

## Wpływ dodatku haloizytu na powstawanie tobermorytu w mieszaninie CaO z kwarcem w warunkach hydrotermalnych

## The influence of halloysite addition on tobermorite formation in CaO and quartz mix under hydrothermal conditions

### 1. Wstęp

Literatura dotycząca badań układu CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O jest bardzo obszerna. Prace naukowe dotyczące uwodnionych krzemianów wapnia wciąż są przedmiotem licznych badań. Rodzaj i skład uwodnionych krzemianów wapnia zależy od stosunku molowego CaO/SiO<sub>2</sub> w mieszaninach wyjściowych oraz warunków w jakich prowadzona jest obróbka hydrotermalna. Jedną z głównych faz powstających w autoklawizowanych kompozytach budowlanych jest C-S-H, przechodzący w różnym stopniu w tobermoryt. Wzór chemiczny 1,1 tobermorytu Ca<sub>5</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O odpowiada prawidłowej strukturze (1). W zdeformowanej strukturze tobermorytu stosunek molowy CaO/SiO<sub>2</sub> zmienia się od 0,83 do 0,91, co sugeruje brak teoretycznej liczby tetraedrów krzemotlenowych, czego konsekwencją jest przerwa w ciągłości łańcucha (1-4).

Poznanie mechanizmu powstawania tobermorytu podczas obróbki hydrotermalnej jest niezwykle ważne w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego. Huston (5) stwierdził, że powstawanie tobermorytu przebiega w trzech etapach: tworzenie amorficznej fazy C-S-H, wzrost zawartości semi-krystalicznego tobermorytu oraz jego krystalizacja. Liczne badania wykazały, że na syntezę tobermorytu duży wpływ ma reaktywna krzemionka, związki glinu, Na i K lub siarczanów (5-9).

W strukturze tobermorytu jony glinu Al<sup>3+</sup> zastępują jony krzemu Si<sup>4+</sup> wyłącznie w tetraedrach mostkowych. Tobermoryt, w którym część jonów krzemu została podstawiona izomorficznie jonami glinu, wykazuje niewielkie zmiany w odległości międzypłaszczyznowej spowodowane większym promieniem jonowym glinu od krzemu (10, 11). Stwierdzono również, że synteza tobermorytu przebiega szybciej w obecności glinu podstawiającego krzem. Podstawienia izomorficzne Si<sup>4+</sup> przez Al<sup>3+</sup> w strukturze uwodnionych krzemianów wapnia przebiega szybciej, gdy SiO<sub>2</sub> występuje w formie amorficznej krzemionki SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (12). Rios i inni (13) dodatkowo stwierdzili, że jony glinu wprowadzone z kaolinitem lub metakaolinitem przyspieszają powstawanie tobermorytu z fazy

### 1. Introduction

Numerous works concerning the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O were published. Calcium silicate hydrates are still the subject of many studies. Type and composition of calcium silicate hydrates depends on CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio in initial mixtures and hydrothermal treatment conditions. One of the main phases formed in autoclaved building composites is C-S-H, transforming in variable degree into tobermorite. Chemical formula of 1.1 tobermorite, Ca<sub>5</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, corresponds to the ordered structure (1). In defected structure of tobermorite, CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio changes from 0.83 to 0.91, which suggests the lack of theoretical number of SiO<sub>4</sub> tetrahedra, resulting in break in chain continuity (1-4).

Understanding the mechanism of tobermorite formation during hydrothermal treatment is extremely important in production of autoclaved aerated concrete. Huston (5) stated, that tobermorite formation proceeds in three stages: formation of amorphous C-S-H phase, increase in semi-crystalline tobermorite content and its crystallization. Numerous studies shown, that reactive silica, aluminium, Na and K or sulphates compounds have significant influence on tobermorite synthesis (5-9).

In tobermorite structure, aluminium ions Al<sup>3+</sup> substitute silica ions Si<sup>4+</sup> only in bridging tetrahedra. Tobermorite, in which part of silica ions were isomorphically substituted with aluminium ions shows slight changes in inter-plane distance caused by greater ionic radius of aluminium compared to silicon (10, 11). It was also stated, that tobermorite synthesis proceeds faster with the occurrence of aluminium substituting silicon. Isomorphous substitutions of Si<sup>4+</sup> with Al<sup>3+</sup> in structure of calcium silicate hydrates proceeds faster, when SiO<sub>2</sub> occurs in the form of amorphous silica SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (12). Rios et al. (13) additionally stated, that aluminium ions introduced with kaolinite or metakaolinite accelerate tobermorite formation from C-S-H (I) phase, inhibiting its transformation into xonotlite. Temperature of xonotlite [Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>] synthesis increases from 140°C to 175°C. However, Klimesh and Ray (14, 15) studying the

C-S-H (I), hamując jego przejście w xonotlit. Temperatura syntezy xonotlitu ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ) wzrasta ze  $140^\circ\text{C}$  do  $175^\circ\text{C}$ . Natomiast Klimesh i Ray (14,15) badając układ  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  w warunkach hydrotermalnych stwierdzili, że hydrogranaty ( $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ,  $x=0-3$ ) pojawiają się zawsze jako pierwsza faza w układzie, już po pierwszej godzinie autoklawizacji. Zawartość hydrogranatów zmniejsza się, gdy w układzie wzrasta zawartość krzemionki oraz wydłuża się czas autoklawizacji (16,17).

Ponieważ tobermorit jest ważną fazą autoklawizowanych kompozytów budowlanych zbadano wpływ dodatku haloizytu oraz czasu autoklawizacji na powstawanie tej fazy w stałych warunkach autoklawizacji odpowiadających ciśnieniu nasyconej pary wodnej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ .

