

Wpływ zeolitu syntetycznego na syntezę tobermorytu

Effect of synthetic zeolite on tobermorite synthesis

Anna Skawińska^{1,*}, Zdzisław Owiak²

¹Łukasiewicz Research Network, Institute of Ceramics and Building Materials, Kraków, Poland

²Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology, Poland

*Corresponding author: Anna Skawińska, e-mail: anna.skawinska@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku zeolitu syntetycznego na powstawanie tobermorytu w mieszaninie tlenku wapnia z kwarcem. Zeolit syntetyczny otrzymano przez termiczną aktywację haloizytu, a następnie gotowaniu w roztworze wodo-rotlenku sodu. W pracy badano powstawanie tobermorytu przy stałym stosunku molowym CaO/SiO₂ wynoszącym 0,86 w warunkach autoklawizacji odpowiadających ciśnieniu nasyconej pary wodnej w temperaturze 180°C. Czas syntezy wynosił 4 i 12 godzin. Zeolit syntetyczny dodawany był w ilości 5%, 15% oraz 30% masy suchych składników. Badania wykazały, że zeolit syntetyczny wpływa na powstawania uwodnionych krzemianów wapnia o małym uporządkowaniu struktury. Po 4 godzinach autoklawizacji na dyfraktogramie próbek z dodatkiem zeolitu syntetycznego notuje się niewielki refelek tobermorytu. W próbkach, w których został przekroczony stosunek molowy Al/(Al+Si) > 0.15 pojawiają się hydrogranaty z grupy hibschit-katoit. W pracy wykazano, że hydrogranaty z grupy hibschit-katoit pojawiają się w próbkach z dodatkiem 15% oraz 30% zeolitu po 4 godzinach obróbki hydrotermalnej. Intensywność refleksu katoitu zmniejsza się wraz z wydłużeniem czasu autoklawizacji i zanika dla próbki z 15% zeolitu po 12 godzinach autoklawizacji. Dla tych próbek wykazano również obecność portlandytu.

Summary

This paper presents the results of a study of the effect of synthetic zeolite addition on the formation of tobermorite in a burnt lime-quartz mixture. Synthetic zeolite was obtained by thermal activation of halloysite followed by boiling in sodium hydroxide solution. In this study, the formation of tobermorite was investigated at a constant CaO/SiO₂ molar ratio of 0.86 under autoclaving conditions corresponding to saturated steam pressure at 180°C. The synthesis times were 4 and 12 hours. Synthetic zeolite was added at 5%, 15% and 30%. Studies have shown that synthetic zeolite influences the formation of hydrated calcium silicates with poor crystallinity. After 4 hours of autoclaving for samples with synthetic zeolite, a small peak of tobermorite can be found on the XRD pattern. In samples where the molar ratio of Al/(Al+Si) > 0.15 was exceeded, hydrogarnets of the hibschite-katoite group appear. The paper shows that hydrogarnets of the hibschite-katoite group appear for samples with 15% and 30% zeolite after 4 hours of hydrothermal treatment. The intensity of the katoite reflection decreases with increasing autoclaving time and disappears for the sample with 15% zeolite after 12 hours of autoclaving. The presence of portlandite was also demonstrated in these samples.

Keywords: autoclaving, C-S-H phase, tobermorite, zeolite

Słowa kluczowe: autoklawizacja, faza C-S-H, tobermoryt, zeolity

1. Wprowadzenie

Badania syntezy w układzie Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O prowadzone były bardzo intensywnie przez Blakeman, Nelson'a i Kalousek'a, Komarneni oraz Xi i Dent Glassera (1-5). Niedobór ładunku związany z podstawieniem izomorficznym Si⁴⁺→Al³⁺ może być rekompensowany przez jednowartościowe jony Na⁺, które lokują się w obszarach międzywarstwowych w fazie C₅S₆H₅, neutralizując ładunek ujemny. Kationy sodu [dla zawartości Na₂O do 5% masowych] w początkowym okresie wpływają na stabilizację

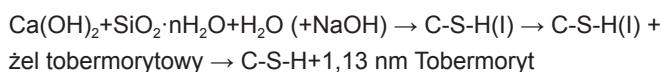
1. Introduction

Synthesis studies of the Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O system have been conducted extensively by Blakeman, Nelson and Kalousek, Komarneni and Xi and Dent Glasser (1-5). The charge deficiency associated with the Si⁴⁺→Al³⁺ isomorphous substitution can be compensated by monovalent Na⁺ ions, that locate in the interlayer regions in the C₅S₆H₅ phase, neutralizing the negative charge. Sodium cations [for Na₂O content up to 5% by mass] in the initial period affect the stabilization of tobermorite, in the presence of Al³⁺

tobermorytu w obecności jonów Al^{3+} . Wzór chemiczny tobermorytu z podstawieniem $[\text{Na}^+ \text{ i } \text{Al}^{3+}]$ można zapisać następująco $\text{Ca}_5\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{6-x}\text{O}_{16} \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3,6-10).

Dodatek Na_2O przyśpiesza powstawanie uwodnionych krzemianów wapnia o małym stopniu uporządkowania struktury oraz małym stosunku molowym Ca/Si. Zgodnie z wynikami badań Langton'a, gdy udział Na_2O nie przekracza 10%, a zawartość krzemionki jest równa 55%, w układzie nie obserwuje się innej fazy poza C-S-H(I). Wzrost zawartości Na_2O powyżej 20% masowych podczas obróbki hydrotermalnej przyczynia się do powstania pektolitu- $\text{NaCa}_2\text{HSiO}_3\text{O}_9$, co zostało potwierdzone w badaniach Nocuń-Wczelik (8-9, 11).

Matekonis i inni (7) na podstawie wykonanych badań zaproponowali reakcję chemiczną przebiegającą pomiędzy tlenkiem wapnia i amorficzną krzemionką, bez i z dodatkiem NaOH, wg reakcji (7):



Zauważali oni, że zawartość Na_2O powyżej 5% wpływa na stabilizację fazy C-S-H(I) oraz hamuje jej przejście w żel tobermorytowy, a następnie w 1.13 nm tobermoryt. Wydłużenie czasu autoklawizacji do 16 i 24 godzin przyczynia się do powstawania fazy $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$, która współistnieje z fazą C-S-H(I) oraz żelem tobermorytowym. Podkreślić należy jednak, że w warunkach przemysłowych czas autoklawizacji mieści się w granicach od 8 do 12 godzin (7).

Tobermoryt jest główną fazą powstającą w autoklawizowanych kompozytach budowlanych, dlatego zbadano wpływ dodatku zeolitu syntetycznego jako nośnika jonów $\text{Na}^+ \text{ i } \text{Al}^{3+}$ na powstawanie tej fazy w stałych warunkach autoklawizacji odpowiadających ciśnieniu nasyconej pary wodnej w temperaturze 180°C.

