

HYDRATÁCIA MODIFIKOVANÉHO MERWINITU ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

LADISLAV ŠTEVULA, IVAN KAPRÁLIK, JÁN PETROVIČ, MILOSLAV PISÁRČIK

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

Došlo 30. 10. 1979

Rtg. fázovou analýzou a infračervenou absorpčnou spektroskopiou sa pri čiastočnom ekvimolárnom nahradení SiO_2 , resp. CaO kyslíčnikom hlinitým v sústave o zložení C_3MS_2 sledovali tepelne spracované vzorky a ich produkty po hydrotermálnom procese. Zistilo sa, že pri $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ nahradením SiO_2 merwinit postupne zaniká a tvorí sa zmes fáz-dikalciumsilikát, spinel, kvartérna fáza Q a MgO . Nahradením CaO vznikajú melility a spinel. Sféroizáciou vzoriek v plameni horáka (do $2\,900\text{ }^\circ\text{C}$) vchádzajú niektoré fázy úplne alebo čiastočne do sklovitého podielu sféroidov. Hydratáciou kryštalických vzoriek resp. sklovitých sféroidov za hydrotermálnych podmienok vznikajú kalciumsilikáthydráty, magnéziumsilikáthydráty a hydrogranáty.

ÚVOD

Merwinit patrí k troskovým minerálom a môže mať za vhodných podmienok hydratácie hydraulické vlastnosti. Je známe, že za laboratórnej teploty merwinit nehydratuje, avšak v pastovitej konzistencii s vodou za hydrotermálnych podmienok je schopný hydratovať, ako tomu nasvedčujú práce Gorškova [1], Govorova [2] a Teoreanu [3]. O hydraulickej aktivite kryštalických a sklovitých troskových materiálov pojednávajú práce Budnikova [4], Mascolo [5], Coale [6] a ďalších. Hydratačné vlastnosti kvartérnej fázy Q uvádza Riedel [7]. Fázové vzťahy v sústave $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ sledoval Berežnoj [8], Muan-Osborn [9], Solacolu [10], Glasser-Marr [11] a ďalší.

Cieľom práce bolo získať poznatky o vplyve Al_2O_3 v modifikovanom merwinite na jeho troskotvornosť a stupeň zoskelenia pri tepelnom spracovaní ako aj na hydratačné schopnosti, resp. hydraulické vlastnosti sféroizovaného materiálu s podielom skloviny.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava vzoriek, pracovný postup, použité prístroje

Vzorky požadovaného mólového zloženia sa pripravili zo zmesi koncentrovaných vodných roztokov dusičnanu vápenatého, horečnatého, resp. hlinitého analytickej čistoty a disperzného aerosilu SiO_2 (silica colloidal powder-BDH Lim.). Po dehydratácii a termickom rozklade odparku sa stechiometricky namiešaný, homogenný, aktívny východiskový materiál žihal pri teplote $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ v trvaní 24 hodín. Niektoré vzorky reagovali za viditeľnej účasti taveniny. Produkty výpalu sa drvili, rozomieľali a preosievali. Frakcia do $25\text{ }\mu\text{m}$ sa použila na sféroizáciu v plameni acetylén-kyslíkového horáka ($2\,900\text{ }^\circ\text{C}$) injektovaním práškoveho materiálu z dávko-vača do trysky.

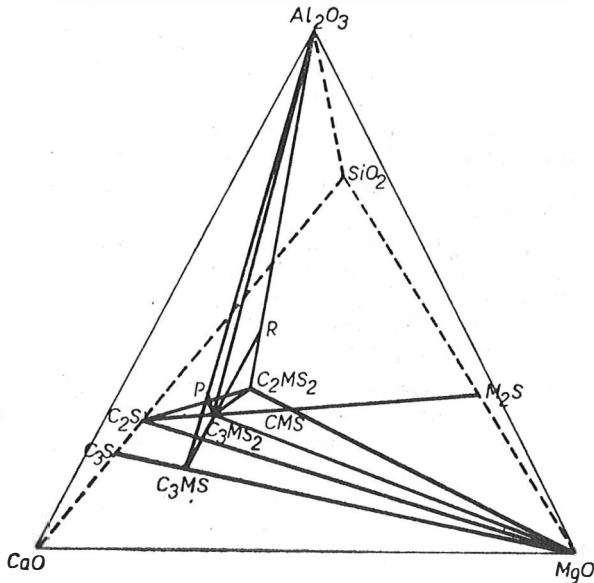
Z kryštalických vzoriek ako aj zo sféroidov zrnitosti do $25\ \mu\text{m}$ sa pripravila pasta s pomerom voda/tuhá fáza $\doteq 0,2$ vo formičkách z nehrdzavejúcej ocele sa pokusné telieska (kocky, resp. trámčeky) podrobili hydrotermálnemu procesu pri $200\ ^\circ\text{C}$ a tlaku vodnej pary $1,45\ \text{MPa}$ v časovom intervale 3 dní. Telieska sa potom sušili a odskúšali sa ich pevnosti v tlaku, resp. v ťahu za ohybu.

Produkty tepelného spracovania a hydrotermálneho procesu sa identifikovali röntgenovým difraktografom Philips, prípadne infračerveným spektrometrom Perkin-Elmer.

