



# Badania mechanizmu dehydratacji uwodnionego glinianu wapniowo-cyrkonowego

DOMINIKA MADEJ\*, JACEK SZCZERBA

AGH Akademia Górnictwo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
\*e-mail: dmadej@agh.edu.pl

## Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań składu fazowego oraz mikrostruktury zaczynu glinianu wapniowo-cyrkonowego (układ  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ -woda) sezonowanego w warunkach otoczenia, a następnie poddanego obróbce termicznej w zakresie temperatur 100-900°C. Wykorzystano następujące metody pomiarowe: XRD, FT-IR oraz SEM/EDS. Dehydratacja heksagonalnych hydratów C-A-H ( $\text{C} \equiv \text{CaO}$ ,  $\text{A} \equiv \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H} \equiv \text{H}_2\text{O}$ ), powstały w zaczynie  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ -woda sezonowanym w temperaturze otoczenia, przechodzi częściowo przez stadium pośrednie tworzenia się  $\text{C}_3\text{AH}_6$  w warunkach odparowania wody fizycznie związanej i częściowego usunięcia wody chemicznie związanej, a następnie rozkładu hydratów do bezwodnych glinianów wapnia typu faz  $\text{C}_5\text{A}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  i  $\text{C}_3\text{A}$ . Dodatkowo w badanym układzie stwierdzono obecność fazy o nieznany dotąd składzie chemicznym, należącej do układu  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , która utworzyła otoczkę na niezhydratyzowanych ziarnach  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ , a także cyrkonian wapnia –  $\text{CaZrO}_3$ .

**Słowa kluczowe:** glinian wapniowo-cyrkonowy, hydratacja, dehydratacja, XRD, FT-IR, SEM/EDS

## INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF DEHYDRATION OF HYDRATED CALCIUM ZIRCONIUM ALUMINATE

In this paper, the results of investigation of the phase composition and microstructure of hydrated calcium zirconium aluminate paste are presented. The paste was first cured at room temperature, and then additionally heat treated at a temperature located within a temperature range of 100-900°C. The XRD, FT-IR and SEM/EDS techniques were used for characterization of the hydrated and dehydrated samples. The dehydration process of hexagonal calcium aluminate hydrates C-A-H ( $\text{C} \equiv \text{CaO}$ ,  $\text{A} \equiv \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H} \equiv \text{H}_2\text{O}$ ) proceeded through a transitory stage of the  $\text{C}_3\text{AH}_6$  formation due to evaporation of physically bonded water, and partial removal of chemically bonded one; as a result, anhydrous calcium aluminates,  $\text{C}_5\text{A}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  and  $\text{C}_3\text{A}$  were formed. Additionally, both an unknown ternary compound belonging to the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  system, forming dehydrated rings on the unhydrated core of  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$  grains, and calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , were identified.

**Keywords:** Calcium zirconium aluminate, Hydration, Dehydration, XRD, FT-IR, SEM/EDS

## 1. Wstęp

W układzie  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  [1] występuje jedna faza trójskładnikowa –  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ , gdzie  $\text{C} \equiv \text{CaO}$ ,  $\text{A} \equiv \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Z} \equiv \text{ZrO}_2$ ) i pięć dwuskładnikowych:  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$  i  $\text{CA}_6$ ;  $\text{CaZrO}_3$  pojawia się w układach dwuskładnikowych  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ , stanowiących boki diagramu trójskładnikowego. Wybrane gliniany wapnia, zwłaszcza  $\text{CA}$  oraz  $\text{CA}_2$  i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , mają szcze-gółne znaczenie w technologii ogniotrwałego cementu wapniowo-glinowego. Procesy hydratacji tych związków oraz dehydratacji uwodnionych glinianów wapniowych były i są przedmiotem licznych, systematycznych badań. Inkongruentny glinian wapniowo-cyrkonowy,  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ , topiący się w temperaturze 1550 °C [1] jest związkiem wykazującym właściwości hydrauliczne [2-5] i posiada potwierdzone wskazania do zastosowania w technologii nieformowanych materiałów ogniotrwałych [6]. W zależności od warunków sezonowania, w ukła-

dzie  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ -woda tworzą się metatrwałe gliniany  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  i  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  albo trwały  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Regularne kryształy hydrogranatu  $\text{C}_3\text{AH}_6$  powstają w wyniku reakcji  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$  z wodą w temperaturze 60 °C [5]; w temperaturze otoczenia najpierw powstają nietrwałe gliniany heksagonalne [3-4], które ulegają konwersji do stabilnego  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

