

Studium des Einflusses von Lithiumverbindungen auf die Stabilität des Tricalciumsilicats

J. RYBA, O. KORÁB und Z. HRABĚ

*Institut für chemische Technologie der Silicate der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 20. April 1971

Zur Publikation angenommen am 15. März 1972

*Gewidmet dem Korrespondierenden Mitglied der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften M. Gregor zu seinem 70. Geburtstag*

Es wurde der Einfluß von LiF , LiOH und Li_2CO_3 auf die Stabilität des Tricalciumsilicats bei einer Temperatur von 1450°C untersucht. Durch die chemische Analyse, die Röntgen-Phasenanalyse und die Ultrarotspektalanalyse wurde festgestellt, daß ein Zusatz von LiF das Tricalciumsilicat stabilisiert, wohingegen ein Zusatz von LiOH und Li_2CO_3 die Zersetzung des Tricalciumsilicats zum Dicalciumsilicat und CaO bewirkt. Durch den unterschiedlichen Einfluß von Lithiumsalzen mit einem verschiedenartigen Anion kann man die einander widersprechenden Anschauungen in der Literatur über den Intensivierungseinfluß des Lithiums erklären.

The effect of LiF , LiOH , and Li_2CO_3 on the stability of tricalcium silicate was investigated at 1450°C . It was found by chemical analysis, X-ray phase analysis, and infrared spectral analysis that an addition of LiF stabilized tricalcium silicate while an addition of LiOH and Li_2CO_3 induced the decomposition of tricalcium silicate into dicalcium silicate and CaO . The opposite views concerning the intensifying effect of lithium appearing in literature may be due to the different effect of lithium salts with different anions.

Verbindungen von Alkalimetallen gehören unter die verbreiteten Intensivierungszusätze für die Bildung von Mineralien des Zementklinkers. Während die Wirkung von Natrium- und Kaliumverbindungen untersucht wurde und allgemein bekannt ist, so wurde der Einfluß von Lithiumverbindungen in diesem Zusammenhang nur am Rande studiert. Bereczky [1, 2] benutzte beim Studium der Kinetik der Reaktionen im System $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ Zusätze von LiCl , CaCl_2 und MgCl_2 und stellte den effektivsten Einfluß beim LiCl fest. Okorokov u. Mitarb. [3] führen an, daß das Lithiumion das Binden des freien CaO bei der Entstehung des Zementklinkers beschleunigt. Es hängt dies mit dem Einfluß des Lithiums auf die Zersetzung des CaCO_3 und auf die Modifikationsumwandlungen des Quarzes zusammen [4]. Odler und Skalný [5] stellten im Gegenteil eine erniedrigte Bildung von Alit in Gegenwart von Lithiumsalzen fest. Die Unterschiede in den Ergebnissen entspringen wahrscheinlich aus der geringen Aufmerksamkeit, die man dem Einfluß der Anionen dieser Verbindungen auf die klinkerbildenden Reaktionen gewidmet hat

sowie auch aus der unzureichenden Durchforschung der Stabilität der Klinkerminerale in Gegenwart sekundärer Zusätze. Gegenstand dieser Arbeit ist das Studium der Wirkung einiger Lithiumverbindungen auf die Stabilität von im Laboratorium hergestelltem Tricalciumsilicat bei einer Temperatur von 1450°C.

Experimenteller Teil

Für die Herstellung einer Probe von Tricalciumsilicat $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ wurden CaCO_3 (ČsL-2) und dehydratisiertes Gel von SiO_2 (BDH) verwendet.

CaCO_3 und SiO_2 wurden im molaren Verhältnis 3 : 1 homogenisiert. Dieses Gemisch wurde im Trockenem und in der Nässe (CCl_4) 8 Stdn. homogenisiert. Durch Pressen ($2,5 \text{ Mp cm}^{-2}$) wurden aus dem Gemisch Tabletten zubereitet; diese Tabletten wurden dreimal 5 Stdn. bei einer Temperatur von 1450°C in einem Superkanthal-Ofen PEK 100 gebrannt. Nach einem jeden Brand wurden die Tabletten zerrieben, dann wurde das molare Verhältnis kontrolliert und nach einer allfälligen Korrektur wurde das Gemisch wiederum tablettiert und gebrannt. Der Gehalt an freiem CaO sank nach den einzelnen

Tabelle 1

Werte d_{hkl} der Hauptdiffraktionsmaxima der hergestellten Tricalciumsilicatprobe