2. Materiały i metody badań

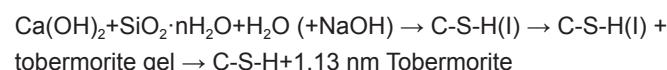
2.1. Materiały

Zeolit syntetyczny otrzymano z metahaloizytu wytworzzonego przez prażenie haloizytu w temperaturze 750°C przez 2 godziny. Następnie metahaloizyt poddano działaniu roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³ w temperaturze 100°C przez 5 godzin [rys. 1] (12). Skład chemiczny zeolitu przedstawiono w tablicy 1

ions. The chemical formula of tobermoryte with $[\text{Na}^+ \text{ and } \text{Al}^{3+}]$ substitution can be written as $\text{Ca}_5\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{6-x}\text{O}_{16} \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3.6-10).

The addition of Na_2O accelerates the formation of hydrated poorly crystalline calcium silicates of low Ca/Si molar ratio. According to Langton's results, when the proportion of Na_2O does not exceed 10% and the silica content is equal to 55%, no phase other than C-S-H(I) is observed in the system. An increase in Na_2O content above 20% by mass during hydrothermal treatment contributes to the formation of pectolite- $\text{NaCa}_2\text{HSiO}_3\text{O}_9$, as confirmed in the studies of Nocuń-Wczelik (8-9, 11).

Matekonis et al. (7), based on their research, proposed a chemical reaction taking place between calcium oxide and amorphous silica, without and with the addition of NaOH, according to reaction (7):



They noted that Na_2O content above 5% affects the stabilization of the C-S-H(I) phase and inhibits its transition into tobermoryte gel and then into 1.13 nm tobermoryte. Increasing the autoclaving time to 16 and 24 hours contributes to the formation of the $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ phase, which coexists with the C-S-H(I) phase and tobermoryte gel. It should be emphasized, however, that under industrial conditions, the autoclaving time ranges from 8 to 12 hours (7).

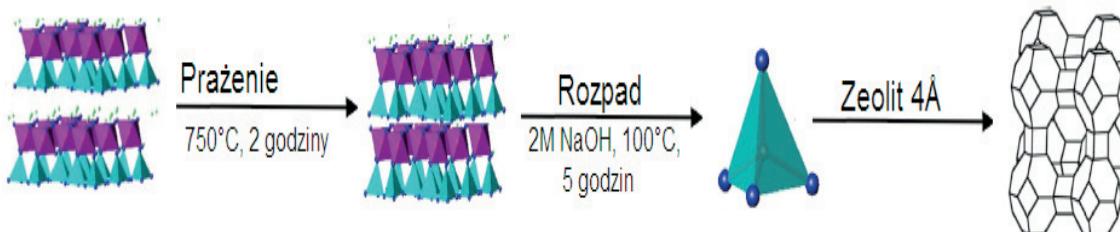
Tobermoryte is the main phase formed in autoclaved building composites, so the effect of the addition of synthetic zeolite as a carrier of $\text{Na}^+ \text{ i } \text{Al}^{3+}$ ions on the formation of this phase under constant autoclaving conditions corresponding to saturated steam pressure at 180°C was studied.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Synthetic zeolite was obtained from metahalloysite produced by calcination of haloizyt at 750°C for 2 hours. The metahalloysite was then treated with a 2 mol/dm³ sodium hydroxide solution at 100°C for 5 hours [Fig.1] (12). The chemical composition of the zeolite is shown in Table 1

Figure 2 shows the XRD pattern of the 4Å zeolite. Identification was made on the basis of characteristic interplanar distances d_{hkl} : 12.2; 8.66; 7.08; 4.08; 3.70; 3.28 Å for synthetic zeolite. Based



Rys.1. Schemat powstawania zeolitu 4Å (12)

Fig. 1. 4Å zeolite production scheme (12)

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ZEOLITU 4Å

CHEMICAL COMPOSITION OF ZEOLITE 4Å

Składnik / Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	MnO
Zawartość /Content, %	36.43	29.80	10.47	1.76	0.17	0.89	19.75	0.31	0.21	0.21

Na rysunku 2 przedstawiono rentgenogram zeolitu 4Å. Identyfikacji dokonano na podstawie charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} : 12,2; 8,66; 7,08; 4,08; 3,70; 3,28 Å dla zeolitu syntetycznego. Na podstawie otrzymanych wyników badań zeolit syntetyczny można zaklasyfikować do grupy zeolitów o podwójnych pierścieniach czteroczlonowych [D4R], wg klasyfikacji wtórnych jednostek strukturalnych SBU [z ang. Secondary Building Units]. Identyfikacji dokonano na podstawie bazy danych ICDD.

2.2. Przygotowanie próbek

Piasek kwarcowy oraz wapno zostały umieszczone w plastikowych pojemnikach, a następnie mieszane przez 5 minut. Zeolit wprowadzano pod koniec mieszania składników głównych. Stosunek woda/składniki suche wynosił 2. Następnie zawesiny przeniesiono do tygli teflonowych, które umieszczone w autoklawie laboratoryjnym. Proces autoklawizacji prowadzony był w temperaturze 180°C w atmosferze nasyconej pary wodnej w czasie 4h i 12h. Szybkość przyrostu temperatury w autoklawie wynosiła 1,5°/min. Próbki po syntezie zostały wysuszone w suszarce próżniowej w celu uniknięcia karbonatyzacji próbek.

2.3. Metody badań

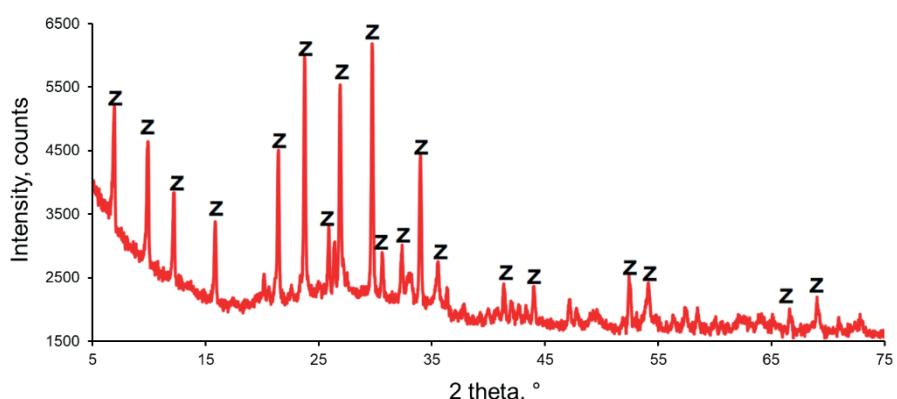
Jakościowy skład fazowy kompozytów oznaczano rentgenograficznie [dyfraktometr EMPYREAN firmy PANalytical]. Obserwacje mikrostruktury wykonano pod elektronowym mikroskopem skanującym [Quanta 250 FEG] w atmosferze pary wodnej o prężności 30 Pa. Badania termiczne metodami termicznej analizy różnicowej oraz termograwimetrii przeprowadzone w zakresie temperatur 20-1050°C z szybkością grzania 10°C/min, w atmosferze azotu w tyglach korundowych.

Tablica 2 / Table 2

OZNACZENIE PRÓBEK AUTOKLAWIZOWANYCH MIESZANIN Z ZEOLITEM SYNTETYCZNYM

DENOTATION OF AUTOCLAVED SAMPLES WITH ZEOLITE

Oznaczenie próbek Samples denotation	A1	ZA 1	ZA 2	ZA 4
Zawartość zeolitu, % masowy Zeolite content, % by mass	0	5	15	30



Rys. 2. Rentgenogram syntetycznego zeolitu [Z - zeolit 4Å]

Fig. 2. XRD pattern of 4Å zeolite [Z - 4Å zeolite]

on the obtained results, the synthetic zeolite can be classified into the group of zeolites with double four-membered rings [D4R], according to the SBU classification of secondary structural units. Identification was made on the basis of the ICDD database.

