

Kalcio hidroksido ir silicio dioksido suspensijoje 175 °C temperatūroje susidarantys junginiai

T. Dambrauskas, K. Baltakys

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-44029, Kaunas, Lietuva
El. paštas tadsdambrauskas@gmail.com

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.64.2.6100>

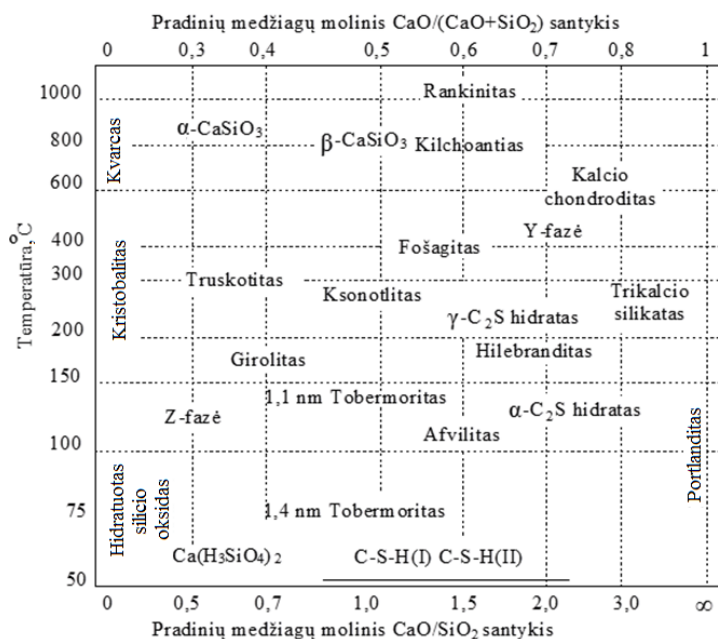
Gauta 2013 m. lapkričio 26 d.; priimta spaudai 2013 m. gruodžio 3 d.

Ištirti junginių susidarymo ypatumai $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje, kurioje CaO/SiO_2 molinis santykis lygus 1,5. Izoterminis išlaikymas sočiųjų vandens garų aplinkoje 175 °C temperatūroje vykdytas suspensijos nemaišant, kai sintezės trukmė 4; 8; 16; 24; 48; 72 h. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis apdorojant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir amorfinio SiO_2 mišinį, kurio C/S lygus 1,5, produktuose 175 °C temperatūroje jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas ir C-S-H(II) bei vienbazis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Ištirta, kad kalcio hidroksidas sureaguoja per 48 sintezės valandas, o C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į susidariusius patvarius junginius – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratą ir C-S-H(I). Ištirta, kad $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratui ir portlanditui būdingas skilimo temperatūras galima identifikuoti remiantis diferencinės termogravimetrinės analizės duomenimis.

Įvadas

Kalcio hidrosilikatai – tai silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x, y, p – molių skaičius). Kalcio hidrosilikatai (KHS) skiriasi baziškumu ir mineralų amorfinės bei kristalinės dalies santykiu. Daugelis šių junginių randami gamtoje dažniausiai kartu su vulkaninėmis kalcio uolienomis, o

kiti susidaro kietinant gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO_2 mišinius laboratorijoje [1–8]. $\text{CaO-SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje atsižvelgiant į CaO/SiO_2 (C/S) molinį santykį ir sintezės parametrus, galima susintetinti įvairius KHS grupės junginius (1 pav.) [9]. KHS įvairovė ir gausus į jų kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių cheminių elementų kiekis apsunkina struktūros ir savybių tyrimą.