Tabellenwerte nach Taylor [6]		Festgestellte Werte	
d_{hkl}	<i>I</i>	d_{hkl}	<i>I</i>
3,862	w	3,89	1
3,022	s	3,03	8
2,957	s	2,96	8
2,891	w	2,88	1
2,776	vs	2,77	10
2,730	vs	2,75	9
2,602	vs	2,61	10
2,449	w	2,45	1
2,326	m	2,32	3
2,304	mw	2,31	1
2,277	vw	2,28	1
2,185	vs	2,19	7
2,125	w	2,13	1
2,083	w	2,09	1
2,045	vw	2,04	1
2,011	vvw	2,01	1
1,979	m/b	1,99	2
1,940	ms	1,940	3
1,926	m	1,923	2
1,825	m/b	1,822	2
1,797	w	1,796	1
1,771	s	1,774	5
1,752	s	1,759	5
1,632	s	1,634	5
1,623	m	1,626	4
1,543	m	1,542	3
1,526	vw	1,522	1
1,513	vw (diffus.)	1,522	1
1,497	m	1,492	4
1,481	m	1,481	4

Tabelle 2

Gehalt an freiem CaO nach dem Brand bei 1450°C

Zusatz in der Probe (%)	0	0,50	1,00	2,00
	Gehalt an freiem CaO (%)			
LiF	1,17	0,87	0,56	0,22
Li ₂ CO ₃	1,17	17,25	19,40	18,95
LiOH	1,17	22,01	22,01	22,02

Bränden wie folgt: 1,93; 1,62; 1,25% CaO. Die Probe nach dem dritten Brand stellt die reale Grenze der Erniedrigung des Gehalts an freiem CaO bei der Herstellung von Tricalciumsilicat ohne Mineralisator bei einer Temperatur von 1450°C dar, wie dies Vergleichsbrände mit Zusätzen unter Beweis gestellt haben (Tabelle 2). Diese Probe wurde für

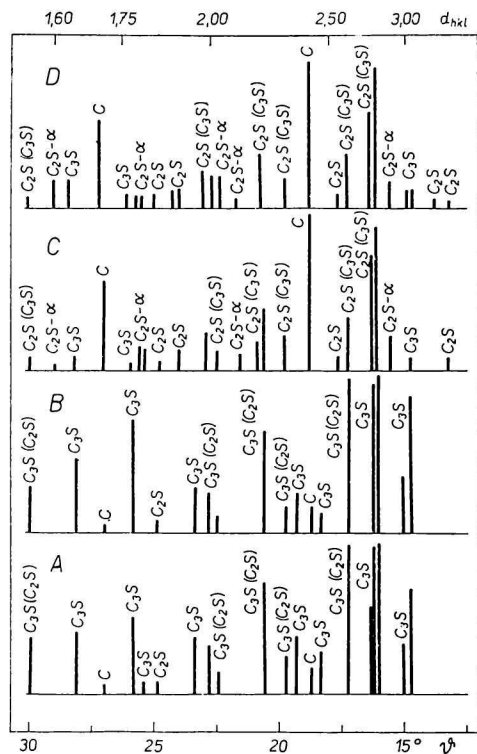


Abb. 1. Diffraktionsmaxima der Proben von Tricalciumsilicat.

A. ohne Zusatz; B. 1,0% LiF; C. 1,0% Li₂CO₃; D. 1,0% LiOH.

Bezeichnung der Linien: C₃S — Tricalciumsilicat; C₂S — Dicalciumsilicat; C — CaO nicht-gebunden.

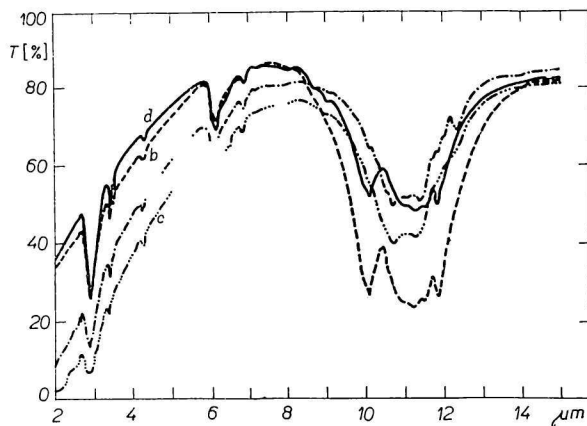


Abb. 2. Aufnahmen der Absorptionsspektren (2–15 μm).
a) ohne Zusatz; b) 1% Li_2CO_3 ; c) 1% LiF ; d) 1% LiOH .

die eigentliche Arbeit benutzt. Die gemessenen Werte der Zwischenebenen-Entfernungen d_{hkl} werden in Tabelle 1 angeführt.

