

PRÍSPEVOK K IDENTIFIKÁCIÍ ZÁKLADNÉHO KALCIUMHYDROSILIKÁTU VO VÁPENNÝCH BETÓNOCH

JÁN PETROVIČ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Úvod

Výroba vápenných betónov, ako sú mikropórovito a makropórovito lahčené stavivá, vápnopieskové tehly a bloky, je založená na reakcii medzi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2 za hydrotermálnych podmienok, pričom vznikajú kryštalické kalciumhydrosilikáty. Dôležitá je pritom voľba vhodných surovín, ich úprava a príprava zmesi. Nie menej dôležitú úlohu má správne vedenie hydrotermálneho procesu. Aby vedenie procesu bolo skutočne cielavedomé, musíme poznať priebeh reakcií, ako aj novotvary vzniknuté hydrotermálnou syntézou, ktoré sú nositeľmi vlastností hotových výrobkov.

Riešením systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ za hydrotermálneho procesu sa zaoberalo už mnoho pracovníkov. Napríklad Taylor [1] zistil, že prvým novotvarom vzniknutým pri teplotách do 200°C je kalciumhydrosilikát, ktorý označil ako kalciumhydrosilikát I (CSH I) o zložení $0,8-1,5 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,5-1-2,5$). Greenberg [2] získal kalciumhydrosilikát I zo zmesi CaO a gélu SiO_2 o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,25-4$ pri teplotách $93-186^\circ\text{C}$. Foret [3] predpokladá vznik kalciumhydrosilikátu I až do 300°C . Kalousek [4] sa podrobne zaoberal priebehom týchto reakcií a pri vzniku kalciumhydrosilikátu I identifikoval niekoľko medzistupňov.

Butt a Kržeminskij [5] uvádzajú, že v zmesiach o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,5$ a 1 vzniká monokalciumsilikát s jednou molekulou vody, čo dobre súhlasí s údajmi pre kalciumhydrosilikát I. Taylor [6] identifikoval kalciumhydrosilikát I v lahčenej vápnopieskovej tehle. Claringbull a Hey [7] dokázali totožnosť kalciumhydrosilikátu I s prírodným minerálom tobermoritom $0,8 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Šatava a Škrdlík [8] sa tiež vo svojej práci zaoberali priebehom hydrotermálneho procesu a hlavný konečný produkt lahkého vápenného betónu identifikovali ako gyrolit $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Pretože ich výsledok je v rozpore s doterajšími znalosťami o priebehu reakcií v uvažovanom systéme, bola vykonaná identifikácia kalciumhydrosilikátu, ktorý vzniká pri výrobe mikropórovito lahčeného vápenného betónu označovaného silikork.

Experimentálna časť

Na identifikáciu sa použili úlomky silikorku, ktorý Ústav pre spriemyslenie stavebníctva v Gottwaldove použil pri stavbe panelového domu, a vzorka pokusne pripraveneho silikorku, kde kyslou zložkou bola zmes jemného kremenného piesku a Si-látky.

Šatava a Škrdlík použili na identifikáciu kalciumhydrosilikátov DTA, VTA a röntgenovú difrakčnú metódu. Aby získané výsledky boli porovnateľné, použili sa tie isté metódy, okrem VTA. Použila sa Debye—Scherrerova komôrka \varnothing 64 mm a metóda na prestup, CuK_α žiarenie filtrované niklovou fóliou.

Tabuľka 1

Gyrolit		Kalciumhydrosilikát I (umelý tobermorit)	
d (Å)	intenzita	d (Å)	intenzita
22	vs	11	s
11	s	5,6	strs
8,4—7,4	str, d	3,55	vvsl
7,4—5,4	sl, d } pás	3,28	vvsl
4,75	sl	3,07	vvs
4,20	s	2,97	s
3,72—3,45	sl, d } pás	2,80	s
3,65	strs } pás	2,52	vsl
3,21—3,02	str, d } pás	2,48	vsl
3,12	vs } pás	2,28	strs
2,80—2,61	str, d } pás	2,15	str
2,80	strs } pás	2,00	str
2,42	sl	1,93	vvsl
		1,83	vs

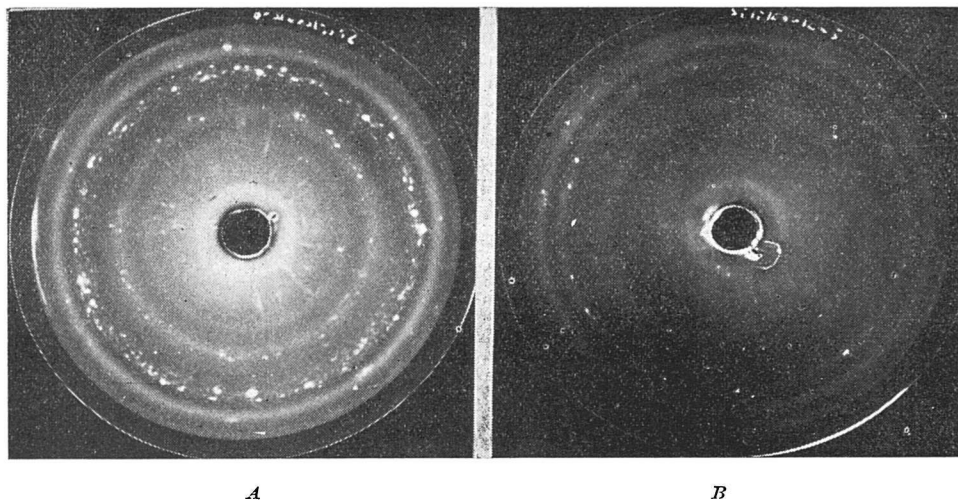
Tabuľka 2

d (Å)	Intenzita
11	s
5,6	strs
3,07	vs
2,97	str
2,80	sl

Stupnica intenzity: vvs, vs, s, strs, str, sl, vsl, vvsl, d-difúzna.

