Přehledný referát

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI KALCIUMALUMINÁTOVÝCH FÁZ A ICH VYUŽITIE V TECHNOLÓGII CEMENTOV

VILIAM FIGUSCH

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

ÚVΟD

Hoci vápnik a hliník patria vedľa kremíka k najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre, kde vystupujú prevažne vo forme kyslíkatých zlúčenín, v prírode temer nenachádzame zlúčeniny dvojzložkovej sústavy CaO—Al₂O₃. Praktický význam kalciumaluminátov vyplýva predovšetkým z ich prítomnosti v dôležitých priemyselných produktoch — v portlandskom cemente, hlinitanovom cemente a v žiaruvzdorných materiáloch.



Obr. 1. Rovnovážny fázový diagram sústavy CaO-Al₂O₃ podľa [97], [26]

Skúmaním sústavy CaO—Al₂O₃ sa zaoberalo už od polovice minulého storočia značné množstvo prác a ich autori postihli veľmi zavčasu hlavné vlastnosti hydraulicitu a žiaruvzdornosť niektorých kalciumaluminátov. Moderné metody skúmania poskytujú však v tejto oblasti stále nové teoretické a technologické poznatky, ktoré rozširujú pole uplatnenia týchto relatívne dostupných látok. Literárne údaje, týkajúce sa chémie a technologie kalciumaluminátov (do r. 1960) nájde čitateľ spracované v monografii Robsona [1]. Novšie poznatky zhrnul ten istý autor v referáte na konferencii v Tokiu r. 1968 [2].

Cieľom tohto článku je poskytnúť čitateľovi súhrnnú informáciu o fyzikálnochemických vlastnostiach kalciumaluminátových fáz a ukázať možnosti ich využitia predovšetkým v oblasti technológie hlinitanových a špeciálnych cementov.

SÚSTAVA CaO-Al₂O₃

Dvojzložkový rovnovážny fázový diagram sústavy CaO—Al₂O₃ je známy v hlavných rysoch už z klasickej práce Rankina a Wrighta [3]. Na ich prácu nadväzujú až do súčasnej doby výskumy mnohých ďalších bádateľov, ktorých výsledkom bolo, že sa pôvodný fázový diagram do značnej miery modifikoval, avšak ani v súčasnosti uvádzaný variant (obr. 1) nemožno považovať v detailoch za definitívny.

Podľa súčasného stavu vedomostí je v tejto sústave známych 5 stabilných fáz koexistujúcich s taveninou pri normálnom tlaku vzdušnej atmosféry: C_3A , $C_{12}A_7$, CA, CA_2 a CA_6^* . Okrem nich sa v rôznych tlakových a teplotných podmienkach zistila modernými metódami tvorba fáz zloženia C_2A , C_5A_3 , C_4A_3 a ďalších dvoch modifikácií CA.

FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ VLASTNOSTI KALCIUMALUMINÁTOV

Trikalciumaluminát — Ca₃Al₂O₆(C₃A)

Táto kubická zlúčenina často tvorí sférické alebo zaoblené zrná, pozorovali sa však aj šesťuholníkové alebo osemuholníkové tabličky. Jej tvrdosť je okolo 6, hustota 3,027 g/cm³ a index lomu n = 1,710. Topí sa inkongruentne pri 1539 \pm 5 °C a vzniká kysličník vápenatý a tavenina zloženia 57,2 % hm. CaO a 42,8 % hm. Al₂O₃ [4].

Kryštálovú štruktúru C₃A popísali v nedávno publikovanej práci Mondal a Jeffery [5]. Základom usporiadania kubickej štruktúry (priestorová grupa Pa3, $\ll = 15,263$. 10^{-10} m) sú šesťělenné kruhy tetraédrov AlO₄—Al₆O_{1s} centrované na trojnásobných osiach. Kruhy vytvárajú sférickú dutinu s priemerom 1,47. 10^{-10} m, situovanú v strede každého z ôsmich kvandrantov základnej bunky. Medzery medzi kruhmi zapĺňajú ióny Ca²⁺, ktoré sú nepravidelne koordinované šiestimi kyslíkmi. Štruktúra kubického C₃A je relatívne málo stabilná a ľahko sa rozrušuje pôsobením najrôznejších chemických vplyvov.

^{*} V článku sa používa skrátené označenie, zvyčajné v chémii cementu: C — CaO, A — Al₂O₃, S — SiO₂, M — MgO, F — Fe₂O₃, f — FeO, S — SO₃, Sr — SrO, H — H₂O, Na₂O — N, K₂O — K.

Brisi a Rolando [6] potvrdili pôvodný poznatok Eitela [7] a ďalších autorov [8, 9], že C₃A nie je stabilný v prítomnosti CaF₂ (prípadne iných fluoridov) a CaCl₂ pri vysokých teplotách a rozkladá sa na haloaluminát C₁₁A₇. CaX₂ (kde X = F, Cl) a CaO.

Reakciou s Na₂O a K₂O vznikajú podľa Suzukawu [10] ortorombické fázy NC_8A_3 a KC_8A_3 . V ďalších prácach [11], [12] sa zistilo, že náhradou kysličníka vápenatého kysličníkom sodným sa dosiahne hraničné zloženie 91 mol % Ca_3A —9 mol % N₃A, ale medzi fázou tohto zloženia a čistým trikalciumaluminátom sa netvoria tuhé roztoky. Novšie študovala problém vplyvu prímesí: Fe, Si, Mg, Ti, S a alkálií na vlastnosti C₃A Regourdová so spolupracovníkmi [13]. Tuhé roztoky C₃A obsahujúce alkalické kysličníky sa vyznačujú zložitou polymorfiou. V portlandských slinkoch sa vyskytuje okrem kubického i ortorombický a tetragonálny trikalciumaluminát. Optické vlastnosti anizotropného C₃A študoval novšie Maki [14]. Vyčerpávajúci rozbor a bibliografiu tohto špeciálneho problému nájde čitaťeľ v práci [15].

Hoci obsah C₃A v portlandskom cemente málokedy dosahuje 15 %, jeho prítomnosť je príčinou citlivosti betónov voči síranovým vodám, ale práve cement na báze kalciumaluminátov s nižším mólovým pomerom CaO : Al_2O_3 (hlinitanový cement) odoláva dobre týmto vplyvom.

