

Synteza scawtytu $C_7S_6CO_2H_2$ w warunkach hydrotermalnych

The synthesis of scawtite $C_7S_6CO_2H_2$ under hydrothermal conditions

1. Wstęp

Możliwość reakcji jonów CO_3^{2-} z uwodnionymi krzemianami wapniowymi poprzez oddziaływanie gazowego CO_2 na dojrzewające zaprawy i betony lub w wyniku rozpuszczania się węglanu wapniowego w fazie ciekłej obecnej w porach betonu, może mieć duży wpływ na trwałość tych tworzyw (1, 2). Reakcja jonów CO_3^{2-} z uwodnionymi krzemianami wapniowymi w warunkach hydrotermalnych, prowadzi do powstawania scawtytu (3). Scawtyt o wzorze strukturalnym $Ca_7(Si_6O_{18}) \cdot (CO_3) \cdot 2H_2O$ jest fazą występującą w układzie $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$. Scawtyt został odkryty przez Tilley'a (4) w 1930 roku i od tego okresu stwierdzono jego występowanie w zmetamorfizowanych skałach węglanowych i krzemianowych w obszarach stref kontaktowych [rysunek 1]. Scawtyt jest trzecim członem grupy minerałów zaliczanych do krzemianów wapniowych zawierających grupy węglanowe. Oprócz scawtytu do grupy tej należy tilleyit $Ca_5[Si_2O_7(CO_3)_2]$, którego struktura krystaliczna została określona pierwotnie przez Smitha (1953) (5), a następnie poprawiona przez Louisnathana'a i Smitha (1970) (6). Kolejnym minerałem, który należy do tej grupy jest spurryt $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$. Struktura krystaliczna spurrytu została opisana przez Smitha i innych (7). Jeszcze innym minerałem z omawianej grupy węglano-krzemianów wapniowych jest karletonit $KNa_4Ca_4Si_8O_{18}(CO_3)_4(F,OH) \cdot H_2O$. Struktura krystaliczna tego minerału pochodzącego z Góry Św. Hillarego w Quebec została opisana przez Chao (1972) (8). Karletonit wykazuje strukturę warstwową zawierającą dwie warstwy węglanowe oraz warstwę pierścieni Si_6O_{18} .

McConell (1955) (10) określił parametry komórki elementarnej scawtytu z Scawt Hill w Irlandii Północnej jako: $a = 6,61$, $b = 15,22$, $c = 10,98$ Å, $\beta = 115^\circ 29'$, $n_\alpha = 1,595$, $n_\beta = 1,605$, $n_\gamma = 1,622$, $2V + 75^\circ$: $Y=b$, $Z \wedge a = 30^\circ$ i $Z \wedge c = 34^\circ$; $2[Ca_6Si_6O_{18} \cdot 2H_2O \cdot CaCO_3]$ dla A-centrowanej komórki. Murdoch (1955) (11) podał dane krystalograficzne scawtytu pochodzącego

1. Introduction

The reaction of CO_3^{2-} ions with the hydrated calcium silicates, as a consequence of the gaseous CO_2 interaction with matured mortars and concretes or as a result of calcium carbonate dissolution in the liquid phase present in the pores, can significantly affect the durability of matrix composite (1, 2). This reaction leads to the scawtite formation in hydrothermal conditions (3). The scawtite phase, having the simplified structural formula $Ca_7(Si_6O_{18}) \cdot (CO_3) \cdot 2H_2O$ occurs in the $CaO - SiO_2 - CO_2 - H_2O$ system. It was firstly discovered by Tilley (3) in 1930. The occurrence of this phase was found in the limestone and silicate metamorphized rocks, in the interfacial zones [Fig. 1]. Scawtite is attributed to the group of calcium silicate minerals having both silicate and carbonate anions. The other ones are: tilleyite $Ca_5[Si_2O_7(CO_3)_2]$, the structure of which was characterized by Smith in 1953 (5) and then elucidated by Louisnathana and Smith in 1970 (6), as well as spurrite



Rys. 1. Kryształy scawtytu pochodzenia naturalnego (Arizona, USA) (9)

Fig. 1. Crystals of naturally occurring scawtite (Arizona, USA) (9)

z Crestmore w Kalifornii: $a=10,22$, $b=15,42$, $c=6,70 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 29'$, prawdopodobnie grupa przestrzenna $I2/m$ z dominującymi płaszczyznami $\{100\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$, $\{010\}$ i $\{101\}$. Stwierdził ponadto, że podczas ogrzewania w temperaturze 850°C scawtyt ulega rozpadowi z utworzeniem wollastonitu.

Struktura wewnętrzna scawtytu składa się zasadniczo z warstw oktaedrów CaO_6 , sąsiadujących z warstwami składającymi się z pierścieni Si_6O_{18} , leżącymi równolegle do $\{101\}$ (12). Cząsteczki wody są połączone z jonami Ca^{2+} , wchodząc tym samym w skład warstwy wapniowo-tlenowej. Luki w cyklicznie powtarzających się grupach Si_6O_{18} , nakładają się na luki w poliedrach CaO_6 . Tworzą one w ten sposób swoistego rodzaju kanały, w których lokują się grupy CO_3 .

Panuje zgodna opinia, że małe ilości scawtytu stosunkowo łatwo tworzą się w zaczynach cementowych w podwyższonej temperaturze, poddanych oddziaływaniu CO_2 zawartego w powietrzu atmosferycznym (13, 14, 15). Jednak dużo ważniejsze znaczenie odgrywa scawtyt, który tworzy się w wyższych temperaturach i pod ciśnieniem nasyconej pary wodnej. Jest on bowiem jedną z głównych faz występujących w układzie $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. W układzie tym scawtyt współistnieje z tobermorytem, ksonotlitem, foshagitem i węglanem wapniowym (16). Scawtyt występuje zazwyczaj w produktach hydratacji cementów hydrotermalnych, cementów wiertniczych i wszystkich materiałach budowlanych, których proces produkcji jest związany z obróbką termiczną w atmosferze pary wodnej bogatej w CO_2 .

W przeprowadzonych doświadczeniach do syntezy scawtytu wykorzystywano różne materiały wyjściowe w postaci naturalnego kwarcu, amorficznej krzemionki (Aerosil Degussa), jak również węglanu wapnia, wodorotlenku wapnia i wodorowęglanu amonu. Surowce te służyły do przygotowania mieszanin reakcyjnych o stosunku molowym CaO/SiO_2 równym 7/6, który wynika ze stosunków stechiometrycznych obu tlenków w cząsteczce scawtytu, o teoretycznym składzie. Do syntezy scawtytu stosowano także wcześniej otrzymaną fazę C-S-H, z dodatkiem węglanu wapnia. Mieszaniny reakcyjne przygotowywano również w oparciu o syntetyczny tobermoryt lub ksonotlit, z dodatkiem węglanu wapnia. W oparciu o uzyskane wyniki badań stwierdzono, że najodpowiedniejszymi warunkami do otrzymywania syntetycznego scawtytu jest mieszanina surowcowa, w której źródłem krzemionki jest naturalny kwarc (16). Natomiast w przypadku zastosowania amorficznej krzemionki, ilość powstającego scawtytu była niewielka, gdyż bezpostaciowa krzemionka sprzyja szybkiemu powstawaniu fazy C-S-H, która jest prekursorem do tworzenia się tobermorytu. Podobny rezultat uzyskano w przypadku syntez prowadzonych w mieszaninach reakcyjnych zawierających pierwotnie fazę C-S-H lub tobermoryt. Okazało się bowiem, że zarówno faza C-S-H jak i tobermoryt nie reagują w tych warunkach z węglanem wapnia.

