

Dr inż. Karolina Dudek*, dr hab. Jacek Podwórny, prof. ICiMB

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach

Kruszywo xonotlitowe, część I: Synteza hydrotermalna

Xonolite aggregate, part I: Hydrothermal synthesis

Słowa kluczowe: xonotlit, synteza hydrotermalna, krzemiany wapnia

Keywords: xonolite, hydrothermal synthesis, calcium silicates

1. Wprowadzenie

Xonotlit $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ jest perspektywicznym, bardzo lekkim materiałem termoizolacyjnym, przyjaznym dla środowiska, stosowanym w energetyce, petrochemii, chemii, metalurgii oraz w przemyśle materiałów budowlanych. Jest trwały do około 600°C, dlatego może być stosowany jako materiał izolacyjny i ognioodporny (1-3). Stanowi on także ważny składnik materiałów cementowych, utwardzanych termicznie (4). Szerokie zastosowanie zawdzięcza on dobrym właściwościom, przede wszystkim wytrzymałości, które sprawiają, że może być stosowany jako spoiwo (5) oraz jako materiał wypełniający, dodawany w celu poprawy wytrzymałości na zginanie spoiw cementowych (6). Xonotlit może stanowić substytut azbestu (7). Wytwarzane są również inne kompozyty zawierające xonotlit, na przykład porowaty aerogel, o bardzo małym przewodnictwie cieplnym (8). Materiały xonotlitowe znalazły zastosowanie także jako sztuczne drewno (9) oraz w biologii do przygotowania bioaktywnych kompozytów (10).

Xonotlit występuje tylko w niektórych rejonach ziemi, a jego złoża są nieduże, dlatego jego synteza stanowi ważną dziedzinę badań.

1. Introduction

Xonolite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ is a prospective very light thermo-insulating material, which is environmentally friendly. It is applied in the power industry, petrochemistry, chemistry, metallurgy and building materials industry. It is stable up to a temperature of ca 600°C, therefore, it can be used as an insulating and fire-resistant material (1-3). It is also an important component of thermo-hardening cement materials (4). Xonolite owes its wide application to good properties, especially strength, which make it a good additive for hydraulic binders (5), improving their bending strength (6). Xonolite-pulp composite fibre can be used as a substitute for asbestos (7). Also, other composites with xonolite contents are produced, for example porous aerogel, characterized by very low thermal conductivity (8). Xonolite materials are also used as an artificial wood (9) as well as in biology – as reinforcement reagents, for preparing bioactive composites (10).

Xonolite naturally occurs only in some regions of the earth and its deposits are not large, which makes its synthesis an important field of research. It is produced from various raw materials containing CaO and SiO₂, by the hydrothermal method, in an autoclave, in the saturated water vapour atmosphere. The molar ratio of CaO/SiO₂ in the mixture of input materials, subjected to autocla-

* Autor do korespondencji: k.dudek@icimb.pl

Jest on wytwarzany z różnych surowców zawierających CaO i SiO₂, metodą hydrotermalną, w autoklawie w nasyconej parze wodnej. Autoklawizacji poddawana jest mieszanina materiałów, z takim udziałem poszczególnych składników, aby stosunek molarowy CaO / SiO₂ wynosił 1:1. Z analizy danych literaturowych wynika, że do produkcji tego materiału stosowane są głównie substraty o dużej czystości. Powstało tylko kilka prac dotyczących syntezy xonotlitu z materiałów odpadowych. Jako źródło CaO do syntezy xonotlitu używano czyste chemicznie: Ca(OH)₂ (5, 11), CaO (12), CaCl₂ (13, 14), CaNO₃ (13) lub CaCO₃ (15, 16) oraz przemysłowe wapno gaszone (7). Jako źródło SiO₂ stosowano: kwarc (5, 15, 16), amorficzną krzemionkę (11, 12), K₂SiO₃ i Na₂SiO₃ (14), lub pył krzemionkowy (17, 18). Podjęto również próby wytwarzania xonotlitu z odpadów przemysłowych, na przykład żużel (17, 18) oraz z pozostałości po ekstrakcji tlenku glinu z popiołu lotnego, ze złoża fluidalnego (19). Próbowano przeprowadzać syntezę w zakresie temperatur od 180 °C do 300 °C, stosując różne czasy reakcji, od 6 h nawet do 2 tygodni (5-22). Badania wykazały, że zarówno czas trwania syntezy jak i temperatura reakcji oraz czystość substratów, wpływają na stopień krystaliczności i morfologię uzyskanego xonotlitu, a tym samym na jego właściwości. W temperaturze niższej od 200 °C i podczas krótszych czasów syntezy, otrzymywano zazwyczaj mieszaninę xonotlitu i 1.1 nm tobermoritu, o różnych stopniach krystaliczności. Pożądana jest jednak większa krystaliczność xonotlitu, która zapewnia większą wytrzymałość na ściskanie (5). W zdecydowanej większości przypadków opisanych w literaturze mieszaniny po reakcji zawierały fazy amorficzne i nie udało się również uniknąć powstawania niepożądanych węglanów: kalcytu lub scawtytu Ca₇Si₆(CO₃)O₁₈(H₂O)₂. Duże znaczenie ekonomiczne w zastosowaniu technologii syntezy hydrotermalnej xonotlitu w przemyśle ma przeprowadzenie reakcji w możliwie najniższej temperaturze i możliwie krótkim czasie. Ważna jest również możliwość zastosowania surowców wyjściowych tanich, powszechnie dostępnych lub odpadowych. Stąd w ramach pracy zostały wykonane próby syntezy hydrotermalnej xonotlitu z mączki kwarcytowej i przemysłowego wapna hydratyzowanego. Celem pracy było uzyskanie krystalicznego xonotlitu oraz określenie wpływu podstawowych parametrów procesu na skład fazowy i morfologię produktów reakcji. Szczególną uwagę skupiono na utrzymaniu mieszaniny wolnej od niepożądanych węglanów.