Hydratácia C_3A prebieha po zamiešaní s vodou relatívne rýchlo a uvolňuje sa značné množstvo tepla, kaša však nenadobúda mechanickú pevnosť. Konečným produktom hydratácie je kubický C_3AH_6 , metastabilne sa však v priebehu hydratácie vytvárajú hexagonálne kalciumhydroalumináty [16].

Dodekakalciumheptaaluminát Ca₁₂Al₁₄O₃₃(C₁₂A₇)

Túto fázu označili pôvodne Rankin a Wright [3] ako "stabilný kubický C_5A_3 ". Büsem a Eitel zistili [17], že skutočné zloženie zodpovedá vzorcu $C_{12}A_7$ a určili kubickú elementárnu bunku: a = 11,98 · 10⁻¹⁰ m; I43d; Z = 2; D = 2,69 g/cm³. Podľa ich predstáv pozostáva štruktúra z kostry deformovaných' kyslíkmi pospájaných tetraédrov AlO₄, ktorej náboj vyrovnávajú oktaédricky koordinované katióny vápnika. Pre štruktúrne usporiadanie $C_{12}A_7$ je charakteristické veľmi voľné zaplnenie priestoru, čo sa odráža vo vlastnostiach zlúčeniny — v nízkej hustote v porovnaní s inými kalciumaluminátmi a v rýchlej hydratácii. Index lomu skla zodpovedajúceho zloženia je podstatne vyšší než u kryštalickej fázy. Štruktúrnymi analógmi $C_{12}A_7$ sú granáty: C_3AH_6 a grossularit C_3AS_3 [18].

Pretože v priestorovej grupe I43d sa pri obsadzovaní polôh 48e a 16c môže umiestniť iba 64 atómov O, dva atómy kyslíka ostávajú "nadbytočné". O týchto predpokladali Büssem a Eitel, že sú štatistiky rozmiestnené v základnej bunke. V prácach [19], [20], [21] sa získali zaujímavé poznatky o chovaní $C_{12}A_7$ pri zahrievaní v prítomnosti vzduchu s normálnou vlhkosťou. Zistilo sa, že $C_{12}A_7$ vstupuje pri 950—1300 °C do reverzibilnej rovnováhy s vodnou parou prítomnou vo vzduchu. Charakter absorpcie vody je zeolitický, t. j. jej množstvo je funkciou teploty a štruktúra tuhej fázy sa v podstate zachováva. Maximálny prírastok váhy (1,25 % váh) zodpovedá vzorcu $C_{11}A_7$. Ca(OH)₂. Podobne v prítomnosti CaCl₂ a CaF₂ [21] sa tvoria haloidy $C_{11}A_7$.

Analýza kryštálovej štruktúry fluorderivátu [22] ukázala, že anióny F-sú v základnej bunke umiestnené na osiach 4 v 12-násobných polohách, situovaných medzi dvoma atómami vápnika. Ak táto poloha nie je obsadená

fluórom, majú oba priľahlé atómy vápnika krajne nepravidelnú 6-násobnú koordináciu. Dvanásť atómov kyslíka je rozmiestnených približne po povrchu dvoch pologúľ, ktorých rovné plochy (v strede s atómami vápnika) sú oddelené dvanásťnásobnou polohou. Jej obsadením sa vytvorí pre oba vápniky pravidelnejší 7-členný koordinačný polyéder. Zatiaľ čo v základnej bunke fázy $C_{12}A_7$ sú obsadené len dve z týchto polôh, v derivátoch $C_{11}A_7$. CaX₂ sa ich počet zvyšuje na štyri, čo znamená, že jedna tretina atómov vápnika má pravidelnejšiu koordináciu. Dôsledkom tejto štruktúrnej zvláštnosti fázy $C_{12}A_7$ je, že fázové rovnováhy v sústave CaO—Al₂O₃ v blízkom okolí jej zloženia nadobúdajú zvlášť v atmosfére obsahujúcej vodnú paru ternárny charakter [23]. V práci [4] vyvodili autori zo štúdia tejto problematiky záver, že fázového diagramu.

Novšie práca Imlacha, Glasserovej a Glassera [24] upozornila na účast nadbytočného kyslíka (pravdepodobne vo forme peroxidických skupín) v štruktúre $C_{12}A_7$ v množstve do 0,1 % váh. Autori zistili, že pri kryštalizácii $C_{12}A_7$ z taveniny sa toto množstvo kyslíka absorbuje z atmosféry i pri parciálnych tlakoch kyslíka poriadku 0,1 Pa a podmieňuje stabilitu tejto fázy.

V dobrej zhode s výsledkami vyššie uvedenej práce sú poznatky, ktoré získal Udalov so spolupracovníkmi pri pestovaní monokryštálov kalciumaluminátov. Zónovým tavením vo vákuu ($p_{0_2} = 1$ Pa, $p_{H_2O} < 10^{-10}$ Pa) vypestovali Udalov a Medvedevová [25] monokryštály $C_{12}A_7$. Ak sa však $C_{12}A_7$ taví vo vákuu v grafitovom tégliku, kryštalizuje po určitom čase ortorombická fáza blízkeho zloženia — C_5A_3 , ktorá sa v týchto podmienkach taví kongruentne (b. t. 1475 °C) a Czochralského metódou sa podarilo získať jej monokryštály [26].

Na zachovanie stability $C_{12}A_7$ je teda potrebný len určitý minimálny tlak kyslíka v okolitej atmosfére. Stopy vodných pár však nepochybne podporujú tvorbu $C_{12}A_7$, nakoľko môžu pôsobiť ako zdroj kyslíka i ako katalyzátor procesu rastu kryštálov.

Hydratácia $C_{12}A_7$ po zamiešaní s vodou je mimoriadne rýchla [27], takže jej priebeh bolo možné presnejšie zaznamenať len použitím monokryštalických vzoriek [16]. Prítomnosť $C_{12}A_7$ a jeho derivátov vyvoláva rýchle tuhnutie a tvrdnutie portlandských cementov a v súčasnosti sa tento jav technologicky využíva [28], [29], [66].

