

ŠTÚDIUM BROWNMILLERITU PRIPRAVENÉHO PRI 1200 °C

I. Syntéza, identifikácia a charakterizácia

MILAN DRÁBIK, JÁN PETROVIČ*)

Ústav anorganickej chémie CCHV SAV, 842 36 Bratislava

Došlo 10. 8. 1984

Brownmillerit — C_4AF — $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ — sa syntetizoval pri teplote 1200 °C opakovanými výpalmi zmesi $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ a Fe_2O_3 , resp. výpalom prekursora získaného z roztoku dusičnanov a kyseliny vínnej. Za uvedených podmienok syntézy koexistujú kryštalická a amorfná fáza v približnom pomere 3 : 1, Al aj Fe sú kordinované tetra- a oktaédricky. V produkte výpalu prekursora je kryštalický podiel na 95 % monominerálny C_4AF , kdežto kryštalické podiely produktov opakovaných výpalov $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ a Fe_2O_3 obsahujú popri dominantnom C_4AF aj C, A, F, kalcium-alumináty a kalciumferity. Difrakcie C_4AF sa zhodujú s vypočítanými.

ÚVOD

Vlastnosti feritickej fázy cementových slinkov a brownmilleritu sa sledujú v súvislosti s možnosťami zníženia energetických nárokov na výrobu, resp. s ohľadom na možné zmeny zloženia cementových slinkov. Zaujímavé sú poznatky o brownmillerite vznikajúcom pri teplotách nižších ako 1300 °C [1], alebo o hydratačných a technologických vlastnostiach slinkov, ktoré obsahujú 15—50 % feritickej fázy [1—3].

Feritická fáza sa, podľa doterajších poznatkov, považuje za tuhý roztok, v ktorom sa pomer C : A : F mení od C_6A_2F cez C_4AF po C_6AF_2 [4,5]. Priemernému zloženiu zodpovedá minerál brownmillerit. Podobnosť týchto materiálov vyplýva zo všeobecnej vlastnosti tuhých roztokov ako aj z porovnania kryštalochemických poznatkov. Rombická základná bunka feritickej fázy obsahuje štyri vzorcové jednotky C_2F , resp. ekvivalent tuhého roztoku, Al a Fe obsadzujú pozície v tetra- a oktaédrických refazoch: $Ca_2(Me)[Me]O_5$, Me = Al, Fe, ()-tetraéder, []-oktaéder [6]. V rombickej základnej bunke brownmilleritu sa nachádzajú dve vzorcové jednotky C_4AF , štúdiom monokryštálov sa určila nasledovná distribúcia Al a Fe: $Ca_2(Al_{0,76}Fe_{0,24})[Al_{0,24}Fe_{0,76}]O_5$ [7]. Odlišná je distribúcia v práškovom C_4AF [8] : $Ca_2(Al_{0,68}Fe_{0,32})[Al_{0,32}Fe_{0,68}]O_5$. Dôsledkom vyššej rýchlosti chladnutia systému po výpale oproti rýchlosti kryštalizácie C_4AF sa časť železa viaže v amorfnej fáze slinku — tzv. abnormálnej sklovine [4,5], koordinácia kyslíkových mnohostenov Al a Fe je analogická ako v kryštalickej fáze. Pozoroval sa vplyv amorfnej fázy na hustotu, difrakčnú schopnosť [9] aj vibračné spektra [10, 11] C_4AF .

V predloženej práci sa uvádzajú a porovnávajú metódy syntézy brownmilleritu a výsledky identifikácie vznikajúcich materiálov. Ďalšie štúdium bude zamerané na sledovanie hydratačných vlastností uvedených materiálov.

*) Ing. Ján Petrovič, CSc., vedúci vedecký pracovník, jeden zo zakladateľov Ústavu anorganickej chémie SAV, zomrel dňa 6. septembra 1984.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité chemikálie CaCO_3 , Al(OH)_3 , Fe_2O_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CCl_4 a kyselina vínna boli čistoty p. a. Východiskové komponenty sa pred výpalmi v superkantalovej peci rozotierali na prepady cez sitá s veľkosťou ôk 90, 60 alebo 40 μm . Produkty výpalov sa pred identifikáciou rozotierali na prepad cez sito s veľkosťou ôk 25 μm .