Výsledky a diskusia

Vplyv čiastočného, ekvimolárneho nahradenia SiO_2 , resp. CaO kyslíčnikom hlinitým v sústave o zložení C_3MS_2 na fázové zloženie v sústave $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

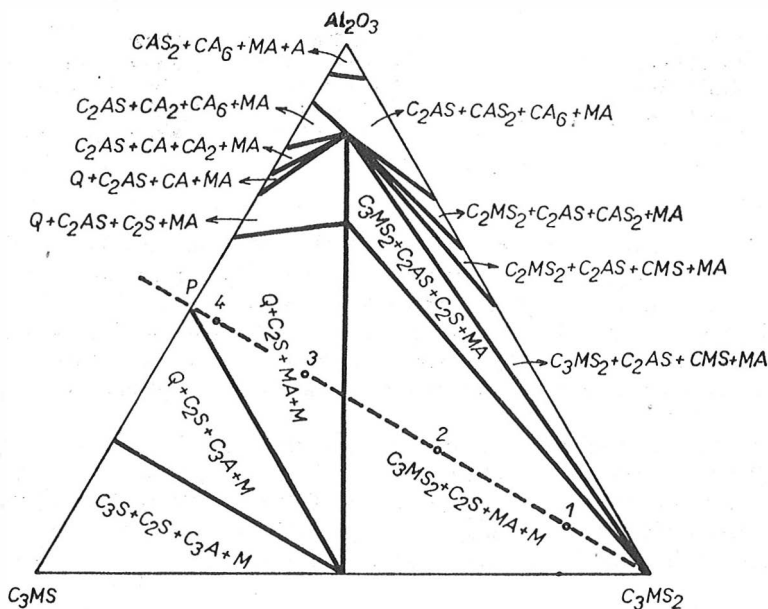
V uvažovanej sústave sa vyšetrovali subsolidusové fázové vzťahy zložení pozdĺž spojnic C_3MS_2-P a C_3MS_2-R , ktoré sú uvedené na obr. 1. Koncové body



Obr. 1. Základný štvorsten sústavy $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Bodmi vymedzená študovaná oblasť.

P a R týchto spojnic vymedzujú horný interval nahradeného ekvimolárneho obsahu SiO_2 , resp. CaO kyslíčnikom hlinitým. Spojnica C_3MS_2-P leží v sekcii $\text{C}_3\text{MS}_2-\text{C}_3\text{MS}-\text{Al}_2\text{O}_3$ a spojnica C_3MS_2-R v sekcii $\text{C}_3\text{MS}_2-\text{C}_2\text{MS}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, ktoré pretínajú 4-fázové súborov v subsolidusovej oblasti sústavy $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Polia 4-fázových súborov, ktoré koexistujú za rovnovážnych podmienok v oboch sekciiach (obr. 2) sa konštruovali za základe publikovaných údajov [8] o fázovej koexistencii v tejto sústave. Fázové vzťahy na obr. 2 zahrňujú taktiež údaje o zložení a koexistencii fázy Q v sústave $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [11]. Z obr. 2

vyplýva, že spojnica C_3MS_2-P pretína v sekcii $C_3MS_2-C_3MS-Al_2O_3$ dve polia 4-fázových súborov: $C_3MS_2-C_2S-MA-MgO$ a $Q-C_2S-MA-MgO$, kým spojnica C_3MS_2-R v sekcii $C_3MS_2-C_2MS_2-Al_2O_3$ tri 4-fázové súbory a sice $C_3MS_2-C_2MS_2-C_2AS-CMS$, ďalej $C_2MS_2-C_2AS-CMS-MA$ a $C_2MS_2-C_2AS-CAS_2-MA$.



Obr. 2. Rovina rezu $C_3MS-C_3MS_2-Al_2O_3$ cez 4-fázové polia sústavou $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ zahrňujúca body zloženia pozdĺž spojnice C_3MS_2-P .

Vzorky v tab. I a tab. II ukazujú sériu zložení, ktoré sa pripravili ekvimolárnym nahradením 0,1, 0,3, 0,6 a 0,9 mólu SiO_2 , resp. CaO kyslíčnikom hlinitým, prípadne vplyv zmeny chemického zloženia na termodynamickú stabilitu merwinitu po výpale na $1350^\circ C$. Podľa rtg. fázovej analýzy je zrejmé, že so zvyšujúcim sa obsahom Al_2O_3 v modifikovanom merwinite tento postupne zaniká a objavujú sa nové fázy. Spojnice C_3MS_2-P a C_3MS_2-R nie sú termodynamicky stabilné a rozpadajú sa na ternárne a kvartérne oblasti fázových kombinácií v sústave $CaO-MgO-$

Tabuľka I

Fázové súbory a ich teploty solidus pozdĺž spojnice $C_3MS_2 - P$

Bod	Zloženie	Teploty solidus [°C]	Identifikované fázy
1	C_3MS_2	1 575	Merw
2	$C_3MS_{1,9}A_{0,1}$	1 410	Merw + C_2S + Sp + Per
3	$C_3MS_{1,7}A_{0,3}$	1 410	Merw + C_2S + Sp + Per
4	$C_3MS_{1,4}A_{0,6}$	1 315	Q + C_2S + Sp + Per
	$C_3MS_{1,1}A_{0,9}$	1 315	Q + C_2S + Sp + Per