Monokalcium aluminát CaAl₂O₄(CA)

Je najdôležitejšou hydraulickou zložkou hlinitanových cementov. Kryštálovú štruktúru CA zistila sčasti Hellerová [30] a detailne Dougill [31]. Monoklinickú elementárnu bunku charakterizujú nasledovné parametre [32]:

 $P2_1c$

 $a = 8,6975, b = 8,092, c = 15,208 . 10^{-10} \text{ m}$

 $\beta = 90,14$ °; Z = 12; D = 2,96 g/cm³

Pseudohexagonálna štruktúra CA (obr. 2) je príbuzná kryštálovej štruktúre β -tridymitu. Ióny Al vystupujú v strede tetraédrov pospájaných do trojrozmernej kostry, ktorú katióny vápnika, umiestnené v dutinách, silne deformujú. Kým dva z troch nezávislých atómov Ca (Ca₂ a Ca₃) sú koordinované okta-

edricky (vzdialenosť Ca— $O = 2,31-2,72 \cdot 10^{-10}$ m), Ca₁ je obklopený deviatimi atómami kyslíka (Ca-0 = 2,36-3,17. 10⁻¹⁰ m), z ktorých šesť bližších (každý zdieľaný dvomi vápnikmi) predstavuje pretiahnutý oktaéder zapojený do nepretržitého refazca v smere osi b. Tri vzdialenejšie kyslíky ležia na rovine kolmej k tomuto reťazcu. Atómové koordináty CA uvádza Jeffery [33].



Obr. 2 Pseudohexagonálna projekcia štruktúry CA v smere osi b podľa Jefferyho [33]. Vlavo sú vyznačené spojnice Al-O a vpravo Al-O Ca-O. Väzby spodnej vrstvy sú nakreslené prerušovanou a hornej vrstvy plnou čiarou. Jedna os 21 bola vynechaná v záujme prehladnosti.

Pôvodne sa CA považoval za kongruentne sa topiacu zlúčeninu a tento charakter topenia potvrdzujú i niektoré novšie práce [26], [35]. Vo vysokotepľotnom mikroskope sa zistilo inkongruentné tavenie pri 1602 \pm 5 °Č [4].

CA tvorí obmedzený rad tuhých roztokov s CF ($\doteq 12$ % pri 1170°) [34]. Reid a Ringwood [64] syntetizovali vysokotlakovú modifikáciu ČA so štruktúrou typu CaFe₂O₄ ($a = 8,925, b = 10,308, c = 2,871 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Nedávno zistil Ito so spolupracovníkmi [65], že z prekurzoru pripraveného záhrevom koprecipitovaných hydroxidov kryštalizuje pri 900-1000 °C CA vo forme metastabilnej ortorombickej modifikácie (a = 8,74, b = 8,10, c = 15,13.

Hydratácia čistého CA je pomalšia než v prípade zásaditejších kalciumaluminátov, vyvíjajú sa však podstatne vyššie pevnosti už v prvých hodinách po zamiešaní s vodou [27]. Vývin mechanickej pevnosti kaše pri teplote do 20 °C súvisí s kryštalizáciou hexagonálnych hydrátov, predovšetkým CAH₁₀ z izotropného gélu presýteného roztokom hydroxidu vápenatého a hlinitého, ktorý sa vytvára v prvom štádiu hydratácie. V ďalšom priebehu kryštalizuje hydroxid hlinitý vo forme gibbsitu a metastabilné hexagonálne hydráty sa premieňajú na stabilný kubický C₃AH₆ [36].

. 10-10 m).

Kalciumdialuminát CaAl₄O₇ (CA₂)

Pôvodne označili tento aluminát Rankin a Wright [3] ako stabilnú formu C_3A_5 , ale Tavasci [38] zistil, že správny vzorec je CA_2 . CA_2 a jeho strontnatý analóg $SrAl_4O_7$ tvoria podľa Boyka a Wisnyiho [39] izomorfné monoklinické kryštály s priestorovou grupou C2/c a s parametrami základnej bunky: $a = 12,89, b = 8,88, c = 5,45 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \beta = 107^{\circ}3' D = 2,86 \text{ g/cm}^3$. Zaujímaje veľmi nízka teplotná rozťažnosť CA_2 najmä do teploty 600 °C [40].

Nedávno skoro súbežne boli publikované kryštálové štruktúry CA_2 Goodwinom a Lindopom [41] a Ponomarevom, Chejkerom a Belovom [42]. Obe práce zhodne potvrdili izoštruktúrnosť CA_2 a SrA₂.

Ponomarev, Chejker a Belov postrehli zhodnosť parametrov a a b kalciumdialuminátu a živca—anortitu (CaAl₂Si₂O_s) a v zmysle tejto analógie popisujú štruktúru CA₂. Na obr. 3 je znázornená jej *xy* projekcia. Je charakterizo-



Obr. 3. Kryštálová štruktúra CA2 podľa Ponomareva, Chejkera a Belova [42].

vaná trojrozmernou kostrou z tetraédrov AlO₄. Tretí parameter c je oproti anortitu skrátený náhradou zdvojených batisitových reťazcov jednoduchými batisitovými reťazcami (Al₂₊₂O₁₂), ktoré sú usporiadané rovnobežne s osou y (7, 1, 3, 5, 7). Pozdĺž osi a sa viažu do vrstiev — paketov tak, že jeden z kyslíkových vrcholov trojčlenného kruhu AlO₄ tetraédrov (1, 2, 3) je spoločný pre tri tetraédre (2, 3, 4). Pozdĺž osi c sú v úzkych kanáloch striedavo po oboch stranách usporiadané reťazce mierne deformovaných pentagonálnych dipyramíd, ktoré tvoria atómy vápnika, nachádzajúce sa v 7-člennej koordinačnej sfére atómov kyslíka.

Údaje o charaktere topenia [4], [43], [46] sa rozchádzajú podobne ako v prípade CA, ale i samotná teplota topenia sa udáva v širokom rozmedzí 1720-1790 °C.

Čistý CA_2 sa považoval za hydraulicky inertnú zlúčeninu, ale Buttler a Taylor [47] zistili, že hydratuje i pri 5 °C, hoci veľmi pomaly. Reakcia sa urýchľuje zvýšením teploty a hodnoty pH. V hydrotermálnych podmienkach vyvíja dokonca vyššiu pevnosť než CA [48], [49].

