

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

III. Reakčné produkty kremičito-hlinitých sféroidov a kyslíčnika vápenatého za hydrotermálnych podmienok pri teplote 300 a 350 °C

LADISLAV ŠTEVULA, JÁN PETROVIČ

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 24. 7. 1974

Zmesi kremičito-hlinitých sféroidov a kyslíčnika vápenatého o mólovom pomere $C/S + A = 0,5, 1,0$ a $2,0$ sa podrobili hydrotermálnemu procesu pri teplote 300 a 350 °C v časovom intervale 24 hodín a 7 dní. Sledovalo sa rtg. fázové zloženie, morfológia reakčných produktov autoklárovania a reakčný mechanizmus ich vzniku s ohľadom na metastabilný charakter fáz študovanej sústavy pri teplote 200 °C.

Zistilo sa, že v závislosti od teploty hydrotermálneho procesu, obsahu Al_2O_3 vo sféroidoch a mólového pomeru $C/S + A$ vytvára sa tobermorit, ktorého premena smeruje k vzniku stálejších fáz s vyšším mólovým pomerom C/S , v ktorých kremík môže byť izomorfne substituovaný hliníkom. Za uvedených teplôt vznikajú popri kalciumsilikáthydrátoch a hydrogranátoch aj bezvodé fázy — anortit a wollastonit.

ÚVOD

Štúdium a znalosť jednotlivých stupňov a postupnosť vzniku fáz [1], [2] umožňuje extrapoláciou predvídať charakter konečných produktov reakcie sféroidického materiálu s kyslíčnikom vápenatým, najmä ak za daných experimentálnych podmienok sa dá predpokladať, že sa urýchli dosiahnutie rovnováhy.

Za použitia pórovitých sklovitých materiálov môže byť sústava za danej teploty v rovnováhe, pretože vznikajú fázy [3], ktoré nemajú sklon k difúzií iónov, ktorá je podmienkou pre vznik jedinej fázy, resp. homogenného reakčného produktu. Ak sa jedná o materiál neporézny, alebo málo porézny — ako je tomu za daných experimentálnych podmienok — možno očakávať, že sklovité materiály vytvoria rovnovážne produkty skôr ako akékoľvek iné kombinácie, napr. zmesi kyslíčnikov alebo gélov [4].

Experimenty, ktoré sa vzhľadom na technickú dôležitosť problému previedli už pri teplote 200 °C [5] ukázali, že fázové zloženie reakčných produktov je v širokom rozsahu mólového pomeru C/S metastabilné a závislé od druhu a stavu východiskového kremičitého materiálu [6]. Za vyšších teplôt hydrotermálneho procesu môže dôjsť k fázovým premenám intermediárnych produktov za vzniku stálejších fáz v užšom rozsahu mólového pomeru C/S , prípadne bez ohľadu na stav kremičitej zložky [7]. Následnosť fáz môže byť ovplyvnená ďalšími malými zmenami experimentálnych podmienok, napr. v závislosti od pomeru tuhej fázy a vody (suspenzie, pasty) [8]. Pri teplotách pod kritickým bodom varu vody je rýchlosť reakcie riadená prevažne difúziou reagujúcich látok [9], [10], [11] a uplatňujú sa aj ďalšie faktory, napr. značný stupeň depolymerizácie a aktivita kremičitej zložky. Vplyv kremičitej zložky

je markantný pri vzniku hydrogranátových a zeolitických fáz, napr. zo skiel [12].

Fázové zloženie sa v priebehu hydrotermálneho procesu môže značne meniť podľa experimentálnych podmienok a ustáli sa len po dlhom pôsobení hydrotermálneho procesu. Podľa Carlsona dochádza pri teplote 215 °C k fázovej premene C_3AH_6 na $C_4A_3H_3$ a $Ca(OH)_2$. Avšak už malý obsah SiO_2 posúva teplotu premeny k 300 °C. Ukázalo sa zaujímavým zistiť, či dochádza k fázovej premene hydrogranátu C_3ASH_4 , pri akej teplote a aké sú jej produkty, najmä, pokiaľ ide o hydrogranáty s rôznym obsahom Al_2O_3 v kremičito-hlinitých sférooidoch v rade tuhých roztokov $C_3AH_6-C_3AS_3$.