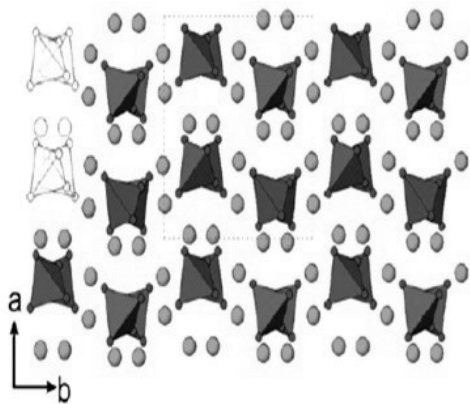
1 pav. Kalcio hidrosilikatų susidarymo priklausomybė nuo temperatūros ir C/S molinio santykio

2010 m. Karlsruhės technologijos universiteto mokslininkai paskelbė, kad dvibazis KHS $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas,

sumaltas su smėliu, pasižymi hidraulinėmis savybėmis [10]. Šio junginio pagrindu jie pasiūlė naują alternatyvią

rišamąją medžiagą *Celitement*, kurioje nanomatmenų CSH fazė gaunama jau gamybos, o ne cementinio akmens kietėjimo metu. Ji yra chemiškai atspari, dėl mažo kapiliarinių porų kiekio sunkiai karbonizuojasi, o kitos savybės yra artimos portlandcemenčiui [11–12].

α -C₂S hidratas kaip gamtinis mineralas nėra surastas. Jam būdingas pats mažiausias polimerizacijos laipsnis, t. y. struktūroje vyrauja izoliuoti silikatiniai tetraedrai (2 pav.) [13]. Šioje struktūroje silicis, susijungęs su trimis deguonies atomais ir viena hidroksi grupe, sudaro [HSiO₄]³⁻ anijonines grupes [14]. Dvi vandens molekulės su hidroksi grupėmis suformuoja vandenilinių ryšių tinklą, kuris išlaiko ne tik izoliuotus tetraedrus, bet kartu ir sutvirtina visą struktūrą (2 pav.) [13]. Šis junginys pagal struktūrą priskiriamas ortosilikatams ir pirmą kartą buvo aprašytas L. Heller darbe [15]. J. M. But ir L. N. Raškovič patikslino α -C₂S hidrato struktūrą ir pateikė šią formulę – (C₁₀S₅H₆) [16].



2 pav. α -C₂S hidrato kristalų gardelės struktūra

KHS sintezei įtakos turi reakcijų trukmė, temperatūra, pradinio mišinio sudėtis, jo komponentų dispersiškumas ir prigimtis, priedai, maišymo intensyvumas ir kt. [17–18]. Daugelio KHS sintezės sąlygos yra gana išsamiai ištirtos, tačiau yra mažai duomenų apie α -C₂S hidrato sintezę. Literatūros duomenys teigia, kad α -C₂S hidratas gali būti susintetintas aukštesiose temperatūrose iš SiO₂ ir CaO mišinio [9,15]. α -C₂S hidratas hidroterminėmis sąlygomis susintetinamas esant 150–200 °C temperatūrai iš SiO₂ ir CaO arba SiO₂ ir Ca(OH)₂ mišinio [19, 20]. Susidariusio α -C₂S hidrato kiekis priklauso nuo SiO₂ reaktiškumo, o naudojant kalkių – kvarco mišinius – ir nuo jų C/S molinio santykio ir jų smulkumo [14, 21]. α -C₂S hidratą sintetinant hidroterminėje aplinkoje jis susidaro iš C-S-H(I) [9, 14], jeigu sintezė vykdoma ilgą laiką žemesnėse temperatūrose, tai α -C₂S hidratas persikristalizuoja į kitus stabilius junginius, dažniausiai į hilebranditą [14, 15]. α -C₂S hidratas kambario sąlygomis yra stabilus, nors lėtai karbonatizuojasi [21].

Darbo tikslas – ištirti α -C₂S hidrato kristalizacijos ypatumus 175 °C temperatūroje iš Ca(OH)₂ ir SiO₂·nH₂O mišinio, kurio molinis santykis CaO/SiO₂ lygus 1,5.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Ca(OH)₂ (*Reaktiv*, Sankt Peterburgas). Reagentinis Ca(OH)₂ maltas 20 s 600 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm. Savitasis paviršius $S_{pav} = 1806 \text{ m}^2/\text{kg}$; švarumas – 99,00 %.

SiO₂·nH₂O (*Reaktiv*, Sankt Peterburgas). Reagentinis SiO₂·nH₂O, 2,5 min 850 aps./min greičiu maltas vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm. $S_{pav} = 1291 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 5,19 %.