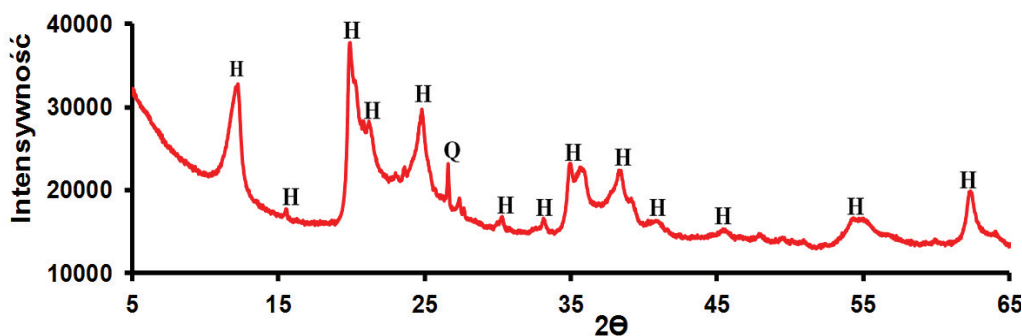
## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Surowce

W pracy badano powstawanie tobermorytu przy stałym stosunku molowym  $\text{CaO/SiO}_2$  wynoszącym 0,86. Ilość wody  $w$  do ilości składników w stanie stałym  $s$  wynosiła 2. Surowcami do otrzymania autoklawizowanych kompozytów był piasek kwarcowy oraz tlenek wapnia. Piasek kwarcowy spełniał wymagania normy PN-EN 196-1. Ziarna piasku mniejsze niż 0,5 mm zostały zmielone do powierzchni Blaina  $6560\text{ cm}^2/\text{g}$ . Tlenek wapnia otrzymano przez wyprażenie czystego węglanu wapnia w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  w czasie 2h. Badanie wykonano w stałych warunkach autoklawizacji odpowiadających ciśnieniu nasyconej pary wodnej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . Czas syntezy tobermorytu wynosił od 1 do 12 godzin. Dodatek haloizytu wynosił od 5% do 30% do sumy składników  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$ . Mineral ten pochodził z kopalni Dunino koło Legnicy. Skład fazowy haloizytu przedstawiono na rysunku 1, a jego mikrostrukturę na rysunku 2.

Dyfraktogram haloizytu wykazał refleksy  $2\theta$  równe  $12,1^\circ$ ;  $20,1^\circ$  oraz  $24,5^\circ$ , które odpowiadają następującym płaszczyznom sieciowym (0 0 1), (1 0 0) i (0 0 2). W składzie fazowym naturalnej kopaliny haloizytu stwierdzono występowanie również kwarcu.

Haloizyt zbudowany jest z nieregularnych form oraz przestrzennie rozproszonych rurek, które stanowią około 10% [rysunek 2].



Rys. 1. Dyfraktogram haloizytu. Q- kwarc, H- haloizyt

Fig. 1. X-ray pattern of halloysite. Q – quartz, H - halloysite

system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  in hydrothermal conditions stated, that hydrogranets [ $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ,  $x=0-3$ ] always appear as the first phase in the system, already after first hour of autoclaving process. Durability of hydrogranets decreases with the increase in silica content and the extension of autoclaving time (16, 17).

Since tobermorite is important phase of autoclaved building composites, the influence of halloysite addition and autoclaving time on this phase formation in constant autoclaving conditions corresponding to saturated water vapour pressure at temperature of  $180^\circ\text{C}$  were examined.

## 2. Experimental part

### 2.1. Materials

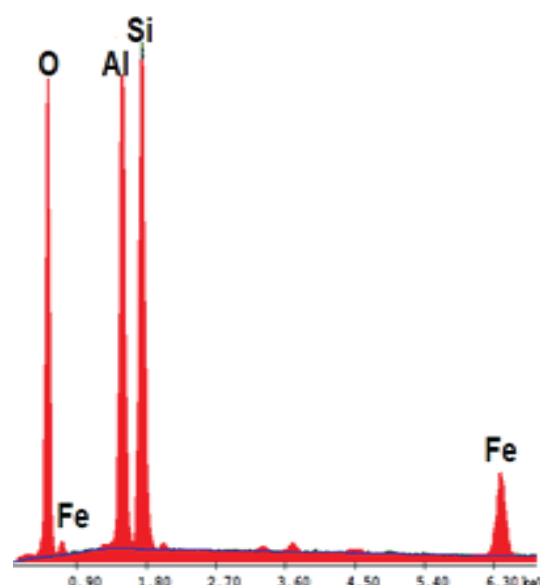
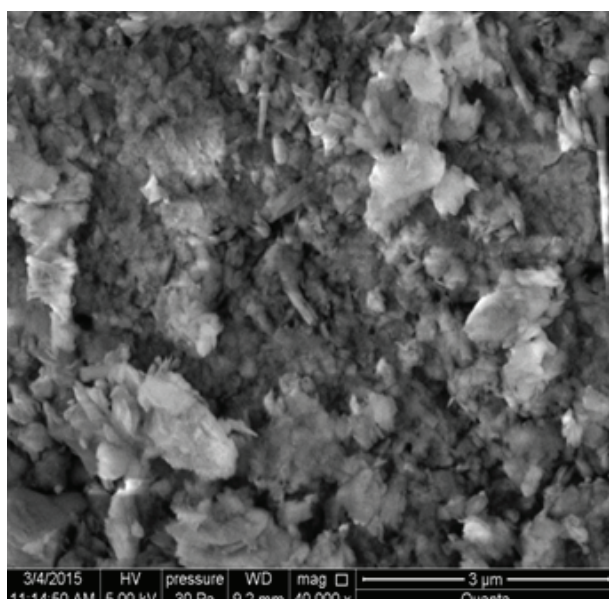
Tobermorite formation in constant  $\text{CaO/SiO}_2$  molar ratio of 0.86 was studied. Water amount  $w$  to the amount of components in solid state  $s$  was 2. Raw materials to autoclaved composites were quartz sand and calcined calcium oxide. Quartz sand met the requirements of the standard PN-EN 196-1. Sand grains smaller than 0.5 mm were ground to Blaine specific surface area of  $6560\text{ cm}^2/\text{g}$ . Calcium oxide was obtained by decarbonation of pure calcium carbonate at temperature of  $1000^\circ\text{C}$  for 2h. Study was conducted in constant autoclaving conditions corresponding to saturated water vapour pressure at temperature of  $180^\circ\text{C}$ . Synthesis time was from 1 to 12 hours. Halloysite was added in amount from 5% to 30% relative to sum of  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$ . This mineral was obtained from Dunino mine near Legnica. Phase composition of halloysite is presented on Fig. 1, and its microstructure is shown on Fig. 2.