Podľa Assarsona vzniká najprv hydrogranát zloženia $C_3A \cdot 1,5 SiO_2 \cdot 3 H_2O$, ktorý v priebehu ďalšieho autoklárovania mení svoje zloženie na $C_3A \cdot 0,5 SiO_2 \cdot 5 H_2O$. Ak hydroxid vápenatý pôsobí na SiO_2 pri vyššej teplote hydrotermálneho procesu, resp. ak kremičitý materiál ľahšie podlieha agresívnemu prostrediu — vytvárajú sa na rtg. difrakčnom zázname difúzne čiary alebo pásy. Ak agresívne prostredie pôsobí pomaly, difúzne čiary sa rozdeľujú na skupiny zreteľne od seba oddelených čiar v dôsledku rytmickej kryštalizácie..

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava východiskových kremičitých a kremičito-hlinitých sférooidov, ich autoklárovanie v zmesi s hydroxidom vápenatým a použité prístroje sú uvedené v práci [5].

Výsledky

Rtg. fázové zloženie produktov reakcie kremičitých a kremičito-hlinitých sférooidov a hydroxidu vápenatého pri teplote 300 °C po dobu 24 hodín a 7 dní je uvedené v tabuľke I. Podľa lineárnej intenzity rtg. difrakčných čiar sa určilo pomerné zastúpenie fáz vo vzorkách a ich poradie.

Za tejto teploty sa vytvoril tobermorit obsahujúci Al_2O_3 , hydrogranát C_3ASH_4 , prípadne dve hydrogranátové fázy odlišné, ale blízke parametrami medzirovinných vzdialeností:

Å 5,08	4,39	3,34	2,78	2,28	2,02
Å 5,02	4,33	3,29	2,73	2,24	1,99

Reakčné produkty môžu ďalej obsahovať anortit pri nižšom a Royove fázy X, Y resp. Z [13] pri vyššom mólovom pomere C/S + A. V reakčných produktoch sférooidov s obsahom 10 a 30 % Al_2O_3 pri mólovom pomere C/S + A = 1,0 sa okrem uvedených fáz vytvára xonotlit. Z jeho rtg. difrakčného záznamu vyplýva, že dochádza k čiastočnému posunu hodnôt medzirovinných vzdialeností v dôsledku izomorfnej substitúcie časti kremíka hliníkom. Reakčné produkty obsahujú hydroxid vápenatý.

Na stereoelektronograme vzorky sférooidov s obsahom 50 % Al_2O_3 pri mólovom pomere C/S + A = 1,0 autoklárovanej po dobu 7 dní vidieť, že vzorka obsahujúca podľa rtg. fázovej analýzy iba dve fázy, pozostáva z hľadiska morfológie najmenej z troch druhov útvarov, z ktorých dva patria zrejme jednej fáze (obr. 1). Vo vzorke prevládajú oktaédre hydrogranátu s rôznym stupňom dokonalosti kryštálových plôch. V menšej miere sú zastúpené korodované kryštalické i guľočkovité útvary. Prizmatické tyčinky patria

Tabuľka I

Rtg. fázové zloženie produktov reakcie sféroidov a Ca(OH)₂ za hydrotermálnych podmienok pri teplote 300 °C po dobu 24 hodín a 7 dní