Ruošiant pradinį mišinį, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarų plastmasinį indą ir į jį įdėti 3 porcelianiniai malimo kūnai, kurių skersmuo 1–2 cm (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišinys homogenizuotas 45 min (49 aps./min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F“.

Pradinio mišinio sudėtis atitiko molinius santykius CaO/SiO₂ = 1,5. Homogenizuotas pradinis mišinys užpildytas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemašant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 16; 24; 48; 72 h. 175 °C temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti etanolu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 100 °C temperatūroje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru DRON-6. Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 20 \text{ mA}$. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

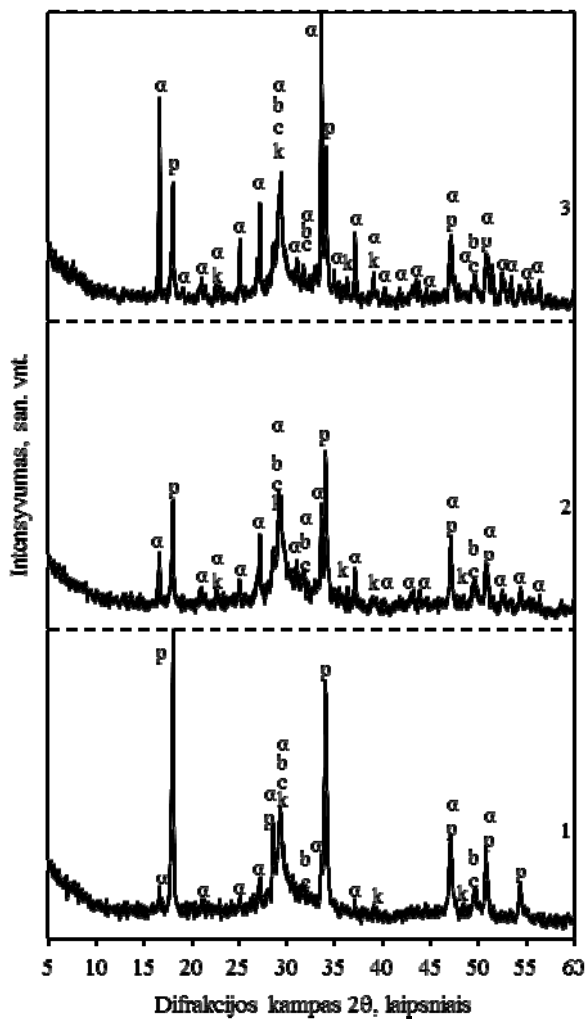
Vienalaikės terminės analizės (VTA) tyrimai atlikti Netzsch STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas tuščias Pt/Rh tiglis, inertinė medžiaga – Al₂O₃, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C

Rezultatai ir jų aptarimas

Nustatyta, kad Ca(OH)₂–SiO₂·nH₂O–H₂O sistemoje, kai mišinio molinis santykis C/S lygus 1,5, 175 °C temperatūroje, jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – α -C₂S hidratas (2CaO·SiO₂·H₂O), kuriam RSDA kreivėje būdingi atstumai tarp atominių plokštumų $d = 0,422; 0,326; 0,266; 0,241 \text{ nm}$ ir C-S-H(II) ($d = 0,303; 0,280; 0,184 \text{ nm}$) bei vienbassis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I) ($d = 0,303; 0,280; 0,184 \text{ nm}$) (3 pav., 1 kr.).

Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis lieka didelis kiekis nesureagavusio portlandito, nes RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių $d = 0,493; 0,262; 0,193 \text{ nm}$. Be to, produktuose