Peaks of halloysite at  $2\theta$  equal to  $12.1^\circ$ ,  $20.1^\circ$  and  $24.5^\circ$ , which correspond to following lattice surfaces (0 0 1), (1 0 0) and (0 0 2) were detected on X-ray pattern. Quartz was also detected in this natural halloysite.

Halloysite is composed of irregular forms and spatially dispersed tubes, which represent about 10% [Fig. 2]. X-ray microanalysis indicated silicon, aluminium and iron.

### 2.2. Samples preparation

Quartz sand and lime were placed into plastic containers and homogenised for 5 minutes. Halloysite was added at the end of main components mixing. Then the suspensions were transferred to Teflon crucibles, which were placed into laboratory autoclave. Autoclaving process was executed at temperature of  $180^\circ\text{C}$  in atmosphere of saturated water vapour for 1h, 2h, 4h, 8h and 12h. Temperature increase in autoclave was  $1.5^\circ/\text{min}$ .



Rys. 2. Mikrostruktura wraz z mikroanalizą rentgenowską haloizytu

Fig. 2. The microstructure of halloysite with X-ray microanalysis

Analiza rentgenowska w mikroobszarze wykazała krzem, glin oraz żelazo.

## 2.2. Przygotowanie próbek

Piasek kwarcowy oraz wapno zostały umieszczone w plastikowych pojemnikach, a następnie homogenizowane przez 5 minut. Haloizyt wprowadzano pod koniec mieszania składników głównych. Następnie zawiesiny przeniesiono do tygli teflonowych, które umieszczono w autoklawie laboratoryjnym. Proces autoklawizacji prowadzony był w temperaturze 180°C w atmosferze nasyconej pary wodnej w czasie 1h, 2h, 4h, 8h i 12h. Wzrost temperatury w autoklawie wynosił 1,5°/min. Próbki po syntezie zostały wysuszone w suszarce próżniowej w celu uniknięcia zanieczyszczenia próbek CO<sub>2</sub>.

## 2.3. Metody badań

Jakościowy skład fazowy kompozytów oznaczano rentgenograficznie [EMPYREAN firmy PANalytical]. Obserwacje mikrostruktury wykonano na mikroskopie skaningowym [Quanta 250 FEG] z wykorzystaniem niskiej próżni. Atmosfera pary wodnej równa była 30 Pa.

## 3. Wyniki badań

### 3.1. Analiza składu fazowego próbek po autoklawizacji

Oznaczenie próbek oraz udział procentowy haloizytu w mieszaninie składającej się z wapna palonego oraz krzemionki przedstawiono w tablicy 1.

Na rysunkach 3-7 przedstawiono skład fazowy mieszaniny składającej się z piasku kwarcowego oraz CaO z haloizytem po 1h, 2h, 4h, 8h i 12h autoklawizacji.

Po pierwszej godzinie autoklawizacji nie stwierdzono na dyfraktogramie tobermorytu w żadnej z próbek. Hydrogranaty z grupy

After synthesis, samples were dried in vacuum dryer to prevent their contamination by CO<sub>2</sub>.

## 2.3. Methods

Qualitative phase composition of composites was performed by X-ray powder diffraction [EMPYREAN, PANalytical]. Microstructure observations were conducted under scanning electron microscope [Quanta 250 FEG] in low vacuum. The atmosphere of water vapour was 30 Pa.

## 3. Results

### 3.1. Phase composition of samples after autoclaving process

Samples designations and halloysite percentage share in mixes composed of quicklime and silica are given in Table 1.

Phase compositions of mixes composed of quartz sand and CaO with halloysite after 1h, 2h, 4h, 8h and 12h of autoclaving process are presented on Figs. 3-7.

Tobermorite was not detected in any sample after first hour of autoclaving process. Hydrogranats from hibschite-katoite group occur in sample with 30% of halloysite addition after first hour of

Tablica 1 / Table 1

OZNACZENIE PRÓBEK AUTOKLAWIZOWANYCH MIESZANIN Z HALOIZYTEM

DESIGNATIONS OF AUTOCLAVED MIXES WITH HALLOYSITE

Oznaczenie próbek Sample designations	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Zawartość haloizytu [%] Halloysite content [%]	0	5	10	15	20	30

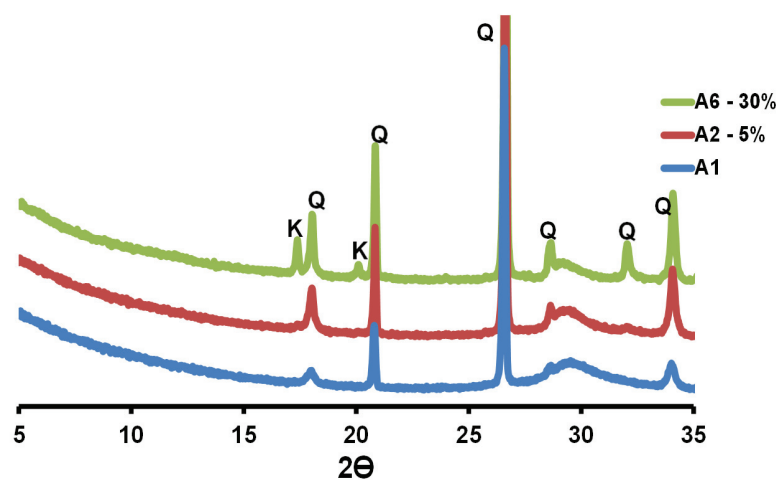
katoit— hibsčit pojawiają się dla próbki z dodatkiem 30% haloizytu po pierwszej godzinie obróbki hydrotermalnej, co jest zgodne z danymi literaturowymi (7, 11-18). Dodatkowo po 12 godzinach autoklawizacji w próbce z dodatkiem 30% haloizytu intensywność refleksu katoitu zmniejsza się [rysunek 7c], natomiast intensywność refleksu tobermorytu wzrasta [rysunek 7b]. Według Klimesha i innych (12, 14, 15, 17) katoit jest fazą pośrednią w powstawaniu tobermorytu. Trwałość hydrogranatów zmniejsza się, gdy w układzie wzrasta zawartość krzemionki oraz wydłuża się czas autoklawizacji (16, 17).

