7 dňoch.