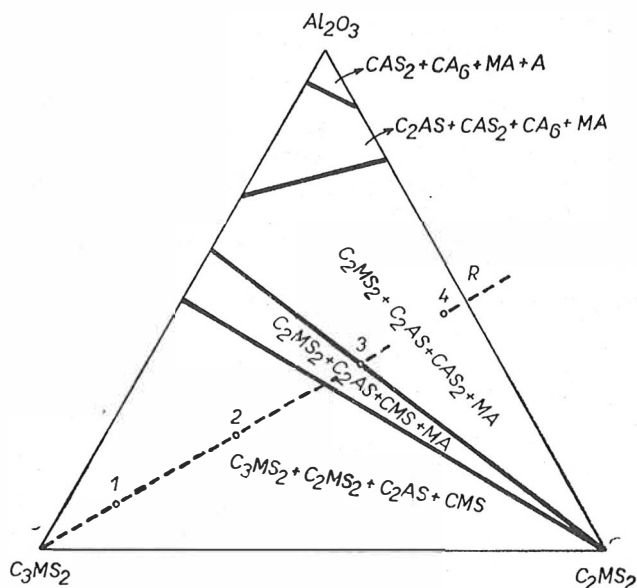
Tabuľka II

Fázové súbory a ich teploty solidus pozdĺž spojnice $C_3MS_2 - R$

Bod	Zloženie	Teploty solidus [°C]	Identifikované fázy
1	C_3MS_2	1 575	Merw
2	$C_{2,9}MSA_{0,1}$	1 380—1 436	Merw + Mel + Mon
3	$C_{2,7}MSA_{0,3}$	1 380—1 436	Merw + Mel + Mon
3	$C_{2,4}MSA_{0,6}$	1 380—1 400	Mel + Sp
4	$C_{2,1}MSA_{0,9}$	1 285—1 360	Mel + Sp + An

— $SiO_2-Al_2O_3$. V zloženiach s nahradeným SiO_2 pozdĺž spojnice C_3MS_2-P až do obsahu 0,5 mólu Al_2O_3 koexistuje merwinit s novovzniklými fázami C_2S , MA a MgO . Pri obsahu 0,5 mólu Al_2O_3 zaniká merwinit v 4-fázovej kombinácii $C_3MS_2-C_2S-MA-MgO$ a objavuje sa 3-fázová kombinácia $C_2S-MA-MgO$. V zloženiach s obsahom 0,5 až 1,0 mólu Al_2O_3 v bodě P vzniká 4-zložková fáza Q vedľa C_2S , MA a MgO , ktoré navzájom tvoria termodynamicky stabilnú 4-fázovú kombináciu $Q-C_2S-MA-MgO$.

V zloženiach pri čiastočnom ekvimolárnom nahradení CaO (0—0,5), (0,5—0,6) a (0,6—1,0 mólu) kyslíčnikom hlinitým pozdĺž spojnice C_3MS_2-R (obr. 3) sa pozorovali 3 oblasti 4-fázových kombinácií, a to: $C_3MS_2-C_2MS_2-C_2AS-CMS$, ďalej $C_2MS_2-C_2AS-CMS-MA$ a napokon $C_2MS_2-C_2AS-CAS_2-MA$. Tieto výsledky sú v dobrej zhode s údajmi na obr. 2, ktoré ilustrujú prítomné intersekcie 4-zlož-

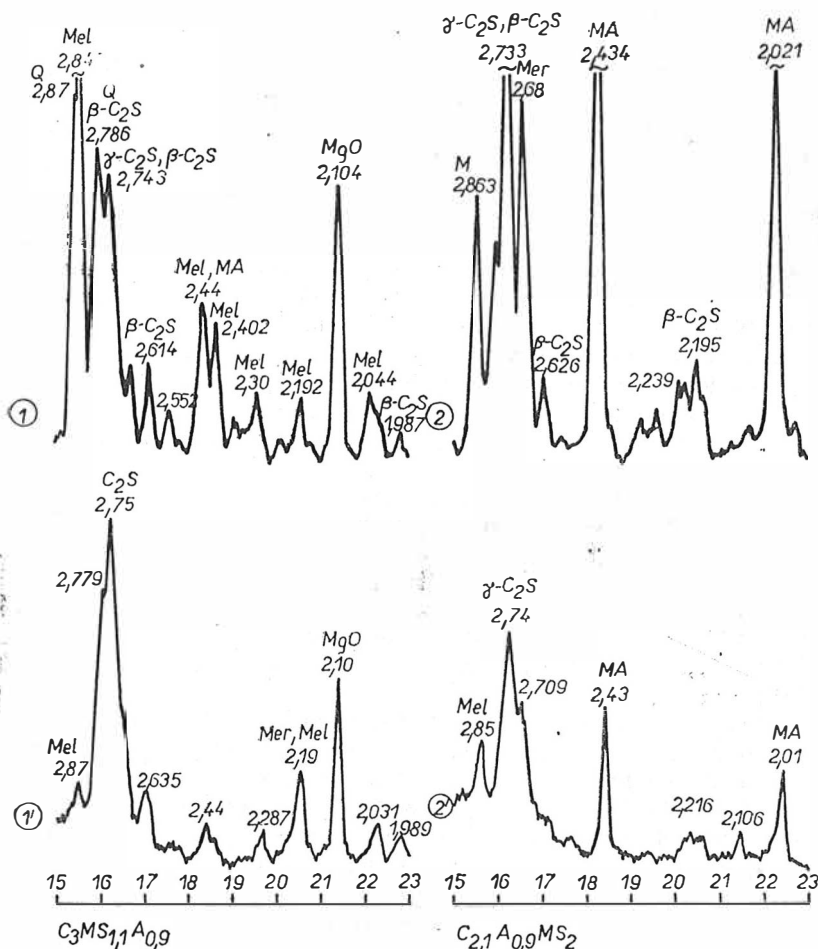


Obr. 3. Rovina rezu $C_3MS_2-C_2MS_2-Al_2O_3$ cez 4-fázové polia sústavou $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ zahŕňujúca body zloženia pozdĺž spojnice C_3MS_2-R .