2. Materiały i metody

2.1. Synteza hydrotermalna

Jako surowce wyjściowe do syntezy xonotlitu zastosowano przemysłowe wapno gaszone oraz mączkę kwarcową. Mieszanina tych surowców, o stosunku molowym CaO/SiO₂ 1:1 oraz wody destylowanej w stosunku do składników stałych W/S 3:1, została poddana syntezie hydrotermalnej pod ciśnieniem 1,5 MPa i 3 MPa w czasie 5, 10 i 24 godzin. Syntezę przeprowadzono w autoklawie Heckmannwerrk Pirna. Poszczególne warianty syntezy hydrotermalnej podano w tablicy 1. W przypadku próbek 3 i 4, w celu usunięcia węglanów, wapno hydratyzowane prażono

ving, is 1:1. Analysis of literature data indicates that it is mainly substrates of high chemical purity, that are used for the production of this material. There have been a few studies concerning synthesis of xonotlite, from waste materials. As a source of CaO for the synthesis of xonotlite, chemically pure: Ca(OH)₂ (5, 11), CaO (12), CaCl₂ (13, 14), CaNO₃ (13) or CaCO₃ (15, 16) as well as industrial slaked lime (7), were used. As a source of SiO₂ the following raw materials were applied: quartz (5, 15, 16), amorphous silica (11, 12), K₂SiO₃ and Na₂SiO₃ (14) or silica fume (17, 18). Also attempts were made to produce xonotlite from industrial waste, such as for example slag (17, 18) and from acid residues, after extracting the alumina, from circulating fluidized bed fly ash (19). The synthesis was attempted within a temperature range of 180°C to 300°C, by using different times of reaction, from 6 h to even 2 weeks (5-22). These investigations revealed that both: the duration of synthesis and the temperature of reaction as well as the substrates purity, influence the crystallinity and morphology of the obtained xonotlite, and, in consequence, its properties. At the temperature below 200°C and with shorter time of synthesis, mixtures of xonotlite and 1.1 nm tobermorite, characterized by various degrees of crystallinity, were obtained. Practical applications, however, require a higher degree of xonotlite crystallinity, which provides a higher compressive strength (5). In the vast majority of cases described in literature, post-reaction mixtures showed the presence of an amorphous phase and it was also impossible to avoid a formation unwanted carbonates – calcite or scawtite Ca₇Si₆(CO₃)O₁₈(H₂O)₂.

A matter of great economic significance in the application of xonotlite hydrothermal synthesis technology is also conducting the reaction at the lowest possible temperature and during the shortest possible time. Equally important is the possibility to use the cheap, commonly available raw materials or waste ones. Hence, as part of the study, hydrothermal synthesis of xonotlite, using the quartz flour and commonly available hydrated burnt lime, was performed. The aim of the work was to obtain crystalline xonotlite as well define the influence of the basic parameters of the process on the phase composition and morphology of the products of reaction. Particular focus was placed on the obtaining of a post-reaction mixture, free of unwanted carbonates.

2. Materials and methods

2.1. Hydrothermal synthesis

Slaked lime and quartz flour were used as input raw materials for xonotlite synthesis. A mixture of these raw materials, with the CaO/SiO₂ molar ratio of 1:1 and the W/S distilled water /solid components ratio of 3:1, was subjected to static hydrothermal synthesis, at a pressure of 1.5 MPa and 3 MPa, during 5, 10 and 24 hours. The content of particular components of the raw mixture was determined on the basis of their chemical composition. Synthesis was conducted in a Heckmannwerrk Pirna steam autoclave. Particular variants of the hydrothermal synthesis have been given in Table 1. To remove carbonates, the hydrated lime, used for the synthesis of samples 3 and 4, was subjected to the calcination at

Tablica 1 / Table 1

WARUNKI SYNTEZY HYDROTHERMALNEJ XONOTLITU

PARAMETERS OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF XONOTLITE

Sample Próbka	Pressure Ciśnienie, MPa	Temperature Temperatura, °C	Time Czas, h
1	1.5	200	5
2	3	230	5
3	3	230	10
4	3	230	24

w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę, w atmosferze powietrza, a syntezę hydrotermalną przeprowadzono w atmosferze argonu.

Produkty syntezy suszono w temperaturze 110°C przez 5 godzin, w atmosferze powietrza.

2.2. Metody badań

Skład fazowy badano rentgenograficznie aparatem X'Pert Pro MPD firmy PANalytical. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując promieniowanie monochromatyczne Cu K α . Analizę ilościową surowców wyjściowych do syntezy xonotlitu oznaczono stosując program Siroquant 4.0, metodą Rietvelde. Udział masowy kwarcu w produktach syntezy oznaczono metodą wzorca zewnętrznego. Morfologię materiałów wyjściowych i produktów syntezy badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego TESCAN Mira 3 LMU. Próbki napyłono 15 nm warstwą chromu, przy użyciu napyłarki Quorum Q150T ES. Analizy chemiczne wykonano spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej PANalytical MagiX PW2424. Stosowano próbki proszkowe, które stapiano z mieszaniną boranów litu. Z powstałego stopu odlewano perły, które poddawano analizie.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Materiały wyjściowe

Badania rentgenowskie wykazały, że dominującą fazą wapna gaszonego, stosowanego do syntezy xonotlitu, był portlandyt. Ponadto w wapnie występowały: kalcyt, magnezyt - MgCO₃, larnit - Ca₂SiO₄ oraz ślady krotytu - CaAl₂O₄ i majenitu - Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Wyniki analizy ilościowej składu fazowego wapna gaszonego wykonanej metodą

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY WAPNA HYDRATYZOWANEGO

QUANTITATIVE ANALYSIS OF HYDRATED LIME

Components / Składnik	Content, % by mass
Portlandite - Ca(OH) ₂	90.9 ± 0.3
Larnite - Ca ₂ SiO ₄	4.1 ± 0.3
Calcite - CaCO ₃	2.6 ± 0.1
Magnesite - MgCO ₃	1.4 ± 0.1
Krotite - CaAl ₂ O ₄	0.7 ± 0.1
Mayenite - Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	0.3 ± 0.1

a temperature of 1000°C for 1 hour, in the air atmosphere, and hydrothermal synthesis was conducted under argon. The synthesis products were dried at 110°C for 5 hours, in air atmosphere.