Brownmillerit — C_4AF — sa syntetizoval:

1. Opakovanými výpalmi zmesi CaCO_3 , Al(OH)_3 a Fe_2O_3 .

2. Výpalom prekurzora získaného odparovaním roztoku dusičnanov vápenatého, hlinitého a železitého s kyselinou vínnoú.

1. Po početných syntézach sa ako optimálny ukázal nasledovný postup: CaCO_3 , Al(OH)_3 a Fe_2O_3 sa po rozotretí na prepad 40 μm zmiešali v pemeroch pre C_4AF a vypaľovali 3 h pri 1200 °C. Pred opakovaním výpalu (vždy 3 h) sa vzorky znovu rozotierali na prepad 40 μm . V ďalšom texte sú značené $\text{C}_4\text{AF II}$ ($\text{C}_4\text{AF III}$) — produkty dva(tri)krát opakovaného výpalu uvedenej zmesi rozotreté na prepad cez sito s veľkosťou ôk 25 μm .

2. Prekurzorová metóda umožňuje dôkladne premiešať reaktanty a získať ich vo veľmi malých rozmeroch v amorfnom stave. V priebehu experimentov sa ako optimálne ukázali tieto podmienky prípravy prekurzora $4\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: $c_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_{\text{Al(NO}_3)_3} = c_{\text{Fe(NO}_3)_3} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_{\text{vln}}/c_{\text{dus}} = 0,2$, odparovanie po 150 ml pod infralampou, 30 minútové prežíhanie vzorky po odparení. Takto pripravená východisková zmes sa po rozotretí na prepad 40 μm vypaľovala 3 h pri 1200 °C. Ďalej je značený $\text{C}_4\text{AF prek}$ — produkt výpalu prekurzora rozotretý na prepad 25 μm .

Hustoty sa stanovili pyknometricky [12] pri teplote $(21 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ za použitia CCl_4 , ktorého hustota sa tiež stanovila experimentálne: $\rho_{21} = (1,595 \pm 0,005) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. IČ spektrá sa zmerali na prístroji Spectrophotometer P E 221 v KBr tabletách v oblasti 400—1000 cm^{-1} . Rtg. práškové difrakčné záznamy sa merali na difraktometri Philips s goniometrom PW 1050 za použitia FeK_α žiarenia ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$) v rozsahu uhlov 5—45 °, rýchlosť posunu goniometra 1° . min⁻¹, rýchlosť posunu papiera 20 mm . min⁻¹. Prekreslili sa (obr. 2, 3) pomocou systému programov na kreslenie práškových difrakčných záznamov pre stolný kalkulátor s ploterom [13]. Difrakčný záznam na obr. 3b sa vypočítal z údajov o kryštálovej štruktúre C_4AF [7] pomocou programu DIFK (XQPA) [14].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

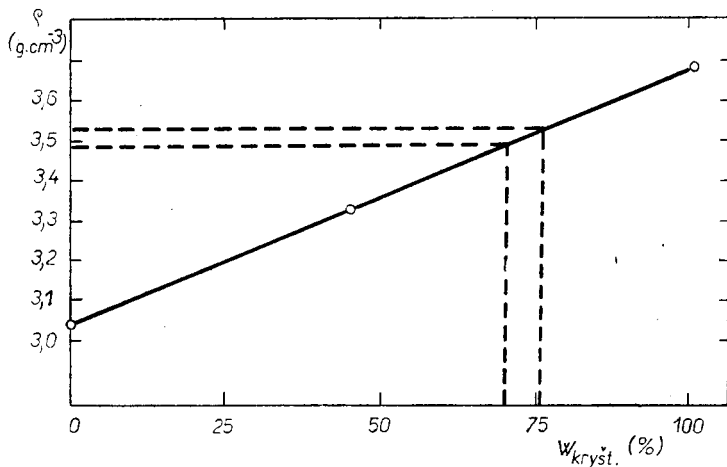
Stanovenie hustoty

	$\rho_{21}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\text{C}_4\text{AF II}$	$3,49 \pm 0,05$
$\text{C}_4\text{AF III}$	$3,49 \pm 0,05$
$\text{C}_4\text{AF prek}$	$3,52 \pm 0,05$
$\text{C}_4\text{AF [7]}$	3,68

Tabuľka I

Hustoty syntetizovaných vzoriek a hustota vypočítaná z údajov o kryštálovej štruktúre C_4AF

Hustota brownmilleritu závisí od pomeru kryštalickej a amorfnej fázy [9]. Na obr. 1 sa porovnaním tejto závislosti s nameranými hodnotami hustoty C₄AF II, C₄AF III a C₄AF prek graficky vyhodnotilo zastúpenie kryštalickej fázy. Zistilo sa, že v syntetizovaných materiáloch je pomer kryštalickej ku amorfnej fáze približne 3 : 1.