2.2. Preparation of samples

The quartz sand and burnt lime were placed in plastic containers and then homogenized for 5 minutes. The zeolite was introduced at the end of mixing of the main ingredients. Water/solid ratio was equal to 2. The suspensions were then transferred to PTFE crucibles, which were placed in a laboratory autoclave. The autoclaving process was carried out at 180°C in a saturated steam atmosphere for 4h and 12h. The rate of temperature rise in the autoclave was 1.5°/min. The samples were dried in a vacuum dryer after synthesis to avoid carbonation of the samples.

2.3. Research methods

The qualitative phase composition of the composites was determined roentgenographically [EMPYREAN diffractometer by PANalytical]. Microstructure observations were made using a scanning electron microscope [Quanta 250 FEG] in a steam atmosphere of 30 Pa. Thermal tests: differential thermal analysis and thermogravimetry methods carried out at the temperature range of 20-1050°C at a heating rate of 10°C/min, under a nitrogen atmosphere in alumina crucibles.

3. Test results**3.1. Samples denotation**

The mass share of zeolite in the synthesis of hydrated calcium silicates and the determination of samples are summarized in Table 2.

3. Wyniki badań

3.1. Oznaczenie próbek

Udział masowy zeolitu w syntezie uwodnionych krzemianów wapnia oraz oznaczenie próbek zestawiono w tablicy 2.

3.2. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Wybrane wyniki badań składu fazowego próbek w modelowym układzie CaO-SiO₂-H₂O z zastosowaniem zeolitu 4Å, wykonane metodą rentgenowską analizy fazowej, przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

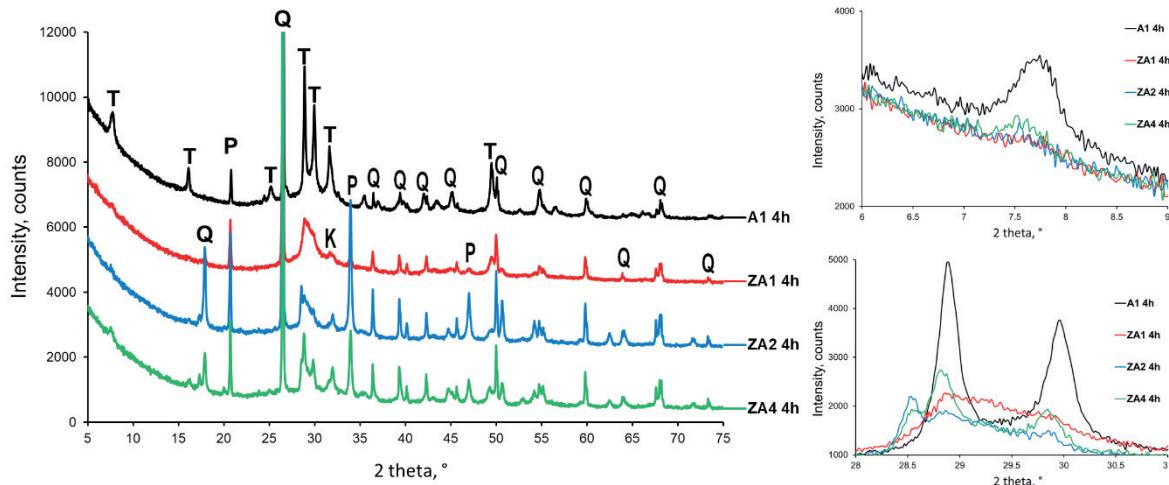
W autoklawizowanych mieszaninach z zeolitem syntetycznym, rodzaj powstających faz zależy od ilości dodatku wprowadzone-

3.2. Phase composition analysis by X-ray diffraction

Selected XRD patterns of the samples in the model system CaO-SiO₂-H₂O with the 4Å zeolite are shown in Figs. 3 and 4.

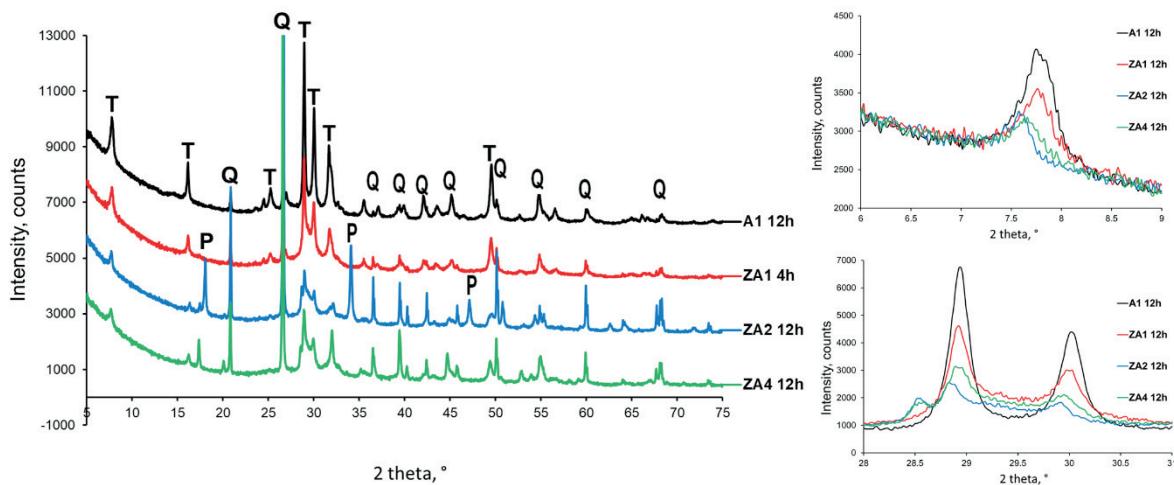
In autoclaved mixtures with synthetic zeolite, the type of phases formed depends on the amount of the additive introduced into the CaO-SiO₂-H₂O system. According to the research done by Langton (19), if the proportion of Na₂O in the mixture does not exceed 10%, only the C-S-H phase (I) is formed. Pectolite NaCa₂HSiO₃O₉ is formed when the proportion of sodium oxide in the mixture exceeds 20%, as proven in the research of Nocuń-Wczelik (9).