kových fázových rovnováh na povrchu solidusových rovín $C_3MS_2-C_3MS-Al_2O_3$ a $C_3MS_2-C_2MS_2-Al_2O_3$ cez štvorsten reprezentovaný sústavou $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ (obr. 1).

Klasifikácia trosiek podľa Solacolu [10] ukazuje, že zloženia pozdĺž spojnice $C_3MS_2-P(C_3MSA)$ odpovedajú z hľadiska paragenézy ortosilikátovému typu a zloženia pozdĺž spojnice $C_3MS_2-R(C_2MS_2A)$ prevažne melilitovému typu trosiek.

Zloženia vzoriek na oboch uvedených spojniciach sa izotermne zahrievali pri $1350^\circ C$ v trvaní 24 hodín. Kryštalické práškové produkty reakcií sa potom ďalej tepelne spracovali v horáku. Sféroizáciou v plameni acetylén-kyslíkového horáka dochádza k relatívne značnému stupňu zoskelenia niektorých vzoriek. Na rtg. difrakčných záznamoch sa to prejavuje poklesom intenzity a rozšírením čiar, resp. zánikom čiar niektorých fáz, najmä však zvýšením pozadia záznamov v oblasti 13–18 θ . Zmeny v profile záznamov sú zrejme u vzoriek s defektným dikalcium-



obr. 4. Rtg. difrakčné záznamy kryštalických (1, 2) a sféroizovaných vzoriek (1', 2') uvedeného zloženia.

silikátom, resp. merwinitom. Vo sféroidoch, ktorých chemické zloženie je blízke merwinitu sa zistila vedľa sklovitej fázy prítomnosť kryštalického C_2S a MgO . Vo fázovom zložení sféroidov ortosilikátového typu prevláda defektný C_2S s menším podielom merwinitu, melilitu a MgO , kým u sféroidov melilitového typu prevažuje defektný C_3MS_2 , čiastočne MA, prípadne C_2S , pričom sféroidy obsahujú značný podiel sklovitej fázy. Obsah periklasu u niektorých sféroidizovaných vzoriek poklesne, u iných sa prípadne zvýši. Do sklovitého podielu prejde melilit a čiastočne aj spinel. Z rtg. difrakčných záznamov je vcelku zrejmé, že stupeň zosknelenia je podstatne vyšší vo vzorkách pri nahradení CaO kyslíčnikom hlinitým. Pre ilustráciu uvádza obr. 4 rtg. difrakčné záznamy vzoriek mólového zloženia $C_3MS_{1,1}A_{0,9}$ a $C_{2,1}A_{0,9}MS_2$.

INFRAČERVENÁ ABSORPČNÁ SPEKTROSKÓPIA VZORIEK

Čiastočnou náhradou kremíku hliníkom splyvajú niektoré pásy členitého spektra merwinitu, sú výraznejšie, prípadne jednoduchšie (obr. 5).

V oblasti $1\ 000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ sa prejavuje prítomnosť melilitov [12], [13] pásmi 970, 920 a pásom 845 cm^{-1} , ktorý súčasne prislúcha γ -dikalciumsilikátu. Pás 708 cm^{-1} patrí melilitu (nie je zakreslený) a pás 680 cm^{-1} spinelu [14].

V oblasti $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ je spektrum vzorky s obsahom 0,3 mólu Al_2O_3 intenzívne a jednoduché, avšak nahradením ďalšieho podielu kremíka hliníkom (0,6 a 0,9 mólu) majú spektrá opäť členitý profil γ -dikalciumsilikátu. Malé množstvo MgO prítomné vo vzorkách sa v spektrách neprejavuje [15]. Výrazné pásy melilitov s vlnočtom 630 a 475 cm^{-1} sa taktiež neprejavujú.

Sféroidizáciou sa dosiahne vysokého stupňa zosknelenia a značný podiel minerálov vchádza do sklovitého podielu. Tým zaniká v spektrách multipletnosť pásov merwinitu, resp. charakteristické pásy γ - C_2S , melilitov a spinelu. Absorpčné maximum je difúznejšie, prípadne zaniká. Rozsah vlnočtu sa rozširuje a nepostačuje pre identifikáciu fáz.