Po dwóch godzinach autoklawizacji [rysunek 4] można zauważyć niewielki refleks tobermorytu o  $d_{hkl}$  2,91 w próbce referencyjnej oraz z dodatkiem 5% haloizytu. Intensywność refleksu kwarcu zmniejsza się z czasem autoklawizacji. Oznacza to, że zwiększa się stopień przereagowanie substratów użytych do badań.

Analiza dyfraktogramów [rysunki 5–7] wykazała, że w próbkach z haloizytem podstawowym produktem syntezy jest tobermoryt. Oprócz tej fazy w próbkach pozostała duża zawartość kwarcu. W próbkach z dodatkiem 15%, 20% oraz 30% obecny jest katoit. Faza ta pojawia się, gdy stosunek molowy Al/(Al+Si) przekroczy 0,15. W żadnej próbce nie stwierdzono haloizytu. Oznacza to, że minerał ten całkowicie przereagował, a  $SiO_2$  zawarta w haloizycie jako bardziej reaktywna od piasku kwarcowego, przez co szybko wchodzi w reakcję z jonami wapnia. Na rysunku 7a zauważyć można, że refleks tobermorytu o  $d_{hkl}$  11,80 ulega przesunięciu w próbkach z dodatkiem haloizytu w porównaniu do próbki referencyjnej. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi, w których tobermoryt z podstawieniem izomorficznym  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  wykazuje niewielkie zmiany struktury (97-101). Refleksy tobermorytu o największej i najmniejszej intensywności [rysunek 7a] występują odpowiednio w próbkach z dodatkiem 5% oraz 30% haloizytu.

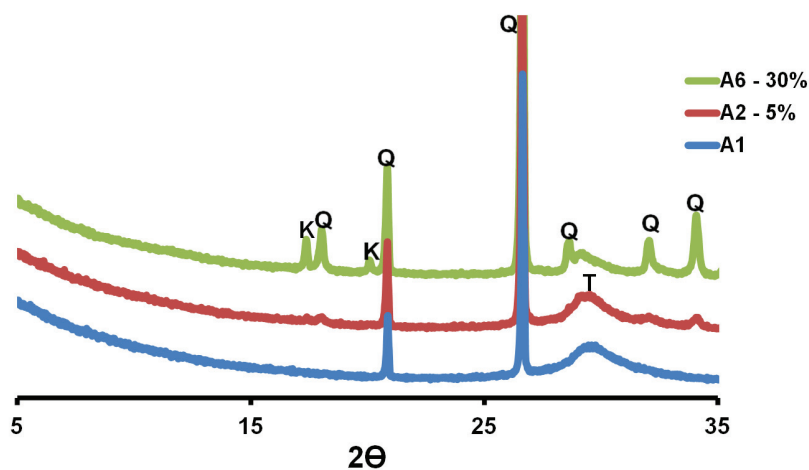
### 3.2. Mikrostruktura

Wybrane zdjęcia morfologii uwodnionych krzemianów wapnia [C/S=0,86] z haloizy-



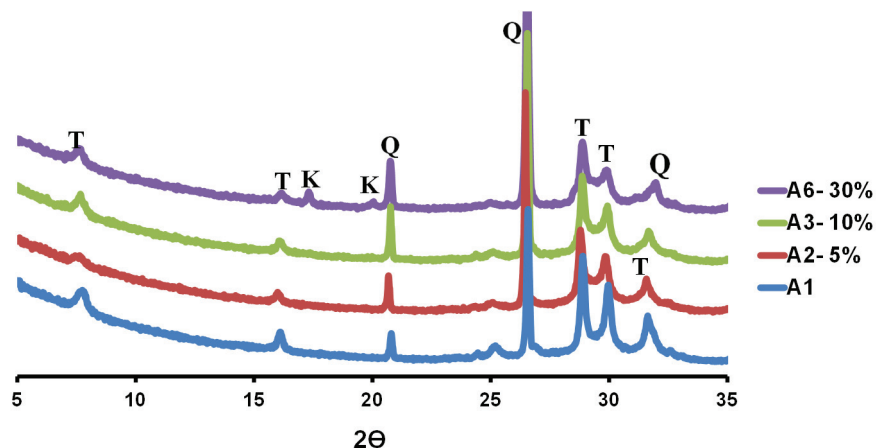
Rys. 3. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu, czas autoklawizacji 1 godzina. T - tobermoryt, K - katoit, Q - kwarc

Fig. 3. X-ray patterns of mixes with halloysite addition, autoclaving time - 1 hour. T - tobermorite, K - katoite, Q - quartz



Rys. 4. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu, czas autoklawizacji 2 godziny. T - tobermoryt, K - katoit, Q - kwarc

Fig. 4. X-ray patterns of mixes with halloysite addition, autoclaving time - 2 hours. T - tobermorite, K - katoite, Q - quartz



Rys. 5. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu, czas autoklawizacji 4 godziny. T - tobermoryt, K - katoit, Q - kwarc

Fig. 5. X-ray patterns of mixes with halloysite addition, autoclaving time - 4 hours. T - tobermorite, K - katoite, Q - quartz

tem wraz z ich przykładową mikroanalizą rentgenową przedstawiono na rysunkach 8-11.