Obr. 1. Závislosť hustoty C₄AF od hmotnostného zlomku kryštalickej fázy [7, 9]; v ohraničenej oblasti sú hodnoty hustoty stanovené pre C₄AF II, C₄AF III a C₄AF prek.

IČ spektroskopia

Absorpčné pásy študovaných materiálov (tab. 2) sú lokalizované v oblastiach charakteristických pre tetra- a oktaédrické koordinácie Al a Fe. Šírka absorpčných pásov je prejavom existencie zón s rôznym zastúpením uvedených polyédrov — štatistickej nepravidelnosti koordinácie Al a Fe. Táto sa vysvetľuje

Tabuľka II

Absorpčné pásy na IČ spektrách C₄AF II, C₁AF III a C₄AF prek

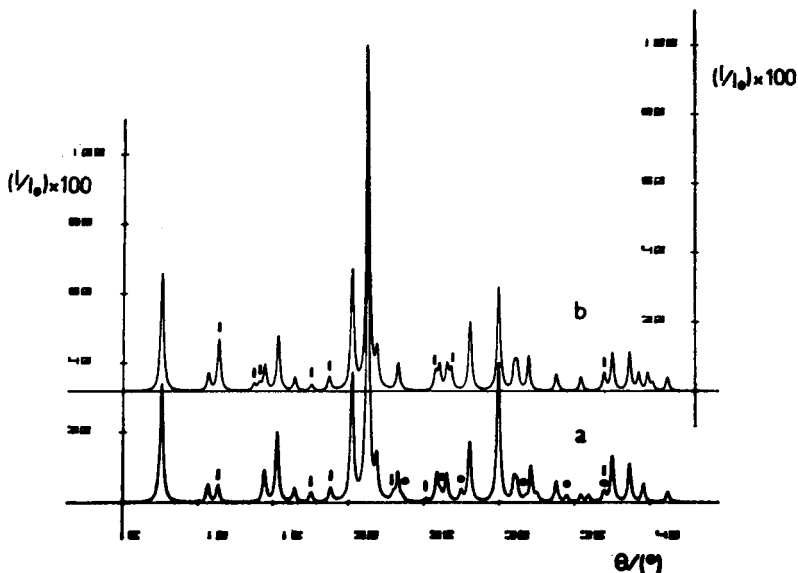
C ₄ AF II		C ₄ AF III		C ₄ AF prek		priradenie (10, 11)
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	I	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	I	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	I	
810—750	šir. str.	810—750	šir. str.	810	s.	AlO ₄
720	sl.	720	s.	770	sl.	MO ₄
				715	v. s.	MO ₄
				670	v. sl.	MO ₄
660—600	šir. str.	660—600	šir. str.	660—600	šir. s.	zmiešaný
		475	sl.	475	v. sl.	MO ₆
460	sl.	460	sl.	460	sl.	MO ₆
445—420	šir. str.	445—420	šir. str.	445—420	šir. str.	MO ₆

Intenzity absorpčných pásov: v. s. — veľmi silný; s. — silný; šir. s. — silný, široký; šir. str. — stredný, široký; sl. — slabý; v. sl. — veľmi slabý

práve prítomnosťou amorfnej fázy v študovaných materiáloch. IČ spektroskopía v súhlase s hodnotami hustoty poukazujú na koexistenciu amorfnej a kryštalickej fázy.

Rtg. práškové difrakčné záznamy

Rtg. práškové difrakčné záznamy C_4AF II, C_4AF III a C_4AF prek prekreslené metódou uvedenou v experimentálnej časti sú na obr. 2a, b, 3a. Porovnaním týchto s počítaným difrakčným záznamom brownmilleritu [7, 14] (obr. 3b) a s medzirovinnými vzdialenosťami C, A, F, kalciumaluminátov a kalciumferitov [15] sa určilo fázové zloženie kryštalických podielov v produktoch jednotlivých syntéz.