Produkty reakcie kremičito-hlinitých sféroidov a hydroxidu vápenatého za hydrotermálnych podmienok					
°C/dni	Mol. pom.	100 % SiO ₂	90 % SiO ₂ + + 10 % Al ₂ O ₃	70 % SiO ₂ + + 30 % Al ₂ O ₃	50 % SiO ₂ + + 50 % Al ₂ O ₃
300/1	0,5	Gyrolit Tobermorit	Tobermorit C ₃ ASH ₄	Tobermorit C ₃ ASH ₄	Anortit C ₃ ASH ₄ Böhmit
	1,0	Xonotlit	Tobermorit Fáza Z xonotlit	Tobermorit C ₃ ASH ₄ fáza Z	C ₃ ASH ₄
	2,0	Fáza X	Fáza X	C ₃ ASH ₄ fáza X	C ₃ ASH ₄
300/7	0,5	Xonotlit	Tobermorit Xonotlit	Anortit Tobermorit C ₃ ASH ₄	Anortit C ₃ ASH ₄ Böhmit
	1,0	Xonotlit	Xonotlit	C ₃ ASH ₄ Xonotlit	Dve hydrogranátové fázy
	2,0	Hillebrandit	Fáza X	C ₃ ASH ₄ Fáza X a Z	C ₃ ASH ₄

malému podielu anortitu, ktorý sa nachádza prevažne vo vzorkách s nižším mólovým pomerom C/S + A. Niektoré čiastočky pozostávajú zo stmelенých zvlnených lístčikov nepravidelne ohraničených, ktorými sú pokryté vo väčšej alebo menšej miere aj plochy kryštalických útvarov.

Rtg. fázové zloženie produktov reakcie kremičitých a kremičito-hlinitých sféroidov a hydroxidu vápenatého pri teplote 350 °C po dobu 24 hodín a 7 dní je zhrnuté v tabuľke II.

Z tabuľky vidieť, že fázové zloženie reakčných produktov sa v porovnaní s predchádzajúcou tabuľkou čiastočne mení. Zaniká tobermorit a podstatne klesá podiel Royových fáz. Výraznejší je podiel anortitu. Xonotlit vzniká v širšom rozsahu mólového pomeru. Pozoruhodný je vznik C₃SH₂ v reakčných produktoch sféroidov s vysokým obsahom Al₂O₃ pri C/S + A = 2,0. Vzorky s mólovým pomerom C/S + A vyšším ako 0,5 najmä po jednodennom autoklavovaní obsahujú hydroxid vápenatý.

Na stereoelektronograme vzorky sféroidov s obsahom 50 % Al₂O₃ pri C/S + A = 0,5 v trvaní 7 dní sú zrejme dobre vykryštalizované zrasty hydrogranátu C₃ASH₄ v podobe veľkých (dostatok voľného priestoru) a malých kryštálov, z ktorých niektoré (veľmi sporadicky) sú pokryté zložkou zrejme amorfného charakteru (obr. 2), ktorou môže byť kryptokryštalický kalcit. Reakciu sféroidov s hydroxidom vápenatým môže však z produktu gélovitého

Tabulka II

Rtg. fázové zloženie produktov reakcie sféroidov a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za hydrotermálnych podmienok pri teplote $350\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodín a 7 dní

Produkty reakcie kremičito-hlinitých sféroidov a hydroxidu vápenatého za hydrotermálnych podmienok					
$^\circ\text{C}/\text{dni}$	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
350/1	0,5	Xonotlit	Xonotlit Tobermorit	Anortit Xonotlit C_3ASH_4	Anortit C_3ASH_4 Böhmit
	1,0	Xonotlit	Xonotlit	Fáza Z xonotlit Xonotlit	C_3ASH_4 Anortit
	2,0	Hillebrandit	Fáza X	Fáza X	C_3ASH_4
350/7	0,5	Xonotlit	Xonotlit Tobermorit C_3ASH_4	Anortit Wollastonit C_3ASH_4 Xonotlit	Anortit C_3ASH_4 Böhmit
	1,0	Xonotlit	Foshagit Xonotlit	Xonotlit Foshagit	C_3ASH_4 Xonotlit
	2,0	Hillebrandit Xonotlit	C_3SH_2 Foshagit C_3ASH_4	C_3SH_2 C_3ASH_4	C_3ASH_4

vzhľadu vzniknúť v časovom rozpätí dlhšom ako za podmienok experimentu kryštalický produkt. Zhľuky malých plochých šesťuholníkov sú poukladané, prípadne pospájané v podobe poréznej, tixotropnej mikroštruktúry.