Niniejsza praca ma na celu poznanie i wyjaśnienie mechanizmu rozkładu produktów, które powstają podczas procesu hydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego. Innymi słowy chodzi o wyjaśnienie mechanizmu przeobrażenia związków uwodnionych z układu  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{H}_2\text{O}$  w bezwodne fazy z układów dwu – i trójskładnikowych jako skutek ogrzewania prowadzonego w zakresie temperatur 100-900 °C. Praca stanowi niezwykle ważny etap w zakresie prowadzonych badań nad opracowaniem innowacyjnego spoiwa ogniotrwałego na bazie  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ .

Tabela 1. Skład fazowy zaczynu  $C_7A_3Z-H$  przed i po obróbce cieplnej.  
Table 1. Phase compositions of the  $C_7A_3Z-H$  pastes before and after heat treatment.

Próbka	Skład fazowy
$C_7A_3Z-H-20^\circ C$	$Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$ , $CaZrO_3$ , CAH*
$C_7A_3Z-H-100^\circ C$	$Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , CAH*, $C_3AH_6$ , $CaZrO_3$
$C_7A_3Z-H-200^\circ C$	$Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , $C_3AH_6$ , CAH*, $CaZrO_3$
$C_7A_3Z-H-500^\circ C$	$Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , $CaZrO_3$ , $Al_2O_3$
$C_7A_3Z-H-900^\circ C$	$Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , $CaZrO_3$ , $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , $Ca_3Al_2O_6$ , $Al_2O_3$

CAH\* – niezidentyfikowane fazy krystaliczne typu  $CaO-Al_2O_3-H_2O$

## 2. Materiały i metodyka badań

### 2.1. Synteza glinianu wapniowo-cyrkonowego

Materiałem do badań mechanizmu hydratacji oraz dehydratacji był glinian wapniowo-cyrkonowy o wzorze  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ . Materiałami wyjściowymi, służącymi otrzymaniu tego związku, były tlenki  $ZrO_2$  (98,08%, Merck) i  $Al_2O_3$  (99,7%, Acros Organics) oraz węglan wapnia –  $CaCO_3$  (98,81%, POCH). Glinian wapniowo-cyrkonowy otrzymano z wymienionych związków z zachowaniem stosunku molowego tlenków  $CaO:Al_2O_3:ZrO_2$  odpowiednio 7:3:1. Prowadzono dwustopniową obróbkę termiczną stochiometrycznej mieszaniny proszków, kalcynując wypraski, otrzymane przy ciśnieniu 30 MPa, w temperaturze 1300 °C przez 10 h, następnie spiekając je w temperaturze 1500 °C przez 30 h.

### 2.2. Przygotowanie i obróbka termiczna zaczynów $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ -woda

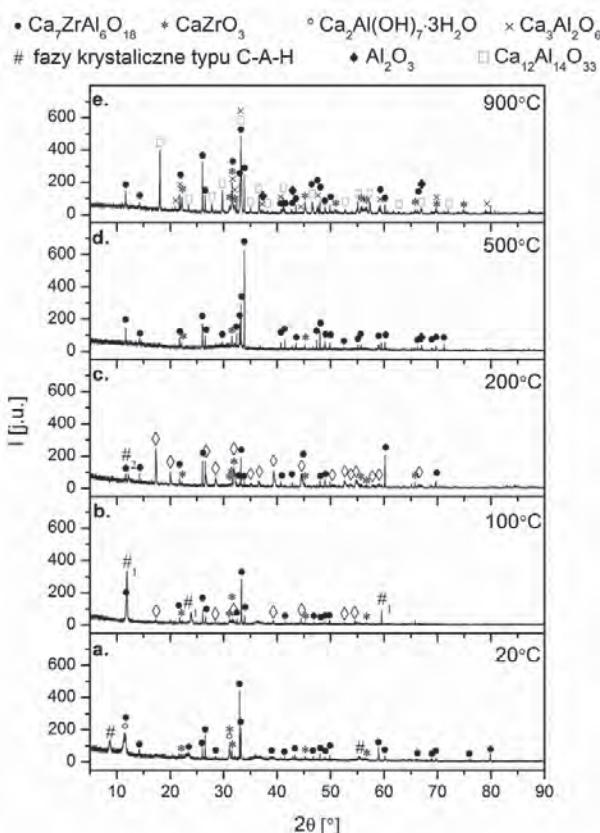
Zaczyn  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ -woda ( $C_7A_3Z-H$ ) przygotowano z proszku glinianu wapniowo-cyrkonowego oraz wody, zachowując stosunek woda/cząstki stałe równy 1,5; zaczyn homogenizowano, a następnie umieszczono w zamkniętych workach polietylenowych. Próbki zaczynu sezonalnie w temperaturze otoczenia przez 24 h, a następnie ogrzewano w temperaturach 100, 200, 500 oraz 900 °C przez 24 h, zapewniając swobodne odprowadzenie wody z zaczynów.