Synteza scawtytu zajmowali się również Števíla i Petrovič (17). W swoich doświadczeniach do otrzymywania scawtytu używali CaO uzyskiwanego w wyniku dysocjacji termicznej CaCO_3 o czystości analitycznej, krzemionki w postaci kryształu górskiego

$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. The crystal structure of spurrite was determined by Smith and co-workers (7). There is also another silicate – carbonate mineral – carletonite $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, found near the St. Hillary Mountain in Quebec, as reported by Chao in 1972 (8). Carletonite exhibits layer structure with the two carbonate layers and the silicate layer built of Si_6O_{18} rings.

The unit cell parameters of scawtite from Scawt Hill in the North Ireland were determined by Mc Conell in 1955 (10). They are as follows: $a = 6.61$, $b = 15.22$, $c = 10.98 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 29'$, $n_\alpha = 1.595$, $n_\beta = 1.605$, $n_\gamma = 1.622$, $2V + 75^\circ$: $Y=b$, $Z \wedge a=30^\circ$ and $Z \wedge c=34^\circ$; $2[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CaCO}_3]$ for A-centered unit cell. The data reported by Murdoch in 1955 (11) for the scawtite sample from Crestmore, California are as follows: $a=10.22$, $b=15.42$, $c=6.70 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 29'$, the space group - probably $I2/m$ with the $\{100\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$, $\{010\}$ and $\{101\}$ planes. The thermal decomposition of scawtite on heating up to 850°C with the formation of wollastonite was also reported by this author.

The structure of scawtite is basically formed from the layers of CaO_6 octahedra, linked with the layers built of Si_6O_{18} rings, parallel to the $\{101\}$ (12). The water molecules are linked with Ca^{2+} ions, therefore they are bound with the calcium – oxygen layer. The empty spaces inside the Si_6O_{18} rings are situated above and under the hollows in the CaO_6 polyhedra. Therefore somewhat like the web of channels is formed in which the CO_3 groups can be located.

There is a common opinion that some amount of scawtite can be easily produced at elevated temperature in the presence of CO_2 from atmosphere (13, 14, 15). However, the question of scawtite formation at higher temperatures and under the saturated water vapor is much severe. Scawtite occurs in the $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system as one of the main phases, co-existing with tobermorite, xonotlite, foshagite and calcium carbonate (16). Scawtite is produced on cement hydration in hydrothermal conditions, as well as a result of underground oil well cement hydration. This phase is formed in some building materials subjected to the thermal curing in the water vapor and CO_2 rich environment.

In many experiments the synthesis of scawtite was done starting from different materials, such as quartz, amorphous silica (Aerosil Degussa), together with calcium carbonate, calcium hydroxide and ammonium bicarbonate. The mixtures with lime to silica ratio 7/6, that is corresponding to the theoretical composition of scawtite were produced. Scawtite was synthesized from C-S-H and calcium carbonate; for this purpose the tobermorite and xonotlite were also used. However, the best results were achieved starting from the mixtures prepared using quartz as a source of silica (16). In the presence of amorphous silica the scawtite content was low, because the C-S-H formed easily and transformed into tobermorite. The similar results were obtained starting from C-S-H or tobermorite. As it has been found – these phases i.e. C-S-H and tobermorite were inactive in relation to the calcium carbonate.

The synthesis of scawtite was carried out by Števíla and Petrovič (17). In their experiments the CaO produced by thermal decompo-

pochodzącego z Brazylii oraz $MgCO_3$ pochodzenia zarówno naturalnego jak i sztucznego. Z surowców tych przygotowywano mieszaniny reakcyjne o odpowiednim stosunku molowego CaO/SiO_2 , który ulegał zmianie w wyniku stosowania stopniowej substytucji CaO przez MgO , wprowadzanego do tych mieszanin w postaci $MgCO_3$. Syntezę scawtytu prowadzono w zawiesinach wodnych 1:10, które poddawano obróbce w warunkach hydrotermalnych w stałej temperaturze $200^\circ C$, natomiast w zmiennym czasie, bo wynoszącym 3 lub 7 dni. Wyniki badań składu fazowego otrzymanych próbek wykazały obok scawtytu, również obecność uwodnionych krzemianów wapnia lub magnezu, o zmiennym składzie oraz zaburzonej strukturze (17).

Proces powstawania scawtytu badał także Kaprálik z zespołem (18), stosując zawiesiny wodne o stosunku 1:10 przygotowane z SiO_2 pochodzenia naturalnego (kryształ górski z Brazylii), NH_4HCO_3 i CaO . Syntezę prowadzono w warunkach hydrotermalnych, przy zmieniającej się temperaturze w granicach $140-200^\circ C$, lecz w stałym czasie wynoszącym 7 dni. Uzyskane próbki wykazywały zróżnicowany skład mineralny. Wśród stwierdzonych faz występowały zarówno nieprzereagowane surowce wyjściowe, głównie kwarc oraz produkty reakcji w postaci węglanu wapnia, tobermorytu, ksonotlitu i scawtytu. Wyniki te jednocześnie potwierdziły, że scawtyt powstaje w największych ilościach podczas obróbki hydrotermalnej mieszanin o małym stosunku molowym CO_2/C_7S_6 , przebiegającej w najwyższych z zastosowanych temperatur.

Uzyskane przez Kaprálika z zespołem wyniki badań dotyczących otrzymywania syntetycznego scawtytu, stały się podstawą do przyjęcia rekomendowanej przez Uniwersytet w Aberdeen metody syntezy scawtytu (19).

2. Część doświadczalna

2.1. Surowce

Proces powstawania scawtytu badano w mieszaninach o stałych stosunkach molowych CaO/SiO_2 jak również $7CaO \cdot 6SiO_2/CO_2$ (C_7S_6/CO_2). Natomiast stosowano różne surowce krzemionkowe o budowie krystalicznej oraz amorficznej. Warunki syntezy były następujące: czas trwania od 8 godzin do 10 dni, a temperatura w granicach $180 \div 240^\circ C$.