DISKUZIA

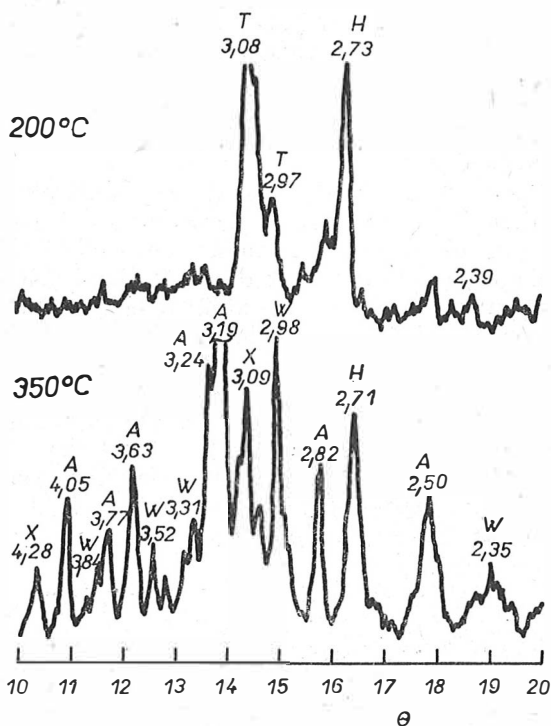
Pri porovnávaní tabuliek reakčných produktov vznikajúcich pri $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ vidieť, že napr. tobermorit vznikajúci ešte pri $300\text{ }^\circ\text{C}$ sa pri vyššej teplote mení na stálejší xonotlit. Vplyv prítomnosti hliníka sa prejavuje skôr pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$ vznikom hydrogranátu v porovnaní s teplotou $350\text{ }^\circ\text{C}$, pri ktorej vznikajú kaleiumsilikáthydrátové fázy s vyšším mólovým pomerom C/S, v ktorých nie je vylúčená izomorfná substitúcia kremíka hliníkom.

V reakčnom produkte sféroidov s 30 % Al_2O_3 pri C/S + A = 1,0 vzniká pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$ tobermorit s obsahom Al_2O_3 , hydrogranát C_3ASH_4 a Royova fáza Z. Predĺžením procesu vzniká transformáciou tobermoritu xonotlit, zvýši sa podiel hydrogranátu, ale Royova fáza Z zaniká. Pri teplote $350\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká z rovnakého východiskového materiálu v kratšom časovom intervale reakčný produkt s prevládajúcou Royovou fázou Z a menším podielom xonotlitu. Ukázalo sa, že xonotlit je stály aj po dlhšom časovom intervale a Royovu fázou Z vystrieda foshagit. Dlhší časový interval a vyššia teplota neprispievajú

teda k dosiahnutiu rovnovážneho stavu produktu s jedinou fázou. Túto skutočnosť možno interpretovať ako dôsledok pomalého a postupného rozpúšťania sa sféroidov v prostredí vodnej suspenzie hydroxidu vápenatého. Je to dané charakterom sféroidov — ich zložením, hutnosťou a najmä disperzitou.

Pri nižšej teplote a v kratšom časovom intervale hydrotermálneho procesu sa pri nižších mólových pomeroch C/S + A vytvárajú v reakčných produktoch sféroidov SiO₂ s obsahom 30 a 50 % Al₂O₃ dve hydrogranátové fázy s nevelkými, ale odlišnými parametrami medzirovinných vzdialeností.

Vo vzorkách s vyšším obsahom Al₂O₃ vo sféroidoch pri mólovom pomere C/S + A = 2,0 vznikajú okrem hydrogranátu C₃ASH₄ aj kalciumsilikáthydráty s prevažne vyšším mólovým pomerom C/S než by sa očakávalo, napriek tomu, že časť hydroxidu vápenatého ostáva nezreagovaná. Vznik C₃SH₂ je možné vysvetliť pseudomorfózou dikalciumsilikáthydrátu C₂SH, alebo reaktívnejším sféroidickým materiálom v dôsledku väčšieho stupňa neusporiadanosti štruktúry. Mitsuda [16] uvádza, že C₃SH₂ vzniká pri reakcii niektorých zeolitov s kyslíčnikom vápenatým za hydrotermálnych podmienok. Vznik tejto fázy možno interpretovať aj na základe heterogenného charakteru kremičito-hlinitých sféroidov, v ktorých s obsahom Al₂O₃ ubúda SiO₂, ktorý potom