### 2.3. Metodyka badań

Skład fazowy otrzymanych próbek określono przy użyciu analizy rentgenowskiej (XRD), wykonanej metodą licznikową za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy PANalytical (promieniowanie  $CuK\alpha$ ). Zakres rejestracji dyfraktogramów wynosił 5–90° (2θ).

Obecność nieidentyfikowanych rentgenograficznie produktów hydratacji i dehydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego potwierdzono poprzez pomiary spektroskopowe FT-IR w zakresie środkowej podczerwieni (4000–400 cm<sup>-1</sup>). Pomiary wykonano techniką pastylkową z wykorzystaniem KBr i próżniowego spektrometru fourierowskiego Vertex 70 firmy Bruker. Widma rejestrowano w skali absorbancji ze zdolnością rozdzielczą 4 cm<sup>-1</sup>, mierząc 128 skanów.

Analizę mikrostruktury zaczynów  $C_7A_3Z-H$  przed i po wygrzewaniu w różnych temperaturach dokonano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Nova Nano-



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie zaczynu  $C_7A_3Z-H$  przed (a.) i po wygrzewaniu w temperaturach 100 °C, 200 °C, 500 °C oraz 900 °C (b.-e.).

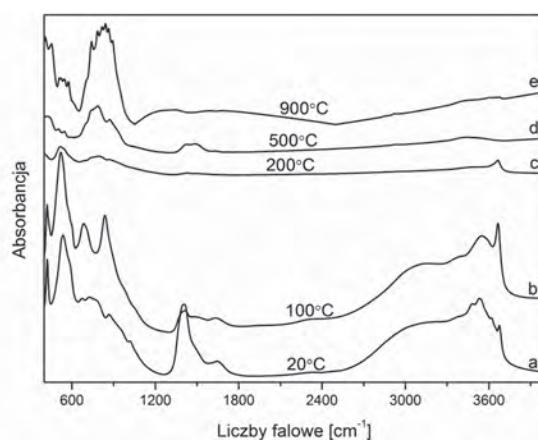
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $C_7A_3Z-H$  pastes before (a.) and after heat treatment at 100 °C, 200 °C, 500 °C, and 900 °C (b.-e.).

SEM 200. Przeprowadzono także analizę jakościową i ilościową składu chemicznego w mikroobszarach z wykorzystaniem przystawki EDS firmy EDAX. Identyfikacji fazowej dokonano na podstawie odpowiednich wartości teoretycznych odpowiadających stężeniu poszczególnych tlenków w związkach chemicznych.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

### 3.1. Skład fazowy i analiza widm w podczerwieni

Na Rys. 1 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie zaczynu  $C_7A_3Z-H$  przed (dyfraktogram a.) i po obróbce cieplnej w temperaturach 100 °C, 200 °C, 500 °C oraz 900 °C (dyfraktogramy b.-e.). We wszystkich badanych próbkach



Rys. 2. Widma MIR zaczynów  $C_7A_3Z\text{-H}$  przed (a.) i po wygrzewaniu w temperaturach 100°C, 200°C, 500°C i 900°C (b.-e.).  
Fig. 2. MIR spectra of  $C_7A_3Z\text{-H}$  pastes before (a.) and after heat treatment at 100°C, 200°C, 500°C and 900°C (b.-e.).