Stosowane surowce były następujące:

- surowce krzemionkowe:
 - mączka kwarcowa o nazwie SIKRON-Feinstmehl SGL-300, złożona z drobnodispersyjnego kwarcu o budowie krystalicznej, wytwarzana w firmie Quartzwerke GmbH (symbol SQL),
 - mielony chalcedonit pochodzący ze złoża i kopalni Teofilów, stanowiący skrytokrystaliczną postać kwarcu (symbol CHL)
 - żel krzemionkowy Aerosil 200V Degussa (symbol AD)

sition of calcium carbonate analytically pure was used, as well as the natural quartz from Brazil with $MgCO_3$ of different origin. The mixtures with relevant CaO/SiO_2 ratio were taken into account, however this ratio changed because of the CaO substitution by MgO . The water suspensions mixed at solid to water ratio = 1:10 were then subjected to the thermal treatment in hydrothermal conditions at $200^\circ C$, for 3 or 7 days. The phase composition studies revealed that beside of the scawtite, the calcium or magnesium silicate hydrates of variable composition and disordered structure also occurred (17).

The formation of scawtite was subsequently studied by Kaprálik and co-workers (18) in water suspensions prepared at water to solid ratio 10 from SiO_2 (natural quartz from Brazil), NH_4HCO_3 and CaO . The material was hydrothermally treated for 7 days at temperatures changing in the range $140 - 200^\circ C$. The mineral composition of samples varied; the unreacted substrates, mainly quartz, as well the products, such as calcium carbonate, tobermorite, xonotlite and scawtite were detected. It has been found that the higher amount of scawtite phase was produced at highest temperature as a result of hydrothermal treatment of mixtures prepared at low CO_2/C_7S_6 ratio.

The results reported by Kaprálik were recommended by University of Aberdeen as a method of scawtite synthesis (19).

2. Experimental

2.1. Materials

The formation of scawtite based upon the mixtures at constant CaO/SiO_2 and $7CaO \cdot 6SiO_2/CO_2$ (C_7S_6/CO_2) ratios. These mixtures were produced using different sources of silica, both crystalline and amorphous ones. The parameters of synthesis were as follows: temperature varying in the range $180 \div 240^\circ C$, time of treatment - from 8 hours to 10 days.

The following initial materials were used:

- as silica bearing components:
 - quartz meal SIKRON-Feinstmehl SGL-300 – finely dispersed crystalline quartz from Quartzwerke GmbH (notation – SQL),
 - ground chalcedonite from Teofilów mine, crypto-crystalline quartz (CHL),
 - silica gel Aerosil 200V from Degussa (AD),
- calcium oxide (C) produced from $CaCO_3$ of analytical purity, thermally decomposed for 3 hours at $1050^\circ C$,
- ammonium bicarbonate NH_4HCO_3 of analytical purity (NHC).

2.2. Sample preparation

As it has been mentioned above the mixtures were produced at constant molar ratios $CaO/SiO_2 = 7:6$ and $C_7S_6/CO_2 = 1:1$ respectively. The dry components were thoroughly mixed without water and subsequently treated with CO_2 free water added in amount to

- tlenek wapnia (symbol C) otrzymany w wyniku dysocjacji termicznej CaCO_3 o stopniu czystości cz.d.a., przeprowadzonej w temperaturze 1050°C , w czasie 3 godzin,
- wodorowęglan amonu NH_4HCO_3 o stopniu czystości cz.d.a. (symbol NHC).

2.2. Preparatyka próbek

Jak już zaznaczono proporcje ilościowe poszczególnych składników podstawowego zestawu surowcowego determinowały stosunki molowe: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 7/6$ oraz $\text{C}_7\text{S}_6/\text{CO}_2 = 1/1$. Przygotowanie zestawów reakcyjnych polegało przede wszystkim na dokładnym wymieszaniu suchych składników, bez dodatku wody. Następnie dodawano wymaganą ilość wody destylowanej, pozbawionej CO_2 , w ilości zapewniającej stosunek wody „w” do suchych składników „s”, wynoszącym 0,8. Przygotowane zaczyny umieszczano w tyglach teflonowych i podawano obróbce hydrotermalnej, w autoklawach laboratoryjnych. W przeprowadzonych badaniach stosowano zmienne warunki obróbki hydrotermalnej próbek, przy czym czas obróbki wynosił odpowiednio: 8 godzin oraz 1, 3, 5 i 10 dni, natomiast temperatura 180, 200 i 240°C . Po zakończeniu obróbki hydrotermalnej, otrzymane próbki suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 50°C .

2.3. Badanie składu fazowego próbek po autoklawizacji

Skład fazowy próbek po autoklawizacji badano metodą rentgenograficzną (XRD), oraz metodami termicznymi (DTA, TG i DTG), a także spektroskopią w podczerwieni (IR). Do obserwacji mikrostruktury stosowano elektronowy mikroskop skaningowy wyposażony w mikroanalizator rentgenowski EDAX.

2.3.1. Wyniki badań rentgenowskich

Badania rentgenograficzne przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru XRD X'Pert Pro firmy PHILIPS. Interpretacji uzyskanych wyników dokonano w oparciu o kartotekę JCPDS-ICDD Copyright 2005. Przykładowe dyfraktogramy wybranych próbek otrzymanych z mieszanin reakcyjnych nie różniących się składem ilościowym, natomiast różnym, ze względu na różne surowce krzemionkowe, składem jakościowym, przedstawiono na rysunku 2. Analiza dyfraktogramów wykazała, że skład fazowy próbek zależy wyraźnie od rodzaju zastosowanego surowca krzemionkowego, natomiast praktycznie nie mają na to wpływu warunki autoklawizacji. Probki otrzymane z krystalicznego kwarcu (próbki SQL-3 i SQL-10) i chalcedonitu (próbki CHL-3 i CHL-10) posiadają w zasadzie monomineralny skład, w których jedynym wykrywalnym rentgenograficznie produktem syntezy jest scawtyt (refleksy nie opisane na rentgenogramach). Identyfikacji tej fazy dokonano na podstawie charakterystycznych dla niej refleksów, odpowiadających wartościom „d” równym: 0,4512, 0,3202, 0,3018, 0,2984 oraz 0,2491 nm (karta identyfikacyjna numer 70-1279). Inny wynik uzyskano w przypadku próbek otrzymanych w oparciu o krzemionkę bezpostaciową (aerosil Degussa). W próbkach tych obok scawtytu stwierdza się obecność ksonotlitu oraz kalcytu. W oparciu o analizę

have water to solid ratio 0.8. The pastes were autoclaved in teflon containers, in laboratory autoclave for 8 hours, 1, 3, 5 and 10 days, at temperatures 180, 200 and 240°C respectively. After thermal treatment the samples were dried in a vacuum drier at 50°C .

2.3. Phase composition of autoclaved samples

The phase composition of autoclaved samples was studied by X-ray diffraction (XRD), by thermoanalytical methods (DTA, TG and DTG) and by infrared spectroscopy (IR). The microstructure was observed under the scanning electron microscope with X-ray microanalyzer EDAX.

2.3.1. XRD results

The XRD examinations were carried out on the X'Pert Pro (Philips) diffractometer. The data were analyzed basing upon the JCPDS-ICDD Copyright 2005 database. The examples of XRD plots, for the samples produced from different siliceous materials are presented in Fig. 2. One can find that the phase composition is strongly related to the initial materials used; the parameters of autoclaving have practically no effect. The samples from crystalline quartz (SQL-3 and SQL-10) and those from chalcedonite (CHL-3, CHL-10) are basically monophases; scawtite is the only one detected component. The identification was based upon the chart no 70-1279 and revealed the presence of peaks corresponding to the following “d” values: 0.4512, 0.3202, 0.3018, 0.2984 and 0.2491 nm. In the samples produced from amorphous silica Aerosil the xonotlite and calcite were detected together with scawtite. The scawtite and xonotlite occurred in similar amount (about 40%), as it has been derived from the quantitative estimation using the Rietveld method; calcite was the third component.