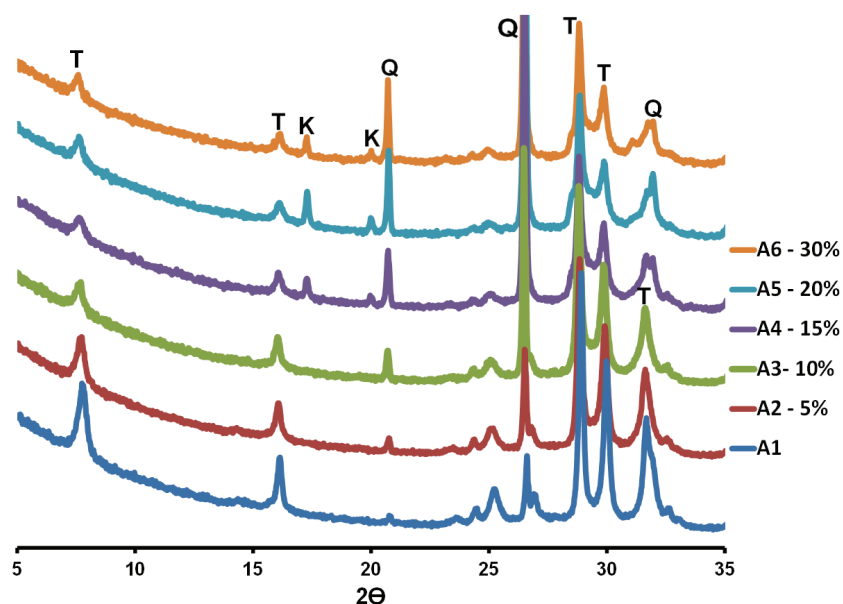
Obserwacje pod mikroskopem skaningowym wykazały, że na morfologię produktów wpływa czas syntezy oraz obecność dodatków mineralnych. Po 4 godzinach autoklawizacji obserwuje się słabo wykrystalizowane uwodnione krzemiany wapnia [rysunek 8]. Wydłużenie czasu autoklawizacji do 8 i 12 godzin sprzyja porządkowaniu mikrostruktury. Tobermoryt występuje w postaci płytek [rysunek 9].

Na rysunku 10 przedstawiono mikrostrukturę próbki z dodatkiem 20% haloizytu po 12 godzinach autoklawizacji. Tobermoryt występuje w postaci spłaszczonych listewek. Tobermoryt ten ma w swojej strukturze jony glinu.

W mieszaninie zawierającej dodatek 30% haloizytu obserwuje się oprócz tobermorytu [rysunek 11 w punkcie 2] również katoit [rysunek 11 w punkcie 1]. Tworzy on nieforemne skupienia kryształów, o zmiennej morfologii. Najczęściej występuje w postaci 8-ścianu i 2-ścianu rombego.

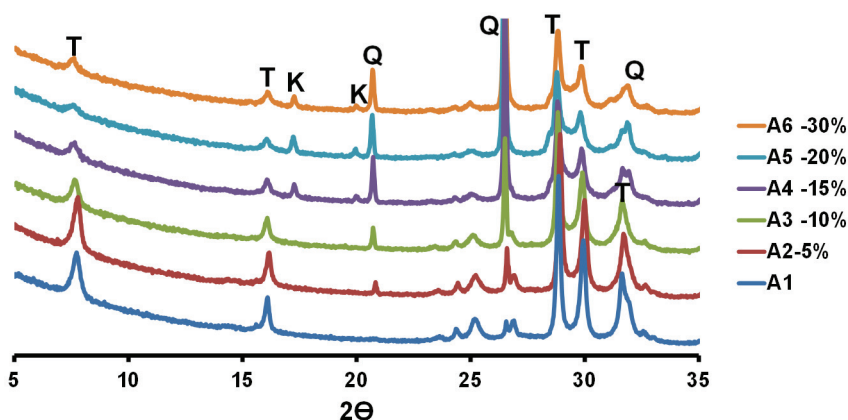
#### 4. Podsumowanie

Wykonane badania z dodatkiem haloizytu wykazały, że w zależności od ilości zastosowanego haloizytu otrzymuje się różny skład fazowy syntezowanych mieszanin. W próbkach w których zastosowano do 15% haloizytu obserwuje się wyłącznie tobermoryt i kwarc. Dodatek haloizytu powyżej 15% przyczynił się do powstania oprócz tobermorytu również katoitu. Wykonane badania potwierdziły wcześniejsze doniesienia Riosa (13) i Klimesha (14-17), że minerały z grupy kaolinitu-serpentytu podczas autoklawizacji ulegają rozpadowi, a  $\text{SiO}_2$  zawarta w tych dodatkach jest bardziej reaktywna od kwarcu. Analiza składu fazowego wykazała wpływ jonów glinu na produkty hydratacji powstające w warunkach hydrotermalnych. Hydraty o małej zawartości  $\text{Al}^{3+}$  to przede wszystkim tobermoryt. Wzrost zawartości glinu w układzie modelowym powoduje podstawienie izomorficzne jonów  $\text{Si}^{4+}$  przez jony  $\text{Al}^{3+}$ , a przy dużej zawartości powstanie hydrogranatów z grupy katoit — hibsčit. Dodatkowo stwierdzono, że dodatek haloizytu po 4 godzinach autoklawizacji opóźnia syntezę tobermorytu. Analiza mikrostruktury pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazała, że wydłużenie czasu obróbki hydrotermalnej sprzyja powstawaniu uwodnionych krzemianów wapnia u uporządkowanej strukturze. W próbkach z dodatkiem 30% haloizytu, stwierdzono występowanie kryształów hydrogranatów o pokroju 8-ścianu rombego.



Rys. 6. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu, czas autoklawizacji 8 godzin. T - tobermoryt, K - katoit, Q - kwarc

Fig. 6. X-ray patterns of mixes with halloysite addition, autoclaving time - 8 hours. T - tobermorite, K - katoite, Q - quartz

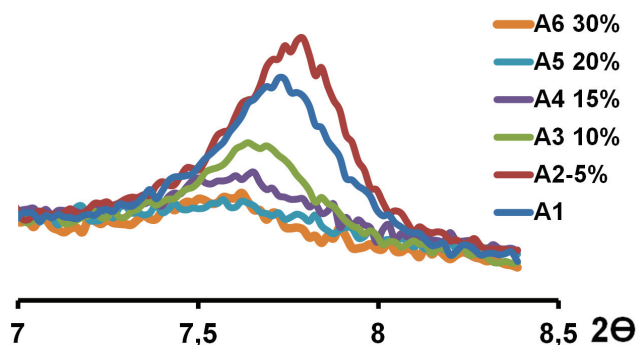


Rys. 7. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu, czas autoklawizacji 12 godzin. T - tobermoryt, K - katoit, Q - kwarc

Fig. 7. X-ray patterns of mixes with halloysite addition, autoclaving time - 12 hours. T - tobermorite, K - katoite, Q - quartz