2.2. Materials and methods

For phase composition analysis an X'Pert Pro MPD X-ray diffractometer, produced by PANalytical was used. Measurements were conducted at room temperature, using monochromatic Cu K α radiation. A quantitative analysis of input raw materials for the synthesis of xonotlite was performed by means of Siroquant 4.0 programme, using the Rietveld method. Quartz mass content in the products of synthesis was determined by the external standard method.

The morphology of the input materials and synthesis products were tested using a TESCAN Mira 3 LMU scanning electron microscope. The samples were sprayed with a 15-nm layer of chrome, using a Quorum Q150T ES sputter.

The PANalytical MagiX PW2424 X-ray fluorescence spectrometer was used for chemical analyzes. The powder samples for quantitative analysis were prepared by fusion, in the form of pearls.

3. Results and discussion

3.1. Raw materials

The X-ray analysis has revealed that the dominant phase of slaked lime used for the synthesis of xonotlite was portlandite. Moreover, in the lime the content of calcite, magnesite - MgCO₃, larnite - Ca₂SiO₄ as well as trace of krotite - CaAl₂O₄ and mayenite - Ca₁₂Al₁₄O₃₃ were identified. The results of the quantitative analysis of the phase composition of the slaked lime, performed by the Rietveld method, have been presented in Table 2. The chemical composition analysis also revealed the small contents of iron in the lime - Table 3. The microscopic observations have shown that the grains of lime had a spherical shape and a comparable size, reaching ca 1.5 μ m [Fig. 1].

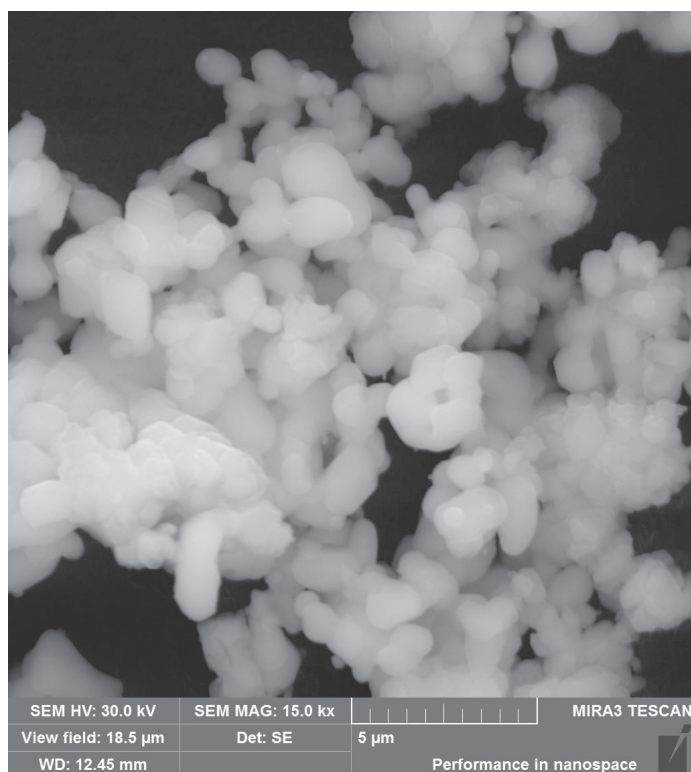
X-ray measurements showed that the used quartz flour contained only quartz. There were no other crystalline phases detectable by X-ray diffraction. While the chemical composition analysis revealed the presence of low content of aluminium, iron and titanium - Table 4. The flour grains had irregular shapes and various sizes, with the majority of particles below 0.2 μ m. Microscopic observations also revealed the presence of low content of grains with the diameter higher than 100 μ m - Fig. 2. According to the literature data, it

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY WAPNA HYDRATYZOWANEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF HYDRATED LIME

Component Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% wt. % masowe	2.48	0.62	0.29	0.03	95.69	0.80	0.03	0.07



Rys. 1. Morfologia wapna hydratyzowanego

Fig. 1. Morphology of hydrated lime

Rietvelda podano w tablicy 2. Analiza składu chemicznego wykazała również niewielką zawartość żelaza – tablica 3. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że ziarna wapna miały kształt kulisty i porównywalną wielkość, wynoszącą około 1,5 µm [rysunek 1].

Badania rentgenowskie wykazały, że w skład stosowanej mączki kwarcytowej wchodził tylko kwarc. Nie było innych krystalicznych składników, wykrywalnych rentgenograficznie. Natomiast analiza chemiczna wykazała niewielką zawartość glinu, żelaza i tytanu – tablica 4. Ziarna mączki miały nieregularne kształty i zróżnicowaną wielkość, z przewagą cząstek o wielkości mniejszej od 0,2 µm. Obserwacje mikroskopowe wykazały również niewielką zawartość dużych ziaren, o wymiarach większych od 100 µm – rysunek 2. Zgodnie z danymi literaturowymi przy użyciu zmielonego kwarcu, o wielkości cząstek 10-20 µm, możliwa jest synteza xonotlitu, tylko w temperaturze 250°C, a w przypadku cząstek o wielkości od 2 µm do 25 µm w temperaturze niższej od 250°C (24).