Tabela 2. Położenia pasm absorpcji w widmach FT-IR zaczynów  $C_7A_3Z\text{-H}$  przed i po wygrzewaniu w temperaturach 100°C, 200°C, 500°C i 900°C.  
Table 2. Positions of absorption peaks in FT-IR spectra of  $C_7A_3Z\text{-H}$  pastes before and after heat treatment at 100°C, 200°C, 500°C and 900°C.

Próbka	Liczby falowe [cm <sup>-1</sup> ]
$C_7A_3Z\text{-H-20}^\circ\text{C}$	422, 536, 1016, 1406, 1650, 3481, 3531, 3618, 3676
$C_7A_3Z\text{-H-100}^\circ\text{C}$	420, 521, 685, 837, 3667
$C_7A_3Z\text{-H-200}^\circ\text{C}$	517, 692, 733, 789, 868, 3665
$C_7A_3Z\text{-H-500}^\circ\text{C}$	409, 424, 505, 546, 743, 785, 874
$C_7A_3Z\text{-H-900}^\circ\text{C}$	407, 453, 509, 523, 544, 575, 704, 741, 785, 818, 841, 864, 891

Tabela 3. Jakościowa i ilościowa analiza EDS składu chemicznego w mikroobszarach wskazanych na Rys. 5b.  
Table 3. EDS qualitative and quantitative chemical analysis in microareas indicated in Fig. 5b.

Analizowany obszar	Stężenie [% mas.]		
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	37,8	18,2	44,0
2	44,4	39,5	16,1
3	52,0	48,0	-

stwierdzono obecność niehydratyzowanej fazy wyjściowej  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  (Tabela 1). W zaczynie  $C_7A_3Z\text{-H}$  w temperaturze otoczenia (Rys. 1, dyfraktogram a.) w wyniku procesu hydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego powstały głównie związki heksagonalne typu  $C_4AH_x$ . W próbce obecny był hydrat o wzorze  $Ca_2Al(OH)_6 \cdot 3H_2O$ . Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich można wnioskować, że wraz z prowadzoną obróbką cieplną, zapewniającą swobodne odprowadzenie wody z zaczynu  $C_7A_3Z\text{-H}$ , następuje transformacja faz uwodnionych oraz dehydratacja całego układu.

W pierwszym etapie przeobrażeniu ulegają nietrwałe hydraty heksagonalne, które dominowały w temperaturach 20°C i 100°C (Rys. 1, dyfraktogramy a. i b.), w jedyny trwały hydrat w układzie CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, a mianowicie hydrogranat  $C_3AH_6$ , który identyfikowano w znaczących ilościach w próbce po wygrzewaniu w 200°C (Rys. 1, dyfraktogram c.). Niezidentyfikowane piki dyfrakcyjne w pozycjach 20 8,72° i 55,39° w zaczynie sezonowanym w 20°C (Rys. 1, dyfraktogram a.), a także w pozycjach 20 11,93°, 23,95° i 59,57° oraz 12,22° w zaczynie poddanym obróbce termicznej odpowiednio w 100°C i 200°C (Rys. 1, dyfraktogramy b.-c.) mogą pochodzić od innych związków, najprawdopodobniej uwodnionych faz z układu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

W drugim etapie związki uwodnione ulegają rozkładowi pod wpływem temperatury i nie są już identyfikowane w próbkach zaczynu poddanych obróbce cieplnej w 500°C i 900°C (Rys. 1, dyfraktogramy d. i e.). Na uwagę zasługuje fakt, że krystaliczne gliniany wapnia, takie jak  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  i  $Ca_3Al_2O_6$ , identyfikowano dopiero w próbce wygrzanej w 900°C. Na omawianych rentgenogramach widać także refleksy pochodzące od cyrkonianu wapnia, który powsta-