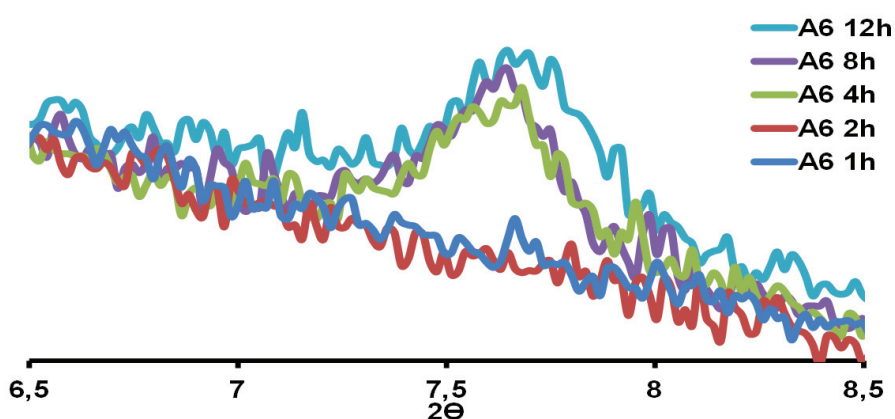
hydrothermal treatment, which is constituent with reference data (7, 11-18). Additionally, after 12 hours of autoclaving process, in sample with 30% of halloysite addition, the intensity of katoite peak decreases [Fig. 7c], while intensity of tobermorite peak increases [Fig. 7b]. According to Klimesh et al. (12, 14, 15, 17), katoite is indirect phase in tobermorite formation. Hydrogranets durability decreases with increase in silica content and the extension of autoclaving time (16, 17).

After two hours of autoclaving process [Fig. 4] small tobermorite peak with  $d_{hkl}$  of 2.91 is present in reference sample and in sample with 5% of halloysite addition. The intensity of quartz peak decreases with autoclaving time. It means that transformation degree of substrates used in studies increases.



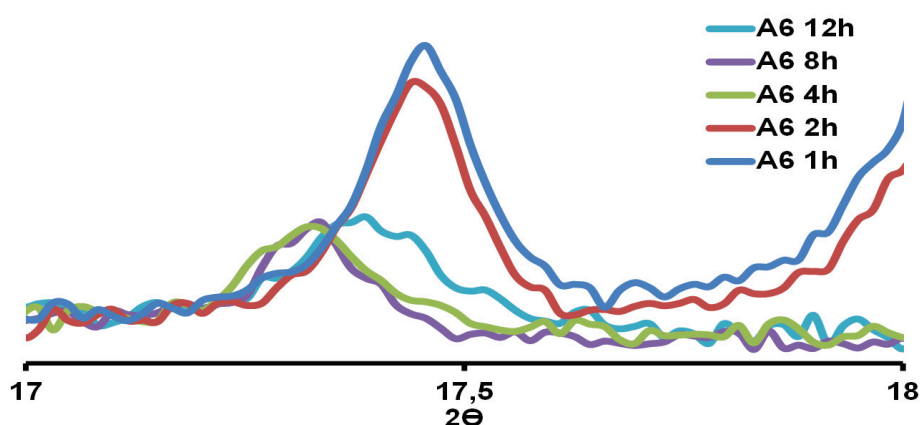
Rys.7a. Dyfraktogramy z dodatkiem haloizytu w zakresie kątów  $2\theta$  7-8,5° po 12 godzinach autoklawizacji

Fig. 7a. X-ray patterns of mixes with halloysite addition in the range of the angles  $2\theta$  of 7-8.5° after 12 hours of autoclaving time



Rys. 7b. Dyfraktogramy z 30% haloizytu w zakresie kątów  $2\theta$  6,5-8,5° po 1, 2, 4, 8 i 12 godzinach obróbki hydrotermalnej

Fig. 7b. X-ray patterns of sample with 30% of halloysite in the range of the angles  $2\theta$  of 6.5-8.5° after 1, 2, 4, 8 and 12 hours of hydrothermal treatment



Rys.7c. Dyfraktogramy z 30% haloizytu w zakresie kątów  $2\theta$  17°-18° po 1, 2, 4, 8 i 12 godzinach obróbki hydrotermalnej

Fig. 7c. X-ray patterns of sample with 30% of halloysite in the range of the angles  $2\theta$  of 17-18° after 1, 2, 4, 8 and 12 hours of hydrothermal treatment

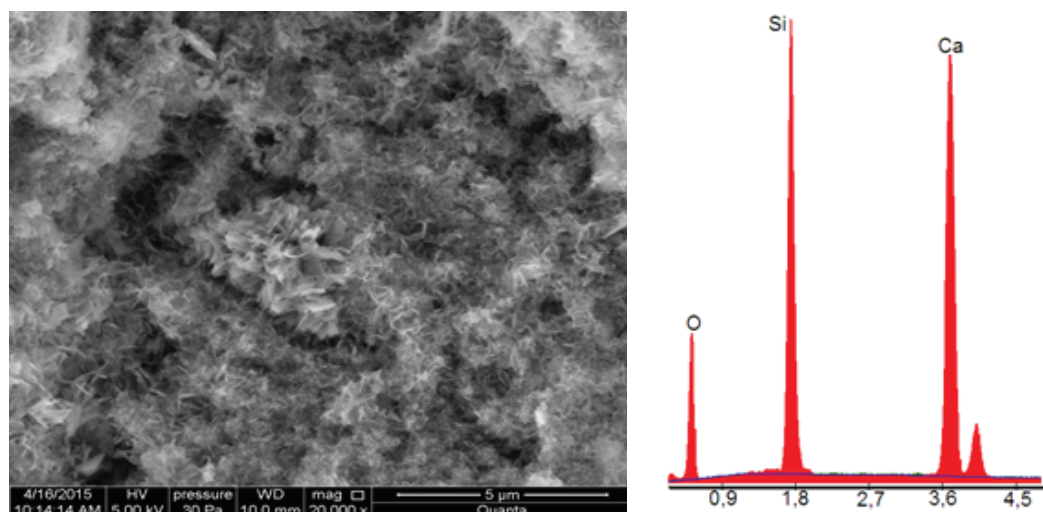
X-ray pattern analysis [Figs. 5–7] shown that primary synthesis product in samples with halloysite is tobermorite. Except this phase, large quartz content is also present. Katoite occurs in samples with 15%, 20% and 30% of halloysite. This phase appears when  $Al/(Al+Si)$  molar ratio exceeds 0.15. Halloysite was not present in any sample. It means that this mineral completely reacted, and  $SiO_2$  contained in halloysite is more reactive than quartz sand, therefore it quickly reacts with calcium ions. It can be seen on Fig. 7a that tobermorite peak with  $d_{hkl}$  of 11.80 is displaced in samples with halloysite addition compared to reference sample. These results are compatible with reference data, in which tobermorite with isomorphic substitution of  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  shown small changes of its structure (97-101). Tobermorite peaks with the highest and the lowest intensities [Fig. 7a] occur in samples with 5% and 30% of halloysite.