3.2. Produkty syntezy hydrotermalnej

Badania rentgenowskie ujawniły wpływ warunków syntezy hydrotermalnej na skład fazowy produktów autoklawizacji. Widma rentgenowskie poszczególnych próbek przedstawiono na rysunku 3. Badania wykazały, że zastosowanie ciśnienia 1,5 MPa i czasu reakcji 5 godzin [próbka 1] były niewystarczające do pełnego przereagowania substratów. W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano obecność krystalicznego kwarcu i portlandytu, będącymi głównymi fazami materiałów wyjściowych. Ponadto wynikiem syntezy było powstanie uwodnionego krzemianu wapnia C-S-H oraz węglanów: kalcytu i scawtytu $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2$, o słabo wykształconej budowie

is possible to synthesize xonotlite using ground quartz, having a particle size of 10-20 µm, only at a temperature of 250°C, and in the case of [2-25]-µm particles, synthesis can be conducted at temperatures lower than 250° C (24).

3.2. Hydrothermal synthesis products

X-ray investigations revealed the influence of hydrothermal synthesis parameters on the phase composition of autoclaved products. The X-ray spectra of the particular samples have been presented in Fig. 3. The research has shown that applying a pressure of 1.5 MPa and reaction time of 5 hours [sample 1] was insufficient for the substrates to fully react. In the post-reaction mixture, the presence of crystalline quartz and portlandite, which are the input materials main phases, was identified. Moreover, the process of synthesis resulted in the hydrated calcium silicate C-S-H and carbonates: calcite and scawtite $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2$ precipitation, with a poorly formed crystals morphology. The elevated background in the XRD pattern within the 2θ angle range of ca 22°-38°, indicates the presence of the amorphous phases, in the sample. However, xonotlite diffraction lines were not identified. Xonotlite with a defected crystal structure as well as scawtite and calcite crystallized only when the synthesis pressure was increased to 3 MPa, with unchanged reaction time 5 hours - sample 2. Scawtite is formed relatively easily at an elevated temperature, as a result of contact with CO_2 contained in the air. To reduce the share of unwanted carbonates in the products of reaction – samples 1 and 2, the previously roasted lime was used for the synthesis of samples 3 and 4, and, to prevent the formation of carbonates during the process, synthesis was conducted in a protective atmosphere of argon. Application of the pressure of 3 MPa and extending the time of reaction to 10 hours resulted in the obtaining of xonotlite with the high degree of crystallinity. Extending the synthesis time to 24 h did not change the nature of the X-ray spectrum. The conducted investigations indicate that both increasing the synthesis temperature and extending the reaction time, improves the crystallinity of xonotlite, which, according to Milestone et al. (5), translates into a higher compressive strength of cement slurry with an addition of xonotlite.

According to literature, the reaction of xonotlite formation occurs in a few stages by formation of C-S-H (I), C-S-H (II) as the initial phases, and, next, 1.1 nm tobermorite, which is the more stable phase at lower temperatures. Tobermorite is dominating in the suspension also when the time of synthesis is too short (5, 19, 20). Xonotlite is formed as a result of 1.1 nm tobermorite transformation. Xonotlite is a primary phase, without indirect phases formation, only in the case of using the direct precipitation method, with a conti-

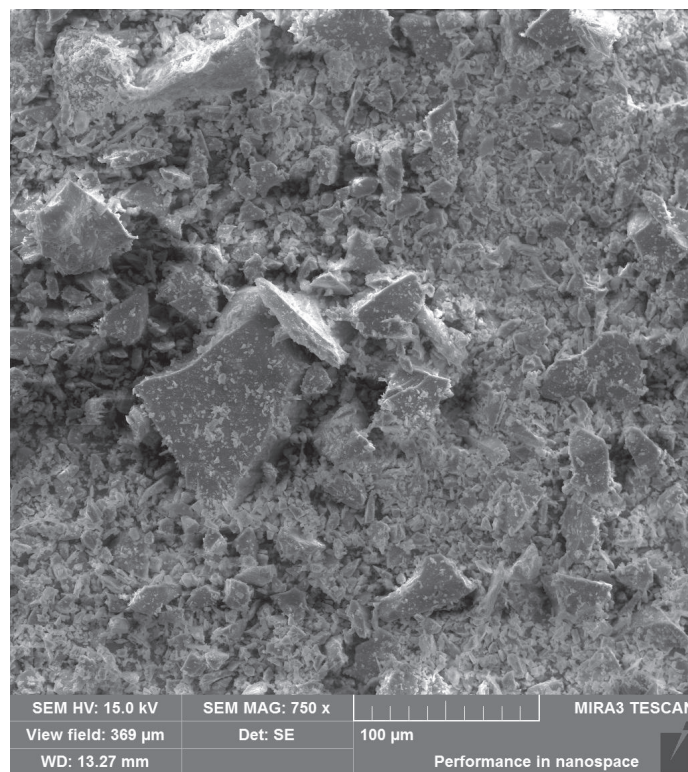
Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY MĄCZKI WAPIENNEJ

CHEMICAL COMPOSITION OF QUARTZ FLOUR

Compound Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% by mass % masowe	99,18	0,23	0,38	0,14	0,02	0,01	0,02	0,02