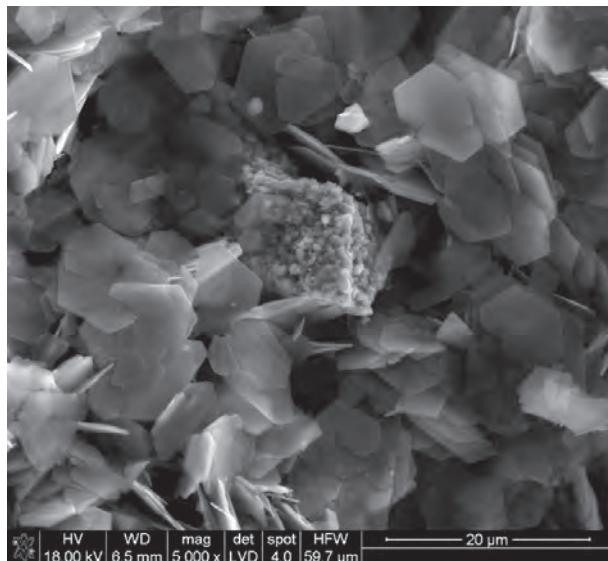
je podczas hydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego, obok uwodnionych glinianów wapniowych [3]. O obecności  $CaZrO_3$  świadczy charakterystyczna linia dyfrakcyjna występująca dla odległości międzypłaszczyznowej  $d$  równej 2,83431 Å (według karty 00-035-0790, ICDD PDF 4+).

Analizie FT-IR poddano zaczyn glinianu wapniowo-cyrkonowego przed ( $C_7A_3Z\text{-H-20}^\circ\text{C}$ ) i po obróbce termicznej ( $C_7A_3Z\text{-H-100/200/500/900}^\circ\text{C}$ ). Rys. 2 ilustruje zarejestrowane widma w podczerwieni w zakresie 4000-400 cm<sup>-1</sup>, których analiza posłużyła wyjaśnieniu mechanizmu dehydratacji uwodnionego glinianu wapniowo-cyrkonowego. Badania spektroskopowe w podczerwieni wyraźnie wskazały na reakcję  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  z wodą w temperaturze 20°C (Rys. 2, widmo a.), w wyniku której powstały nietrwałe, heksagonalne produkty typu faz C-A-H, a następnie przemianę tych faz w hydrat  $C_3AH_6$  w temperaturze do 200°C (Rys. 2, widma b. i c.), a mianowicie w widmach materiałów w stanie uwodnionym obserwuje się pasma pochodzące od wody hydratycznej z maksimum w około 1650 cm<sup>-1</sup> oraz w zakresie 3000-3800 cm<sup>-1</sup> (Rys. 2, widma a. i b.). Pierwsze z nich pochodzi od drgań deformacyjnych H-O-H i jest pasmem charakterystycznym dla hydratów heksagonalnych typu faz  $CAH_{10}$  oraz  $C_2AH_8$ . Zakres wyższych liczb falowych odpowiada pasmem związanym z drganiami grup OH – w strukturach hydratów glinianów wapnia i  $Al(OH)_3$ . Pasma absorpcji IR w podanych zakresach liczb falowych są szczególnie intensywne w zaczynie  $C_7A_3Z\text{-H}$  sezonowanym w 20°C i w materiale poddanym wygrzewaniu w 100°C (Rys. 2, widma a. i b.). Dwa intensywne maksima przy 521 cm<sup>-1</sup> i 3667 cm<sup>-1</sup> oraz 517 cm<sup>-1</sup> i 3665 cm<sup>-1</sup> w zaczynie po obróbce termicznej odpowiednio w 100°C i 200°C należy wiązać z drganiami realizowanymi w  $C_3AH_6$ , co jednoznacznie wskazuje na za-

nik nietrwałych hydratów na rzecz powstania fazy trwałej w tym układzie. Dodatkowo widoczne jest pasmo związane z drganiami anionu węglanowego  $\text{CO}_3^{2-}$  – około  $1406 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 2, widma a. i b.).

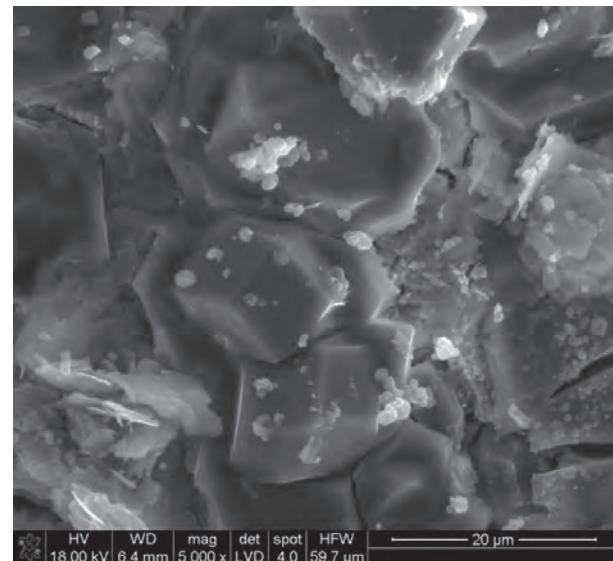
Analiza widm IR materiałów poddanych obróbce termicznej w  $500^\circ\text{C}$  i  $900^\circ\text{C}$  wykazała istotne różnice w położeniu pasm absorpcji. W wyniku rozkładu hydratów typu faz  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  pierwotnie powstaje amorficzny glinian wapnia  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  [7], którego charakterystyczne, szerokie pasmo z wyraźnym maksimum położonym w około  $785 \text{ cm}^{-1}$  domi-