Für weitere Brände wurden folgende Zusätze an Lithiumverbindungen verwendet: LiF , Li_2CO_3 , LiOH (anal. grade), die zur Probe des Tricalciumsilicats in Mengen von 0,5; 1,0; 2,0 Masse% zugegeben wurden. Aus der Mischung wurden nach der Homogenisierung Tabletten gepreßt, die in Platinschalen 90 Minuten bei einer Temperatur von 1450°C gebrannt und hierauf an der Luft abgekühlt wurden. Für den Vergleich wurde gleichzeitig auch eine Probe ohne Zusatz gebrannt. Die Proben wurden nach dem Brand auf eine Feinheit zerrieben, entsprechend einem Siebdurchlauf (Unterkorn 100%) durch ein Prüfsieb ČSN 0063, und daran anschließend durch folgende Methoden untersucht:

a) Bestimmung des freien CaO nach der Glykolatmethode; das Titrierreagens war eine alkoholische Lösung von Benzoesäure, ein Mischindikator Phenolphthalein + α -Naphtholphthalein; die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt.

b) Röntgen-Phasenanalyse auf dem Gerät Mikrometa II mit einem Goniometer und einem Schreibgerät, Strahlung $\text{CuK}\alpha$, Ni-Filter, Laboratoriumstemperatur; die Diffraktionslinienaufnahmen werden in Abb. 1 verbildlicht.

c) Ultrarotspektalanalyse auf dem Gerät Perkin—Elmer 221 nach der Methode des Tablettierens mit KBr, gemessene Proben mit einem 1%igen Gehalt an Zusatz (Abb. 2 und 3).

Diskussion

Gemäß den Ergebnissen der Prüfungen üben Zusätze von LiF einen stabilisierenden Einfluß auf Tricalciumsilicat aus. Der Gehalt an freiem CaO erscheint minimal und die Röntgen-Phasenanalyse bestätigte das überwiegende Vorhandensein von Tricalciumsilicat in den Proben. Bei höheren Zusätzen an LiF (1,0 und 2,0%) wird eine kleine Änderung des Charakters der Diffraktionsmaxima wahrgenommen (z. B. $1,77 \text{ \AA}$), was mit den durch die Anwesenheit von LiF verursachten Modifikationsveränderungen des Tricalciumsilicats im Zusammenhang stehen kann.

Zusätze von Li_2CO_3 und LiOH haben eine bedeutsame Erhöhung des Gehalts an freiem CaO zur Folge. Auf den Diffraktionsaufnahmen treten intensive Maxima des CaO (1,70 und 2,40 Å) in Erscheinung. Bei den Proben mit einem Zusatz von Li_2CO_3 schwächen sich die Maxima des Tricalciumsilicats bis an die Grenze der Identifizierbarkeit ab. Bei den Proben mit einem Zusatz von LiOH ist die Anwesenheit von Tricalciumsilicat problematisch. Zugleich erscheinen neue Diffraktionsmaxima, die für die Modifikationen α - und α' - Ca_2SiO_4 typisch sind.

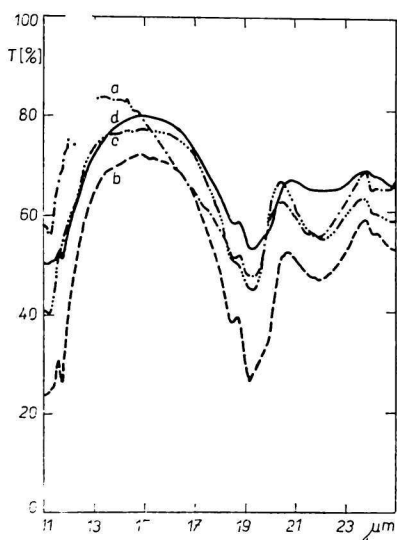


Abb. 3. Aufnahmen der Absorptionsspektren.
a) ohne Zusatz; b) 1% Li_2CO_3 ; c) 1% LiF ;
d) 1% LiOH .