Kalciumhexaaluminát CaAl₁₂O₁₉ (CA₆)

Tento vysokohlinitý aluminát po prvýkrát popísali Lagerquist, Wallmark a Westgren [50] ako hexagonálnu zlúčeninu izomorfnú s tzv. $\beta - Al_2O_3(NA_{11})$ a prisúdili jej zloženie Č₃Al₁₆. Adelsköld [51] potvrdil rozmery základnej bunky (a = 5,536, $c = 21,825 \cdot 10^{-10}$ m), ktoré udali vyššie uvedení autori, ale poopravil vzorec na CA_6 , aby bol v zhode s ním zisteným správnym vzorcom izomorfného PbFe₁₂O₁₉ (magnetoplumbitu). Filonenko zistil [52], že CA_6 vystupuje ako rovnovážna fáza v sústave CaO—Al₃O₂, a v tomto zmysle korigoval fázový diagram v časti bohatej na Al₂O₃. Kato a Saalfeld [53] spresnili kryštálovú štruktúru CA6, pričom potvrdili správnosť návrhu štruktúry Adelskölda. Podobne ako pri " β — Al₂ \hat{O}_3 " i štruktúra CA₆ je vybudovaná zo spinelových blokov, ktoré sú pospájané vzájomne medzivrstvami, pozostávajúcimi z najtesnejšieho usporiadania O^{2-} a Ca^{2+} iónov v pomere 3:1, ako aj Al iónov, koordinovaných piatimi kyslíkami. Každý atóm Ca je obklopený dvanástimi kyslíkmi a atóm hliníka, ktorý susedí s medzivrstvou, je koordinovaný oktaedricky. Priestorová grupa je P 63/mmc. Elementárna bunka obsahuje dve vzorcové jednotky. Optické vlastnosti CA₆ sú podľa Buista [54] veľmi blízke korundu. Topí sa inkongruentne pri 1833 \pm 15 °C [4] až 1903 °C [35] Rolin a Pham Huu Thanh [35] vyslovili na základe analýzy kriviek chladnutia kompozícií v blízkosti CA, hypotézu o existencii modifikačnej premeny tejto fázy pri 1833 °C. S vodou CA_6 nereaguje a jeho tvrdosť je vyššia než u ostatných kalciumaluminátov.

Dikalciumaluminát Ca₂Al₂O₅ (C₂A)

C₂A pripravili Aggarwal, Gard a Glasser [15] reakciou C₁₂A₇ a C₃A pri 1250 °C a 2,5 GPa. Základná bunka tejto vysokotlakovej fázy je ortorombická, objemovc centrovaná: a = 5,23, b = 14,45, $c = 5,41 \cdot 10^{-10}$ m. Pri normálnom tlaku sú známe len tuhé roztoky C₂F—C₂A približne do koncentrácie 80 % váh. C₂A [34]. Pripravená vysokotlaková fáza je pravdepodobne izoštruktúrna s C₄AF.

Pentakalciumtrialuminát Ca₅Al₆O₁₄ (C₅A₃)

Rankin a Wright [3] popísali pôvodne dve polymorfné modifikácie v sústave CaO—Al₂O₃: stabilnú kubickú formu, ktorej bol neskoršie pripísaný vzorec $C_{12}A_7$ a nestabilnú ortorombickú formu C_5A_3 , ktorá sa dá získať pri rýchlom ochladzovaní taveniny. Majumdar a Smith [55] zistili, že v skutočnosti sa nejedná o vysokoteplotnú modifikáciu $C_{12}A_7$ a Ordway [56] preukázal na základe kryštalografických úvah, že ide o samostatné zlúčeniny.

Aruja [57], ktorý skúmal monokryštály pripravené vo vysokoteplotnom mikroskope, potvrdil správnosť vzorca a ortorombickú symetriu C₅A₃. Základnú bunku zlúčeniny charakterizujú parametre:

$$a = 10,975; b = 11,25; c = 10,284 \cdot 10^{-10} \text{ m}, Z = 4$$
.

Pravdepodobná priestorová grupa: C 222₁. Hustota 3,06—3,03 g/cm³. Štruktúra nebola určená, ale Aruja predpokladá určitú štruktúrnu podobnosť s gehlenitom Ca₂Al₂SiO₇. Tento obsahuje v štruktúre skupiny Si₂O₇⁶⁻ zatiaľ čo ortorombický C₅A₃ by mohol obsahovať Al₂O₇₈⁻.

Fáze C_5A_3 prislúcha pri veľmi nízkych parciálnych tlakoch kyslíka primárna oblasť kryštalizácie v sústave CaO—Al₂O₃ [26].*

Tetrakalciumtrialuminát Ca₄Al₆O₃₂ (C₄A₃)

Fáza tohto zloženia vzniká v röntgenamorfnej podobe rozkladom C₄A₃H₃ pri 650 °C [59]. Varlamov a Chejker [60] opatrnou dehydratáciou získali kryštalický produkt a preukázali, že C₄A₃ je nový kalciumaluminát s kubickou bunkou ($a = 8,85 \cdot 10^{-10}$ m, I43 m).

Ponomarev, Chejker a Belov [61] zistili, že vznik $C_4A_3 \ge C_4A_3H_3$ prebieha topotakticky, pričom sa zachováva najtesnejšie kubické usporiadanie iónov kyslíka, v ktorom migrujú atómy Ca a Al. V ďalšej práci [62] štruktúrnou analýzou monokryštálov potvrdili, že C_4A_3 predstavuje z kryštalochemického hľadiska čistý hlinitovápenatý analóg sodalitu — Al₃Si₃O₁₂. Na₄Cl, takže jeho štruktúrny vzorec je Al₆O₁₂. Ca₄O.

V poslednom čase sa zistila existencia celého radu hlinitovápenatých zlúčenín s obdobnou štruktúrou [63], [79], z ktorých technologicky najdôležitejší je síran — Al₆O₁₂. Ca₄SO₄(C₄A₃S).

METÓDY PRÍPRAVY KALCIUMALUMINÁTOV A PRIEBEH REAKCIÍ V TUHEJ FÁZE V SÚSTAVE CaO—Al₂O₃

 C_3A , $C_{12}A_7$, CA, CA_2 a CA_6 sa bežne pripravujú tradičnou metódou — opakovaným niekoľkohodinovým záhrevom zmesí $CaO(CaCO_3)$ a Al_2O_3 resp. $Al(OH)_3$ príslušného mólového zloženia, zhomogenizovaných spoločným mletím, pri teplotách 1350—1600 °C. Rýchlejší priebeh reakcií i zníženie teploty syntézy (na 1000—1300 °C) možno dosiahnuť s použitím jemne disperzných východiskových látok, pripravených mokrou cestou [67]. Osvedčila sa metóda prípravy záhrevom prekurzorov, získaných koprecipitáciou hydroxidov [68], šťavelanov [69], [70], hydrolýzou alkoholátov [71], [72], vysušovaním a rozkladom dusičnanov [73], [75] a vínanov [72].