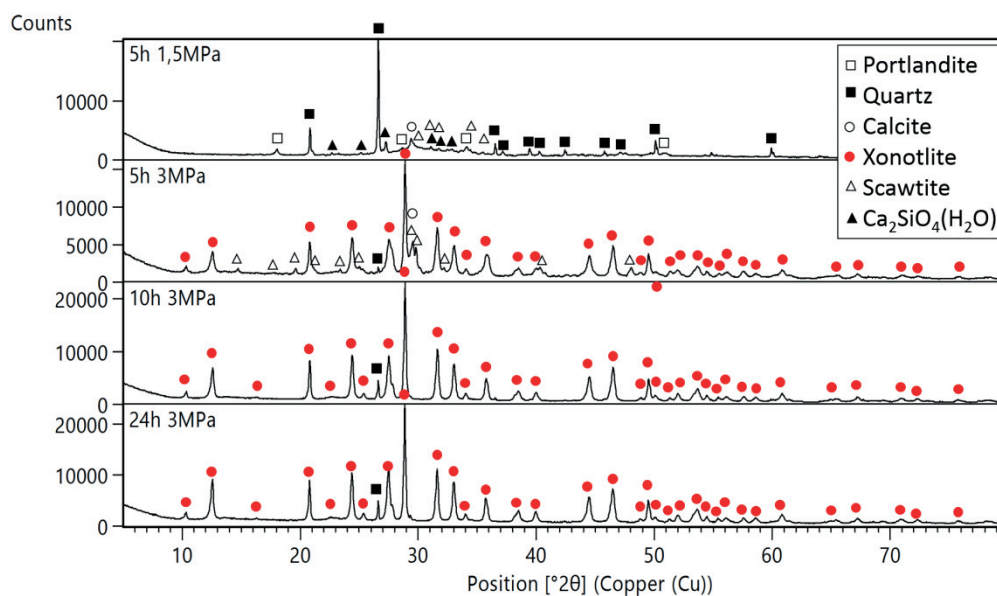
wewnętrznej. Podniesione tło na dyfraktogramie w zakresie kątowym 2θ około 22° - 38° , wskazuje na występowanie w próbce fazy amorficznej. Nie stwierdzono jednak linii dyfrakcyjnych należących do xonotlitu. Dopiero zwiększenie ciśnienia syntezy do 3 MPa, przy niezmiennym czasie reakcji wynoszącym 5 godzin – próbka 2, spowodowało krystalizację xonotlitu o zdeformowanej budowie wewnętrznej oraz skawtytu i kalcytu. Skawtyt powstaje stosunkowo łatwo w podwyższonej temperaturze, w wyniku dostępu CO_2 z powietrza. W celu zmniejszenia udziału niepożądanych węglanów w produktach reakcji próbek 1 i 2, do syntezy próbek 3 i 4 zastosowano wapno uprzednio wyprażone, natomiast żeby zapobiec tworzeniu się węglanów w trakcie procesu, syntezę przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu. Zastosowanie ciśnienia 3 MPa i dwukrotne wydłużenie czasu reakcji do 10 godzin spowodowało powstawanie xonotlitu, o wysokim stopniu krystaliczności. Wydłużenie czasu syntezy do 24 godzin nie zmieniło rentgenogramu. Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno zwiększenie temperatury syntezy jak i czasu reakcji, wpływa na poprawę krystaliczności xonotlitu, która zgodnie z wynikami Milestone'a i in. (5) na większą wytrzymałość na ściskanie. Zgodnie z danymi literaturowymi reakcja powstawania xonotlitu przebiega poprzez utworzenie faz C-S-H (I), C-S-H (II), a następnie 1.1 nm tobermorytu, który jest fazą bardziej trwała w niższych temperaturach. Tobermoryt dominuje w zawieszinie również przy zastosowaniu zbyt krótkich czasów syntezy (5, 19, 20). Jedynie w przypadku zastosowania bardzo szybkiego grzania xonotlit powstaje bez tworzenia się faz pośrednich (25). Jednak w przypadku żadnej z 1-4 próbek, nie stwierdzono powstawania 1.1 nm tobermorytu. Tylko w przypadku syntezy trwającej 5 godzin pod ciśnieniem 1,5 MPa [próbka 1] stwierdzono występowanie nieuporządkowanej fazy amorficznej, fazę C-S-H. Dwukrotne zwiększenie ciśnienia syntezy, a tym samym wzrost temperatury reakcji, spowodowało krystalizację xonotlitu, a zwiększenie czasu reakcji do 10 h, spowodowało zmniejszenie zdeformowania sieci krystalicznej. Badania wykazały również obecność śladowych ilości



Rys. 2. Morfologia mączki kwarcowej

Fig. 2. Morphology of quartz flour

nuous-type autoclave (25). However, 1.1 nm tobermorite was not observed to form in any of the prepared samples (1-4). In the case of synthesis timing for 4 hours at a pressure of 1.5 MPa [sample 1], the presence of the disordered amorphous phase C-S-H, was identified. A two-fold increase of the synthesis pressure, and, in consequence, the reaction temperature, resulted in xonotlite crystallization, whereas extension of the reaction time to 10 h, caused an increased degree of its morphology order.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie produktów syntezy hydrotermalnej

Fig. 3. X-ray patterns of hydrothermal synthesis products

kwarcu w próbkach 3 i 4. Jego zawartość wynosiła odpowiednio w próbce 3 $0,8 \pm 0,1$ % masowych, a w próbce 4 $0,9 \pm 0,1$ % masowych. Nie stwierdzono linii dyfrakcyjnych pochodzących od innych faz krystalicznych, w szczególności węglanowych, co potwierdza skuteczność zastosowanej metody.