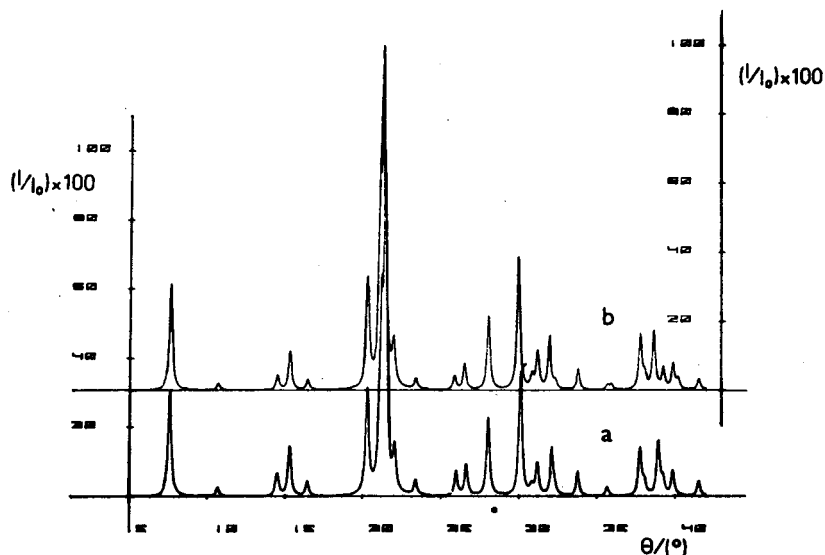
Obr. 2. Práškové difrakčné záznamy a) C_4AF II, b) C_4AF III.

○ — difrakcie C, A, resp. F,
I — difrakcie kalciumaluminátov, resp. kalciumferitov.

V C_4AF II sa detekovalo dominantné množstvo brownmilleritu, ďalej malé množstvá C, A, F, ako aj niektorých kalciumaluminátov resp. kalciumferitov. V C_4AF III sa detekovalo dominantné množstvo brownmilleritu a malé množstvá niektorých kalciumaluminátov resp. kalciumferitov. V C_4AF prek sa detekovala len prítomnosť brownmilleritu. Polohy a intenzity difrakcií prislúchajúcich brownmilleritu vo všetkých vzorkách sa zhodujú s hodnotami na vypočítanom difrakčnom zázname.

ZÁVER

1. C_4AF sa syntetizoval pri teplote $1200^\circ C$ jednak opakovanými výpalmi zmesi $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ a Fe_2O_3 a jednak výpalom prekursora získaného z roztoku dusičnanov a kyseliny vínnej.



Obr. 3. a) Práškový difrakčný záznam C_4AF prek.
b) Počítaný difrakčný záznam C_4AF [7, 14].

2. Uvedené podmienky syntézy vedú ku koexistencii kryštalickej a amorfnej fázy. Ich vzájomný pomer je približne 3 : 1, Al a Fe sú v kryštalickej aj amorfnej fáze koordinované tetra- a oktaédricky.

3. Kryštalicke podiely v C_4AF II a C_4AF III obsahujú popri dominantnom množstve C_4AF aj C, A, F, kalciumalumináty a kalciumferity. Kryštalický podiel v C_4AF prek je (s ohľadom na presnosti experimentálnych metód) na 95 % monominerálny. Difrakcie brownmilleritu sa zhodujú s údajmi získanými výpočtom, čo poukazuje na fakt, že zníženie teploty výpalu na 1200 °C podstatne neovplyvňuje zloženie a štruktúru kryštalickeho podielu syntetizovaných látok.

Podakovanie:

Autori si dovoľujú podakovať L. Smrčkovi, za ktorého účinnej pomoci sa spracoval výpočet difrakčného záznamu C_4AF , jeho prekreslenie a prekreslenie rtg. práškových difrakčných záznamov študovaných materiálov.

Literatúra

- [1] Mehta P. K.: World Cem. Technol. 11, 166 (1980)
- [2] Kulikova T. G., Zozulja P. V., Kornejev V. I., Cholod T. G.: Cement 7, 11 (1982).
- [3] Wang Yan-Mou, Su Muzhan, Den Yun-An: Guysuayan Xuebao 10, 4, 370 (1982).
- [4] Bárta R.: *Chemie a technologie cementu*, I. vyd. Nakl. ČSAV, Praha 1961.
- [5] Lee F. M.: *Chemistry of Cement and Concrete*, II. vyd. Edward Arnold Publ., London 1956.
- [6] Malquori G. L., Cirilli V.: *Proc. Symp. on Chem. of Cement* 120, London 1952.
- [7] Colville A. A., Celler S.: Acta Cryst. B 27, 2311 (1971).
- [8] Grant R. W., Geller S., Wiedersich H., Gonser H., Fullmer F. D.: J. Appl. Phys. 39, 1122 (1968).
- [9] Sergejev V. N., Butt J. M., Kolbasov V. M.: Trudy Mosk. Chim. Technol. Inst. 82, 109 (1974).
- [10] Bensted J., Varma S. P.: Cement Technol. 5, 378 (1974).