### 3.2. Microstructure

Selected images of the morphology of calcium silicate hydrates [ $C/S=0.86$ ] with halloysite as well as X-ray microanalysis are presented on Figs. 8-11. Observations under scanning electron microscope have shown, that time of synthesis and the occurrence of mineral additions influence on products morphology. After 4 hours of autoclaving process, poorly crystallized calcium silicate hydrates are observed [Fig. 8]. The extension of autoclaving time to 8 and 12 hours favours the microstructure arrangement. Tobermorite occurs in the form of plates [Fig. 9].

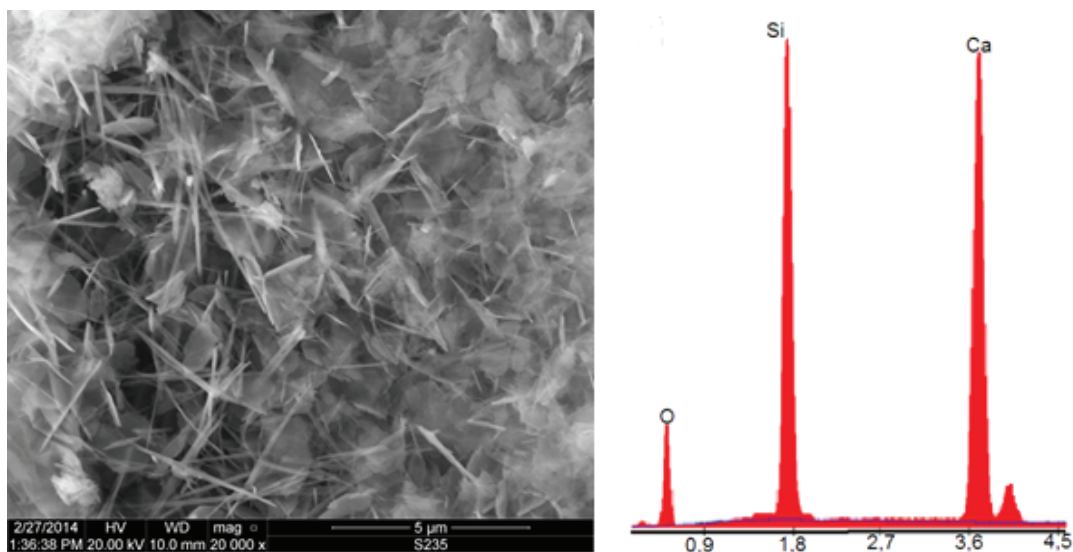
The microstructure of sample with 20% of halloysite addition after 12 hours of autoclaving process is presented on Fig. 10. Tobermorite occurs in the form of flattened laths. This tobermorite has aluminium ions in its structure.

Except tobermorite [Fig. 11, point 2], also katoite [Fig. 11, point 1] is observed in mix containing 30% of halloysite addition. It forms irregular crystal agglomerations with variable morphology. It usually occurs in the form of rhombic octahedron or rhombic dodecahedron.



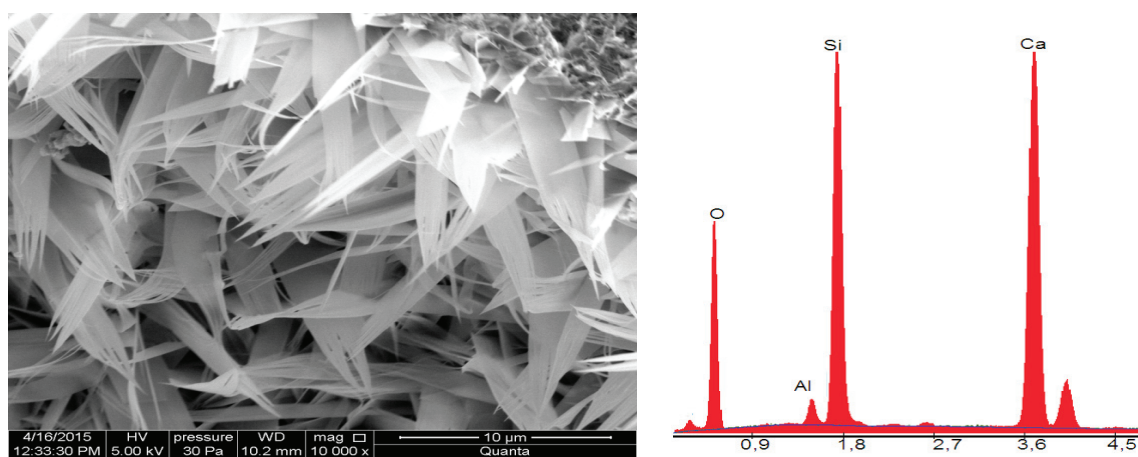
Rys. 8. Mikrostruktura i mikroanaliza próbki referencyjnej po 4 godzinach autoklawizacji

Fig. 8. Microstructure and X-ray microanalysis of reference sample after 4 hours of autoclaving process