Mechanizmus reakcií v tuhej fáze, ktoré vedú ku vzniku kalciumaluminátov, čiastočne osvetlili práce [76], [78], kde sa skúmal vývin fáz na rozhraní tabliet CaO a Al₂O₃. Podľa zhodného názoru autorov týchto prác prebieha reakcia difúziou iónu Ca do Al₂O₃. Vytvára sa vrstvička produktu, ktorá obsahuje jednotlivé kalciumalumináty v množstve súvisiacom podľa [77] s rýchlosťou difúzie Ca²⁺v štruktúre každého z nich. Nízky bod topenia a voľnejšie štruktúrne usporiadanie podporuje vývin tej-ktorej fázy. Je zaujímavé, že CA_6 a CA_2 sú výrazne kryštalograficky orientované vzhľadom na povrch tablety Al₂O₃. Tento jav súvisí s anizotropiou difúzie v týchto kryštalických fázach, ktorá sa prejavuje prednostným rastom kryštálov určitej orientácie. Pri reakcii práškových zmesí CaO a Al₂O₃ začínajú sa tvoriť zlúčeniny vo väčšej miere nad teplotou 900 °C a so zvyšujúcou sa ;teplotou sa ich tvorba zintenzívňuje. Často sa ukázalo, že primárnym produktom reakcie je monokalciumaluminát, ale novšie skúmania [68], [75] tento názor nepotvrdili. Rozsah tvorby určitého produktu v priebehu reakcie pri danom celkovom chemickom zložení závisí od homogenity zmesi (t. j. od rozdelenia veľkosti častíc

^{*} Monokryštály C_5A_3 vypestovan**é** v týchto podmienkach sa t. č. podrobujú röntgenoštruktúrnej analýze [98].

Fyzikálno-chemické vlastnosti kalciumaluminátových fáz...

CaO a Al_2O_3 , poruchovosti ich kryštálovej štruktúry a dokonalosti ich premiešania), ale aj od rýchlosti nukleácie a kryštalizácie jednotlivých kalciumaaluminátov. S ohľadom na to, že tieto faktory sú teplotne závislé, je priebeh reakcií ovplyvnený teplotnou históriou zmesi.

TYPY HLINITANOVÝCH CEMENTOV (HC) A METÓDY ICH VÝROBY

HC sa prevažne vyrábajú stavením alebo slinovaním zmesi vápenca a bauxitu. Obsah kysličníka hlinitého v rôznych typoch HC (Tab. I) sa pohybuje od 40—80 %. Najväčšiu časť svetovej produkcie tvorí typ 1, ktorý sa zväčša vyrábal tavením v peciach rôznych konštrukcií [1], [27], v poslednej dobe sa však vo väčšej miere začal používať proces využívajúci reakcie v tuhej fáze, pracujúci s rýchlym ohrevom peletizovanej suroviny [80].

Тур	Al ₂ O ₃ %	$ \begin{array}{c} \mathrm{FeO} + \\ \mathrm{Fe_2O_3} \\ \% \end{array} $	SiO2 %	CaO %	$ m Zdroj m Al_2O_3$	Spôsob výroby	Obchodný názov	Krajina
1	37-40	11–17	3-8	36_40	železitý bauxit	tavenie alebo slihovanie	Fondu Lafarge ciment Fondu Istrabrand Lumnite	Francúzsko Juhoslávia USA
2	48–51	1-1,5	5–8	39-42	detto	redukčné tavenie vo vys. peci	Rolandshüttə	NSR
3	51-60	1-2,5	3-6	30-40	nízko- železitý bauxit	tavenie alebo slinovanie	Refcon Secar 162 Gorkal 60	USA Francúzsko Poľsko
4	72-80	0-0,5	00,5	17–27	Al ₂ O ₃ (Beye- rov) proces)	slinova- nie	Secar 250 Alcoa CA 25	V. Británia Francúzsko USA

Tabuľka I Typy hlinitanových cementov podľa [1], [92]

.

Pri výrobe cementu druhého typu sa používa tiež bauxit s vysokým obsahom železa, avšak s nižším obsahom kysličníka kremičitého. Tento typ HC sa vyrába vo forme kalciumaluminátovej trosky redukčným tavením bauxitu vápenca, koksu, železného šrotu a železnej rudy vo vysokej peci.

Tretí typ sa líši od predchádzajúcich tým, že ako zdroj kysličníka hlinitého slúži nízkoželezitý bauxit, ktorého zásoby sú však veľmi obmedzené. Štvrtý typ je tzv. biely hlinitanový cement a na jeho produkciu sa používa syntetický kysličník hlinitý. Nízkoželezité typy HC sú vyhradené temer výlučne pre žiaruvzdorné účely.

Podrobnejšie sú technologické postupy výroby HC popísané v monografiách [1], [27].

Fázové zloženie HC

Okrem prevažujúcich množstiev CaO a Al₂O₃ obsahujú HC ešte významné množstvá SiO₂ a Fe₂O₃ a menšie množstvo TiO₂, MgO a FeO. Na obrázku 4 sú oblasti, ktoré predstavujú zloženie HC a niektorých iných cementov aproximované kompozíciami sústavy CaO—Al₂O₃—SiO₂. Vedľa kalciumaluminátov: CA, C₁₂A₇ a CA₂ sa v dôsledku toho v HC nachádza ešte premenlivé množstvo β —C₂S, C₂AS, aluminoferitických fáz, CaTiO₃ a štvorzložkovej pleochroickej fázy označovanej vzorom C₆A₄fS.



Obr. 4. Oblasti cementov v sústave CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Fázové zloženie HC možno zistiť kvantitatívnou röntgenovou fázovou analýzou [81], [82]. Mikroštruktúra je závislá predovšetkým od spôsobu výroby. Pri výrobe tavením sa z chladnúcej taveniny ako primárna fáza vylučuje CA a podľa rýchlosti chladenia kryštalizuje vo forme veľkých prizmatických kryštálov alebo kostrovitých, prípadne dendritických agregátov [2], [27], [83]. V "štandardnom" HC sa ďalej mikroskopicky pozorujú v malom množstve zaoblené zrná β — C₂S a značné množstvo medzernej aluminoferitickej fázy. Pleochroická kvartérna fáza s približným vzorcom C₆A₄fS sa vyskytuje v podobe dostičkovitých alebo ihličkovitých kryštálov, príp. sférolitov. V niektorých cementoch je obsah pleochroitu značný [až 28 %) [81]. Jeho prítomnosť sa považuje za neželateľnú [84], pretože podobne ako blízka horečnatá zlúčanina C₆A₄MS spôsobuje zníženie počiatočných pevností [1].