Analiza składu chemicznego produktu reakcji wykazała niewielką zawartość Al, Fe i Mg – tablica 5. Pochodziły one z zastosowanych surowców, które podczas syntezy zostały wbudowane w sieć krystaliczną xonotlitu. Stężenie domieszek w surowcach wyjściowych powinno być kontrolowane, ponieważ ich zawartość wpływa na szybkość reakcji oraz trwałość otrzymanego xonotlitu (2, 17). Dodatek Al powoduje stabilizację 1.1 nm tobermorytu w mieszaninie (26), a gdy stosunek molowy Al / (Si + Al) przekracza 0,17, synteza xonotlitu jest utrudniona (19, 27). Natomiast jony Mg^{2+} ułatwiają powstawanie xonotlitu. Uzyskane wyniki pokazują, że faza xonotlitu może zawierać około 15% MgO nie powodującą zmiany jego struktury i wymiarów komórki elementarnej (22). Dodatek Mg prowadzi jednak do zmiany morfologii kryształitów xonotlitu, która stopniowo ulega przemianie z włókien igiełkowatych w listwy, co powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie (5). W próbce uzyskanego xonotlitu stwierdzono również śladową zawartość Na, K i Ti. Niewielka zawartość jonów K^+ może przyspieszyć wzrost kryształów xonotlitu (7, 9, 14), a jony Na^+ zmieniają morfologię otrzymanego produktu (14, 19). Jednak śladowe ilości domieszek nie wpływają na mechanizm powstawania xonotlitu, jak również na jego morfologię (17). Obserwacje mikroskopowe wykazały, że zarówno czas syntezy jak i jej temperatura mają wpływ na morfologię xonotlitu podczas autoklawizacji. Wyższa temperatura i dłuższy czas syntezy zwiększa wielkość kryształów xonotlitu i stopień krystaliczności tej fazy w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowanie ciśnienia 3 MPa przez 5 godzin powoduje krystalizację fazy o morfologii włóknistej [rysunek 4a] i o zróżnicowanej wielkości. Pod mikroskopem widoczne były zarówno dobrze wykształcone włókna jak i drobnokrystaliczne formy, o nieregularnym pokroju. W wyniku dwukrotnego zwiększenia czasu syntezy, przy zastosowaniu takiego samego ciśnienia 3 MPa, postawał xonotlit o włóknistej morfologii – rysunek 4b. Natomiast trwająca 24 godzin synteza powodowała wzrost włókien o pokroju listewkowatym – rysunki 4 c, d. Podobne zmiany są opisane w pozycjach literaturowych (5, 9, 19, 20), w których wraz ze wzrostem czasu i temperatury syntezy, następował wzrost włókien xonotlitu. Autorzy wyżej wymienionych prac wykazali, że ze wzrostem temperatury następuje wzrost wielkości kryształów, ale również pojawiają się nieprawidłowości w ich wzroście. Wydłużenie czasu reakcji powoduje natomiast dalszy wzrost kryształów do doskonalszej morfologii (20). Natomiast w zbyt niskiej temperaturze $\leq 200^\circ C$ xonotlit nie powstaje (8, 19, 20), co również potwierdziły badania rentgenowskie wykonane w tej pracy, w przypadku próbki, w której reakcja przebiegała pod ciśnieniem 1,5 MPa, w czasie 5 h. Natomiast zbyt wysoka temperatura, przekraczająca $250^\circ C$, prowadzi do rozpadu xonotlitu. Wydłużenie czasu trwania syntezy prowadzi do zwiększenia kryształów xonotlitu, o doskonalszej morfologii (26), co potwierdziły obserwacje mikroskopowe – rysunek 4.

The investigations also revealed the presence of trace content of quartz in sample 3 and 4. Its contents in sample 3 was equal 0.8 ± 0.1 % by mass, and in sample 4 0.9 ± 0.1 % by mass, respectively. The presence of diffraction lines from other crystalline phases, particularly carbonates, was not observed, which confirmed the effectiveness of the applied method.

The chemical analysis of the reaction products revealed the presence of low content of Al, Fe and Mg - Table 5. They were linked with the used input materials and during synthesis were incorporated into the xonotlite structure. The concentration of admixtures in the input raw materials should be strictly controlled, as their contents influence the rate of reaction, and stability of xonotlite (2, 17). Addition of Al causes stabilization of 1.1 nm tobermorite in the mixture (26), and, when the Al / (Si + Al) molar ratio exceeds the value of 0.17, it is difficult to obtain xonotlite (19, 27), whereas Mg^{2+} ions facilitated the formation of xonotlite. The obtained results show that as much as ca 15% by mass of MgO can be dissolved in xonotlite, without causing the change of its structure and unit cell parameters (22). However, addition of Mg leads to the change in the morphology of xonotlite crystallites, which gradually changes from needle-shaped to leaf-shaped fibres, thus ensuring an enhanced compressive strength (5). In the sample of xonotlite obtained, also trace of Na, K and Ti were identified. A low content of K^+ ions can accelerate the increase of xonotlite crystals (7, 9, 14), and Na^+ ions change the morphology of the obtained product (14, 19). According to literature data, trace amounts of admixtures should not influence the mechanism of xonotlite formation, or its morphology (17).

Microscopic observations revealed that both the duration of synthesis and the temperature of reaction have an impact on the morphology of the autoclaving product. Higher temperature and longer time of synthesis, increase the size of xonotlite crystals and the degree of the reaction mixture crystallinity. Application of a pressure of 3 MPa for 5 hours resulted in the crystallization of phases with a fibrous morphology [Fig. 4a] and differentiated size. In microscopic images, both well-crystallized fibres and fine-crystalline forms of irregular shapes were visible.