2.3.2. DTA – TG results

The small, 60 mg samples, ground to pass the $60\ \mu\text{m}$ sieve, were examined using the TA instruments (SDT model), in the synthetic air atmosphere (the mixture of oxygen and nitrogen); the flow rate of this air through the chamber was $100\ \text{cm}^3/\text{min}$. The mass loss of samples was monitored by thermobalance (with sensitivity $1\ \mu\text{g}$) together with the DTA curve, on heating with the rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$., in the temperature interval $20 \div 1050^\circ\text{C}$. The sets of DTA and TG curves are plotted in Fig. 3.

The DTA curves for these samples are very similar and one can conclude that the composition of samples does not differ significantly, in spite of the variable conditions of their synthesis. The exothermal DTA peak in the range $800 \div 850^\circ\text{C}$ is presumably attributed to the wollastonite formation. Transformation of scawtite into wollastonite is accompanied by the CO_2 loss, as it has been found by thermogravimetry.

2.3.2. IR results

The middle – range IR spectra ($400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$) were obtained with help of Bio-Rad FTS 60MV Fourier spectrometer (resolution $4\ \text{cm}^{-1}$ at 256 repeated cycles). The specimens were prepared as pellets with KBr. The sets of IR spectra (for the same samples

ilościową przeprowadzoną metodą Rietvelde, w próbkach tych scawtyt i ksonotlit występują w porównywalnych ilościach wynoszących około 40%, natomiast resztę stanowi kalcyt.

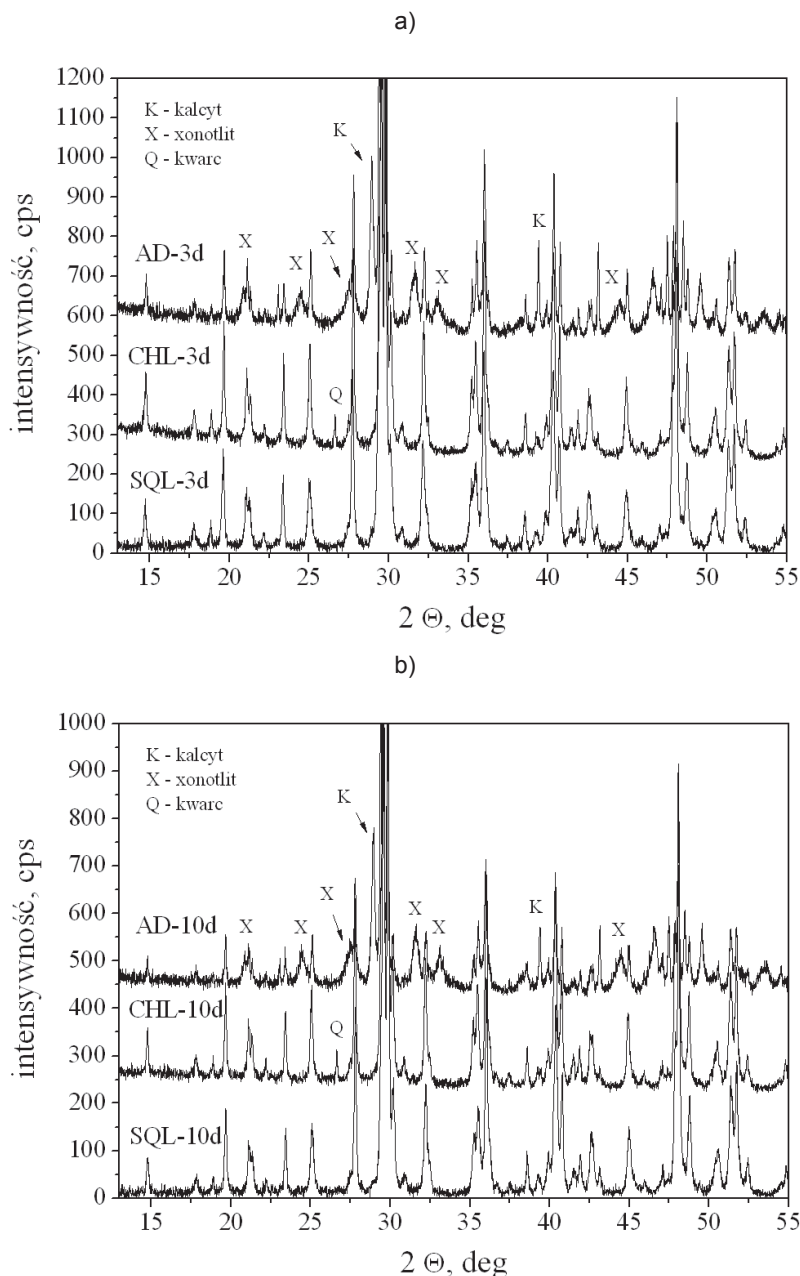
2.3.2. Wyniki badań termicznych

Badania przeprowadzono na próbkach o masie około 60 mg, rozdrobnionych do uziarnienia poniżej 60 μm z wykorzystaniem termowagi firmy TA Instruments (model SDT 2960). Pomiarów dokonano w atmosferze syntetycznego powietrza, stanowiącego mieszaninę azotu i tlenu, przepływającego przez komorę pieca z wydajnością 100 cm^3/min . Podczas pomiaru rejestrowano w sposób ciągły zarówno masę próbki, przy czułości termowagi 1 μg , jak również efekty DTA. Podczas pomiaru próbki były ogrzewane w zakresie temperatur 20–1050°C z szybkością 20°C/min. Uzyskane krzywe DTA i TG dla wybranych próbek przedstawiono na rysunku 3.

Analiza tych krzywych pozwala stwierdzić, że mimo zmieniających się warunków syntezy próbek, ich przebieg jest zupełnie podobny. Na tej podstawie można z kolei wnioskować, że w składzie fazowym otrzymanych próbek nie następują większe zmiany jakościowe. Widoczny na krzywych DTA egzotermiczny efekt w zakresie temperatur 800 ÷ 850°C jest prawdopodobnie związany z tworzeniem się wollastonitu. Przekształceniu się scawtytu w wollastonit towarzyszy utrata CO_2 , czego potwierdzeniem są zarejestrowane ubytki mas próbek widoczne na krzywych TG.