Obr. 3. Rtg. difrakčné záznamy reakčného produktu sféroidov SiO₂ s obsahom 30 % Al₂O₃ autoklavovaných s Ca(OH)₂ pri mólovom pomere C/S + A = 0,5 za teploty 200 a 350 °C po dobu 7 dní (T — tobermorit, H — hydrogranát, A — anortit, W — wollastonit, X — xonotlit).

s relatívnym prebytkom CaO reaguje za vzniku fázy obohatenej kysličníkom vápenatým.

Ak sa porovná vyššie uvedené rťg. fázové zloženie reakčných produktov s ich zložením pri teplote 200 °C [5] ktoré je odlišné, možno konštatovať, že fázové zloženie konečných produktov sa dosahuje pomaly nielen pri teplote 200 °C, ale aj za teplôt vyšších.

V niektorých reakčných produktoch vzoriek s nižším obsahom Al_2O_3 vo sféroidoch pri mólovom pomere $\text{C/S} + \text{A} = 0,5$ sa ukázalo, že existenčná oblasť gyrolitu sa nachádza v celom rozsahu teplôt a časových intervalov.

Tobermorit, ktorý sa vytvára pri nižších teplotách cez prechodné fázy CSH II a CSH I, vzniká rýchlejšie pri vyššej teplote a je prechodnou fázou meniacou sa na xonotlit. Za prítomnosti hliníka sa premena CSH I na tobermorit urýchli [14], [15], ale premena tobermoritu na xonotlit sa brzdí. Z tohoto dôvodu existuje tobermorit v niektorých autoklávovaných vzorkách i pri 350 °C.

Pri nižších teplotách koexistujú v reakčných produktoch tobermorit a hydrogranát. Rovnovážny stav sa však nedosahuje ani za vyšších teplôt hydrotermálneho procesu — čoho dôkazom je prítomnosť dvoch hydrogranátových fáz pri 300 °C, prípadne premena týchto fáz na xonotlit, anortit a wollastonit (obr. 3). Prítomnosť anortitu je zaujímavá skôr z mineralogického hľadiska. Vznik tejto fázy s medzirovinnými vzdialenosťami blízkymi minerálu anortitu uvádza tiež Barrer-Denny [12].

Wollastonit, prítomný v niektorých autoklávovaných vzorkách vzniká za podmienok experimentu rozkladom xonotlitu.

Počet fáz sa ani za teploty 350 °C hydrotermálneho procesu nezmenšuje, ba práve naopak — v niektorých prípadoch zvyšuje — čo znamená, že sa nedosahuje rovnováha.

Pri sledovaní rťg. fázového zloženia reakčných produktov v závislosti na čase sa zistilo, že dĺžka hydrotermálneho procesu vo väčšine prípadov výrazne ovplyvňuje mechanizmus fázových premien a prispieva k vyššiemu stupňu usporiadanosti štruktúry ako dôsledok dlhšej kryštalizácie.

Rťg. difrakčné záznamy reakčných produktov bolo možné lepšie vyhodnotiť u vzoriek, ktoré sa podrobili hydrotermálnemu procesu v trvaní 7 dní. Z porovnania hodnôt medzirovinných vzdialeností xonotlitu ako reakčného produktu sféroidov SiO_2 bez Al_2O_3 a medzirovinných vzdialeností produktov sféroidov SiO_2 s obsahom Al_2O_3 vyplýva, že k zreteľnému posunu rťg. difrakčných čiar v dôsledku izomorfnej substitúcie dochádza prakticky len v produkte zo sféroidov s obsahom 10 % Al_2O_3 . Posun sa znižuje so zvyšujúcim sa uhlom θ a predstavuje odchýlku 0,08—0,01 Å. Pri vyššom obsahu Al_2O_3 sa začína vytvárať hydrogranát, Royove a ďalšie fázy.

