

## VZNIK SCAWTITU ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

LADISLAV ŠTEVULA, JÁN PETROVIČ

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

Došlo 3. 7. 1981

*Vodná suspenzia zmesi CaO a kremeňa s mólovým pomerom CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,0—2,0 sa za prítomnosti uhličitanu amonného podrobila hydrotermálnemu procesu pri 200 °C. Rtg. difraktografom, prístrojom DTA a rastrovacím el. mikroskopom sa zistilo, že s množstvom (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zvyšuje sa v produktoch obsah scawtitu.*

### ÚVOD

Minerál scawtit sa nachádza v paragenéze s kalciumsilikáthydrátmi v niekoľkých lokalitách, napr. Scawt Hill. Svojím zložením Ca<sub>7</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) · (CO<sub>3</sub>) · 2 H<sub>2</sub>O je jediným kalciumsilikáthydrátom a zaraďuje sa medzi bezvodé minerály obsahujúce v štruktúre skupinu CO<sub>3</sub>, ako je spurrit Ca<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) · (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Scawtit je súčasťou hydratovaných slinkových minerálov, resp. cementov, ak hydratácia prebieha za prítomnosti plynného CO<sub>2</sub>, prípadne iónov CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> z prísad uhličitanov. Je známe, že CO<sub>2</sub> urýchľuje tvrdnutie pojivových materiálov.

Prítomnosťou scawtitu v čiastočne karbonatizovaných kalciumsilikáthydrátoch sa zaoberajú Maycock, Skalný [1]. Vznik scawtitu pri hydrotermálnej reakcii C<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub> cementov s malým množstvom CO<sub>2</sub> uvádzajú Kalousek, Nelson [2]. Podľa autorov Mörtel, Piper [3] vzniká scawtit v autokláve zo zmesi CaO a SiO<sub>2</sub> za prítomnosti CO<sub>2</sub> v zámesovej vode, resp. v betónovom skelete. Javelas a spol. [4] uvádzajú, že kombináciou CSH fáz a iónov Ca<sup>2+</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> z kalcitu je možný vznik tuhého roztoku. Zo suspenzie CaO, magnezitu a kremeňa s mól. pomerom CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,2 vzniká scawtit za hydrotermálnych podmienok pri 200 °C [5].

Cieľom práce bolo preveriť možnosť vzniku scawtitu v zmesiach blížiacich sa zloženiu slinku portlandského cementu.

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na prípravu zmesi sa použil CaO pripravený žíhaním CaCO<sub>3</sub>, p.a. pri 1000 °C v trvaní 3 h. Brazílsky kremeň vykazoval zrnitosť čiastočiek do 25 μm. Uhličitan amonný, p.a. sa pridával do zmesi v množstve odpovedajúcom náhrade 4, 8 a 16 hmotn. % CaO. Pri navažovaní množstiev (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> uvedených ako náhrada CaO bolo ovšem potrebné zohľadniť skutočnosť, že uhličitan amonný obsahuje spravidla karbaminan amonný.