2.3.3. Wyniki badań metodą spektroskopii w podczerwieni

Do rejestracji widm w zakresie środkowej podczerwieni (400–4000 cm^{-1}) wykorzystano standardową technikę transmisyjną pastylek z KBr. Pomiarów przeprowadzono w spektrometrze fourierowskim Bio-Rad FTS 60MV ze zdolnością rozdzielczą 4 cm^{-1} przy 256 powtórzeniach. Uzyskane wyniki badań w postaci odpowiednich zestawień widm w podczerwieni tych samych próbek, które uprzednio były analizowane metodą rentgenograficzną, pokazano na rysunku 4. Niezależnie od czasu autoklawizacji widma próbek otrzymanych w oparciu o różne surowce krzemionkowe, zawierają te same grupy charakterystycznych pasm, związanych z drganiami jednostek strukturalnych występujących w strukturze otrzymanych tworzyw. Wśród nich dominują pasma związane z drganiami krzemotlenowymi, tj. szereg pasm w zakresie 1100–900 cm^{-1} – asymetryczne drgania rozciągające Si-O(Si) oraz w zakresie 490–460 cm^{-1} – drgania zginające O-Si-O. Bardzo słabo natomiast zaznaczają się pasma związane z drganiami symetrycznymi mostków tlenowych Si-O-Si, występujące zazwyczaj przy około 800 cm^{-1} . Jak wynika z badań rentgenograficznych, głównym produktem syntezy jest scawtyt, który zawiera w swej strukturze izolowane pierścienie 6-członowe

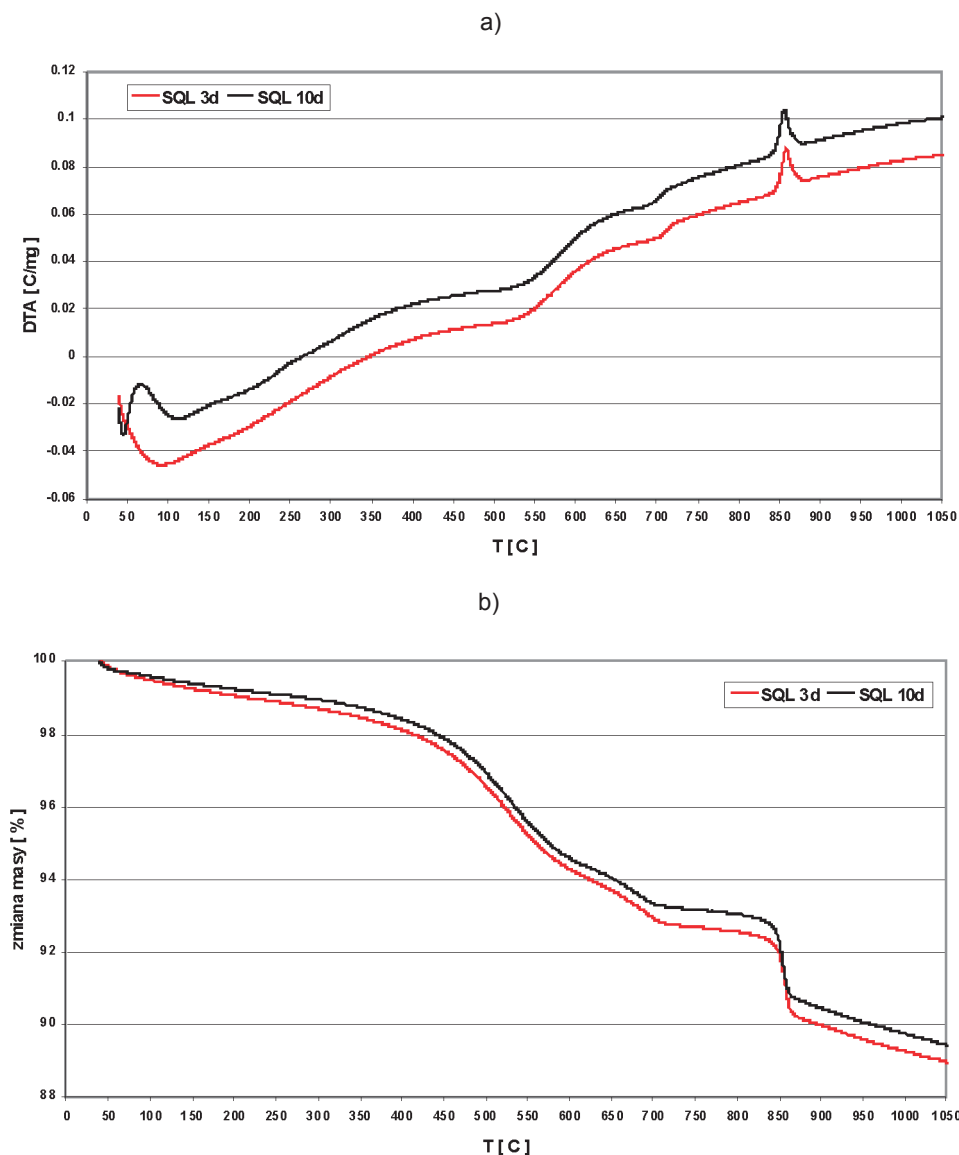


Rys. 2. Wyniki badań składu fazowego próbek metodą XRD: a) próbki po 3 dniach syntezy, b) próbki po 10 dniach syntezy

Fig. 2. XRD plots of samples: a) after 3 days synthesis; b) after 10 days synthesis

as illustrated by XRD measurements) are shown in Fig. 4. One can see that irrespectively of the initial siliceous component, the structural elements of the autoclaved samples, observed as some characteristic bands, are identical. The IR spectra are dominated by the set of vibration bands in the range 1100–900 cm^{-1} – these are the asymmetric Si-O(Si) stretching vibrations. There are also the bands in the range 490–460 cm^{-1} , attributed to the O-Si-O bending vibrations. The bands attributed to the symmetric vibration of oxygen bridges Si-O-Si, occurring basically at the wave number 800 cm^{-1} , are very weak.

The groups of bands in the range 1500–1400 cm^{-1} and the bands 873 and 753 cm^{-1} are related to the presence of the CO_3 groups. However, the band half widths reduce and they are well separated for the chalcedonite based samples.



Rys. 3. Krzywe termiczne próbek otrzymanych w oparciu o krystaliczną krzemionkę po różnych czasach syntezy: a) krzywe DTA próbek po 3 i 10 dniach syntezy, b) Krzywe TG próbek po 3 i 10 dniach syntezy.

Fig. 3. DTA and TG curves of samples produced from crystalline silica: a) DTA curves after 3 and 10 days synthesis; b) TG curves after 3 and 10 days synthesis

tetraedrów SiO_4 , w wiązku z tym należy spodziewać się obecności na analizowanych widmach w zakresie pseudosieciowym, pasm związanych z charakterystycznymi drganiami pierścieniowymi. Pasmem, które występuje na wszystkich widmach jest pasmo przy 606 cm^{-1} , a zatem z dużym prawdopodobieństwem można przypisać go drganiom wspomnianych pierścieni. Małą intensywność tego pasma można jednak tłumaczyć znaczną deformacją owalną pierścieni w strukturze scawtytu, przy czym najmniejszą ich intensywność obserwuje się w próbkach, w których źródłem krzemionki był chalcedonit.

Kolejna grupa pasm występująca w zakresie $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ oraz pasma przy około 873 i 753 cm^{-1} , jest związana z drganiami grup CO_3 . Zwraca jednak uwagę spadek szerokości półkowych pasm należących do pierwszego zakresu i ich wyraźne rozdzielanie w przypadku próbek otrzymanych z chalcedonitu. Jest to przypuszczalnie związane z porządkowaniem się struktury omawianych tworzyw.