Based on the X-ray analysis of the CaO-SiO₂-H₂O system, the main reflections of tobermorite were found. Characteristic reflections of this phase occur for the 2θ angle of 28.96°; 29.96° and 7.82°, which correspond to the following lattice planes: (2 2 0), (2 2 2) and (0



Rys. 3. Zestawienie dyfraktogramów z dodatkiem zeolitu syntetycznego a) po 4 godzinach hydrotermalnej obróbki b) dyfraktogramy tobermorytu w zakresie 2θ 6,0-9,0° c) Dyfraktogramy tobermorytu w zakresie 2θ 28,0-31,0° [T - tobermoryt, K - katoit, P - portlandyt, Q - kwarc]

Fig. 3. Comparison of diffraction patterns with the addition of synthetic zeolite a) after 4 hours of hydrothermal treatment b) diffractograms of tobermorite in the range of 2θ 6.0-9.0° c) diffractograms of tobermorite in the range of 2θ 28.0-31.0° [T - tobermorite, K - katoite, P - portlandite, Q - quartz]



Rys. 4. Zestawienie dyfraktogramów z dodatkiem zeolitu syntetycznego a) po 12 godzinach hydrotermalnej obróbki b) dyfraktogramy tobermorytu w zakresie 2θ 6,0-9,0° c) Dyfraktogramy tobermorytu w zakresie 2θ 28,0-31,0° [T - tobermoryt, K - katoit, P - portlandyt, Q - kwarc]

Fig. 3. Comparison of diffraction patterns with the addition of synthetic zeolite a) after 12 hours of hydrothermal treatment b) diffractograms of tobermorite in the range of 2θ 6.0-9.0° c) diffractograms of tobermorite in the range of 2θ 28.0-31.0° [T - tobermorite, K - katoite, P - portlandite, Q - quartz]

go do układu $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Według badań wykonanych przez Langton'a (19) jeżeli udział Na_2O w mieszaninie nie przekracza 10%, notuje się wyłącznie fazę C-S-H (I). Pektolit $\text{NaCa}_2\text{HSiO}_3\text{O}_9$ powstaje, gdy udział tlenku sodu w mieszaninie przekracza 20%, co zostało udowodnione w badaniach Nocuń-Wczelik (9).

Na podstawie przeprowadzonej analizy rentgenograficznej dla układu $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ stwierdzono występowanie tobermorytu. Charakterystyczne refleksy tej fazy występują dla kąta 20 równego $28,96^\circ$; $29,96^\circ$ oraz $7,82^\circ$, które odpowiadają następującym płaszczyznom sieciowym: (2 2 0), (2 2 2) i (0 0 2). W składzie fazowym próbki odniesienia oraz próbek z różną zawartością zeolitu stwierdzono występowanie kwarcu. Dodatkowo w próbkach ZA2 oraz ZA4 znaleziono katoit oraz portlandyt.

Próbka odniesienia o stosunku molowym $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,86$ i czasie hydratacji 4 i 12 godzin wykazuje duży udział krystalicznego tobermorytu [rys. 3 i 4]. Różnice intensywności refleksów fazy $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ w próbce odniesienia oraz z dodatkiem 5%, 15% i 30% zeolitu syntetycznego po 4 i 12 godzinach autoklawizacji występują w zakresie kątów 2Θ wynoszącym $6,0^\circ$ - $9,0^\circ$ oraz 28° - 31° . Po 4 godzinach autoklawizacji nie obserwuje się na dyfraktogramie refleksów tobermorytu dla próbek modyfikowanych zeolitem syntetycznym w ilości 5%, 15% oraz 30% w zakresie kątów $6,0^\circ$ - $9,0^\circ$. Przy odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} wynoszącej 3,08 oraz 2,98 [rys. 3b] najintensywniejszy refleks tobermorytu obserwuje się dla próbki odniesienia [A1 4h].

Badania wykazały, że dodatek zeolitu syntetycznego hamuje kryształizację fazy $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ po 4 godzinach autoklawizacji. Dodatkowo próbki te zawierały portlandyt i katoit. Intensywność linii dyfrakcyjnej portlandytu zmniejsza się z wydłużeniem czasu autoklawizacji z 4 do 12 godzin. Z danych literaturowych (7) wynika, że wodorotlenek sodu wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, czym można tłumaczyć obecność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w próbках. Po 12 godzinnej obróbce hydrotermalnej nie stwierdzono na dyfraktogramie hydrogranatów dla próbki z 15% zeolitu.

Na rysunku 4 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów dla próbek z różną zawartością zeolitu syntetycznego po 12 godzinach autoklawizacji. Analiza w zakresie kątów 2Θ $6-9^\circ$ oraz $28-31^\circ$ [rys. 4b i 4c] wykazała, że refleks tobermorytu o największej intensywności występuje dla próbki odniesienia. Po 12 godzinach refleksy o największej i najmniejszej intensywności dla tobermorytu występują odpowiednio dla próbki odniesienia i z 30% dodatkiem zeolitu syntetycznego.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że zeolit syntetyczny hamuje powstawanie fazy tobermorytu, w porównaniu do próbki bez zeolitu.

3.3. Termiczna analiza różnicowa

Badania wykonane metodą termicznej analizy różnicowej układu $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ z zeolitem syntetycznym po 4 i 12 godzinach obróbki hydrotermalnej przedstawiono na rys. 5a i 5b.

0 2). Quartz was found in the phase composition of the reference sample and with different zeolite contents. In addition, samples ZA2 and ZA4 show the presence of katoite and portlandite.

The reference sample with a molar ratio of $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.86$ and hydration times of 4 and 12 hours is characterized by a high proportion of crystalline tobermorite [Figures 3 and 4]. Differences in the intensity of $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ phase reflections in the reference sample and with the addition of 5%, 15% and 30% synthetic zeolite after 4 and 12 hours of autoclaving occur in the 2Θ angle range of 6.0° - 9.0° and 28° - 31° . After 4 hours of autoclaving, no tobermorite reflections are found on the diffractogram for samples modified with 5%, 15% and 30% synthetic zeolite in the 6.0° - 9.0° angle range. With an interplane distance d_{hkl} of 3.08 and 2.98 [Figure 3b], the most intense tobermorite reflection is observed for the reference sample [A1 4h].

Studies have shown, that the addition of synthetic zeolite inhibits crystallization of the tobermorite phase after 4 hours of autoclaving. In addition, the presence of portlandite and katoite was found in these samples. The intensity of the portlandite diffraction line decreases with an increase in autoclaving time from 4 to 12 hours. From literature data (7), it appears that sodium reduces the solubility of calcium hydroxide, which can be explained by the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the samples. After a 12-hour hydrothermal treatment, no hydrogranates were detected on the diffractogram for the sample with 15% zeolite.

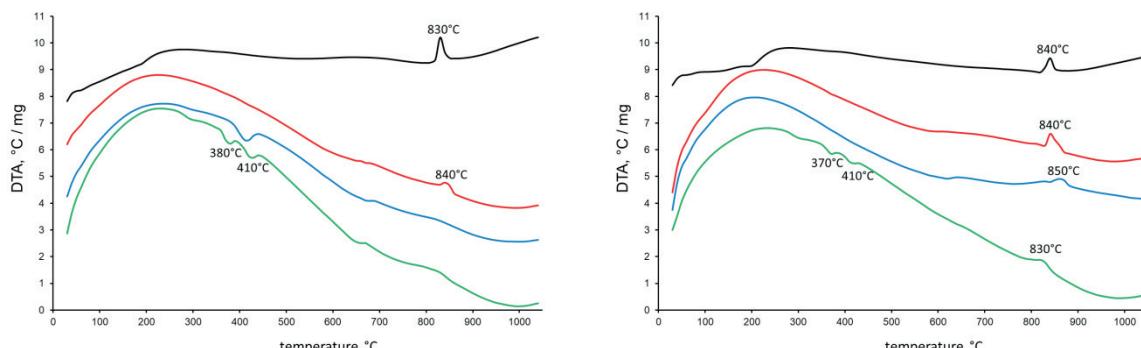
Figure 4 shows a summary of diffractograms for samples with different synthetic zeolite contents after 12 hours of autoclaving. Analysis over the 2Θ $6-9^\circ$ and $28-31^\circ$ angles [Figures 4b and 4c] showed that the tobermorite reflection with the highest intensity occurs for the reference sample. After 12 hours, the reflection with the highest and lowest intensity for the tobermorite phase occurs for the reference sample and sample with 30% synthetic zeolite addition, respectively.