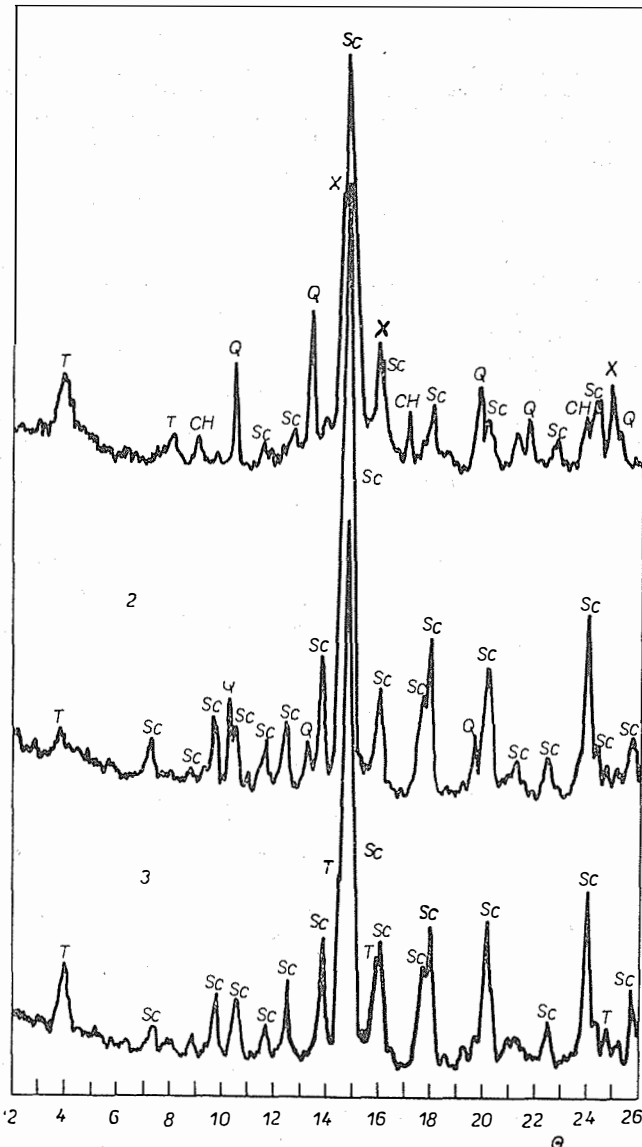
Homogenizované zmesi s dest. vodou v pomere 1 : 10 sa v teflónových kelímkoch podrobili hydrotermálnemu procesu v bombičkách pri 200 °C v časových intervaloch 1, 6, 12 a 24 h, ako aj v trvaní 3 a 7 dní.

Fázové zloženie produktov sa identifikovalo rtg. difraktografom Philips. Krivky DTA sa zhotovili na prístroji vlastnej konštrukcie s rýchlym vzostupom teploty (1000 °C/20 min.). Morfológia produktov sa sledovala elektrónovým rastrovacím mikroskopom JEOL.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zistilo sa, že v zmesiach CaO a kremeňa bez  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a so zvyšujúcim sa mól. pomerom C/S (prípadne zmenšenom o príslušné nahradzované množstvo CaO) sú produktmi hydrotermálneho procesu tobermorit, xonotlit, foshagit a hillebrandit.

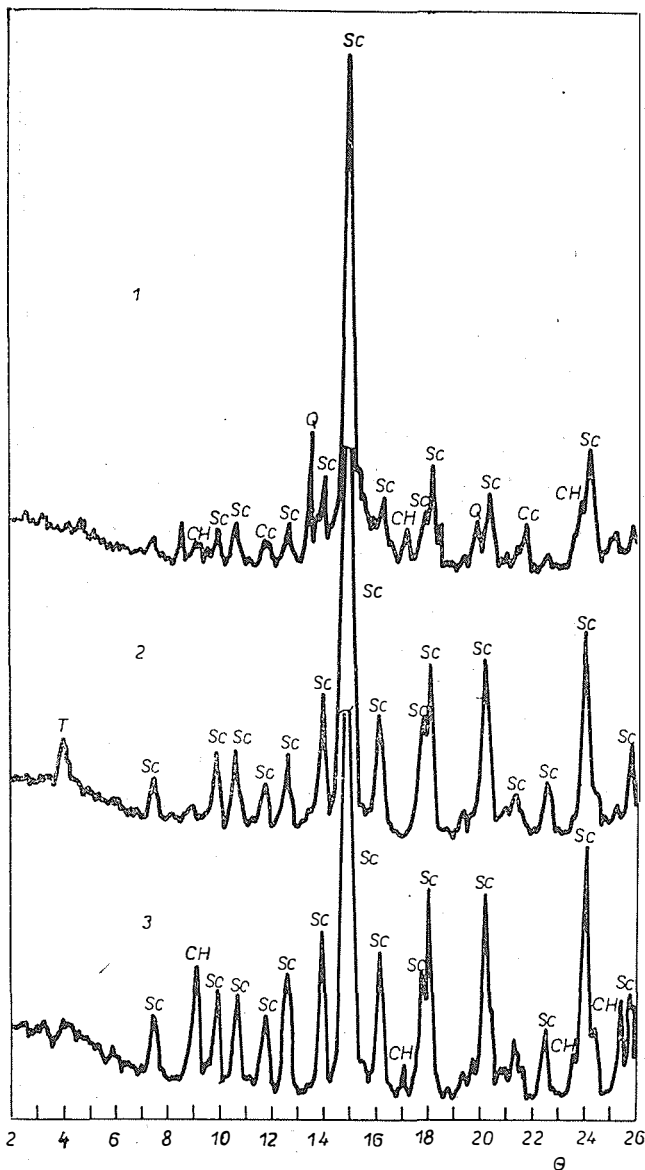
Zo zmesi CaO a kremeňa so zvyšujúcim sa C/S a obsahom  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  v časovom intervale 1, 6, 12 a 24 h vznikajú produkty obsahujúce stále väčší podiel scawtitu,