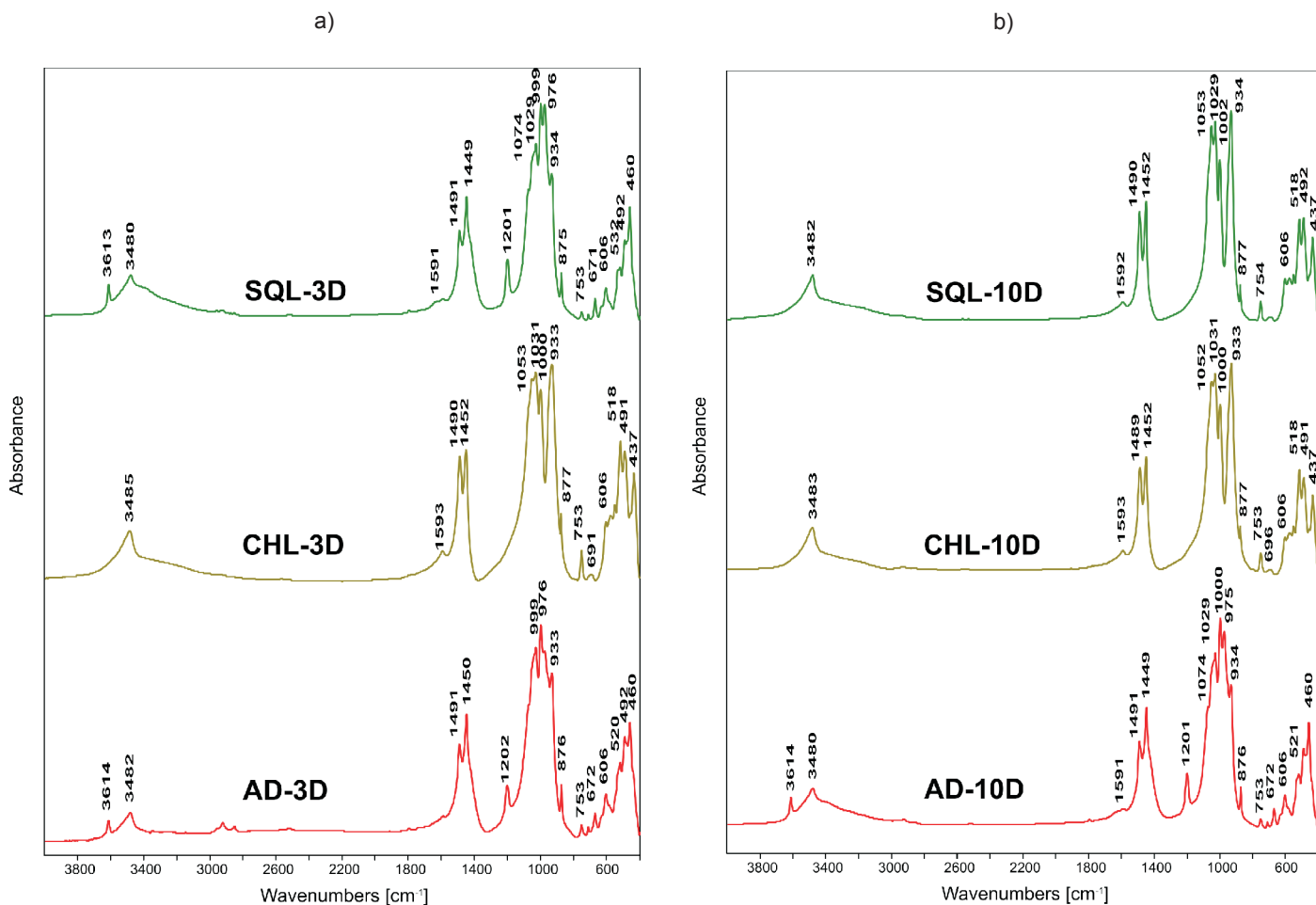
This is presumably the consequence of the ordering of structure in this case. The positions of bands seem to indicate the ordering of carbonate – aragonite groups; however the presence of calcite cannot be excluded (875 cm^{-1} band is visible).

The third group of bands can be attributed to the OH^- vibrations. In the $3300\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ range there are the bands related to the stretching vibrations of hydroxyl groups. The 3480 cm^{-1} band, occurring in case of all samples should be bound to the scawtite structure. On the other hand, the second band 3614 cm^{-1} , present in the AD-3D and AD-10D samples spectra should be attributed to the OH^- vibrations in the xonotlite structure. One should underline that the 1620 cm^{-1} bands relating to the H_2O bending vibrations are practically invisible; it means that molecular water occurs in very small quantity. It is important that the $780\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ double band, characteristic for quartz, is not present; it means that the consumption of this component is completed.

The effect of time parameter on the composition is not significant. The intensities of bands attributed to the scawtite ring structure (605 cm^{-1} band) lower with longer time of autoclaving; this can be explained by further progress of structure deformation. Moreover, the bands attributed to the carbonate component are modified (the half band width in the range $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ reduces) toward the ordering of carbonate element structure. The ordering of scawtite structure can be thus proved.

2.3.3. Microstructure of samples

The microstructure of synthesized samples was examined under the scanning electron microscope NANO NOVA SEM 200 with EDAX microanalyzer from FEI Company. The samples were covered with carbon. The examples of fractured samples microstructure are shown in Fig. 5. The change of scawtite crystals size and morphology can be discussed in terms of different forms of silica used in sample preparation. The small crystals were produced starting from quartz. The products obtained using chalcedonite or Aerosil are of needle-like and rod-like shape respectively.



Rys. 4. Wyniki badań metodą w podczerwiu próbek otrzymanych w oparciu o różne surowce krzemionkowe po 3 dniach autoklawizacji (a) i po 10 dniach autoklawizacji (b).

Fig. 4. IR spectra of samples produced from different silica bearing materials: a) after 3 days autoclaving; b) after 10 days autoclaving

Pozycja pasm wskazuje na uporządkowanie grup węglanowych, zbliżonych do aragonitu, aczkolwiek trudno jest na tej podstawie wykluczyć również obecności struktury typu kalcytu (szczególnie pasmo 875 cm⁻¹).

Trzecia grupa pasm jest związana z drganiami grup OH⁻. W zakresie 3300-3700 cm⁻¹ występują pasma związane z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych. W obszarze tym występuje wspólne dla wszystkich analizowanych próbek pasmo przy około 3480 cm⁻¹, które należy wiązać z grupami OH⁻ występującymi w strukturze scawtytu. Natomiast drugie pasmo z tego zakresu przy 3614 cm⁻¹, występujące przede wszystkim na widmach AD-3D i AD-10D, należy wiązać z drganiami grup OH⁻ obecnymi w strukturze ksonotlitu. Natomiast na uwagę zasługuje fakt, że na wszystkich widmach pasma związane z drganiami zginającymi H₂O (pasmo przy około 1620 cm⁻¹) są praktycznie niewidoczne, a to oznacza, że w omawianych tworzywach woda cząsteczkowa występuje w bardzo niewielkich ilościach.