- [11] Bensted J.: *Cemento* 73, 45 (1976).
 [12] Jambor J.: *Chemické rozborý v stavebnictve*, I. vyd. Vydav. SAV, Bratislava 1953.
 [13] Smrček L., Mikloš D.: *Silikáty* 27, 281 (1983).
 [14] Weiss Z., Krajčček J., Smrček L., Fiala J.: *J. Appl. Cryst.* 16, 493 (1983).
 [15] *Powder Diffraction File*, Sets 1—15, II. vyd. JCPDS Publ., Philadelphia 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОВНМИЛЛЕРИТА, ПРИГОТОВЛЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1200 °С I. СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Милан Драбик, Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, 842 36 Братислава

В работе приводятся и сопоставляются методы синтеза бровнмиллерита и результаты идентификации образующихся материалов.

Бровнмиллерит — C_4AF — синтезировали при температуре 1200 °С повторяющимися обжигами смеси $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ и Fe_2O_3 (C_4AF II, C_4AF III), обжигом прекурсора, полученного испарением раствора нитратов кальция, алюминия и трехвалентного железа с винной кислотой (C_4AF прек.).

На основании установленной плотности и ИК спектроскопии было доказано, что в материалах, образующихся при приводимых условиях сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы. Их взаимное отношение приблизительно 3 : 1 (рис. 1), Al и Fe находятся как в кристаллической, так и аморфной фазе, координированные тетра- и октаэдрически (табл. II). Состав кристаллической доли объясняется анализом рентгеновских порошковых дифракционных записей (рис. 2, 3). Кристаллические доли в C_4AF II и C_4AF III содержат кроме доминирующего количества C_4AF также С, А, F, кальций-алюминаты и кальцийфериты. Кристаллическая доля C_4AF прек. (в зависимости от точности экспериментальных методов) является до 95 % мономинеральной. Дифракции бровнмиллерита находятся в согласии с рассчитанными (рис. 3б). Полученные данные показывают, что понижение температуры обжига до 1200 °С не оказывает существенное влияние ни на структуру кристаллической доли синтезированных веществ — бровнмиллерита.

Рис. 1. Зависимость плотности C_4AF от весовой доли кристаллической фазы [7, 9]; в ограниченной области имеются величины, установленные для C_4AF II, C_4AF III и C_4AF прек.

Рис. 2. Порошковые дифракционные записи а) C_4AF II б) C_4AF III; о — дифракция С, А, или F, I — идентификация кальцийалюминатов или кальцийферитов.

Рис. 3. а) порошковая дифракционная запись C_4AF прек., б) рассчитанная дифракционная запись C_4AF [7,14].

A STUDY OF BROWNMILLERITE PREPARED AT 1200 °C I. SYNTHESIS, IDENTIFICATION AND CHARACTERIZATION

Milan Drábik, Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava

The paper gives an account and comparison of the methods for the preparation of brownmillerite and presents the results of identification of the materials obtained. Brownmillerite, C_4AF , was synthesized at 1200 °C (a) by repeated firing of a mixture of $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ and Fe_2O_3 — (C_4AF II, C_4AF III), (b) by firing a precursor obtained by evaporating a solution of nitrates of calcium, aluminium and iron with tartaric acid (C_4AF прек.).

Density determinations and IR spectroscopy showed that a crystalline and an amorphous phase co-exist in the materials formed under the conditions mentioned above. The ratio of the phases is approximately 3 : 1 (Fig. 1); Al and Fe are coordinated tetra- and octahedrally in both the crystalline and the amorphous phase (Table II). The composition of the crystalline

component was determined by means of X-ray powder diffraction patterns (Figs. 2 and 3). The crystalline components of C_4AF II and C_4AF III contain, apart from the dominating amounts of C_4AF , also C, A, F, calcium aluminates and calcium ferrites. The crystalline C_4AF component of C_4AF prek is monomineral by 95 % (with regard to the accuracy of the experimental methods employed). The diffractions of brownmillerite are identical with the calculated ones (Fig. 3b). The findings indicate that a decrease of firing temperature to 1200 °C does not significantly affect the composition nor the structure of the crystalline component of the synthesized substances, brownmillerite.