nuje w widmie zaczynu  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  poddanego obróbce termicznej w  $500^\circ\text{C}$  (Rys. 2, widmo d.). Zdecydowanie bogatsze w pasma jest widmo próbki  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H-900}^\circ\text{C}$ , w którym pojawiły się wyraźnie zaznaczone wspólne pasma absorpcji, pochodzące od drgań oktaedrów  $\text{AlO}_6$  w strukturze glinianów  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  i  $\text{C}_3\text{A}$  przy liczbach falowych  $407 \text{ cm}^{-1}$  i  $453 \text{ cm}^{-1}$  oraz dodatkowo pasma przy  $509 \text{ cm}^{-1}$  i  $575 \text{ cm}^{-1}$  w strukturach odpowiednio  $\text{C}_3\text{A}$  i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  [8]. Przy wyższych liczbach falowych rozpoznano pasma absorpcji związane z drganiami tetraedrów  $\text{AlO}_4$  w strukturach obydwu glinianów. Charakte-



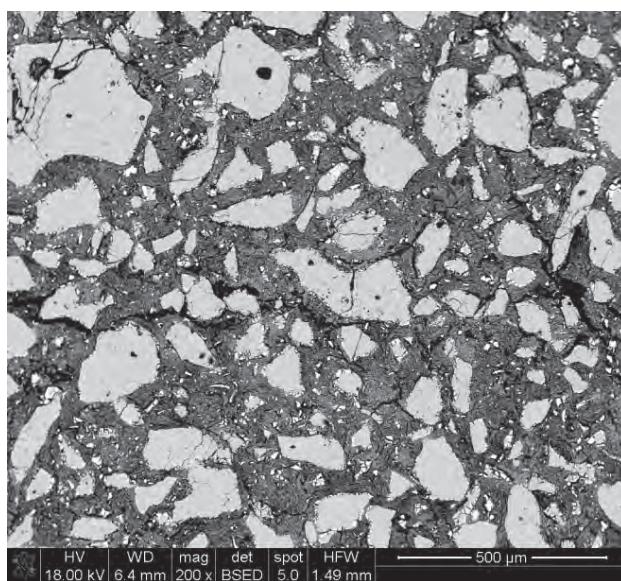
Rys. 3. Obraz SEM mikrostruktury przełamu zaczynu  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  po 24 h sezonowania w temperaturze otoczenia poddanego następnie wygrzewaniu w  $100^\circ\text{C}$  przez 24 h.

Fig. 3. SEM image of the fracture surface of  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  paste after 24 h curing at room temperature and subsequently heat treated for 24 h at  $100^\circ\text{C}$ .

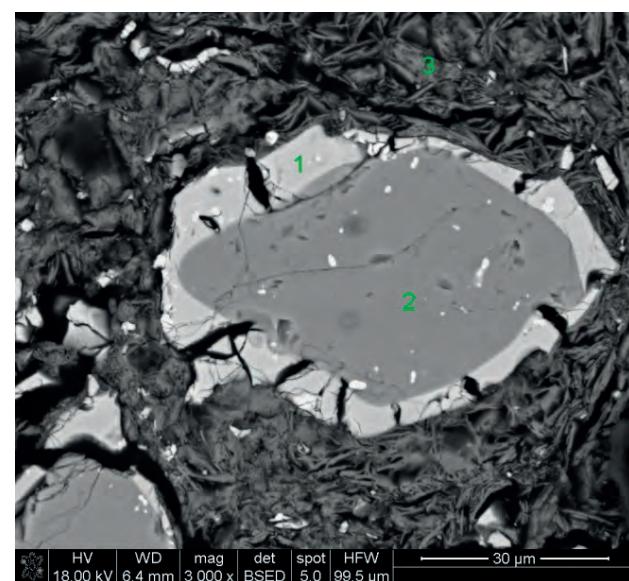


Rys. 4. Obraz SEM mikrostruktury przełamu zaczynu  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  po 24 h sezonowania w temperaturze otoczenia poddanego następnie wygrzewaniu w  $200^\circ\text{C}$  przez 24 h.