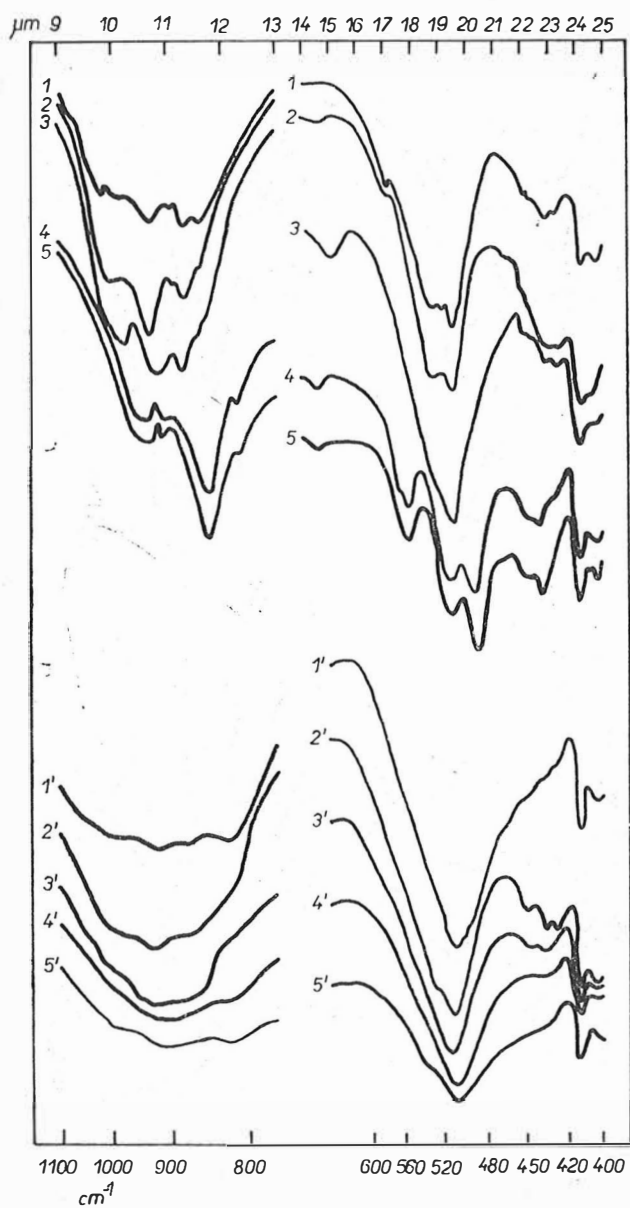
Napriek tomu, že plynulé resp. plytké pásy a nevýrazné spektrum v oblasti $1\ 000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ nasvedčuje sklovitému charakteru sféroidov, zachováva sa v oblasti $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ intenzívny, výrazný pás, pretože na vibráciu kremičitanového skeletu vplyva zmena stavu menšou mierou.

V spektrách kryštalických vzoriek, v ktorých sa časť CaO nahradila kyslíčnikom hlinitým (obr. 6), dochádza v oblasti vlnočtov $1\ 000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ k zmene až pri koncentrácii 0,6 a 0,9 mólu Al_2O_3 . Výrazné sú pásy melilitov, spinelu a dikalciumsilikátu [16].

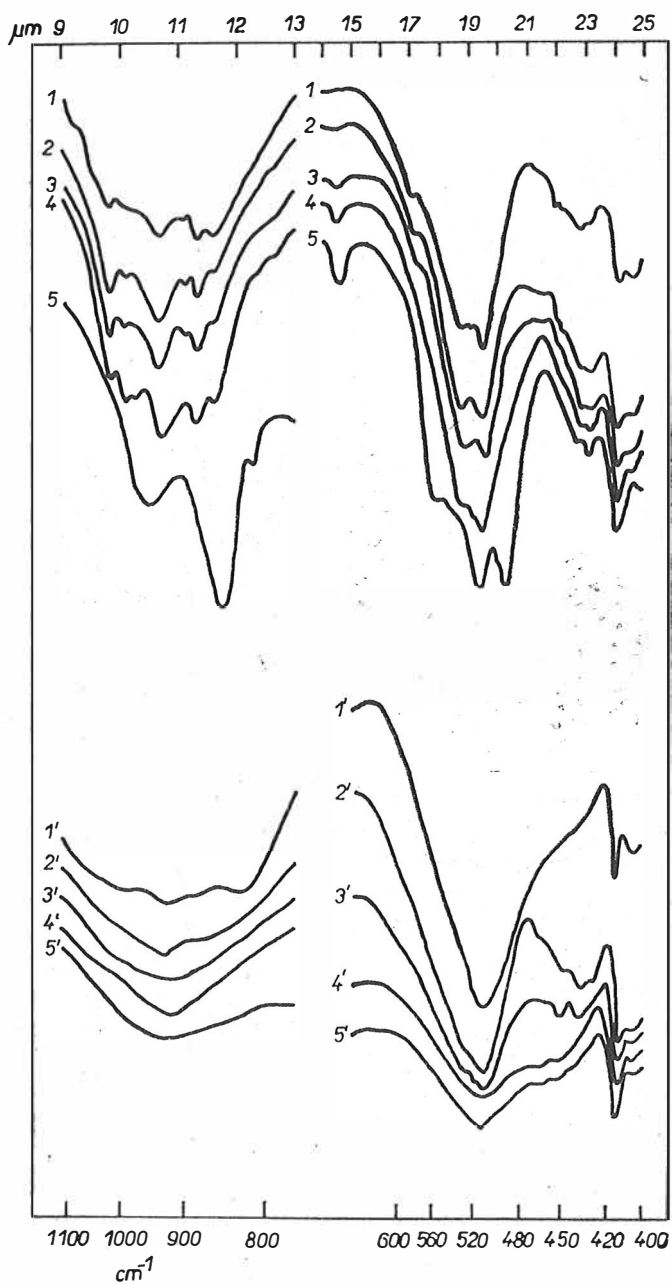
V podstate sú spektrá vzoriek charakteristické pre štruktúru ostrovčekových silikátov a sú ovplyvnené pásmi ďalších fáz, napr. melilitov, spinelu, ktoré sa prejavujú pásmi menšej intenzity. Najmä oblasť $1\ 000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ je príznačná pre ortosilikáty (valenčné vibrácie tetraédrov SiO_4) i keď charakter spektra sa mení súčasne vplyvom deformácie iónov (polarizáciou) a superpozíciou vibrácií.