Fig. 1. Density of C_4AF vs. the weight fraction of the crystalline phase [7, 9]; within the bounded region, the density values established for C_4AF II, C_4AF III and C_4AF prek.

Fig. 2. Powder diffraction patterns of a) C_4AF II, b) C_4AF III.

○ diffraction patterns of C, A and F,

| diffraction patterns of calcium aluminates and calcium ferrites.

*Fig. 3. a) Powder diffraction pattern of C_4AF prek,
b) Calculated diffraction pattern of C_4AF [7, 14].*

MILOŠ B. VOLF: CHEMICAL APPROACH TO GLASS (Chemie skla). Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, SNTL Praha, 1984 (594, stran). Glass Science and Technology Volume 7.

Kniha M. B. Volfa Chemie skla (vydaná r. 1978) vychází po šesti letech v anglickém překladu který je zároveň jejím přepracovaným a rozšířeným vydáním. Předmětem knihy je chemie skla, obor zabývající se studiem vlivu prvků ve skle podle periodického systému. Autor podává systematický přehled projevů prvků v anorganických oxidových sklech, hlavně ve sklech křemičitých. Skla boritá, germanicitá a fosforečná jsou uvedena krátce.

Kniha má dvě části. První, obecná část vysvětluje definici chemie skla, její atomistickou koncepci. Podle ní každý prvek přispívá k výsledným vlastnostem skla a k jeho struktuře svým osobitým podílem, který závisí na vlastnostech jeho atomu a na vazbách k atomům okolních prvků a jejich vzájemných interakcích. Touto analytickou metodou se autor odlišuje od přístupu termodynamického nebo kinetického, které uvažují sklo převážně jako celek. Některé ze třinácti kapitol v obecné části jsou v anglickém vydání rozšířeny, např. kapitola o stavbě skel, o polarizovatelnosti iontů a jejím vlivu na vlastnosti skel. Značně podrobnější je stať o acidobazicitě. V rozšířené kapitole o změnách vlastností vyvolaných interakcemi mezi složkami skla je věnována pozornost příčinám anomálií, tj. odchylek od aditivity vlivů prvků. V druhé, monografické části jsou ve 48 kapitolách probírány jednotlivé prvky podle periodické soustavy a uvažovány jejich vlivy na tvorbu skel, reakce pevného stavu, vlivy na technologii skel a jejich vlastnosti. Některé kapitoly této části jsou v anglickém vydání rovněž rozšířeny, např. v kapitole o křemíku je připojena stať o anomáliích alkalicko-křemičitých skel, kapitola o boru je podstatně podrobnější.

Obecná i monografická část je doplněna řadou odkazů, jichž počet je také větší než v původní práci. Úvodní kapitola knihy obsahuje přehled hlavních děl pro hlubší studium skelného stavu a technologie skla, který autor přepracoval s ohledem na současný vývoj vědy o skle.

O významu knihy M. B. Volfa, jejímž cílem je přispět k lepšímu porozumění technologických procesů spojených s chemií skla, svědčí její vydání v angličtině.

J. Kovandová

CORNING RESEARCH. Od roku 1961 pravidelně každý rok vydává technické informační středisko známé firmy Corning Glass Works reprezentační publikaci Corning Research.

Publikace jako soubor vybraných prací, které v průběhu roku publikovali vědečtí pracovníci výzkumného střediska firmy Corning; obsahuje nejen přetisky článků z vědeckých časopisů, ale i přetisky přednášek z konferenčních sborníků. Kromě těchto přetisků je zařazen i seznam citací dalších publikací nebo přehledných článků a dále obsah všech předešlých ročníků Corning Research.

Přetisky článků jsou řazeny do tématických skupin: Biochemie, Chemie a vlastnosti materiálů, Měřicí metody, Optické sklo, Optické vlnovody. Většina přetiskovaných prací je u nás známa buď z originálních časopisů nebo prostřednictvím referátových časopisů z oboru skla a silikátových materiálů. To však nelze říci o přetiscích přednášek z konferencí apod. V celkem