Obr. 1. Rtg. difrakčné záznamy produktov C/S = 1,3 pri náhrade 16 hmotn. % CaO uhlíčitom amoným v časovom intervale 6 h (1), 12 h (2) a 24 h (3)

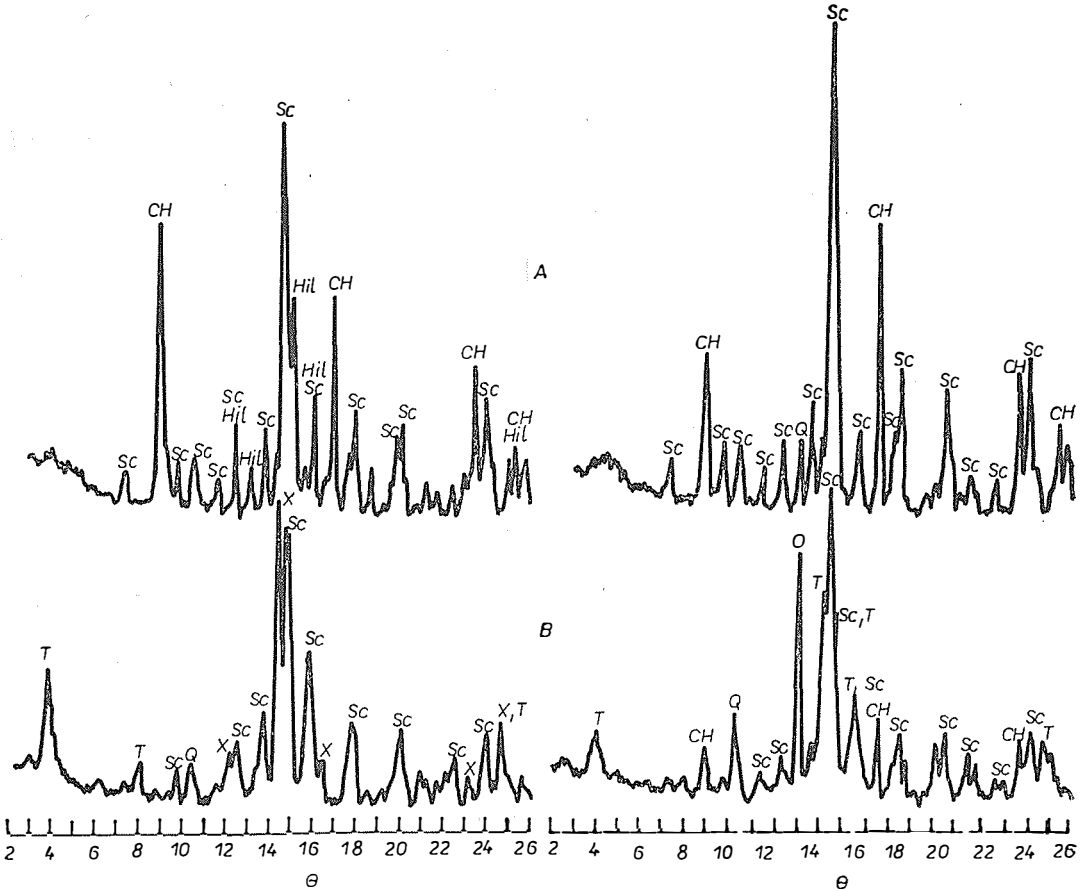
resp. nezreagovaného kremeňa. Pre ilustráciu sa uvádzajú rtg. difrakčné záznamy (obr. 1 a obr. 2) s  $C/S = 1,3$  a  $1,7$  pri náhrade 16 hmotn. % CaO uhličitanom amonným v niekoľkých časových intervaloch.