Fig. 4. SEM image of the fracture surface of  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  paste after 24 h curing at room temperature and subsequently heat treated for 24 h at  $200^\circ\text{C}$ .



a)



b)

Rys. 5. Obrazy SEM mikrostruktury zgłazu zaczynu  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  po 24 h sezonowania w temperaturze otoczenia poddanego następnie wygrzewaniu w  $900^\circ\text{C}$  przez 24 h: a) widok ogólny, b) szczegóły składu fazowego: 1 – faza trójskładnikowa typu  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , 2 – glinian wapniowo-cyrkonowy,  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ , 3 – glinian wapnia, o składzie tlenkowym zbliżonym do  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  albo  $\text{C}_5\text{A}_3$ .

Fig. 5. SEM images of the polished surface of  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z-H}$  paste after 24 h curing at room temperature and subsequently heat treated for 24 h at  $100^\circ\text{C}$ : a) general view, b) details of phase composition: 1 –  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ternary phase, 2 – calcium zirconium aluminate,  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ , 3 – calcium aluminate-like compound ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$  or  $\text{C}_5\text{A}_3$ ).

rystyczne liczby falowe pasm pochodzących od drgań w  $C_3A$  do  $704\text{ cm}^{-1}$ ,  $785\text{ cm}^{-1}$ ,  $818\text{ cm}^{-1}$ ,  $864\text{ cm}^{-1}$  i  $891\text{ cm}^{-1}$ , natomiast w glinianie  $C_{12}A_7$  to pasma przy  $785\text{ cm}^{-1}$  i  $841\text{ cm}^{-1}$  [8].

### 3.2. Mikrostruktura i skład chemiczny w mikroobszarach

Z zaczynu dojrzewającego przez 24 h w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , poddanego następnie obróbce termicznej w  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  i  $900^\circ\text{C}$ , pobrano próbki do badań metodą mikroskopii skaninguowej. Wybrane obrazy mikrostruktur analizowanych materiałów przedstawiono na Rys. 3-5. Obserwacje mikroskopowe zaczynu  $C_7A_3Z-H-100^\circ\text{C}$  jednoznacznie wskazują na obecność produktów hydratacji przyjmujących kształt heksagonalnych płytaków (Rys. 3). Formy te ulegają przekształceniu w regularne kryształy hydrogranatu  $C_3AH_6$  pod wpływem prowadzonej obróbki cieplnej w  $200^\circ\text{C}$  (Rys. 4). Proces przemiany nietrwałych hydratów heksagonalnych typu faz  $C_2AH_8$  i  $CAH_{10}$  w hydrat  $C_3AH_6$  potwierdzono wcześniej za pomocą XRD i FT-IR.

Z kolei, przeprowadzone obserwacje mikroskopowe wsparte mikroanalizami obszarów pozwoliły na identyfikację produktów powstały w wyniku całkowitej dehydratacji zaczynu  $C_7A_3Z-H-900^\circ\text{C}$  (Rys. 5a). Przy większym powiększeniu (Rys. 5b) w mikrostrukturze próbki można wyróżnić wyjściowe ziarna  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , które nie uległy hydracji (analiza EDS w punkcie 2) wraz z przyległą do nich jaśniejszą otoczką oraz glinianową osnową, która powstała po procesie dehydratacji. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej zamieszczono w Tabeli 3. Skład tlenkowy w punkcie 3 (osnowa) odpowiada zawartości teoretycznej  $CaO$  i  $Al_2O_3$  w glinianie  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  ( $C_{12}A_7$ ), wyrażonej w procentach masyowych. Z kolei, skład pierwiastkowy w punkcie 1 wskazuje na obecność trójskładnikowej fazy tlenkowej z większym udziałem cyrkonu niż ma to miejsce w  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ .

## 4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań mechanizmu dehydratacji zaczynu z glinianu wapniowo-cyrkonowego w czasie jego ogrzewania w wybranych temperaturach z zakresu  $100$ - $900^\circ\text{C}$ .