Based on the tests performed, it was found that the synthetic zeolite inhibits the formation of the tobermorite compared to the sample without zeolite.

3.3. Differential thermal analysis

Tests performed by differential thermal analysis for the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system with synthetic zeolite after 4 and 12 hours of hydrothermal treatment are shown in Figures 5a and 5b.

The study showed that the exothermic effect associated with the synthesis of wollastonite for the reference sample [A1 4h and A1 12h] occurs at 830°C . For the sample with 5% zeolite [ZA1 4h and ZA1 12h], the effect occurs at 840°C after 4 and 12 hours of hydrothermal treatment. The change in the synthesis temperature of wollastonite is related to the modification of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system by introducing synthetic zeolite into the mixture. For the sample with the addition of 5% synthetic zeolite, a significant half-width of the exothermic effect at 840°C after 4 hours of autoclaving is observed on the DTA curve. This is probably related



Rys. 5. Krzywe termiczne próbek ze zmienną ilością zeolitu 4Å a) po 4 godzinach b) po 12 godzinach obróbki hydrotermalnej w temperaturze 180°C

Fig. 5. Differential thermal analysis curves of samples with varying amount of synthetic 4Å zeolite a) after 4 hours and b) after 12 hours of hydrothermal treatment at 180°C

Badania wykazały, że efekt egzotermiczny związany z syntezą wollastonitu dla próbki odniesienia [A1 4h i A1 12 h] występuje w temperaturze 830°C. Dla próbki z 5 % zeolitu [ZA1 4h oraz ZA1 12h] efekt ten pojawia się w temperaturze 840°C po 4 i 12 godzinach obróbki hydrotermalnej. Zmiana temperatury syntezy wollastonitu związana jest z modyfikacją układu CaO-SiO₂-H₂O poprzez wprowadzenie do mieszaniny zeolitu syntetycznego. Dla próbki z dodatkiem 5% zeolitu syntetycznego na krzywej DTA obserwuje się znaczną szerokość połówkową efektu egzotermicznego w temperaturze 840°C po 4 godzinach autoklawizacji. Związane to jest prawdopodobnie z mniejszą ilością tobermorytu, co byłoby zgodne z wynikami badań składu fazowego. Efektowi temu nie towarzyszy zmiana masy.

W mieszaninach zawierających 15% oraz 30% zeolitu oprócz tobermorytu i kwarcu, na podstawie badań XRD, stwierdzono występowanie uwodnionych glinianów wapnia w postaci faz z szeregu roztworów stałych katoit— hibschit, jak również portlandytu. Efekt endotermiczny obserwowany w temperaturze 370–380°C oraz 410°C przypisywany jest dehydroksylacji hydrogranatów. Zgodnie z danymi literaturowymi temperatury tych efektów zależą od składu chemicznego hydrogranatów, czyli od zawartości krzemionki w ich strukturze. Z danych literaturowych wynika również, że jeżeli na krzywej DTA obserwuje się podwójny efekt endotermiczny to hydrogranaty w swoim składzie zawierają małe ilości krzemionki [Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x}, gdzie x mieści się w granicach 1÷3]. Ubytek masy po 4 godzinach autoklawizacji dla próbki z 15% oraz 30% zeolitu syntetycznego wynosi odpowiednio 7,1% i 9,6%. Po 12 godzinach nie zanotowano efektu endotermicznego związanego z dehydroksylacją hydrogranatów dla próbki ZA 2 12h [rys. 5], natomiast dla próbki z 30% zeolitu ubytek masy był zdecydowanie mniejszy i wyniósł 5,2%. Wyniki badań są zgodne z badaniami składu fazowego próbki z 15% dodatkiem zeolitu. Należy również zaznaczyć, że efekt egzotermiczny związany z syntezą wollastonitu w próbce z dodatkiem 15% oraz 30% jest mało widoczny po 4 godzinach autoklawizacji. Jego intensywność na krzywej DTA zmienia się po 12 godzinach autoklawizacji. Efekt związany z rekrytalizacją fazy C-S-H do wollastonitu [Ca₃Si₃O₉], na skutek zerwania wiązań w tobermorycie rejestrowany jest w temperaturze 830°C i 850°C, odpowiednio dla próbek ZA2 12h i ZA4 12h.

to the smaller content of tobermorite, which would be consistent with the results of the phase composition study. This effect is not accompanied by a change in mass.

In mixtures containing 15% and 30% zeolite, in addition to tobermorite and quartz, the presence of hydrated calcium aluminates in the form of phases from a series of katoite-hibschite solid solutions, as well as portlandite, was found based on XRD studies. The endothermic effect observed at 370–380°C and 410°C is attributed to the dehydroxylation of hydrogranates. According to the literature, the temperatures of these effects depend on the chemical composition of the hydrogranates, that is, on the silicon content of their structure. Literature data also shows that if a double endothermic effect is observed on the DTA curve then hydrogranates in their composition contain low amounts of silica [Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x}, where x is in the range of 1÷3]. The weight loss after 4 hours of autoclaving for the sample with 15% and 30% synthetic zeolite is 7.1% and 9.6%, respectively. After 12 hours, no endothermic effect associated with dehydroxylation of hydrogranates was noted for the ZA 2 12h sample [Figure 5], while for the sample with 30% zeolite, the mass loss was much lower, reaching 5.2%. The test results are consistent with phase composition studies of the sample with 15% zeolite addition. It should also be noted that the exothermic effect associated with the synthesis of wollastonite in samples with 15% and 30% zeolite addition is hardly visible after 4 hours of autoclaving. Its intensity on the DTA curve changes after 12 hours of autoclaving. The effect associated with the recrystallization of the C-S-H phase to wollastonite [Ca₃Si₃O₉], due to bond rupture in tobermorite is recorded at 830°C and 850°C for sample ZA2 12h and ZA4 12h, respectively.

3.4. Microstructure

An example of the reference sample microstructure and samples with 15% and 30% synthetic zeolite addition after 12 hours of autoclaving are shown in Figs. 6–8. In addition, microstructure observations were supplemented by EDS chemical analysis in selected points.

Scanning electron microscope observations showed that the morphology of the products is affected by the time of synthesis and the presence of zeolite. After 4 hours of autoclaving, poorly crystalline

3.4. Mikrostruktura

Przykładową mikrostrukturę próbki odniesienia oraz próbek z 15% i 30% dodatkiem zeolitu syntetycznego po 12 godzinach autoklawizacji przedstawiono na rysunkach 6-8. Dodatkowo obserwacje mikrostruktury uzupełniono o analizę rentgenowską w mikroobszarze.