A two-fold extension of the synthesis time, using the same pressure (3 MPa), resulted in the formation of a fibrous form of xonotlite - figure 4b, whereas 24-hour synthesis led to the fibres growth and formation of fibres having rods-shaped crystallites – Figs. 4 c, d. Similar dependences were described in several papers (5, 9,

Tablica 5 / Table 5

ANALIZA CHEMICZNA XONOTLITU, OTRZYMANEGO POD CIŚNIENIEM 3 MPa, W CZASIE 24 h

CHEMICAL ANALYSIS OF XONOTLITE OBTAINED UNDER A PRESSURE OF 3 MPa FOR 24 h

Compound Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% by mass % masowe	54.48	0.39	0.34	0.07	44.19	0.42	0.09	0.02

4. Wnioski

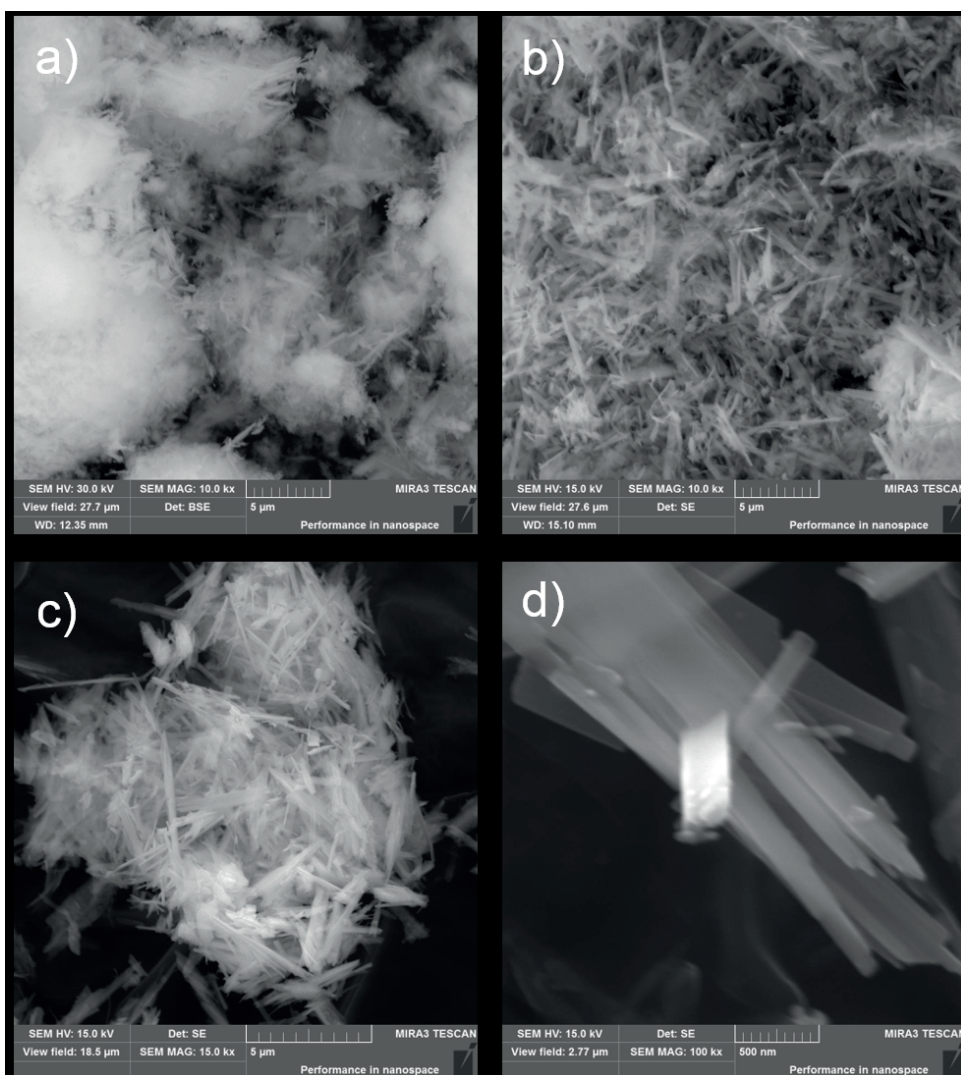
Badania wykazały, że pod ciśnieniem 3 MPa i czasie syntezy trwającej 10 godzin, możliwe jest otrzymanie krystalicznego xonotlitu metodą autoklawizacji, przy stosowaniu powszechnie dostępnych surowców, takich jak mączka kwarcytowa oraz wapno palone. Wydłużenie czasu syntezy do 24 h powoduje rozrost kryształów xonotlitu i powstanie osobników o przekroju pręcikowatym. Otrzymany xonotlit ma budowę włóknistą. Aby uniknąć powstania niepożądanych faz węglanowych, a przede wszystkim kalcytu i scawytu, syntezę należy przeprowadzać w atmosferze argonu, który nie zawiera CO₂.

Podziękowania

Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych, za sfinansowanie niniejszej pracy.

Literatura / References

1. Q. Zheng, W. Wang., Calcium silicate based high efficiency thermal insulation, *Brit. Ceram.*, **99**, 187-190 (2000).
2. F. Liu, L. Zeng, J. Cao, J. Li, Preparation of ultra-light xonotlite thermal insulation material using carbide slag, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.* **25**, 295-297 (2010).
3. Q. Zheng, D.O. L. Chung, Microporous calcium silicate thermal insulator, *Mater. Sci. Tech. Ser.*, **6**, 7, 666-670 (1990).
4. T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, Phase evolution during autoclaving process of aerated concrete, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 7, 1858-1863 (1992).
5. N. B. Milestone, Ghanbari K. Ahari, Hydrothermal processing of xonotlite based compositions, *Adv. Appl. Ceram.*, **106**, 6, 302-308 (2007).
6. N. M. P. Low, J. J. Beaudoin, Mechanical properties and microstructure of cement binders reinforced with synthesized xonotlite micro-fibers, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 1016-1028 (1993).
7. K. Takahashi, N. Yamasaki, K. Mishima, K. Matsuyama, H. Tomokage, Coating of pulp fiber with xonotlite under hydrothermal conditions, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1, 1521-1523 (2006).
8. H. L. Yang, W. Ni, D. Chen, G. Xu, T. Liang, L. Xu, Mechanism of low thermal conductivity of xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation material, *J. Univ. Sci. Technol. B.*, **15**, 5, 649-653 (2008).
9. Y. Arai, T. Yasue, S. Aoki, A. Kokumai, Y. Kojima, M. Kiso, H. Ota, Y. Tet-sura, S. Ito, Y. Goto, Crystal shape and size controls of xonotlite, *Gypsum & Lime* **248**, 17-25 (1994).
10. X. K. Li, J. Chang, A novel hydrothermal route to the synthesis of xonotlite nanofibers and investigation on their bioactivity, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4944-4947 (2006).