Gehlenit (C₂AS) sa tvorí v značnom množstve v slinkoch s vyšším obsahom SiO₂ (5 %). Hoci nie je úplne inertný voči vode a zvlášť v alkalickom prostredí sa hydratácia mierne urýchľuje [85], prakticky je balastom, ktorý nevyhnutne zhoršuje kvalitu cementu. Pretože už 10 % SiO₂ môže teoreticky vytvořiť až 45 % gehlenitu [92], je potrebné udržiavať podľa možnosti nízky obsah SiO₂. Tvorbu gehlenitu možno potlačiť podľa [27] granuláciou roztavenej vsádzky.

Proces tuhnutia a tvrdnutia HC

Okamžite po zamiešaní HC s vodou sa CA a $C_{12}A_7$ kongruentne rozpúšťajú, prebieha ich hydrolýza a tvorí sa presýtený roztok. Pri obyčajnej teplote sa pozoruje v znik izotropného gélu, z ktorého sa vylučujú kryštálky metastabilnýc h hexag onálnych hydrátov CAH₁₀, C₂AH₈ a gél hydratovaného kysličníka hlinitého [16], [27], [35]. V dôsledku toho hydratačný produkt s koloidnokryštalickou textúrou tuhne a v priebehu niekoľkých hodín nadobúda charakteristickú vysokú mechanickú pevnosť (30—40 MPa po 24 h), ktorá ďalej narastá postupom hydratácie dovnútra kryštálov a v neskorších etapách tvrdnutia tiež čiastočným zapojením hydtaulicky menej aktívnych fáz do hydratačného procesu.

Fázové zloženie hydratovaného podielu zodpovedá v počiatočných etapách tvrdnutia metas tabilným rovnováhám sústavy CaO—Al₂O₃—H₂O [86]. Pri normálnej teplote je rýchlosť reakcií smerujúcich ku tvorbe rovnovážnych produktov, tj. v podstate ku tvorbe zmesi C₃AH₆ a gibbsitu (Al/OH/₃) veľmi nízka. Podstatné urýchlenie týchto reakcií, označovaných súhrnne pod pojmom konverzia HC [16], [27], nastáva zvýšení teploty zvlášť pri uložení vo vlhkom prostredí. Sprievodným javom je pokles mechanickej pevnosti betónu, čo sa vysvetľuje zvýšením porozity a generáciou mikrotrhlín v betóne [37]. Objem produktov konverzie je totiž podstatne nižší než objem východiskových hydratovaných fáz a zvlášť kubické kryštály C₃AH₆ majú nízky merný povrch. V praxi se ukázalo [87], že naznačeným nepriaznivým zmenám podliehajú v prie behu niekoľkých rokov i betonové konštrukcie pri normálnych teplotách. Niektorými technickými opatreniami, napr. znížením vodného súčiniteľa je m ožné pokles pevnosti znížiť [88], nie však vylúčiť.

Vzhľadom na to nie je možné doporučiť HC na všeobecné konstrukčné účely, ako portlandský cement, ale len na zvláštne použitie, kde sa uplatnia jeho špecifické vlastnosti a prednosti v porovnaní s portlandským cementom:

1. žiaruvzdornosť,

2. rýchle tuhnutie, tvrdnutie a uvoľňovanie značného hydratačného tepla v krátkom časovom úseku,

3. vyššia chemická odolnosť zvlášť voči síranovým vodám.

ŽIARUVZDORNÝ BETÓN

Žiaruvzdorný betón je v podstate zmesou vhodného žiaruvzdorného plniva (ktoré nahradzuje kamenivo a piesok v obyčajnom betóne) a hlinitanového cementu.

Podstatnou vlastnosťou kalciumalumináthydrátov, ktorá vlastne umožňuje vyrobiť hydraulicky viazané žiaruvzdorné betóny, je, že ich dehydratácia prebieha v širokom rozmedzí teplôt a nesprevádzajú ju náhle objemové zmeny. Tepelným rozkladom C_3AH_6 [90], CAH_{10} [89], $C_4A_3H_3$ [61] a nakoniec i Al(OH)₃ [91] až do teplôt ~ 900 °C vznikajú totiž fázy, ktorých štruktúrne usporiadanie vzniká topotakticky z pôvodných štruktúr. Na rozdiel od portlandského cementu neobsahujú hydratačné produkty HC hydroxid vápenatý, ktorého rozklad sprevádzajú veľké objemové zmeny.

Počas záhrevu stvrdnutého žiaruvzdorného betónu na teplotu použitia, prebehnú v značnom rozsahu chemické pochody tzv. konverzie, avšak pevnosť betónu klesá mierne i v ďalšom priebehu záhrevu na minimum (cca 1/4-1/5)

pôvodnej pevnosti pri 800-1000 °C. Ďalšie zvyšovanie teploty umožňuje vytvoriť v žiaruvzdornom betóne veľmi pevnú keramickú väzbu, keďže sa zintenzívňujú chemické reakcie medzi prítomnými fázami a slinovaním sa zvyšuje pevnosť stykov zŕn. Vo všeobecnosti fázové zloženie žiaruvzdorného betónu speje pri dlhých expozíciách pri vysokých teplotách k rovnovážnemu zloženiu [93]. Pri maximálnej teplote použitia betónu sa nesmie v sústave HC — plnivo vytvoriť väčšie množstvo taveniny. Napr. kombinácia korundu a bieleho HC s obsahom 75 % Al₂O₃ sa môže použiť až do 1800 °C, na druhej strane tehlová drvina viazaná obyčajným HC (typ 1) len asi do 1200 °C. Z ekonomického hľadiska je účelné voliť kombináciu plniva a cementu tak, aby sa optimálne využila žiaruvzdornosť oboch komponentov.