Die Aufnahmen der Absorptionsspektren der Ultrarotspektalanalyse bestätigen und vervollständigen die Ergebnisse der vorhergegangenen Prüfungen. Deutlich sichtbar kann man hier zwei Paare von Proben mit verwandten Spektren unterscheiden [7–9]. Die Probe ohne Zusätze und jene mit einem Zusatz von LiF gibt ein für das Tricalciumsilicat typisches Ultrarotspektrum. Die charakteristischen Valenzschwingungsbanden befinden sich im Intervall 10,0–12,3 μm enger als beim Dicalciumsilicat und weisen zwei Absorptionsmaxima bei 10,7 und 11,3–11,4 μm auf. Das zweite Probenpaar (Zusätze von Li_2CO_3 und LiOH) besitzt in den Absorptionsspektren ausdrucksvollere Banden von OH-Gruppen (2,9 μm) im Einklang mit der Anwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das durch Hydratisierung des größeren Gehalts an freiem CaO entstanden ist. Weitere Absorptionsbanden charakterisieren das Ca_2SiO_4 . Es ist dies jene Valenzschwingungsbande 9,5–12,5 μm , die vier für Ca_2SiO_4 (10,1; 10,9; 11,25 und 11,8 μm) typische Maxima aufweist, von denen die stärksten das erste und das letzte Maximum sind. Die Gegenüberstellung der beiden Proben weist auf einen geordneteren Charakter des Ca_2SiO_4 mit einem Zusatz von Li_2CO_3 hin (engere und tiefere Banden). Die Banden der Deformationsschwingung sind für beide Probenpaare im Bereich von 19,2 und 22 μm ; dieser Teil ist bei den Proben a und c nahezu übereinstimmend.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen, daß Lithiumzusätze mit verschiedenen Anionen auf Tricalciumsilicat qualitativ unterschiedlich einwirken. Die grundlegenden Merkmale des komplizierten Mechanismus der Einwirkung von Lithiumzusätzen auf

Hochtemperaturprozesse im System $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ kann man in folgenden Erscheinungen erblicken: die Entstehung einer Schmelze, die Fähigkeit des Lithiumkations, das Calciumkation isomorph zu vertreten oder sich in den Zwischenräumen der Kristallstruktur der Calciumsilicate unterzubringen, die Beeinflussung der Si—O-Bindungen in den Sauerstoff-Silicium-Tetraedern durch das Anion der Lithiumverbindung, die Bildung unbeständiger Additionsverbindungen zwischen den Silicaten und den Zusätzen bei der Erhitzung. Es ist offenkundig, daß der Endeffekt das Ergebnis der gegenseitigen Einwirkung des Kations und des Anions des verwendeten Zusatzes ist. Deshalb stellt sich die Notwendigkeit heraus, den Intensivierungszusatz nicht nur durch die Form des Oxids zu charakterisieren, sondern die konkrete chemische Form dieses Zusatzes anzuführen.

Wir danken Herrn Dr. M. Pisárčík aus dem Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften für die Anfertigung der Aufnahmen der Ultrarotabsorptionsspektren.

Literatur

1. Bereczky, A., *Silikattechnik* **11**, 474 (1960).
2. Bereczky, A., *Építőanyag* **16**, 441 (1964).
3. Okorokov, S. D., Golynko-Volfson, S. L., Ševeleva, B. I. und Jarkina, T. N., *Cement* **23** (3) 5 (1957).
4. Volkonskij, B. V., Kononov, P. F. und Makašov, S. D., *Mineralizatory v cementnoj promyšlennosti*. (Mineralisatoren in der Zementindustrie.) S. 47. Strojizdat, Moskau 1964.
5. Odler, I. und Skalný, J., *Zement-Kalk-Gips* **9**, 397 (1968).
6. Taylor, H. F. W., *The Chemistry of Cement*, Vol. 2, S. 349. Academic Press, London 1964.
7. Eitel, W., *Silicate Science*, Vol. 5, S. 383. Academic Press, New York 1966.
8. Hunt, Ch. M., *IV. Kongress po chimii cementa*. (IV. Kongreß für Zementchemie.) S. 241. Strojizdat, Moskau 1964.
9. Lehmann, H. und Dutz, H., *IV. Kongress po chimii cementa*. (IV. Kongreß für Zementchemie.) S. 384. Strojizdat, Moskau 1964.

Übersetzt von K. Ullrich