Obserwacje pod mikroskopem skanującym wykazały, że na morfologię produktów wpływa czas syntezy oraz dodatki mineralne. Po 4 godzinach autoklawizacji występują słabo wykryształowane uwodnione krzemiany wapnia [rys. 6a]. Wydłużenie czasu autoklawizacji do 12 godzin sprzyja porządkowaniu mikrostruktury. Tobermoryt występuje w postaci płytka [rys. 6b].

Jony sodu w strukturze zeolitu opóźniają tworzenie uwodnionych krzemianów wapnia w rodzaju tobermorytu. Wskazuje to na hamowanie przejścia produktów w fazę o uporządkowanej strukturze. Badania mikrostruktury wykazały, że obok tobermorytu występują hydrogranaty, co potwierdziło badania rentgenostrukturalne.

W próbce zawierającej 15% dodatek zeolitu po 4 godzinach autoklawizacji [rys. 7] stwierdzono hydrogranaty o typowej morfologii, pokryte drobnoziarnistym tobermorytem, tworzącym zwartą mikrostrukturę. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie wykazała obecność glinu, wapnia, krzemu i sodu.

Mikroanaliza pierwiastkowa w punkcie 1 próbki z 30% zeolitem po 4 godzinach autoklawizacji [rys. 8] wykazała, że powstają hydrogranaty o niewielkiej zawartości krzemu. Wyniki te potwierdzają badania przy wykorzystaniu termicznej analizy różnicowej. Na krzywej obserwuje się podwójny efekt endotermiczny związany z dehydroksylacją hydrogranatów. Dla tej samej próbki w punkcie 2 wykazano obecność glinu oraz niewielkich ilości sodu [rys. 8].

4. Podsumowanie

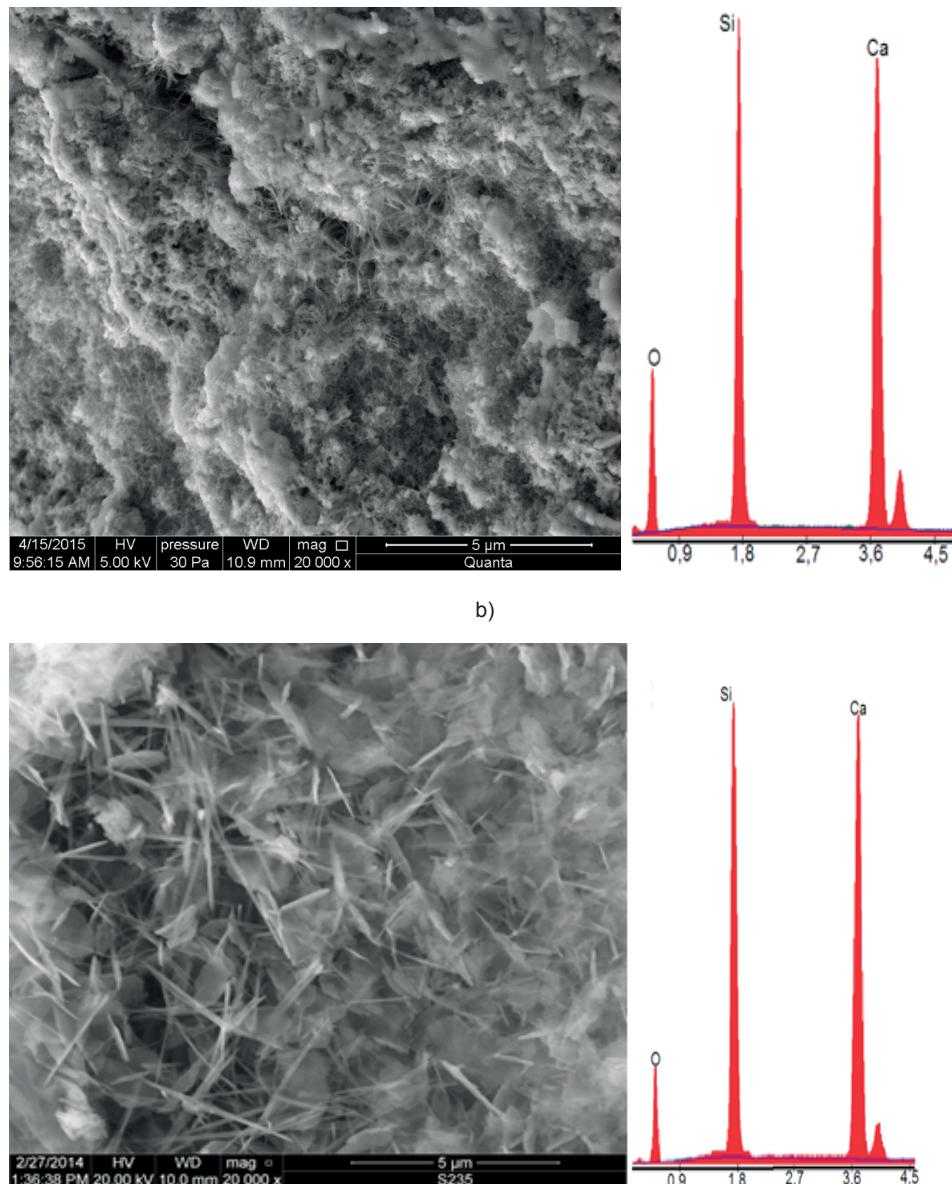
W pracy przeanalizowano wpływ jonów Al^{3+} i Na^+ pochodzących z zeolitu syntetycznego na mikrostrukturę oraz skład fazowy uwodnionych krzemianów wapnia, powstających w procesie autoklawizacji. Badania zmierzały do wyjaśnienia wpływu zeolitu syntetycznego na układ $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, w którym stosunek masowy CaO/SiO_2 wynosił 0,86. Użycie zeolitu

hydrated calcium silicates are observed [Fig. 6a]. Increasing the autoclaving time to 12 hours promotes microstructure ordering. Tobermorite comes in the form of platelets [Fig. 6b].

The presence of sodium ions in the zeolite structure retards the formation of tobermorite. This indicates an inhibition of the transition of poorly crystalline hydration products into structured phases. Microstructure studies showed that hydrogranates were present alongside tobermorite, which was confirmed by X-ray structural studies.