V zmesiach s  $C/S = 1,0-2,0$  pri náhrade 4, 8 a 16 hmotn. % CaO v trvaní 7 dní, sú produktmi C—S—H fázy a scawtit, ktorého podiel v produktoch sa postupne zvyšuje



Obr. 2. Rtg. difrakčné záznamy produktov  $C/S = 1,7$  pri náhrade 16 hmotn. % CaO uhličitanom amonným v časovom intervale 12 h (1), 24 h (2) a 90 h (3)

s obsahom  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Pri náhrade 16 hmotn. % CaO uhličitanom amonným vzniká v celom uvedenom rozsahu C/S prevažne scawtit. V porovnaní s náhradou 8 hmotn. % CaO je však zrejmy výrazný podiel nezreagovaného kremeňa pri nižšom, resp. nezreagovaného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pri vyššom C/S. Za prítomnosti maximálneho množstva  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zrejme nemôže reakcia prebehnúť kvantitatívne, čo však záleží na zrnitosti kremeňa, resp. dĺžke časového intervalu hydrotermálneho procesu.



Obr. 3. Rtg. difrakčné záznamy produktov C/S = 1,0 (A) a C/S = 2,0 (B) pri náhrade 8 hmotn. % (vľavo) a 16 hmotn. % (vpravo)

Pre ilustráciu sa uvádza obr. 3 s profilom rtg. difrakčných záznamov produktov vzniklých z východiskových materiálov s C/S = 1,0 a 2,0 pri náhrade 8 a 16 hmotn. % CaO uhličitanom amonným.

Celkové prehľadné rtg. fázové zloženie produktov sa uvádza v tabuľke I.

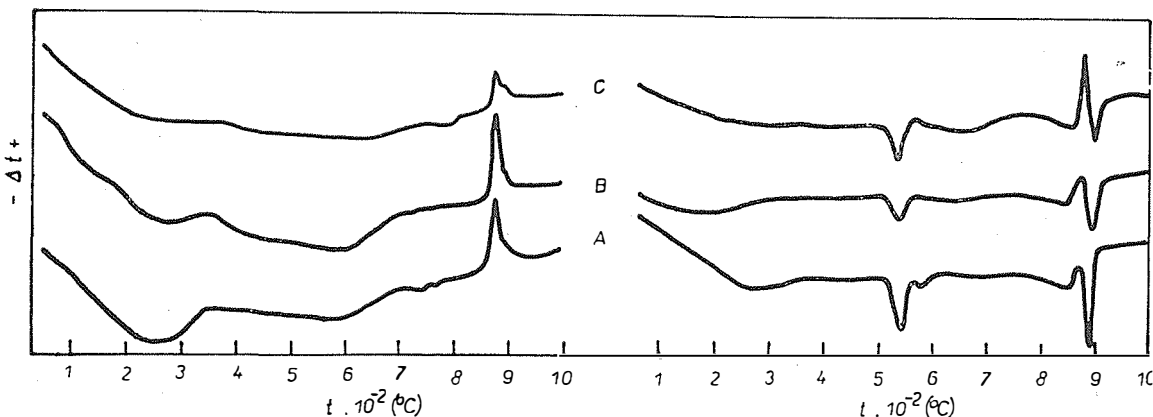
Na obr. 4 sa uvádzajú krivky DTA produktov zloženia C/S = 1,0 1,1 a 1,3 pri náhrade 8 a 16 hmotn. % CaO uhličitanom amonným. Z porovnania kriviek je zrejme, že výrazné teplotné premeny sa nachádzajú v rozsahu 800—900 °C.