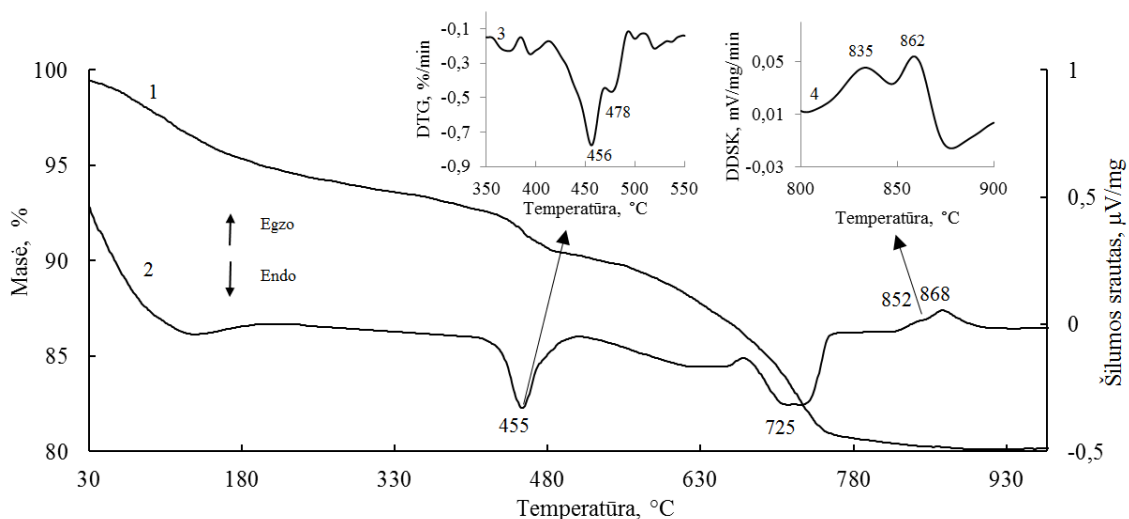
identifikuotas kalцитas ($d=0,303; 0,228; 0,186$), susidaręs dėl sąveikos su aplinkos ore esančiu CO_2 (3 pav., 1 kr.).



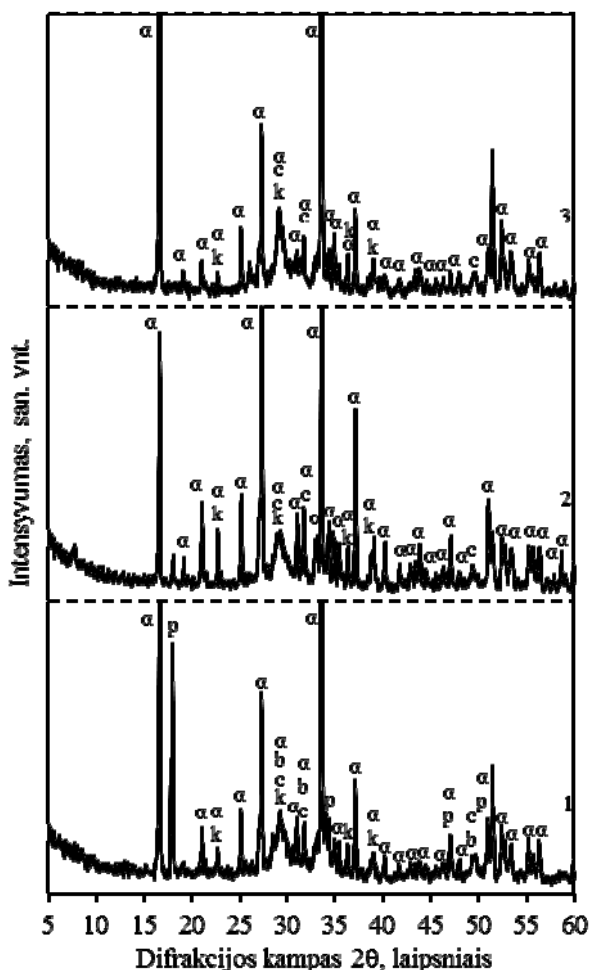
3 pav. Sintezės produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės $175\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; čia: c – C-S-H(I); α – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas; p – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; k – CaCO_3 , b – C-S-H(II)

Ištirta, kad po 8 hidroterminio apdorojimo valandų nesureaguoja pradinis junginys turintis kalčio komponento, nes RSDA kreivėje identifikuoti intensyvūs difrakciniai maksimumai būdingi portlanditui (3 pav., 2 kr.). Pastebėta, kad ~ 3 kartus padidėja $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato difrakcinių maksimumų intensyvumai, kas leidžia teigti, kad didėja tiek pastarojo junginio kiekis, tiek kristališkumas (3 pav., 2 kr.). Be to, sintezės produktuose išlieka pusiau kristaliniai C-S-H(I) bei C-S-H(II) ir užfiksuoti difrakciniai maksimumai, būdingi kalčio karbonatui (3 pav., 2 kr.).