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že za uvedených experimentálnych podmienok reagujú kremičito-hlinité sféroidy s hydroxidom vápenatým za vzniku kalciumsilikáthdrátov, hydrogranátu C_3ASH_4 , resp. dvoch hydrogranátových fáz, anortitu a wollastonitu. Časť sféroidov a hydroxidú vápenatého ostáva nezreagovaná. Experimenty prispievajú k objasneniu fázových premien vo vzorkách autoklávovaných v teplotnom rozsahu 300 až 350 °C.

K dosiahnutiu rovnovážneho stavu je treba ďalšieho predĺženia hydrotermálneho procesu. Okrem časovej závislosti je fázové zloženie, stabilita a premeny fáz v študovanej sústave ovplyvňované aj homogenitou a disperzitou východiskových materiálov.

Literatúra

- [1] Kalinin, D. V.: *Mechanizm i kinetika gidrotermálnych reakcij silikatoobrazovanija*. Izdatelstvo „Nauka“ Sibirskoje oddelenie. Novosibirsk 1973.
- [2] Sytnik L. V., Měcdlov—Petrosjan O. P.: *Silikattech*. 22, 17 (1971).
- [3] Assarson G. O.: *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, I. diel. str. 190, Washington 1960.
- [4] Carlson E. T.: *J. Res. NBS*, vol. 56, 327 (1956).
- [5] Števula L., Petrovič J., Kubranová, M.: *Silikáty* 19, 123 (1975).
- [6] Petrovič, J., Rusnák, V., Števula, L.: *Chem. zvesti* 23, 129 (1969).
- [7] Taylor H. F. W.: *The Chemistry of Cements*, I. diel, str. 168. Academic Press, London and New York 1964.
- [8] Taylor H. F. W.: *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, I. diel, str. 167, Washington 1960.
- [9] Moorehead D. R., McCartney E. R.: *J. Am. Cer. am Soc.* 48, 565 (1965).
- [10] Lukjanova O. I., Man-Ling-Sun.: *Kolloid. žur.* 31, 79 (1969).
- [11] Butt Ju. M., Topilski G. W.: *Silikattech* 22, 256 (1981).
- [12] Barrer R. M., Denny P. J.: *J. Chem. Soc.* str. 983 (1961).
- [13] Roy D. M.: *Amer. Mineralogist* 43, 1009 (1958).
- [14] Petrovič J.: *Chem. zvesti* 23, 507 (1969).
- [15] Šauman Z.: *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, IV. diel, str. 122, Tokyo 1968.
- [16] Mitsuda T., Murach M.: Preprint from CAJ Review of XXIV General Meeting, 47 (1970).

СИСТЕМА CaO—SiO₂—Al₂O₃—H₂O ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

III. Продукты реакции силикато-алюминиевых сферидов и окиси кальция при гидротермальных условиях при температуре 300 и 350 °C

Ладислав Штевула, Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, Братислава

Смеси силикато-алюминиевых сферидов и окиси кальция в молярном отношении C/S + A = 0,5, 1,0 и 2,0 подвергались гидротермальному процессу при температуре 300 и 350 °C в промежутке времени 24 часов и 7 дней. Рентгенографически исследовался состав фаз, морфология продуктов реакции при обработке в автоклаве и механизм реакций образования с учетом метастабильного характера фаз исследуемой системы при более низких температурах. Было установлено, что в зависимости от температуры гидротермального процесса, содержания Al₂O₃ в сфероидах и с молярным отношением C/S + A образуется тоберморит, превращение которого направлено на образование более устойчивых фаз с высшим молярным отношением C/S, в которых кремний может изоморфно замещаться алюминием. При приведенных температурах кроме тоберморита и гидрограната образуются также безводные фазы — анортит и волластонит.

Рис. 1. Стереoeлектрограмма продукта реакции сферидов SiO₂, содержащего 50 % Al₂O₃ и Ca(OH)₂ при C/S + A = 1,0 при температуре 300 °C во время 7 дней.