Rys. 4. Morfologia produktów syntezy hydrotermalnej pod ciśnieniem 3 MPa w czasie 5 godzin (a), 3 MPa i czas 10 godzin (b) oraz 3 MPa i czas 24 godzin (c, d)

Fig. 4. The products of hydrothermal synthesis under the pressure of 3 MPa for 5 h (a), 3 MPa and 10 h (b), 3 MPa and 24 h (c,d)

19, 20), where the xonotlite fibres were observed to grow, as the time and temperature were increasing. The authors of the above-mentioned works proved that an increased temperature causes an increased size of crystals, but also their abnormal growth. Extension of the time of reaction results in the formation of crystals with a better morphology (20). Too low temperatures ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) do not allow the synthesis of xonotlite to occur (5, 19, 20), which was also confirmed by an X-ray examination conducted in this work, for a sample obtained at a pressure of 1.5 MPa, during 5 h.

On the other hand, too high temperature, higher than 250°C , is resulting in xonotlite structure degradation. The extension of the synthesis time results in the formation of bigger crystals, with an enhanced morphology (26), which was confirmed by microscopic observations – Fig. 4.

4. Conclusions

The conducted investigations have demonstrated that applying a pressure of 3 MPa and synthesis time of 10 hours enables

11. H. I. Hsiang, W. S. Chen, W. Ch. Huang, Pre-reaction temperature effect on C–S–H colloidal properties and xonotlite formation via steam assisted crystallization, *Mater. Struct.*, **49**, 3, 905-915 (2016).
12. E. Spudulis, V. Šavareika, A. Špokauskas, Influence of hydrothermal synthesis condition on xonotlite crystal morphology, *Materials Science / Medziagotyra*, **19**, 2, 190-196 (2013).
13. F. Liu, J. X. Cao, B. Zhu, Effect of anion impurity on preparing xonotlite whiskers via hydrothermal synthesis, *Adv. Mater. Res.*, 148-149, 1755-1758 (2011).
14. F. Liu, X. D. Wang, J. X. Cao, Effect of Na⁺ on xonotlite crystals in hydrothermal synthesis, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **20**, 1, 88-93 (2013).
15. H. Z. Yue, X. Wang, Z. Z. Yang, Ch. Ch. Wei, Dynamic hydrothermal synthesis of super-low density xonotlite thermal insulation materials from industrial quartz powder, *Key Eng. Mat.*, **726** 569-575 (2017).
16. A. Hartmann, D. Schulenberg, J. Ch. Buhl, Investigation of the transition reaction of tobermorite to xonotlite under influence of additives, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5, 197-214 (2015).
17. J. Cao, F. Liu, Q. Lin, Y. Zhang, Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag, *Prog. Nat. Sci.*, 18, 1147-1153 (2008).
18. F. Liu, X. Wang, J. Cao, Effect of ultrasonic process on carbide slag activity and synthesized xonotlite, *Physcs. Proc.*, 25, 56-62 (2012).
- 19.) J. Zou, C. Guo, C. Wei, Y. Jiang, Dynamic hydrothermal synthesis of xonotlite from acid-extracting residues of circulating fluidized bed fly ash, *Res. Chem. Intermed.*, **42**, 2, 519-530 (2016).
20. L. Black, K. Garbev, A. Stumm, Structure, Bonding and morphology of hydrothermally synthesized xonotlite, *Adv. Appl. Ceram.*, **108**, 3, 137-144 (2009).
21. K. Balkatys, Influence of gypsum additive on the formation of calcium silicate hydrates in mixtures with C/S = 0.83 or 1.0, *Materials Science Poland*, 27, 1091-1101, (2009).
22. Q. Guangren, K. Guangliang, L. Heyu, L. Aimei, Mg-Xonotlite and its coexisting phases, *Cem. Concr. Res.*, **27**, 3, 315-320 (1997).
23. M. Li, H. Liang, Formation of micro-porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process, *China Part.*, **2**, 3, 124-127 (2004).
24. V. Alujević, A. Bejzak, A. Glasnović, Kinetic study of the hydrothermal reaction in CaO-quartz system, *Cem. Concr. Res.*, **16**, 5, 695-699 (1986).
25. K. Kunugiza, K. Tsukiyama, S. Teramura, Direct formation of xonotlite fiber with continuous-type autoclave, *Gypsum and Lime*, 216, 288-294 (1988).
26. D. S. Klimesech, A. Ray, Autoclaved cement-quartz pastes with meta-kaolin additions, *Adv. Cem. Bas. Mater.*, 7, 109-118 (1998).
27. T. Mitsuda, H. F. W. Taylor, Influence of aluminum on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90°C and 120°C, *Cem. Concr. Res.*, **5**, 203-210 (1975).

obtaining crystalline xonotlite by the autoclaving method, using commonly available raw materials, such as quartz flour and burnt lime. Extending the time of synthesis to 24 hours causes growth of xonotlite crystals and formation of rod-shaped crystallites. The obtained xonotlite has a fibrous morphology. To avoid formation of unwanted carbonate phases, such as calcite or scawtite, synthesis should be conducted in a protective atmosphere, that does not contain CO₂.

Acknowledgements

The financial support from Institute of Ceramics and Building Materials, Refractory Division in Gliwice, is greatly acknowledged.