Šiuos duomenis patvirtino VTA rezultatai. DSK kreivėje $\sim 455\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje identifikuotas endoterminis efektas, būdingas $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato bei portlandito skilimui (4 pav., 2 kr.). Išnagrinėta, kad po 8 izoterminio išlaikymo valandų pastarojo junginio skilimas vyksta intensyviai ir plačiame temperatūros intervale ir uždengia $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato skilimą (4 pav., 2 kr.). $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratui ir portlanditui būdingas skilimo temperatūras pavyko identifikuoti tik remiantis diferencinės termogravimetrinės analizės (DTGA) duomenimis. Nustatyta, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2$ skilimas intensyviausiai vyksta $456\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kurio metu tiriamoji medžiaga netenka 1,85 % masės (4 pav., 1 kr.). $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato skilimas vyksta aukštesnėje temperatūroje – $478\text{ }^\circ\text{C}$, o masės nuostoliai lygūs 0,58 %. Aukštesnėje nei $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai: $\sim 852\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje būdingas C-S-H(I) ir $\sim 868\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje – C-S-H(II) (4 pav., 2 ir 4 kr.). Endoterminis efektas $725\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje byloja apie kalcito skilimą $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (4 pav., 2 kr.). Remiantis DTGA kreivės rezultatais nustatyta, kad karbonato skilimas vyksta $681\text{--}754\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Iš TGA kreivės nustatyta, kad šioje temperatūroje sintezės produktai netenka $\sim 5,44\text{ }%$ masės, kas leidžia apskaičiuoti, kad sintezės produktuose susidarė 12,4 % kalčio karbonato (4 pav., 1 kr.).



4 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė $175\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 8 valandos

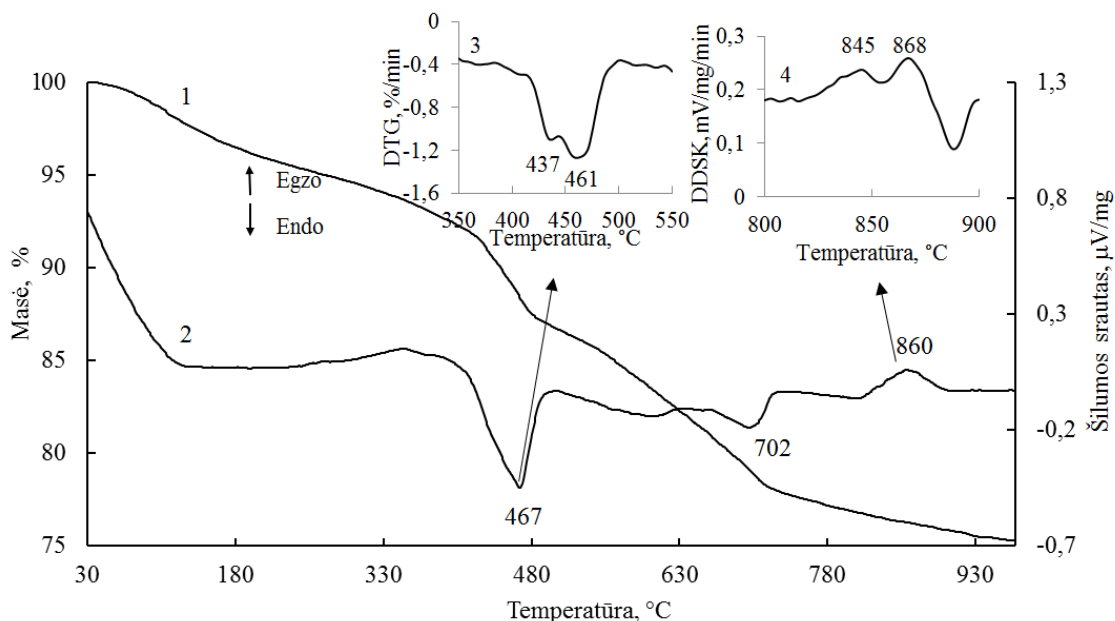


5 pav. Sintezės produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72; čia: c – C-S-H(I); α – α-C₂S hidratas; p – Ca(OH)₂; k – CaCO₃, b – C-S-H(II)