Tabuľka I

Mól. pomer CaO/SiO <sub>2</sub>	% CaO nahradené (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	4	8	16
1,0	xonotlit tobermorit scawtit	tobermorit scawtit xonotlit	scawtit tobermorit
1,1	scawtit tobermorit xonotlit	xonotlit scawtit tobermorit	scawtit tobermorit
1,3	xonotlit scawtit tobermorit	xonotlit scawtit tobermorit	scawtit tobermorit
1,5	hillebrandit scawtit	scawtit hillebrandit	scawtit
1,7	hillebrandit scawtit	scawtit hillebrandit	scawtit
1,9	hillebrandit	scawtit hillebrandit	scawtit
2,0	hillebrandit scawtit	scawtit hillebrandit	scawtit

Pri 8 %-nej náhrade vzniká exotermická výchylka (870 °C) prislúchajúca premene tobermoritickej fázy na wollastonit. Intenzita tejto výchylky je najnižšia pri C/S = 1,3. Slabý ohyb na krivkách (880 °C) je relatívne najvýraznejší pri uvedenom C/S a je úmerný vzájomnému pomeru tobermoritu a scawtitu v produktoch.

Pri 16 %-nej náhrade je profil kriviek odlišný, pretože produkty obsahujú podstatne väčší podiel scawtitu. Pri 830 °C sa najprv rozkladá malý podiel kalcitu. Po výraznej exotermickej výchylke (865 °C) sa zápätí scawtit rozkladá za uvoľnenia CO<sub>2</sub>, čo sa prejaví výraznou endotermickou výchylkou s minimom okolo teploty 890 °C.



Obr. 4. Krivky DTA produktov C/S = 1,0 (A), C/S = 1,1 (B) a C/S = 1,3 (C) pri náhrade 8 hmotn. % (vľavo) a 16 hmotn. % (vpravo)

Na snímke (obr. 5) pozostáva produkt zo zhlukov stĺpkovitých, rýhovaných útvarov scawtitu, nezreagovaných úlomkov kremeňa a čiastočne aj z nepravidelných lupienkov tobermoritickej fázy.

Na snímke (obr. 6) sú zhluky podstatne kratších stĺpkov scawtitu a najmä idiomorfne, relatívne hrubé šesfhranné doštičky  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ktoré tvoria značný podiel produktu.

Z porovnania snímok je zrejmé, že mikroštruktúra produktov je vcelku odlišná, čo vyplýva z rozdielného mól. pomeru C/S. Stĺpkovitý, zvrásnený útvary scawtitu sa skracujú so zvyšujúcim sa mól. pomerom C/S.

## ZÁVER

Výsledky potvrdzujú, že v celom študovanom rozsahu mólového pomeru  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0-2,0$  náhradou časti  $\text{CaO}$  uhlíčitánom amonným vzniká zo zmesi  $\text{CaO}$  a kremeňa ako produkt hydrotermálneho procesu pri  $200^\circ\text{C}$  scawtit. Niektoré produkty obsahujú malé množstvo príslušných kalciumsilikáthdrátov.

Podakovanie. Autori článku ďakujú Ing. D. Jakúbekovej z Výskumného ústavu inžinierskych stavieb v Bratislave za zhotovenie snímok rastrovacím el. mikroskopom.

## Literatúra

- [1] Maycock, J. N., Skalny, J.: Cement and Concrete Research 4, 69 (1974).
- [2] Kalousek G. L., Nelson E. B.: Cement and Concrete Research 8, 283 (1978).
- [3] Mörtel H., Piper K.: Tonindustrie-Zeitung 102, [9] 513 (1978).
- [4] Javelas R., Maso J. C., Ollivier, J. P., Thenoz, B.: Cement and Concrete Research 5, 285 (1975).
- [5] Števíla L., Petrovič J.: Cement and Concrete Research 11, 549 (1981).