Рис. 2. Стереoeлектрограмма продукта реакции сферидов SiO₂, содержащего 50 % Al₂O₃ и Ca(OH)₂ при C/S + A = 0,5 при температуре 350 °C во время 7 дней.

Рис. 3. Рентгеновская дифракционная запись продукта реакции сфероидов SiO_2 , содержащего 30 % Al_2O_3 при обработке в автоклаве с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $C/S + A = 0,5$ при температурах 200 и 350 °C во время 7 дней (T — тоберморит, H — гидрогранат, A — анортит, — W волластонит, X — ксоноллит).

THE SYSTEM $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

III. THE REACTION PRODUCTS OF SILICA-ALUMINA SPHEROIDS AND CALCIUM OXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AT 300 °C and 350 °C

Ladislav Števíla, Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry SAV, Bratislava

Mixtures of silica-alumina spheroids and calcium oxide in molar ratios $C/S + A = 0.5$, 1 and 2.0 were treated hydrothermally at 300° and 350 °C for periods of 24 hours and 7 days. The X-ray phase composition, morphology of reaction products and the reaction mechanism of their formation were followed with regard to the metastable character of the phases at 200 °C.

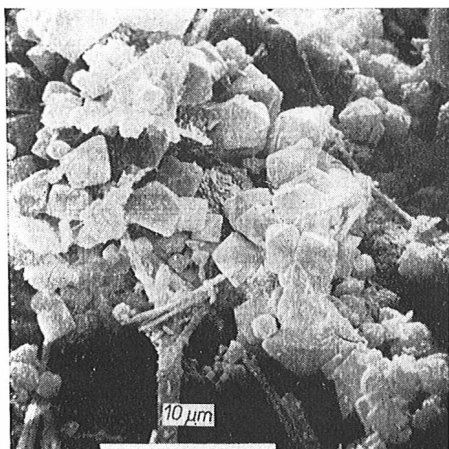
It was found that according to hydrothermal process temperature, Al_2O_3 content in the spheroids, and the $C/S + A$ molar ratio, the main resulting phase was tobermorite; its further transformation shows a tendency towards more stable phases with a higher C/S molar ratio, in which silicon may be substituted isomorphously by aluminium. Apart from calcium hydrosilicates and hydrogarnets also anhydrous phases — anorthite and wollastonite — are formed at the temperatures in question.

Fig. 1. Stereoelectronogram of the product of reaction between SiO_2 spheroids containing 50 % Al_2O_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at $C/S + A = 1.0$, at 300 °C for a period of 7 days.

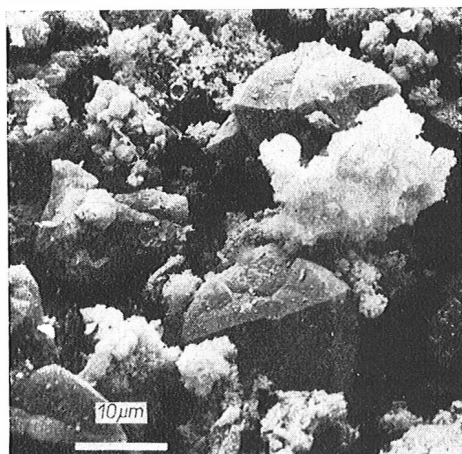
Fig. 2. Stereoelectronogram of the product of reaction between SiO_2 spheroids containing 50 % Al_2O_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at $C/S + A = 0.5$, at 350 °C for a period of 7 days.

Fig. 3. X-ray diffraction records of the product of reaction between SiO_2 spheroids containing 30 % Al_2O_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at $C/S + A = 0.5$, at 200 °C and 350 °C for a period of 7 days (T — tobermorite, H — hydrogarnet, A — anorthite, W — wollastonite, X — xonotlite).

L. Števíla, J. Petrovič:
Sústava $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ za hydrotermálnych podmienok III



Obr. 1. Stereoelektronogram reakčného produktu sféroidov SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri $C/S + A = 1,0$ za teploty 300 °C po dobu 7 dní.



Obr. 2. Stereoelektronogram reakčného produktu sféroidov SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri $C/S + A = 0,5$ za teploty 350 °C po dobu 7 dní.