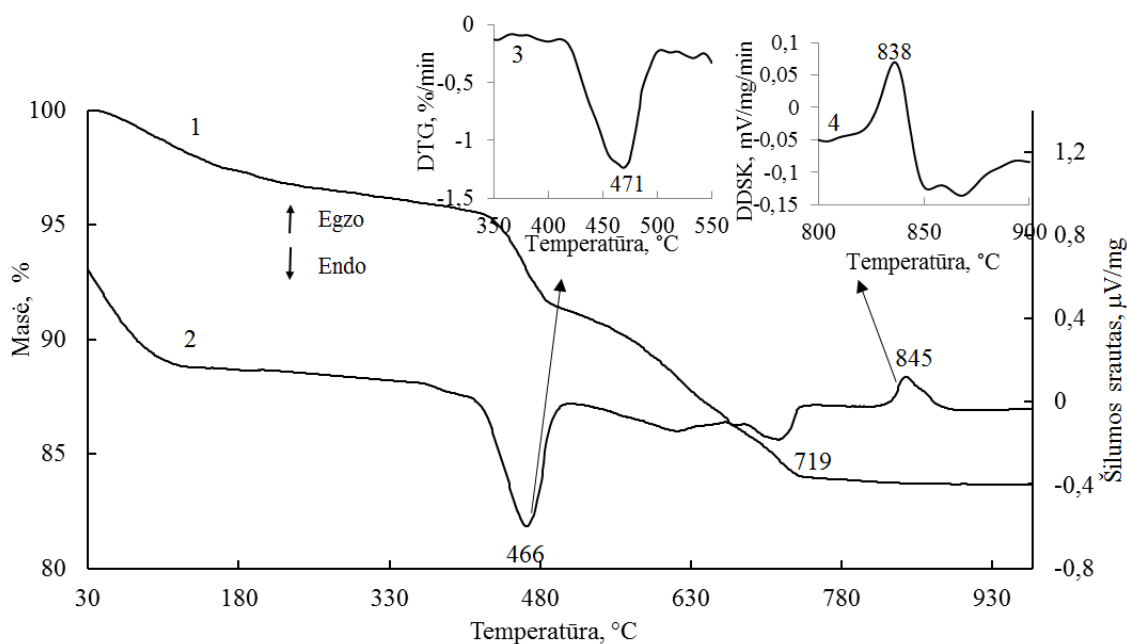
Ilginant sintezę iki 16–24 hidroterminio apdorojimo valandų RSDA kreivėje didesnių pokyčių nepastebėta: padidėja α-C₂S hidratui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai, gerokai sumažėja portlandito pagrindinio difrakcinio maksimumo ($d = 0,262$ nm) intensyvumas (3 pav., 3 kr., 5 pav., 1 kr.).

Šiuos duomenis patvirtino VTA rezultatai. Remiantis DTGA duomenimis nustatyta, kad portlandito skilimas intensyviausiai vyksta 437 °C temperatūroje, o α-C₂S hidrato – 461 °C (6 pav., 3 kr.). Kaip ir tikėtasi, portlandito skilimo intervale masės nuostoliai sumažėja nuo 1,85 iki 0,65 %, o α-C₂S hidrato padidėja nuo 0,58 iki 4,52 (4 pav., 1 ir 3 kr.; 6 pav., 1 ir 3 kr.). Pažymėtina, kad sintezės produktų karbonizacija gerokai sumažėjo nuo 12,4 % iki 6,41 %.