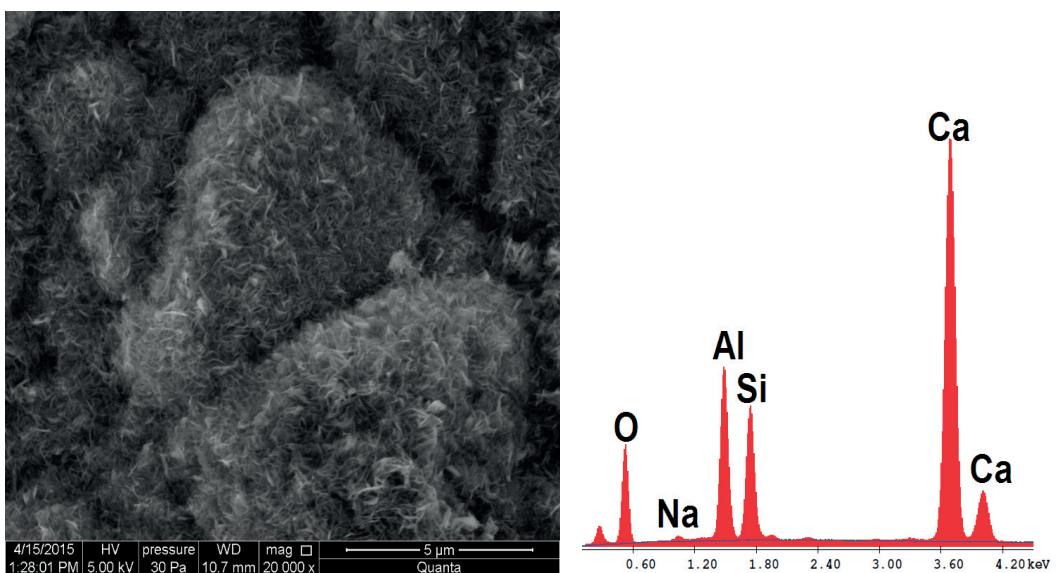
In the sample containing 15% of zeolite addition [Fig. 7], hydrogranates with typical morphology covered with fine-grained tobermorite forming a compact microstructure were noted. EDS microanalysis showed the presence of aluminum, calcium, silicon and sodium.

Elemental microanalysis at point 1 of the sample with 30% ze-



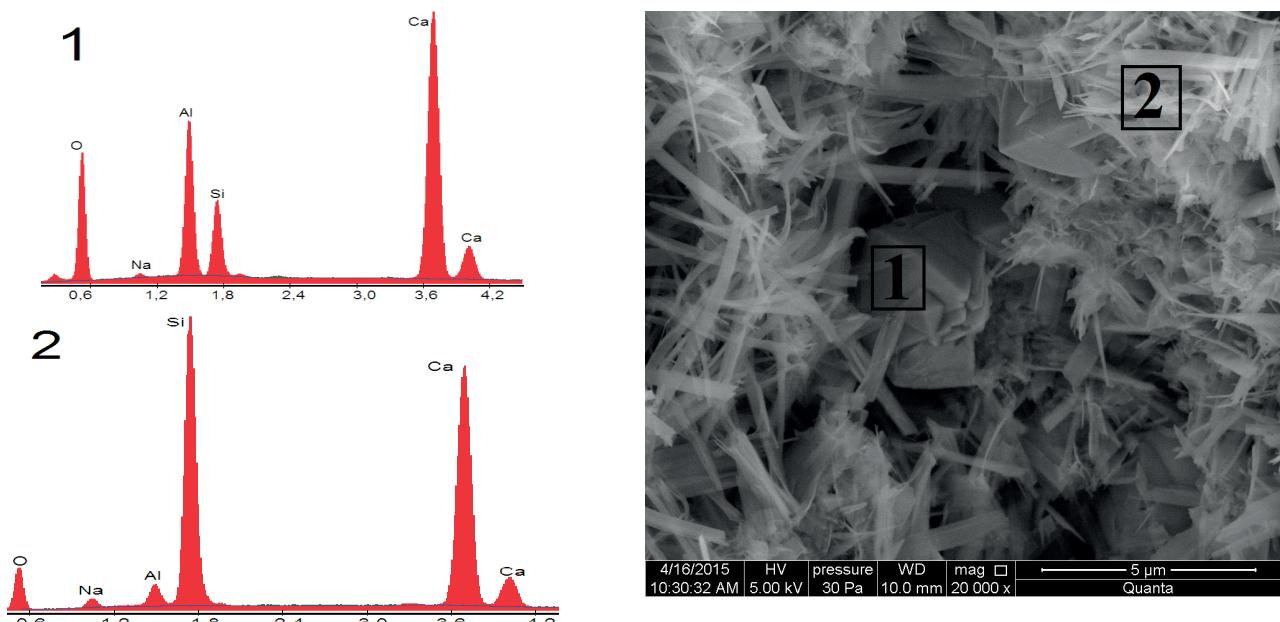
Rys. 6. Mikrostruktura i mikroanaliza próbki referencyjnej a) po 4 b) po 12 godzinach autoklawizacji

Fig. 6. Microstructure and chemical composition of reference sample after a) 4 hours and b) 12 hours of autoclaving



Rys. 7. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska próbki z 15% zeolitu syntetycznego po 4 godzinach autoklawizacji

Fig. 7. Microstructure and chemical microanalysis of sample with 15% addition of synthetic zeolite, subjected to 4 hours of autoclaving



Rys. 8. Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska w punkcie (1) i (2) próbki z 30% zeolitu syntetycznego autoklawizowanej przez 4 godziny

Fig. 8. Microstructure and chemical composition I points 1 and 2 of sample containing 30% of synthetic zeolite after 4 hours of autoclaving

syntetycznego wynikało z faktu, że jest on nośnikiem jonów sodowych, które wpływają na zwiększenie rozpuszczalności kwarcu, natomiast obecność jonów glinianowych wpływa na stabilizację tobermorytu.

Zeolit syntetyczny wpływa na powstawanie uwodnionych krzemianów wapnia o małym stopniu uporządkowania struktury. Dla wszystkich analizowanych próbek z dodatkiem zeolitu 4 Å po 4 godzinach obróbki hydrotermalnej, stwierdzono niewielką intensywność refeksu tobermorytu. Matekonis (7) wykazał, że obecność niewielkiej ilości jonów Na^+ w układzie $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ zaburza syntezę tobermorytu i po 4 godzinach autoklawizacji obserwuje się wyłącznie fazę C-S-H(I). W pracy wykazano na podstawie badań składowego obecność portlandytu i katoitu

ole [Fig. 8] showed that hydrogranates with low silicon content are formed. These results confirm data obtained with differential thermal analysis. The curve shows a double endothermic effect associated with dehydroxylation of silicon-bearing hydrogranates. For the same sample, spot 2 showed the presence of aluminum and small amounts of sodium [Fig. 8].

4. Summary

This paper analyzes the effect of Al^{3+} and Na^+ ions from synthetic zeolite on the microstructure and phase composition of hydrated calcium silicates. The research aimed to clarify the effect of synthetic zeolite on the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ in which the CaO/SiO_2 mass ratio was equal to 0.86. The use of synthetic zeolite was due to

dla próbek z dodatkiem 15% oraz 30% zeolitu. Po 12 godzinach refeleks hydrogranatów występuje jedynie w próbkce ZA4 z 30% dodatkiem zeolitu, natomiast intensywność linii dyrakcyjnej $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmniejsza się z wydłużeniem czasu autoklawizacji. Po 12 godzinach najintensywniejszy refleks od tobermorytu zanotowano dla próbki z dodatkiem 5% zeolitu, jednak w porównaniu do próbki odniesienia, jego intensywność jest mniejsza. Analiza termiczna wykazała, że dla próbki ZA2 z 15% dodatkiem zeolitu po 4 godzinach autoklawizacji na krzywej DTA występuje pojedynczy efekt endotermiczny w temperaturze 410°C. Dla próbki ZA4 4h [30% zeolitu] stwierdzono podwójny efekt endotermiczny w temperaturze 380°C i 410°C. Z danych literaturowych wynika, że jeżeli na krzywej DTA obserwuje się podwójny efekt endotermiczny, to hydrogranaty w swoim składzie zawierają małe ilości krzemionki $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}]$, a x mieści się w granicach 1÷3] (12-18). Po 12 godzinach autoklawizacji efekt ten widoczny jest tylko w próbce ZA4 [30% zeolitu]. Z badań wykonanych dla układu $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ z zastosowaniem zeolitu w ilościach 15% i 30% wynika, że duża zawartość tego dodatku wpływa na tworzenie się uwodnionych krzemianów wapnia, o słabo uporządkowanej strukturze.