Na podstawie obserwacji mikroskopowych SEM stwierdzono, że podczas procesu hydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego dominującą rolę odegrała dordzeniowa dyfuzja wody do ziaren wyjściowej fazy  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ . Warstwy produktów hydratacji mogły skutecznie ograniczać dostęp wody do niezhydratyzowanych rdzeni ziaren fazy  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ .

Na podstawie analizy mikrostruktury granicy rozdziału, ustalono następującą sekwencję występujących w niej faz: wapniowo-glinowa osnowa / faza tlenkowa typu  $xCaO-yAl_2O_3-zZrO_2$  / niezhydratyzowane ziarna  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ . W związku ze stwierdzeniem obecności fazy nierównowagowej o nieznanym dotąd składzie chemicznym, należącej do układu  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$  w próbkach poddanych gwałtownej dehydratacji, można wnioskować, że w początkowym etapie hydratacji glinianu wapniowo-cyrkonowego tworzą się prześcienne produkty hydratacji typu faz  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2-H_2O$ . W kolejnym etapie ulegają one przeobrażeniu w hydraty gli-

nowo-wapniowe, powszechnie znane produkty hydratacji cementu glinowego. W wyniku rozpuszczania wyjściowej fazy tworzy się także cyrkonian wapnia.

Rozkład produktów hydratacji, które powstały w układzie  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ -woda w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  do faz bezwodnych z układu  $CaO-Al_2O_3$  zachodzi z utworzeniem hydratu  $C_3AH_6$  na etapie pośrednim. Miało to miejsce w temperaturze ok.  $100$ - $200^\circ\text{C}$  w warunkach odparowania wody fizycznej związanej i częściowego usunięcia wody chemicznej związanej.

W wyniku całkowitej dehydratacji osnowy badanego zaczynu w temperaturze ok.  $500^\circ\text{C}$  powstaje głównie  $C_5A_3$  ( $Ca_5Al_6O_{14}$ ) o strukturze amorficznej. W wyższych temperaturach stwierdza się obecność krystalicznych związków typu faz  $C_3A$  ( $Ca_3Al_2O_6$ ) i  $C_{12}A_7$  ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ).

## Podziękowanie

Praca wspierana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju – grant nr INNOTECH K2/IN2/16/181920/NCBR/13.

## Literatura

- [1] Berezhnoi, A. S., Kordyuk, R. A.: Melting diagram of the system  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ , *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoj RSR*, 10, (1963), 1344-1347.
- [2] Fukuda, K., Iwata, T., Nishiyuki, K.: Crystal structure structural disorder, and hydration behavior of calcium zirconium aluminate,  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ , *Chem. Mater.*, 19, (2007), 3726-3731.
- [3] Madej, D., Szczærba, J., Nocuń-Wczelik, W., Gajerski, R.: Hydration of  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  phase, *Ceram. Int.*, 38, (2012), 3821-3827.
- [4] Szczærba, J., Madej, D., Snieżek, E., Prorok, R.: The application of DTA and TG methods to investigate the non-crystalline hydration products of  $CaAl_2O_4$  and  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  compounds, *Thermochim. Acta*, 567, (2013), 40-45.
- [5] Madej, D., Szczærba, J., Nocuń-Wczelik, W., Gajerski, R., Hodur, K.: Studies on thermal dehydration of the hydrated  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  at different water-solid ratios cured at  $60^\circ\text{C}$ , *Thermochim. Acta*, 569, (2013), 55-60.
- [6] Madej, D., Szczærba, J.: Study of the hydration of calcium zirconium aluminate ( $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ ) blended with reactive alumina by calorimetry, thermogravimetry and other methods, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2015), DOI: 10.1007/s10973-015-4633-x .
- [7] Kokhman, A. G., Zhmoidin, G. I.: Vibrational spectra of  $12CaO\cdot7Al_2O_3$  and  $5CaO\cdot3Al_2O_3$  crystals, *J. Appl. Spectrosc.*, 35, 6, (1981), 1322-1326.
- [8] Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales, L. M., Martínez-Ramírez, S.: Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, in: Theophile, T. (Ed.), *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, 2012, doi:<http://dx.doi.org/10.5772/36186> ISBN: 978-953-51-0537-4.

Otrzymano 4 lipca 2015, zaakceptowano 20 sierpnia 2015.