Išnagrinėta, kad po 48 hidroterminio išlaikymo valandų sureaguoja portlanditas, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti jam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų (5 pav., 2 kr.). Be to, VTA kreivėje taip pat nepavyko identifikuoti minėtam junginiui būdingo endoterminio virsmo, vykstančio 430–475 °C temperatūroje, nes 466 °C temperatūroje identifikuotas tik α-C₂S hidrato skilimas (7 pav., 1–3 kr.). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į kitus junginius, nes 860–870 °C temperatūros intervale DSK kreivėje nepastebėtas egzoterminis efektas. Kaip ir tikėtasi, padidėja C-S-H(I) persikristalizavimo į volostonitą reakcijos šiluma nuo 9,8 J/g iki 18,87 J/g (6 pav., 2–3 kr.; 7 pav., 2–3 kr.). Susidariusių karbonatų kiekis sumažėja beveik 2 kartus, nuo 6,41 iki 3,89 %.



6 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTG (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 24 valandos



7 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos

Ilginant sintezę iki 72 izoterminio išlaikymo valandų, α -C₂S hidratas išlieka stabilus, nors beveik du kartus sumažėja jam būdingų bazinių atspindžių intensyvumas (5 pav., 3 kr.). Pažymėtina, kad gerokai sumažėja šio KHS skilimo reakcijos šiluma, t. y. nuo 102 J/g iki 71,44 J/g (6 pav., 2 kr.; 7 pav., 2 kr.). Tikėtina, kad pailginus sintezės trukmę, šis junginys persikristalizuotų į kitus kalcio hidrosilikatus, kurių stochiometrija atitiktų pradinio mišinio C/S molinį santykį, lygų 1,5. Tačiau po 72 h hidroterminio išlaikymo valandų produktuose vyrauja α -C₂S hidratas, o nauji junginiai nesusidaro (5 pav., 3 kr.).

Išvados

1. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis apdorojant Ca(OH)₂ ir amorfinio SiO₂ mišinį, kurio C/S lygus 1,5, produktuose 175 °C temperatūroje jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – α -C₂S hidratas ir C-S-H(II) bei vienbazis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Ištirta, kad kalcio hidroksidas sureaguoja per 48 sintezės valandas, o C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į susidariusius patvarius junginius – α -C₂S hidratą ir C-S-H(I).
2. Ištirta, kad po 8 izoterminio išlaikymo valandų α -C₂S hidratui ir portlanditui būdingas skilimo temperatūras galima identifikuoti remiantis diferencinės termogravimetrinės analizės duomenimis: Ca(OH)₂ skilimas intensyviausiai vyksta ~456 °C temperatūroje – tiriamoji medžiaga netenka 1,85 % masės. α -C₂S hidrato skilimas vyksta aukštesnėje temperatūroje – ~478 °C, o masės nuostoliai lygūs 0,58 %.

Padėka

Tyrimą finansavo Lietuvos mokslo taryba (sutarties Nr. MIP-077/2012).

Literatūra

1. **Baltakys K., Prichockiene E.** Influence of CaO reactivity on the formation of low-base calcium silicate hydrates // *Materials Science-Poland*. 2010. Vol. 28. N 1. P. 295–304.
2. **Hong S. Y., Glasser F. P.** Phase relations in the CaO-SiO₂-H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure // *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. N 9. P. 1529–1534.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.009>
3. **Hu X., Yanagisawa K., Onda A., Kajiyoshi K.** Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. Vol. 114. N 1326. P. 174–179.
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.114.174>
4. **Klimesch D. S., Ray A.** DTA-TGA evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally // *Thermochimica Acta*. 1999. Vol. 334. N 1–2. P. 115–122.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00140-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00140-9)
5. **Labbez C., Nonat A., Pochard I., Jonsson B.** Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 309. N 2. P. 303–307.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.048>
6. **Meller N., Hall C., Phipps J. S.** A new phase diagram for the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O hydroceramic system at 200 degrees C // *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40. N 5. P. 715–723.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.03.001>
7. **Meller N., Hall C., Kyritsis K., Giriat G.** Synthesis of cement based CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250 °C: Ex-situ and in-situ