RÝCHLOTVRDNÚCE A ROZPÍNAVÉ CEMENTY NA BÁZE PRÍDAVKU KALCIUMALUMINÁTOV K PORTL. CEMENTU

Rýchle tvrdnutie je všeobecnou vlastnosťou HC a ukázalo sa, že túto vlastnosť môže prídavok kalciumaluminátov a síranu vápenatého prepožičať i obyčejnému portlandskému cementu. Základným mechanizmom tvrdnutia tohto druhu cementov je kryštalizácia veľkého množstva ettringitu -; 3 CaO. . Al₂O₃. 3 CaSO₄. 3 2H₂O z presýteného roztoku v počiatočných fázach tvrdnutia. Je však tiež známe, že topochemická tvorba tejto istej zlúčeniny na zrnách C₃A je hlavnou príčinou korózie betónových konštrukcií síranovými vodami. Ettringit však môže i želateľným spôsobom zväčšovať objem betónu, čo sa deje podľa Budnikova a Kravčenkovej [94] vtedy, keď intenzívne kryštalizuje vo vhodnej etape tvrdnutia ešte v polotuhom skelete, pozostávajúcom z hydratačných produktov cementu. Kľúčovou úlohou pri projektovaní rýchlotvrdnúcich a rozpínavých cementov tohto typu je teda dosiahnuť také fázové zloženie a reaktivitu kalciumaluminátovej zložky, aby tvorba ettringitu prebiehala požadovaným spôsobom. V literatúre je popísaný veľký počet postupov na dosiahnutie tohto cieľa [28], [94]. Niektoré z nich však poskytujú produkty s nedostatočne reprodukovateľnými vlastnosťami. V poslednom čase sa v priemyselnom meradle uplatňujú rýchlotvrdnúce portlandské cementy, v ktorých namiesto C₃A vystupuje fáza C₁₁A₇. CaF₂ [28], [66]. Túto zmenu vo fázovom zložení je možné dosiahnuť (ako sme už uviedli) prídavkom malého množstva CaF2 do surovinovej zmesi. Možno tiež postupovať tak, že sa pripraví špeciálny slinok bohatý na fázu $C_{12}A_7$ (resp. jej fluórderivát) a tento sa mieša s portlandským cementom. Obvyklý pomer je 10 % C₁₂A₂-fázy, 15 % anhydritu, 75 % PC.

Iný druh rýchlotvrdnúcich cementov, ktoré môžu mať súčasne rozpínavé vlastnosti alebo kompenzované zmrštenie, obsahuje fázu C₄A₃S [96]. Táto vzniká vysokoteplotňou reakciou síranu vápenatého a surovín obvyklých pri výrobe hlinitanových cementov. Pri výrobe tohto druhu cementov sa môžu uplatniť i netradičné hlinité suroviny: anortozity (45], laterity, alunity [95] a iné.

Literatúra

^[1] Robson T. D.: High-alumina Cements and Concretes. Contractors Ltd, London 1962.

 ^[2] Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cements, Tokyo 1968, Robson T. D., str.349.
 [3] Rankin G. A., Wright F. E., Amer. J. Sci. 39, 11 (1915).

- [4] Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J., Trans. Brit. Ceram. Soc. 64, 409 (1965).
- [5] Mondal P., Jeffery J. W.: Acta Cryst. B 31, 689 (1975).
- [6] Brisi C., Rolando P.: Ann. Chim. (Rome) 56, 224 (1966). [7] Eitel W.: Zement 30, 17 (1941).
- [8] Toropov, N. A., Volkonskij B. V., Sadkov V. I.: Cement 21, 12 (1955).
 [9] Satarin V. I.: Cement 23, 11 (1957).
- [10] Suzukawa Y.: Zement-Kalk-Gips, 9, 345, 390, 433-436 (1956).
- [11] Conwicke J. A., Day D. E.: J. Am. Ceram. Soc. 47, 645 (1963).
- [12] Fletcher K. E., Midgley H. G., Moore, A. E. Mag. Concr. Res. 17, 171, (1965).
- [13] Regourd M. a kol.: Rev. Mat. Cim., Betons č. 682 (VIII—IX) 7 (1973).
- [14] Maki I.: Cem. Conr. Res. 6, 183, 797 (1976).
- [15] Regourd M., Guinier A.: Cim. Betons, Platres, Chaux č. 695, str. 201 (1975).
- [16] Rumjancev P. F. Chotimčenko V. S., Nikuščenko V. M.: Gidratacija aluminatov kalcija. Nauka, Leningrad 1974.
- [17] Büssem W., Eitel A.: Z. Kristallogr. 95, 175 (1936).
 [18] Bartl H.: N-Jb. Miner. Mh. 1969, 404.
- [19] Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 64, 323 (1965).
- [20] Roy D. M., Roy R.: Proc. 4th Int. Symp. Chemistry of Cements. Washington 1960 Vol. 1, str. 312.
- [21] Jeevaratnam J., Dent Glasser L. S., Glasser F. P.: Nature 194 (4830) 764 (1962).
- [22] Williams P. P.: J. Amer. Ceram Soc. 51, 531 (1968); Acta Cryst. B 29, 1550 (1973); odkaz 2 str. 366.
- [23] Nurse R. W.: J. Brit. Ceram. Soc., 4, 387 (1967).
- [24] Imlach J. A., Dent Glasser L. S., Glasser F. P.: Cem. Concr. Res. 1. 57 (1971).
- [25] Udalov J. P., Medvedeva Z. S., Mater. Res. Bull. 4, 887 (1969).
 [26] Udalov J. P., Čemekova T. J., Appen Z. S., VI. Int. Congr. Chem. Cem., Moskva 1974, Suppl. Paper.
- [27] Kravčenko I. V., Glinozemistyj cement, Gos. izd. list. stroit., arch. stroit mater., Moskva 1961.
- [28] Chvatal Th.: Zement-Kalk-Gibs 26, 383 (1973).
- [29] Francúzky patent 2, 136, 738 April 27, 1972. [30] Heller L.: Thesis, Univ. of London (1951).
- [31] Dougill N. W.: Nature, Lond. 180 (4580), 292 (1957).
- [32] Baldock P. J., Parker A., Sladdin I.: J. Appl. Cryst. 3, 188 (1970).
- [33] Jeffery J. W.: v knihe The Chemistry of Cements, Ed. by HF. W. Taylor, vol. 1, str. 353. Academic Press London and New York 1964,
- [34] Dayal R. R., Glasser F. P.: Science of Ceramics 3, str. 191. London 1967.
- [35] Rolin M., Pham Huu Thanh:' Rev. Hautes Temp. Reffract. 2, 175 (1965). [36] Lehmann H., Leers, K. J.: Tonind. Ztg. 87, Heft 2, 29 (1963).
- [37] Mehhta P. K., Lesnikoff G.: J. Amer. Ceram. Soc. 54, 210 (1971).