## ОБРАЗОВАНИЕ СКАВТИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ладислав Штевила, Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, 809 34 Братислава

Из водной суспензии  $\text{CaO}$  и кварца с молярным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0-2,0$  замещением 8 и 16 % по весу  $\text{CaO}$  на углекислый аммоний образуется в гидротермальных условиях при температуре  $200^\circ\text{C}$  во времени 1, 6, 12 и 24 часов или 3 и 7 суток минерал скавтит  $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot (\text{CO}_3) \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , при случае содержащий соответствующие гидросиликаты кальция и непрореагированные исходные материалы. В работе приводятся рисунки с рентгенодифракционной записью продуктов, кривыми ДТА и съемками, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Рис. 1. Рентгенодифракционная запись продуктов C/S = 1,3 при замещении 16 % по весу  $\text{CaO}$  на углекислый аммоний в интервале времени 6 ч. (1), 12 ч. (2) и сутки (3).

Рис. 2. Рентгенодифракционная запись продуктов C/S = 1,7 при замещении 16 % по весу  $\text{CaO}$  на углекислый аммоний в интервале времени 12 ч. (1), 24 ч. (2) и 90 ч. (3).

Рис. 3. Рентгенодифракционная запись продуктов C/S = 1,0 (А) и C/S = 2,0 (В) при замещении 8 % по весу (налево) и 16 % по весу (направо).

Рис. 4. Кривые ДТА продуктов C/S = 1,0 (А), C/S = 1,1 (В) и C/S = 1,3 (С) при замещении 8 % по весу (налево) и 16 % по весу (направо).

Рис. 5. Съемка продукта C/S = 1,3 с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Рис. 6. Съемка продукта C/S = 1,7 с помощью сканирующего электронного микроскопа.

FORMATION OF SCAWITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Ladislav Števula, Ján Petrovič

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

The mineral scawite  $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot (\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , possibly containing respective calcium hydrosilicates and non-reacted initial materials, is obtained under hydrothermal conditions at 200 °C from aqueous suspension of CaO and quartz at a molar ratio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0-2.0$  by substitution of 8 and 16 wt. % CaO by ammonium carbonate at time during 1, 6, 12 and 24 hours or 3 and 7 days. Shown are X-ray diffraction patterns of the products, DTA curves and scanning electron micrographs.

*Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products  $C/S = 1.3$  when substituting 16 wt. % CaO with ammonium carbonate in the time interval of 1 hr (1), 12 hrs (2) and 24 hrs (3).*

*Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products  $C/S = 1.7$  when substituting 16 wt. % CaO with ammonium carbonate in the time interval of 12 hrs (1), 24 hrs (2) and 90 hrs (3).*

*Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products  $C/S = 1.0$  (A) and  $C/S = 2.0$  (B) when substituting 8 wt. % (to the left) and 16 wt. % (to the right).*

*Fig. 4. DTA curves of the products  $C/S = 1.0$  (A),  $C/S = 1.1$  (B) and  $C/S = 1.3$  (C) when substituting 8 wt. % (to the left) and 16 wt. % (to the right).*

*Fig. 5. Scanning electron micrograph of the product  $C/S = 1.3$ .*

*Fig. 6. Scanning electron micrograph of the product  $C/S = 1.7$ .*

---

AMORPHOUS SEMICONDUCTORS (Amorfní polovodiče). Editor.: M. H. Brodsky. (Topics in Applied Physics, Vol. 36), Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1979.

36. svazek řady „Topics in Applied Physics“, vydávané v nakladatelství Springer, je věnován amorfním polovodičům. V deseti kapitolách se kolektiv předních autorů pod vedením Dr. M. Brodského z výzkumného střediska IBM zabývá následujícími otázkami:

1. Definice amorfních polovodičů
2. Elektronové konfigurace
3. Zakázaná pásma a poruchy
4. Optické vlastnosti
5. Elektronové transportní jevy
6. Luminiscence
7. Spinové efekty
8. Uspořádání na krátkou vzdálenost
9. Dopované amorfní polovodiče
10. Solární buňky z amorfního křemíku.