- diffraction // *Cement and Concrete Research*. 2007. Vol. 37. N 6. P. 823–833.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.03.006>
8. **Mojumdar S. C., Raki L.** Preparation and properties of calcium silicate hydrate-poly(vinyl alcohol) nanocomposite materials // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 82. N 1. P. 89–95.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-005-0846-8>
 9. **Bezerra U. T., Martinelli A. E., Melo D. M. A., Melo M. A. F., Oliveira V. G.** The strength retrogression of special class Portland oilwell cement // *Ceramica*. 2011. Vol. 57. Issue 342. P. 150–154.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000200004>
 10. **Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G.** Celitement – a sustainable prospect for the cement industry // *Cement International*. 2010. N 8. P. 52–66.
 11. **Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G.** Celitement®—A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates // 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid 2011. P. 158
 12. **Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G.** Hydration behavior of celitement®: kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties // 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid 2011. P. 159
 13. **Yano T., Urabe K., Ikawa H., Teraushi. T., Ishizawa N., Udagava S.** Structure of α -dicalcium silicate hydrate // *Acta Cryst.* 1993. 49 (C), P. 1555–1559.
 14. **Stemmermann P., Black L., Garbev K., Beuchle G.** Inorganic Polymers in Cement Based Materials // *Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie*. 2002. Vol. 2. P. 19–30
 15. **Heller L.** The Structure of dicalcium silicate α -hydrate // *Acta Cryst.* 1952. Vol. 5. P. 724–728.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X52002033>
 16. **Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н.** Твердение вяжущих при повышенных температурах. Москва, Стройиздат, 1965. 214 с.
 17. **Lachowski E. E., Murray L. W., Taylor H. F. W.** Truscottite: composition and ionic substitutions // *Mineralogical Magazine*. 1979. Vol. 43. P. 333–336.
<http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1979.043.327.03>
 18. **Nocun-Wczelik W.** Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions // *Cement and Concrete Research*. 1997. Vol. 27. N 1. P. 83–92.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00191-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00191-3)
 19. **Garbev K., Gasharova B., Beuchle G., Kreis S., Stemmermann P.** First observation of α - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})\text{--Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ phase transformation upon thermal treatment in air // *Journal of American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 263–271.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02115.x>
 20. **Garbev K.** Entwicklung von Methoden zur Quantitativen Phasenanalyse von Semiamorphen Calciumsilikat-hydraten in Zementstein, Ph. D. Thesis. In prep. (2002)
 21. **Toraya H., Yamazaki S.** Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from α -dicalcium silicate hydrate to dicalcium silicate via the new phase // *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*. 2002. Vol. 58. N 4. P. 613–621.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768102005189>

T. Dambrauskas, K. Baltakys

COMPOUND FORMATION AT 175 °C IN CALCIUM HYDROXIDE AND SILICA DIOXIDE SUSPENSION

Summary

Compound formation peculiarities in the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2\text{·nH}_2\text{O--H}_2\text{O}$ system with the molar ratio of CaO/SiO_2 equal to 1.5 have been examined. The hydrothermal synthesis of the compounds has been carried out in unmixed suspensions at a temperature of 175 °C. The duration of isothermal curing was 4, 8, 16, 24, 48, and 72 hours. In unstirred $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{SiO}_2\text{·nH}_2\text{O}$ suspensions with $\text{CaO/SiO}_2 = 1.5$, within 4 hours of isothermal curing at 175 °C, dicalcium silicate hydrates – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hydrate, C-S-H(II) and a low base semi-crystalline C-S-H(I) type calcium silicate hydrate – were formed. Within 48 h of hydrothermal synthesis, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was fully reacted, and semi-crystalline C-S-H(II) became metastable and recrystallized into stable compounds – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hydrate and C-S-H(I). The typical destruction temperatures of $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hydrate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were possible to determine by using differential thermogravimetric analysis data: the destruction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ intensively proceeded at a temperature of ~456 °C when a sample lost 1.85 % of its mass. Meanwhile, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hydrate destruction occurred at a higher temperature (~478 °C), and weight loss was equal to 0.58 %. After 72 h of synthesis, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hydrate prevailed in the products.