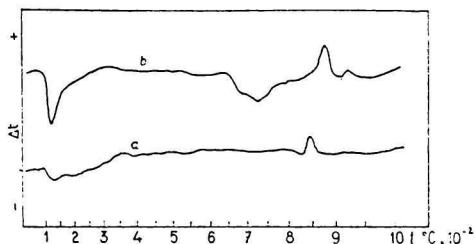
Hodnoty d_{hkl} pre gyrolit, ktoré zistili Mackay a Taylor [9], a hodnoty pre kalciumhydrosilikát I (syntetický tobermorit), ktoré získal Mc Connell [10], sú uvedené v tab. 1.

Použitím Debye—Scherrerovej komôrky sa získali röntgenogramy, na ktorých pri vzorke označenej *A* (pokusne pripravená vzorka) sú dobre rozoznatelné difrakčné čiary nezreagovanej časti α -kremeňa, čiary kalciumhydrosilikátu a difúzny pás. Pri vzorke označenej *B* (stavebný silikork) sú tak isto dobre viditeľné difrakčné čiary nezreagovanej časti α -kremeňa, avšak omnoho slabšie, ďalej čiary kalciumhydrosilikátu a difúzny pás. Použitím metódy na prestup zachytili sa difrakčné čiary α -kremeňa ($d = 3,35$ a $4,25$ Å), pás v rozmedzí $5,6$ — 11 Å, difúzna difrakčná čiara prekrývajúca sa s čiarou $4,25$ Å α -kremeňa pri vzorke *A* a čiary kryštalického novotvaru.



Obr. 1. Röntgenogramy silikorku zhotovené metódou na prestup.

Zachytené difrakčné línie patriace kalciumhydrosilikátu sú uvedené v tab. 2. (Intenzity sú stanovené odhadom.) Röntgenogramy získané metódou na prestup (vzdialenosť 71 mm) sú uvedené na obr. 1. Výsledky získané pomocou DTA zachycuje obr. 2.



Obr. 2. Krivky DTA silikorku.

Výsledky a diskusia

Porovnaním získaných hodnôt d_{hkl} s hodnotami uvedenými v literatúre (tab. 1) vidíme, že ide o kalciumhydrosilikát I. Pôvodcom difúzneho pásu je čiastočne amorfná časť novotvarov, najmä však nezreagovaná časť α -kremeňa.

Difúznou čiarou, ktorá sa pri vzorke *A* prekrýva s čiarou kremeňa, sú charakterizované novotvary, kde sa ako kyslá zložka použil SiO_2 v amorfnej forme (gél SiO_2 , kremenné sklo). V našom prípade sa použila Si-látka. Z intenzity difrakčných čiar nezreagovanej časti kyslej zložky možno predpokladať, že pri vzorke *B* kyslou zložkou bol najmä kremitý slieňovec z Rožďalovic [8].

Ak vyhodnotíme výsledky získané pomocou DTA, vidíme, že pri vzorke *A* termogram dobre odpovedá kalciumhydrosilikátu I. Termogram vzorky *B* sa podobá termogramu, ktorý Šatava a Škrdlík prisúdili gyrolitu. Jeho vyhodnotením sa však opäť dostaneme ku kalciumhydrosilikátu I. Endotermická výchylka s minimom pri teplote asi 725°C je spôsobená dehydratáciou ílovitej zložky kremitého slieňovca z Rožďalovic. Pôvodcom exotermickej výchylky s maximom asi pri 920°C je tak isto slieňovec z Rožďalovic. Exotermická výchylka s maximom asi pri 870°C je spôsobená premenou kalciumhydrosilikátu I v β -wollastonit.

Nemožno súhlasiť z odvolávaním sa Šatavu a Škrdlíka [8] na tabuľku Taylorovu a Hellerovu, pretože tabuľka nič nehovorí o prechodne vznikajúcich novotvaroch, akým je v tomto prípade kalciumhydrosilikát I. Nemožno totiž predpokladať, že asi po 8 hod. parenia (teplota okolo 180°C) by bol dosiahnutý rovnovážny stav. Ak porovnáme krivku VTA, ktorú Šatava a Škrdlík pripisujú gyrolitu, s dehydratačnou krivkou prírodného gyrolitu [11], vidíme, že sa dosť málo podobajú, aby mohli charakterizovať ten istý minerál.

Flint, McMurdie a Wells [12] pripravili syntetický gyrolit. Ako východiskové materiály použili amorfné kalciumhydrosilikáty a bezvodé kalciumsilikáty vo forme skla o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ blízkom 0,66. Gyrolit vznikol pri teplote $150\text{--}400^\circ\text{C}$ po 6—42 dňoch hydrotermálneho procesu.

Súhrn

Vykonal sa identifikácia kalciumhydrosilikátu vznikajúceho hydrotermálnou syntézou pri výrobe ľahčených vápenných betónov. Dokázalo sa, že za uvedeného procesu vzniká najmä kalciumhydrosilikát I (syntetický tobermorit) i v tom prípade, ak sa ako kyslá zložka použije kremitý slieňovec z Rožďalovic.