5. Wnioski

Wyniki badań wpływu zeolitu syntetycznego na syntezę uwodnionych krzemianów wapnia pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zeolit syntetyczny, będący źródłem jonów glinianowych i sodowych, wpływa na mechanizm powstawania tobermorytu w warunkach hydrotermalnych.
2. W układzie $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ z dodatkiem zeolitu po przekroczeniu stosunku masowego $\text{Al}/(\text{Si+Al})>0,15$ tworzą się oprócz tobermorytu również hydrogranaty z grupy katoit— hibschit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$.
3. Dodatek zeolitu 4Å do układu $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sprzyja powstawaniu uwodnionych krzemianów wapnia o mniej uporządkowanej strukturze. Obecność portlandytu w próbках modyfikowanych zeolitem 4Å, może świadczyć o zmniejszeniu rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w obecności jonów Na^+ .

Literatura / References

1. S. Komarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy, Reactions of some calcium silicates with metal cations. *Cem. Concr. Res.* 18(2), 204–220 (1988). doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90005-1).
2. E.A. Blakeman, J.A. Gard, C.G. Ramsay, H.F.W. Taylor, Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24(4-5), 239–245 (1974). doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.2720240407>.
3. E.B. Nelson, G.L. Kalousek, Effect of Na_2O on Calcium Silicate Hydrate at Elevated Temperatures. *Cem. Concr. Res.* 7(6), 687-694, (1977). doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90052-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90052-7).
4. S. Komarneni, Comparison of cation exchange in ganaphyllite and $[\text{Na+Al}]$ - substituted tobermorite: crystal-chemical implications. *Miner. Magaz.* 52, 371-375, (1988). doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.1988.052.366.08>.

the fact that it is a carrier of Na^+ ions, which have the effect of increasing the solubility of quartz, while the presence of Al^{3+} ions has the effect of stabilizing tobermorite.

Synthetic zeolite affects the formation of hydrated calcium silicates with a low degree of structure order. For all analyzed samples with zeolite 4Å after 4 hours of hydrothermal treatment, a low intensity of tobermorite peaks was found. Matekonis (7) showed that the presence of a small amount of Na^+ ions in the $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system interferes with tobermorite synthesis and after 4 hours of autoclaving, only the C-S-H(I) phase is observed. Based on phase composition studies, the paper shows the presence of portlandite and katoite for samples with 15% and 30% zeolite. After 12 hours, the hydrogranate reflection is present only for sample ZA4 with 30% zeolite addition, while the intensity of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diffraction peaks decreases with increasing autoclaving time. After 12 hours, the most intense peaks from tobermorite was recorded for the sample with the addition of 5% zeolite, but its intensity is lower compared to the reference sample. Thermal analysis showed that for sample ZA2 with 15% zeolite addition after 4 hours of autoclaving, there is a single endothermic effect at 410°C on the DTA curve. For sample ZA4 4h [30% zeolite], a double endothermic effect was found at 380°C and 410°C. Literature data show that if a double endothermic effect is observed on the DTA curve, then hydrogranates contain small amounts of silica $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}]$, where x is within the range of 1÷3] (12-18). After 12 hours of autoclaving, this effect is visible only for sample ZA4 [30% zeolite]. Studies performed for the $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system using zeolite content of 15% and 30% show that the high content of this additive affects the formation of hydrated calcium silicates with a poorly ordered structure (3-10).

5. Conclusions

The results of the study of the effect of synthetic zeolite on the synthesis of hydrated calcium silicates led to the following conclusions:

1. Synthetic zeolite, which is a source of aluminate and sodium ions, affects the mechanism of tobermorite formation under hydrothermal conditions.
2. In the $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system with zeolite addition, when the mass ratio of $\text{Al}/(\text{Si+Al})>0.5$ is exceeded, hydrogranates of the katoite-hibschite group $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ are formed in addition to tobermorite
3. The addition of zeolite 4Å to the $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system promotes the formation of hydrated calcium silicates with a less ordered structure. The presence of portlandite in 4Å zeolite-modified samples may indicate a reduction in the solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the presence of Na^+ ions.

5. Y. Xi, L.S. Dent Glasser, Hydrothermal study in the system Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O at 300°C. *Cem. Concr. Res.* 14(5), 741-748, (1984). doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90037-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90037-1).
6. R. Siauciunas, V. Janickis, D. Palubinskaite, R. Ivanauskas, The sorption properties of tobermorite modified with Na⁺ and Al³⁺ ions. *Ceramics- Silikaty* 48(2), 76-82, (2004).
7. G. Matekonis, R. Sianciunas, D. Vaiciukyniene, Hydrothermal synthesis and characterization of Na⁺ and [Al³⁺ + Na⁺]- substituted tobermorite in CaO-SiO₂•nH₂O-H₂O System. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*.16(3), 242-248, (2010).
8. W. Nocuń- Wczelik, Effect of some additions on autoclaved calcium silicates hydrates. *Cem. Concr. Res.* 27(1), 83-92, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00191-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00191-3).
9. W. Nocuń-Wczelik, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.* 29(11), 1759-1767, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00166-0).
10. A. El- Korashy Sabry, Chemical studies on the reactions of synthetic 1.13 nm tobermorite with alkali metal hydroxides at room temperature. *Monath. Chem.* 128, 599-607, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF00807590>
11. W. Nocuń-Wczelik: Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych. *Prace Komisji Nauk Ceramicznych- Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie Ceramika*, Kraków 1999.
12. C.H. Zhou, T. Sun, Q. Gao, A. Alshameri, P. Zhu, H. Wang, Z. Qiu, Y. Ma, Ch. Yan, Synthesis and characterization ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 1073-1079, (2014).
13. D.S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG study of the CaO-SiO₂-H₂O and CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O systems under hydrothermal conditions. *J. Therm. Anal. Calorimetry* 56, 27-34, (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1010110704536>
14. F. Pertlik, Bibliography of Hibschite, a Hydrogarnet of Grossular Type. *GeoLines*, 15, 113-119, (2003),
15. D.S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-SiO₂-H₂O system. *Cem. Concr. Res.* 28(9), 1309-1316, (1998). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00112-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00112-4).
16. D.S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving. *Cem. Concr. Res.* 28(9), 1317-1323, (1998). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00111-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00111-2).
17. D.S. Klimesh, A. Ray, Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred metakaolin-lime-quartz slurries. *Cem. Concr. Res.* 28(8), 1109-1117, (1998). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00088-X)
18. D.S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally. *Thermochim. Acta* 334(1-2), 115-122, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00140-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00140-9).
19. C.A. Langton, E.L. White, W.M. Grutzek, D.M. Roy, High temperature cement with geothermal Application. SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Stanford, USA, 28-30 May 1980.