Innym ważnym spostrzeżeniem jest brak obecności, konsekwentnie na wszystkich analizowanych widmach, pasm charakterystycznych dla kwarcu, szczególnie dubletu pasm 780-800 cm⁻¹, co świadczy o całkowitym przereagowaniu tego składnika w trakcie syntezy.

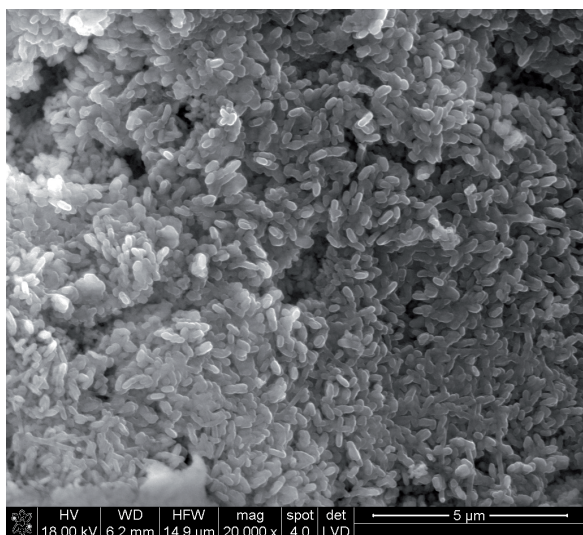
3. Conclusions

It has been found that the phase composition of autoclaved samples depends on the type of starting materials. Practically, scawtite is the only product formed when quartz or chalcedonite are used as silica bearing components. In the presence of amorphous silica the scawtite and xonotlite accompanied by calcite are detected.

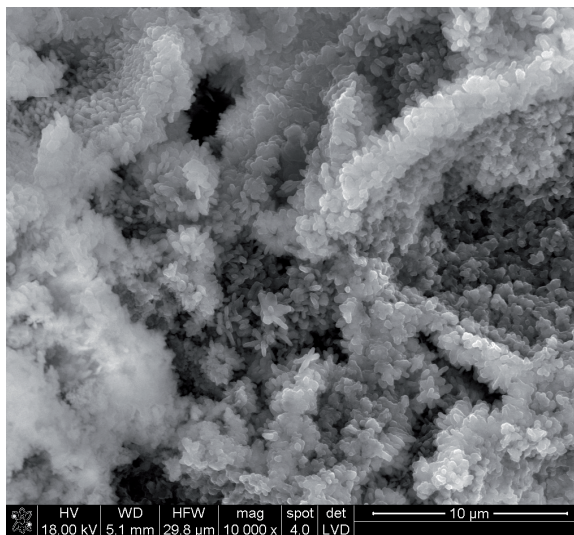
The IR spectra reveal the vibration bands attributed to the three structural elements: silicon-oxygen tetrahedra, carbonate and hydroxyl groups. These bands are significantly modified depending on the type of silicate component used and time of hydrothermal treatment. Among the bands relating to the silicon-oxygen groups, the pseudo-lattice bands, occurring at 606cm⁻¹, characteristic for the 6-element rings built of SiO₄ tetrahedra can be distinguished. The rings show significant oval deformation as it results from the modified intensity of these bands.

LITERATURA / REFERENCES

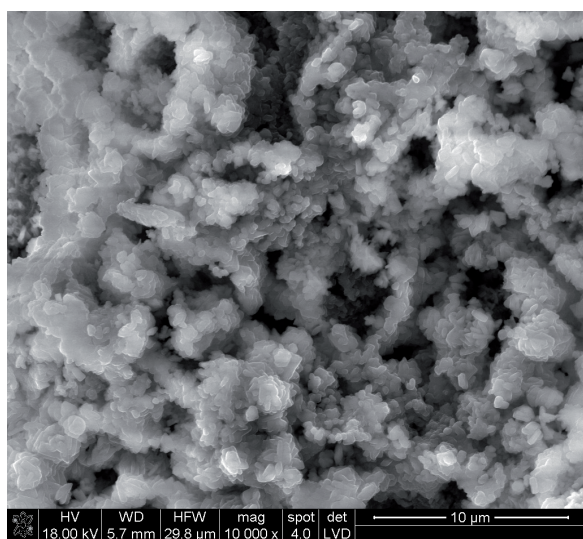
1. W.A. Klem, R. L. Berger, Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide, CCR, 1972, 2, pp. 567-576.
2. J.F. Young, R.L. Berger, J. Bresse, Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂, J. Amer. Cer. Soc., 1974, 57, No 9, pp. 394-397.