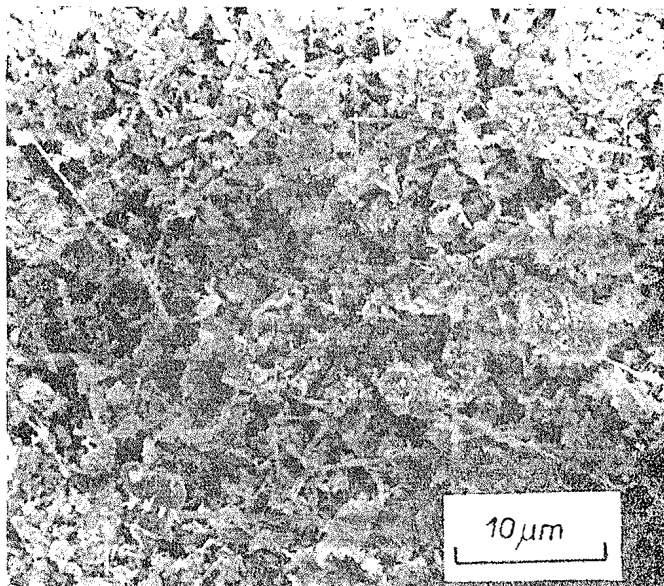
Koncepce knihy vychází z jasné definice třídy amorfních materiálů a jejich strukturálních specifik. Ve své hlavní části pojednává o těch vlastnostech amorfních polovodičů, které jsou předmětem zájmu široké technologické aplikace. Zpracování jednotlivých kapitol je veolku dost důkladné, ale mnohý čtenář uvítá obšírné seznamy literatury jako východiska k podrobnějšímu studiu některých otázek. To platí zejména o kapitole 4 „Optické vlastnosti“, která rychlému rozvoji této oblasti zůstává dosti dlužna.

Knihu lze doporučit vědeckým a výzkumným pracovníkům ve fyzice, chemii a technologii polovodivých materiálů.

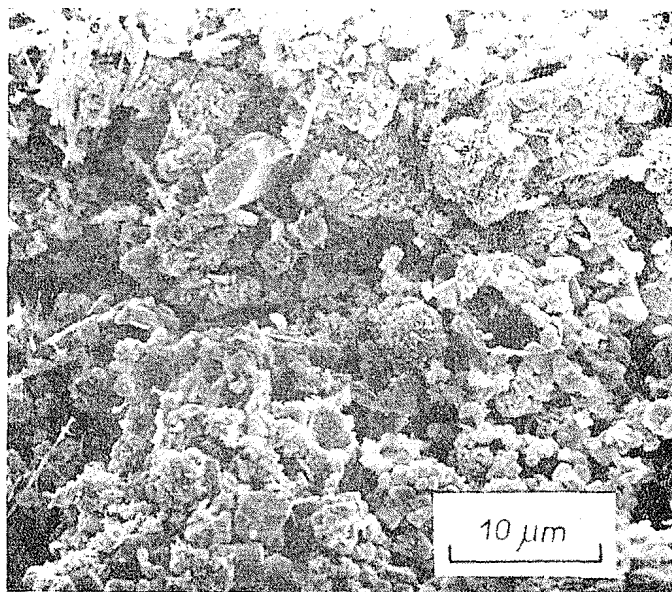
*J. Götz*

SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT (Vědecké základy zpracování jaderných odpadů). Vol. 2. Red. C. J. M. Northrup. Plenum Press, New York 1980, 936 str.

Zpracování radioaktivních odpadů z jaderných elektráren je jedním z předních celosvětových problémů, kterým se zabývají také pracoviště v ČSSR. Bude tedy velmi užitečná publikace, která podává přehled o současném stavu znalostí v tomto oboru.



*Obr. 5. Snímka produktu C/S = 1,3 rastrovacím el. mikroskopom.*



*Obr. 6. Snímka produktu C/S = 1,7 rastrovacím el. mikroskopom.*