V spektrálnej oblasti $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (deformačné vibrácie väzieb $Si\text{--}O\text{--}Si$ typu ν_4 v tetraédroch, resp. valenčné vibrácie kov-kyslík) vlnočet a intenzitu pásov už silne ovplyvňuje povaha katiónu. Vznikom pyrosilikátov C_2MS_2 a C_2AS , resp. ich tuhých roztokov, dochádza k štiepeniu normálnych vibrácií skupiny SiO_4 a k zmenám v spektre.

Pre sféroidizované vzorky platí tá istá charakteristika ako u predošlej skupiny.



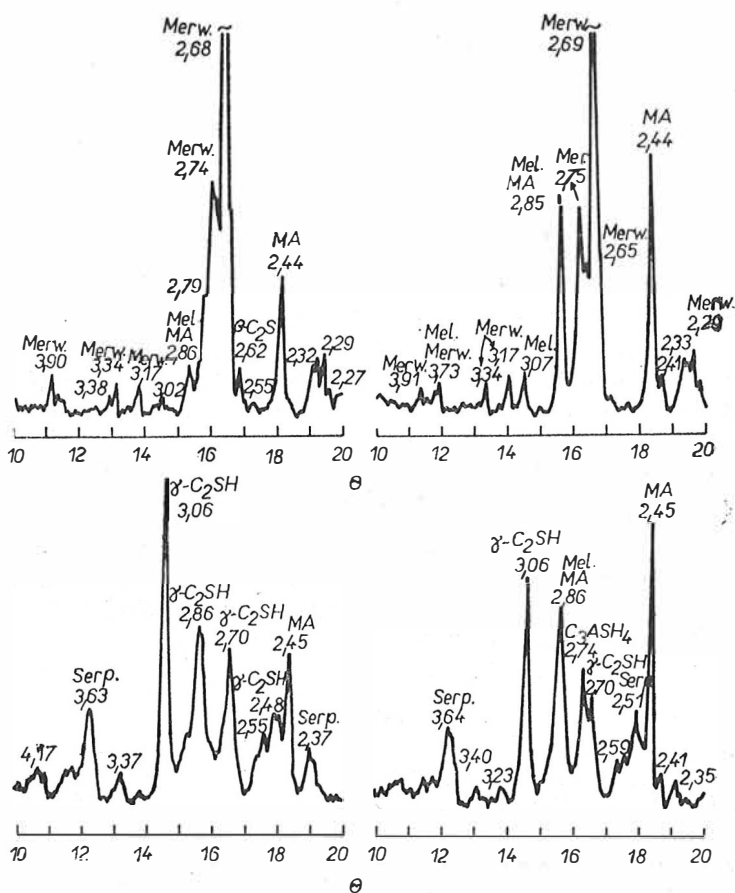
Obr. 5. Infračervené absorpčné spektrá kryštalických materiálov (1–5) a sféroïdov (1'–5') pri postupnom nahradení kremíka (0,1–0,9 mólu SiO_2) hliníkom.



Obr. 6. Infračervené absorpčné spektrá kryštalických materiálov (1—5) a sféroidov (1'—5') pri postupnom nahradení vápníka (0,1—0,9 mólu CaO) hliníkom.

HYDROTHERMÁLNE SPRACOVANIE KRYŠTALICKÝCH
VZORIEK A SFÉROIDOV

Rtg. fázovou analýzou sa zistilo, že kryštalické vzorky reagujú za vzniku γ -, resp. β -dikalciumsilikáthdrátu, serpentínových minerálov, brucitu a Royových fáz, prípadne ich zmesí. Niektoré difrakcie produktov hydrotermálneho procesu a nezreagovaných východiskových materiálov koincidujú. Karbonatizáciou produktov nie je vylúčený vznik kalcitu, takže najvýraznejšia difrakcia kalcitu a uvedených kalciumsilikáthdrátov, resp. difrakcie menšej intenzity kalcitu a merwinitu môžu taktiež koincidovať. Spinel nehydratuje, resp. je prakticky inaktívny. Periklas hydratuje na brucit. Pre ilustráciu sa uvádzajú rtg. difrakčné záznamy dvoch kryštalických vzoriek odlišného mólového zloženia pred a po hydrotermálnom procese (obr. 7). Vzorka zloženia $C_3MS_{1,7}A_{0,3}$ obsahuje prevažne merwinit a menší podiel spinelu, resp. C_2S . Vzorka zloženia $C_{2,4}A_{0,6}MS_2$ je v podstate merwinitická s väčším podielom spinelu a čiastočne melilitu. Hydratáciou reaguje merwinitická fáza za vzniku γ - C_2SH a niektorého zo serpentínových minerálov. Melilitická



Obr. 7. Rtg. difrakčné záznamy kryštalických vzoriek pred a po hydrotermálnom procese.

fáza reaguje za vzniku hydrogranátu C_3ASH_4 , resp. plazolitu $C_3AS_2H_2$. Spinel zrejme nereaguje a jeho obsah vo vzorkách ostáva prakticky nezmenený.