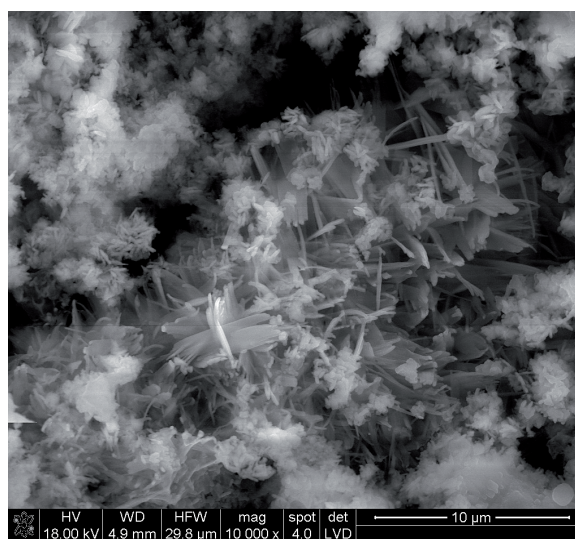
próbka SQL-3



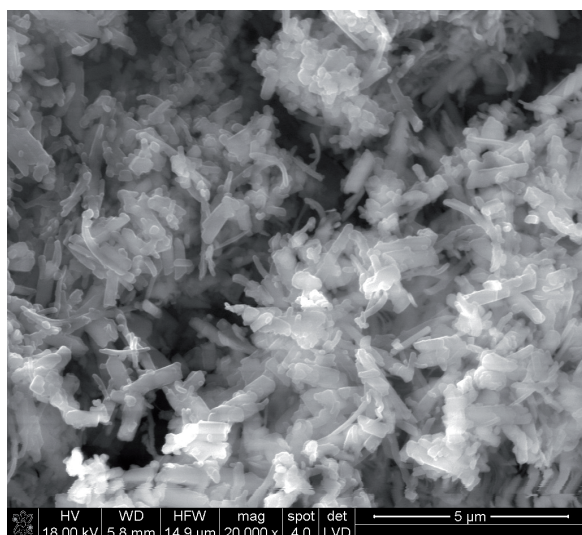
próbka SQL-10



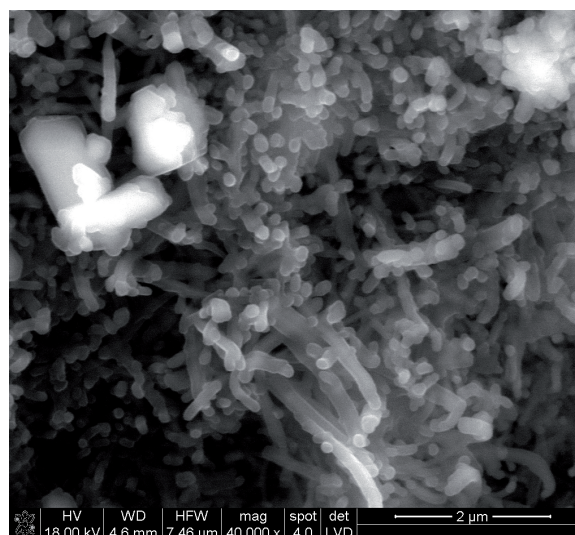
próbka CHL-3



próbka CHL-10



próbka AD-3



próbka AD-10

Rys. 5. Mikrostruktura różnych próbek zawierających scawtyt po 3 dniach (próbki z symbolem 3) i 10 dniach (próbki z symbolem 10) autoklawizacji.
 Fig. 5. Microstructure of scawtite in the samples after 3 days (3) and 10 days (10) autoclaving

Dokonując natomiast oceny wpływu czasu trwania syntezy, na jakość otrzymywanych tworzyw, można stwierdzić niewielki wpływ tego czynnika. Wydłużenie czasu syntezy wpływa bowiem na spadek intensywności pasm pierścieniowych scawtytu (pasmo 605 cm^{-1}), co należy tłumaczyć dalszym wzrostem deformacji pierścieni. Ponadto wraz ze wzrostem czasu syntezy ulegają pewnej modyfikacji pasma węglanowe (spada szerokość połowkowa pasm w zakresie $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), co świadczy o porządkowaniu się grup węglanowych, a to z kolei może być dowodem na porządkowanie się struktury wewnętrznej scawtytu.

2.4. Badanie mikrostruktury otrzymanych próbek

Mikrostrukturę syntetycznego scawtytu uzyskanego w warunkach laboratoryjnych badano metodą mikroskopii skaningowej. W badaniach wykorzystywano mikroskop skaningowy NOVA_{NANO} SEM 200 Firmy FEI Company, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski EDAX. Próbki do badań były napyłane węglem. Przykładowe obrazy mikrostruktur analizowanych przełamów próbek otrzymanych z wykorzystaniem różnych form krzemionki, przedstawia rysunek 5. W oparciu o zamieszczone wyniki badań można zaobserwować zmianę pokroju i wielkości kryształów scawtytu. Małe kryształki, zbliżone do amorficznych uzyskano w próbkach, w których źródłem krzemionki był kwarc. Natomiast chalcedonit spowodował powstanie kryształów w formie igieł, a Aerosil – precyków.

3. Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania wykazały, że w zależności od zastosowanego rodzaju surowca krzemionkowego, otrzymujemy różny skład fazowy syntezowanych próbek. W przypadku wykorzystywania kwarcu i chalcedonitu, praktycznie jedynym produktem reakcji jest scawtyt. Natomiast w przypadku amorficznej krzemionki, współwystępującymi produktami syntezy są scawtyt i ksonotlit, którym towarzyszy kalcyt.

Analiza widm w podczerwieni badanych materiałów potwierdza występowanie pasm związanych z drganiami trzech rodzajów jednostek strukturalnych: tetraedrów krzemotlenowych, grup węglanowych i grup hydroksylowych. Pasma te ulegają istotnej modyfikacji w zależności od formy wprowadzanej krzemionki jak i czasu obróbki hydrotermalnej. Wśród pasm związanych z drganiami krzemotlenowymi można rozpoznać pasmo pśedosięciowe, charakterystyczne dla drgań 6-członowych pierścieni tetraedrów SiO_4 , występujące przy ok. 606 cm^{-1} . Intensywność tego pasma świadczy o dużym stopniu deformacji pierścieni (owalnej), która dodatkowo rośnie ze wzrostem czasu autoklawizacji.

Artykuł opiera się na wynikach badań jednego z etapów realizowanego w okresie 2004 ÷ 2007 projektu badawczego finansowanego przez MNiSW w ramach grantu Nr 4 T07E 01027.

Autor czuje się w miłym obowiązku podziękować Panu dr hab. inż. Włodzimierzowi Mozgawie za cenne wskazówki przy interpretacji widm w podczerwieni.

3. Z. Šauman, Carbonization of porous concrete and its main binding concrete, CCR, 1971, **1**, pp. 645÷662.
4. C.E. Tilley, Scawtite, a new mineral from Scawt Hill, Mineralogical Magazine, Vol. **22** (1930), pp. 222 ÷ 224.
5. J.V. Smith, The Crystal Structure of Tilleyite, Acta Crystallografica, Vol. **6**, 1953, pp. 9÷18.
6. S.J. Louisnathan, J.V. Smith, Crystal structure of tilleyite: Refinement and coordination, Zeitschrift für Kristallographie, Vol. **132**, 1970, 288÷306.
7. J.V. Smith, I.L. Karle, H. Hauptman, J. Karle, The Crystal Structure of Spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. II. Description of Structure, Acta Crystallografica, Vol. **13**, 1960, pp. 454÷458.
8. G.H. Chao, The Crystal Structure of Carletonite, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a Double-Sheet Silicate, American Mineralogist, Vol. **57**, 1972, pp. 765÷778.
9. <http://www.mindat.org>
10. J.D.C. McConell, A chemical, optical and X-ray study of scawtite from Ballycraig, Larne, N. Ireland, J. Amer. Cer. Soc., 1955, **40**, No 5 and 6, pp. 510÷514.
11. J. Murdoch, Scawtite from Crestmore, California, J. Amer. Cer. Soc., 1955, **40**, No 5 and 6, pp. 505÷509.
12. J.J. Pluth, J.V. Smith, The crystal structure of scawtite, $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallografica, 1973, Sec. B, **29**, pp. 73÷80.
13. R.I. Harker, Scawtite and its synthesis, Mineralogical Magazine, Vol. **3**, 1965, pp. 232÷236.
14. G.L. Kalousek, B. Nelson, Hydrothermal reactions of dicalcium silicate and silica, CCR, Vol. **8**, 1978, pp. 283÷290.
15. J.N. Maycock, J. Skalny, Carbonation of hydrated calcium silicates, CCR, Vol. **4**, 1974, pp. 69÷70.
16. W. Kurdowski, M. Pilch, On the mechanism of scawtite formation, Proceedings of the 9th ICCS, 1993, New Delhi, **IV**, 170÷174.
17. L. Števíla, J. Petrovič, Formation of scawtite from mixtures of CaO, magnesite and quartz under hydrothermal conditions, CCR, 1981, **11**, pp. 549÷557.
18. I. Kaprálik., L. Števíla, J. Petrovič, F. Hanic, Study of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in relation to scawtite under hydrothermal conditions, CCR, 1984, **14**, pp. 866÷872.
19. [http:// www.abdn.ac.uk](http://www.abdn.ac.uk)