- [38] Tavasci B.: Chim. et l'Industr. 17, 461 (1935).
 [39] Boyko E. R., Wisnyi L. G.: Acta Cryst. 11, 444 (1988).
 [40] Estrada D. A., De Aza S., Criado E.: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 14, 271 (1975).
 [41] Goodwin D. W., Lindop A. J.: Acta Cryst. B 26, 1230 (1970).
 [42] Ponomarev V. I., Chejker D. M., Belov N. V.: Kristalografija 15, 1140 (1970).
 [42] Ponomarev G. Wurger G. C. Belov N. V.: Kristalografija 15, 1140 (1970).
- [43] Auriol A., Hauser G., Wurm J. G.: Phase Diagrams for Ceramists, Obr. 232. The American Ceramic Soc. Inc. 1964, .
- [44] Welch J. A.: odkaz 33, str. 57.
- [45] Zacharov L. A.: Glinozemistobelitovyj cement. izd. Ajastan. Jerevan 1969.
- [46] Tavasci B., Ghiselli A., Cancelli B.: Chim. Ind. (Milano) 51, 607 (1969).
- [47] Buttler F. G., Taylor H. F. W.: J. Appl. Chem. 9, 616 (1959).
- [48] Meľnik M. T., Šapovalova N. N.: Cement 28, č. 4, str. 9 (1962). [49] Meľnik M. T., Šapovalova N. N., Berkhoer L. D., Filatova L. N.: Ž. Prikl. Chimii 40, 904 (1967).
- [50] Lagerkvist K., Wallmark S., Westgren A.: Z. Anorg. Chem. 234, 1 (1937).
- [51] Adelsköld V.: Ark. Kemi Min. Geol. 12 A, No 29, 1 (1938).
 [52] Filonenko N. F., Lavrov I. V.: Dokl. AN SSSR 66, 673 (1949).
- [53] Kato K., Saalfeld H.: N. Jb. Miner. Abh. 109, 192 (1968).
- [54] Buist D. S.: Miner. Mag. 36, 676 (1968).
- [55] Majumdar A. J., Smith D. K.: Chemistry of Cement Proceedings of the 4th Int. Symp., Washington 1960, vol. 1, str. 24.
- [56] Ordway F.: odkaz 55, Vol. 1, str. 52.

- [57] Aruja E.: Acta Cryst. 10, 337 (1957).
- [58] Aggarwal P. S., Gard J. A., Glasser F. P.: Cem. Concr. Res. 2, 291 (1972).
- [59] Johnson G., Thorvaldson T.: Canad. J. Res 21, 236 (1943).
- [60] Varlamov V. P., Chejker D. M.: Sb. Tr. VNII stroitelnych materialov i konstrukcij 14/44, 39 (1969).
- [61] Ponomarev V. I., Chejker D. M., Belov N. V.: Izv. AN. SSSR, Neorg. Mater 7, 1783 (1971).
- [62] Ponomarev V. I., Chejker D. M., Belov N. V.: Kristallografia 15, 918 (1970).
- [63] Saalfeld H., Depmeier W.: Kristall und Technik 7, 229 (1972).
- [64] Reid A. F., Ringwood A. E.: Erth Planet. Sci. Letters 6, 205 (1969).
- [65] Ito S., Ikai K., Šuzuki K., Inagaki N.: J. Amer. Ceram. Soc. 58, 79 (1975).
- [66] Zur Strassen H.: Zement u. Beton 85, 86/75 č. 9—10, str. 7 (1975). [67] Figusch V.: Kandidátska dizertačná práca", Ústav anorgan. chémie SAV, Bratislava 1974.
- [68] Williamson J., Glasser F. P.: J. Appl. Chem. 12, 535 (1962).
- [69] Schumann H., Conrad N., Schrader R.: Silikattechn. 23, 119 (1972).
- [70] Williams, J. C.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 50, 726 (1971).
- [71] Thomas I. M.: Ger. Offen. 2,125.855; 9. Dec. 1971.
- [72] Figusch V., Kanclíř E.: Silikáty (v tlači).
- [73] Moore A. E.: Silicat. Industr. 32, 87 (1967).
- [74] Lea F. M., Desch Ch.: The Chemistry of Cement and Concrete. E. Arnold and Comp., London 1956.
- [75] Figusch V., Kanclíř E.: Silikáty 17, 31 (1973).
 [76] de Keyser W. L., Cypres R.: Trabajos de la Tercera Reunion Internacional sobre Reaktividad de los Solidos, str. 335, Madrid 1965. [77] Kohatsu I., Brindley G. W.: Zeitsch. Phys. Chem. Neue Folge 60, 79 (1968).

- [78] Tagai H., Iseki T., Saeki T., Kounosu T.: Yogyo Kyokai Shi 77, 311 (1969).
 [79] Peters D., Hummel F. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 59, 270 (1976).
 [80] Anonym: Miner. Process. 15, [1], 4 (1974); Pit and Quarry 66, [8] 104, (1974); Ind. Heat., 40, [11] 53 (1973).
- [81] Midgley H. G.: Cement Concr. Res. 6, 217 (1976).
- [82] Lejawka W.: Cement-Wapno-Gipc 28, 171 (1974).
- [83] Sawkow J., Czechowski J.: Mater. ogniotrwale 27, 30 (1975).
- [84] Midgley H. G.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 67 1 (1968).
- [85] Budnikov P. P., Čerkasova, A. F.: Dokl. AN SSSR 102 793 (1955).
- [86] Diagramy sostojanija silikatnych sistem 4, str. 334. Nauka, Leningrad 1974.
- [87] Seville A.: High-alumina Cement Concrete. Halstead Press 1975.
- [88] Révay M.: Epitöanyag 25 136 (1973).

- [89] Midgley H. G.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 66, 161 (1967)
 [90] Kuzel H.—J.: N. Jb. Miner. Mh. 91, 397 (1969).
 [91] Dent Glasser L. S., Glasser F. P., Taylor H. F. W.: Quart. Reviews 16 343 (1962). [92] Aue W.: Dizertácia, Clausthal 1972.
- [93] Gleitzer Ch., Courrier B., Poirson G., Gourlaoueu J. C.: Trans. Jour. Brit. Ceram. Soc. 75, 61 (1976).
- [94] Budnikov P. P., Kravčenko I. V.: Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cements, Vol. 2, str. 319. Tokyo 1968.
- [95] Valkov V., Kolovski V., Janev J.: Stroit. mat. i sili. prom. 14, [10] 3 (1973).
 [96] Ost B. W., Miller R. W., Janninck D.: Am. Ceram Soc. Bull. 55, 792 (1976).
- [97] Muan A., Osborn E. F.: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, str. 43. Addison — Wesley Publ. Do., Reading 1963. [98] Hanic F., Handlovič M., Čemekova T. J.: Osobné oznámenie.