U kryštalických vzoriek dochádza väčšinou len k čiastočnému vzniku hydratačných, resp. reakčných produktov, hoci v uvedenom príklade bol pomer voda/tuhá fáza v suspenziách podstatne vyšší, ako je tomu v pastách pre skušobné telieska. Z intenzity čiar rtg. difrakčných záznamov je zrejmy relatívne vyšší stupeň dokonalosti kryštálov. Na záznamoch väčšiny produktov sú vcelku zrejme relatívne intenzívne difrakcie východiskových materiálov.

Rtg. fázové zloženie teliesok zo sféroidov po hydrotermálnom procese je uvedené v tab. III. Z rtg. difrakčných záznamov je zrejme, že difúzne čiary menšej intenzity nasvedčujú gélovitému charakteru produktov, ktoré sú predovšetkým nositeľmi vážnych vlastností, resp. mechanických pevností. Náhradou vápnika hliníkom sa dosahuje 3—4násobne vyšších pevností (v ťahu 25—30 MPa, v tlaku 75—120 MPa).

Tabuľka III

Rtg. fázové zloženie sféroidov po hydrotermálnom procese

Zloženie	Identifikované fázy
C_3MS_2	Serp., Brucit, Royova fáza Z, γ - C_2SH , Merw.
$C_3MS_{1,9}A_{0,1}$	Serp., Royova fáza Z, C_3SH_2 , C_3ASH_4 , merw.
$C_3MS_{1,7}A_{0,3}$	Serp., Brucit, C_3ASH_4 , C_3SH_2
$C_3MS_{1,4}A_{0,6}$	C_3ASH_4 , Brucit
$C_3MS_{1,1}A_{0,9}$	C_3ASH_4 , Brucit
$C_{2,9}A_{0,1}MS_2$	Serp., Brucit, Royova fáza X, Mel., Merw.
$C_{2,7}A_{0,3}MS_2$	Serp., C_3ASH_4 , Royova fáza X, Mel., Merw.
$C_{2,4}A_{0,6}MS_2$	Serp., C_3ASH_4
$C_{2,1}A_{0,9}MS_2$	Serp., C_3ASH_4 , MA

Z makroštruktúry autoklávovaných teliesok a z rtg. fázového zloženia je zrejme, že pevnosti ako aj intenzita difrakcií na záznamoch tak produktov ako aj prípadne rekryštalizovaných východiskových minerálov závisí od spôsobu prípravy, teplotného režimu, zrnitosti, resp. stupňa zoskelenia sféroidov. Pevnosti teliesok zhotovených z kryštalických vzoriek sú v porovnaní s pevnosťami teliesok zo sféroidizovaných vzoriek nižšie. Zo získaných výsledkov sa ukazuje možnosť eliminovať nepriaznivý vplyv horčíka z dolomitických vápencov jeho včlenením do štruktúry merwinitu, spinelu, prípadne kvartérnej fázy Q. Vplyv magnéziumsilikáthydrátov na pevnosti by bolo treba sledovať ďalšími pokusmi za nižšej teploty hydrotermálneho procesu a v kratšom časovom intervale.

ZÁVER

V práci sa určila koexistencia fáz v parciálnej časti koncentračného tetraédra sústavy $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$. Možno konštatovať, že vypočítané a experimentálne fázové zloženie je zrovnateľné. Fázové zloženie a hydratačné, resp. hydraulické vlastnosti kryštalických vzoriek a čiastočne sklovitých sféroidov sa menia podľa mólového zloženia a tepelného spracovania východiskových zmesí. Pri oboch typoch náhrady sú podľa množstva zastupujúceho hliníka prítomné

prevažne merwinit, melilit a spinel. Produktmi hydrotermálneho procesu sú minerály serpentínového typu, Royove fázy, prípadne γ - C_2SH a hydrogranáty. Vyšších pevností sa dosahuje náhradou vápnika hliníkom a zo sféroidizovaného materiálu s vyšším obsahom sklovitých fáz.

Literatúra

- [1] Gorškov V.S.: *Stroit. materialy* 13, [5], 31 (1967).
 [2] Govorov A. A., Ovčarenko N. A., Ovčarenko, F. D.: *Ž. neorgan. materialy* 6, [4], 803 (1970).
 [3] Teoreanu I., Georgescu M.: *Zement-Kalk-Gips* 27, 308 (1974).
 [4] Budnikov P. P., Pankratov V. L.: *Doklady AN SSSR* 146, [1], 156 (1962).
 [5] Mascolo G.: *Cem. Concr. Res.* 3, 207 (1973).
 [6] Coale R. D., Wolhuter C. W., Jochens P. R., Howat D. D.: *Cem. Concr. Res.* 3, 81 (1973).
 [7] Riedel K., Petzold A.: *Silikattechnik* 22, 368 (1971).
 [8] Berežnoj A. S.: *Mnogokomponentnyje sistemy 'okislov*. Izdatelstvo „Naukova dumka“. Kyjev 1970.
 [9] Muan A., Osborn K. F.: *Phase equilibria among oxides in steelmaking*. Addison-Wesley publishing company, Inc., Reading, Massachusetts.
 [10] Solacolu S.: *Zement-Kalk-Gips* 11, 125 (1958).
 [11] Glasser F. P., Marr, J.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 74, 113 (1975).
 [12] Pisárčik M., Proks I., Jansta, V.: *Silikáty* 20, 207 (1976).
 [13] Teoreanu I., Georgescu, M.: *Rev. Roumaine Chim.* 20, 1437 (1975).
 [14] Tarte P.: *Spectrochim. Acta* 23 A, 2127 (1967).
 [15] Hanna R.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 48, 376 (1965).
 [16] Tarte P.: *Spectrochim. Acta* 19, 25 (1963).

ГИДРАТАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕРВИНИТА
 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ладислав Штевула, Иван Капралик, Ян Петрович, Милослав Писарчик

Институт неорганической химии САН, Братислава

Из смеси водных растворов нитратов и суспензии диспергированной двуокиси кремния с частичным замещением кремния или кальция алюминием в мервините получили термической обработкой материалы, которые подвергали гидротермальному процессу. Исследовали фазовый состав безводных и автоклавированных проб или их гидравлические свойства. Состав и свойства продуктов изменяются по молярному составу исходных смесей и по способу термической обработки. При обоих типах замещения сосуществует преимущественно мервинит, мелилит и шпинель, в небольшом количестве γ - C_2S и MgO . Более резкие изменения относительно фазового состава проходит только при относительно более высоком содержании Al_2O_3 в пробах. Продуктом гидротермального процесса являются минералы серпентинового типа, γ - C_2SH , фазы Рой и гидрогранаты или брусит. Более высокая прочность достигается замещением кальция алюминием или из сферондизированного материала, который имеет более высокое содержание стекловидных фаз.

Рис. 1. Основной тетраэдр $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$. Ограниченная точками область исследования.

Рис. 2. Плоскость сечения $C_3MS-C_3MS_2-Al_2O_3$ через 4 фазовые поля системой $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$, включающая в себя точки состава вдоль соединяющей прямой C_3MS_2-R .

Рис. 3. Плоскость сечения $C_3MS_2-C_2MS_2-Al_2O_3$ через 4 фазовые поля системой $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$, включающая в себя точки состава вдоль соединяющей прямой C_3MS_2-R .

- Рис. 4. Рентгеновская дифракционная запись кристаллических (1, 2) и сфероидизированных проб (1', 2') приводимого состава.
- Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения кристаллических материалов (1—5) и сфероидов (1'—5') при постепенном замещении кремния (0,1—0,9 моля SiO₂) алюминием.
- Рис. 6. Инфракрасные спектры поглощения кристаллических материалов (1—5) и сфероидов (1'—5') при постепенном замещении кальция (0,1—0,9 моля CaO) алюминием.
- Рис. 7. Рентгеновская дифракционная запись кристаллических проб перед и после гидротермального процесса.

HYDRATION OF MODIFIED MERWINITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Ladislav Števula, Ivan Kaprálik, Ján Petrovič, Miloslav Pisárčik

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

Materials which had been prepared from a mixture of aqueous solution of nitrates and a suspension of disperse silica by partial substitution of silicon or calcium with aluminium in merwinite by heat treatment, were subjected to hydrothermal process. The phase compositions of both anhydrous and autoclaved samples as well as their hydraulic properties were determined. The composition and properties of the products vary according to the molar composition of the precursor mixtures and according to the way the heat treatment has been performed. In both types of substitutions there co-exist mostly merwinite, melilite and spinel, and to a lesser degree also γ -C₂S and MgO. More significant changes in phase composition take place at relatively higher Al₂O₃ contents in the samples. The hydrothermal process yields minerals of the serpentine type γ -C₂SH, Roy phases and hydrogarnets and possibly also bruceite. Higher strengths are attained by substituting calcium by aluminium or in the case of a spheroidized material which has a higher content of glassy phases.

- Fig. 1. The basic tetrahedron of the system CaO—MgO—SiO₂—Al₂O₃. The region being studied is demarcated by the points.
- Fig. 2. Plane of the section C₃MS—C₂MS₂—Al₂O₃ through the 4-phase fields of the system CaO—MgO—SiO₂—Al₂O₃ comprising the composition points along the C₃MS₂—P connecting line.
- Fig. 3. Plane of the section C₃MS₂—C₂MS₂—Al₂O₃ through the 4-phase fields of the system CaO—MgO—SiO₂—Al₂O₃ comprising the composition points along the C₃MS₂—R connecting line.
- Fig. 4. X-ray diffraction patterns of crystalline (1,2) and spheroidized (1', 2') samples of the given composition.
- Fig. 5. Infrared absorption spectra of crystalline materials 1—5) and of spheroids (1'—5') for gradual substitution of silicon (0.1—0.9 mole SiO₂) by aluminium.
- Fig. 6. Infrared absorption spectra of crystalline materials (1—5) and of spheroids (1'—5') for gradual substitution of calcium (0.1—0.9 mole CaO) by aluminium.
- Fig. 7. X-ray diffraction patterns of crystalline samples before and after the hydrothermal process.