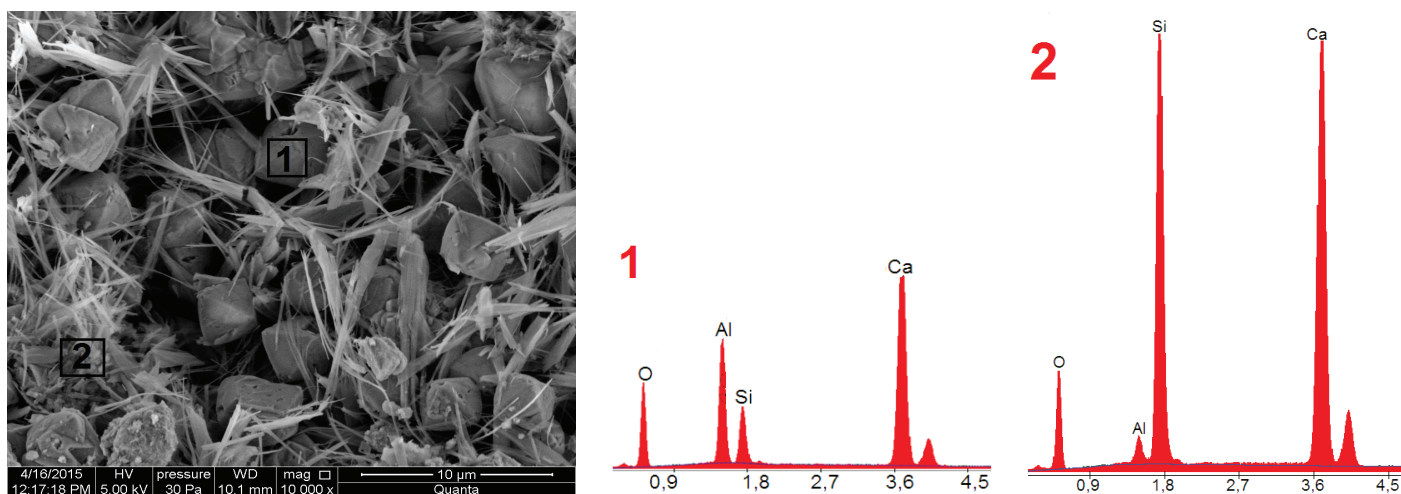
Rys. 9. Mikrostruktura i mikroanaliza próbki referencyjnej po 12 godzinach autoklawizacji

Fig. 9. Microstructure and X-ray microanalysis of reference sample after 12 hours of autoclaving process



Rys. 10. Mikrostruktura i mikroanaliza próbki z dodatkiem 20% haloizytu, czas autoklawizacji 12 godzin

Fig. 10. Microstructure and X-ray microanalysis of sample with 20% of halloysite addition, 12 hours of autoclaving time



Rys. 11. Mikrostruktura i mikroanaliza próbki z dodatkiem 30% haloizytu, czas autoklawizacji 12 godzin

Fig. 11. Microstructure and X-ray microanalysis of sample with 30% of halloysite addition, 12 hours of autoclaving time

## Literatura / Reference

1. S.A.S. El-Hemaly, T. Mitsuda, H.F.W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, **7**,429 (1977).
2. H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London (1964).
3. K. Luke, H.F.W. Taylor, G.L. Kalousek, Some Factors Affecting Formation of Truscottite and Xonotlite at 300–350°C, *Cem. Concr. Res.*, **11**(2), 197-203, (1981).
4. H.F.W. Taylor, Hydrothermal reactions in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and the steam curing of cement-silica products, *Proc.4th International Symposium Chemistry of Cement*, vol.1.U.S. National Bureau Standrads Washington, DC, 176-232, (1960).
5. H.F.W. Taylor, Hydrated calcium silicate hydrate: Part V. The water content of Hydrated calcium silicate hydrate (I), *Journal of the American Chemical Society*, London, 163-167, (1953).
6. J.H. Huston, R.S. Maxwell, S.A. Caroll, Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions*, **10**, 510-519, (2009).
7. A.J. Hamad, *Materials, Production, Properties and Application of aerated lightweight concrete: Review*, *Inter. Journal of Materials Science and Engineering*, **2**(2), 152-157, (2014).
8. K. Matsui, J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, M. Sato, In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cem.Con. Res.*, **41**, 510–519, (2011).
9. E.V. Fomina, V.V. Strokova, Application of Natural aluminosilicates in Autoclave Cellular Concrete, *World Applied Science Journal*, **25**(1), 48-54, (2013).
10. M. Albayrak, A. YÖrÜkoğlu, S. Karahan, S. Atlihan, H. Yılmaz Aruntas, I. Girgin, Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete, *Building and Environment*, **42**, 3162-3165, (2007).
11. K. Luke, Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C, *Cem.Con. Res.*, **34**, 1725-1732, (2004).
12. D.S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG study of the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems under hydrothermal conditions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, 27-34, (1999).

## 4. Summary

Test results of samples with halloysite addition shown, that variable phase composition is obtained depending on the amount of used halloysite. Only tobermorite and quartz are observed in samples with halloysite addition in amount to 15%. Halloysite addition higher than 15% caused, except tobermorite, also katoite formation. Conducted studies confirmed earlier reports of Rios (13) and Klimesh (14-17), that minerals from kaolinite-serpentine group are decomposed during autoclaving process, and SiO<sub>2</sub> contained in these additives is more reactive than quartz. The analysis of phase composition shown the influence of aluminium ions on hydration products, which are formed in hydrothermal conditions. Hydrate with low Al<sup>3+</sup> content is primarily tobermorite. Increase in aluminium content in model system causes isomorphous substitution of Si<sup>4+</sup> ions with Al<sup>3+</sup> ions, and with high content, formation of hydrogarnets from katoite-hibschite group. Additionally, it was stated, that halloysite addition retards tobermorite formation after 4 hours of autoclaving process. Microstructure analysis under scanning electron microscope shown, that extension of hydrothermal treatment time favours the formation of calcium silicate hydrates with ordered structure. Hydrogarnets crystals in the form of rhombic octahedron were present in samples with 30% of halloysite addition.



13. R. Siauciunas, A. Baltusnikas, Influence of SiO<sub>2</sub> modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cem. Con. Res.*, **33**, 1789-1793, (2003).
14. C.A. Rios, C.D. Williams, M.A. Fullen, Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: A comparative study, *Applied Clay Science*, **43**, 228-237, (2009).
15. D.S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, *Cem. Con. Res.*, **28(9)**, 1309-1316, (1998).
16. D.S. Klimesh, A. Ray, Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving, *Cem.Con. Res.*, **28(9)**, 317-1323, (1998).
17. D.S. Klimesh, A. Ray, Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred metakaolin-lime-quartz slurries, *Cem.Con. Res.*, **28(8)**, 1109-1117, (1998).
18. D.S. Klimesh, A. Ray, DTA-TG evaluations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system treated hydrothermally, *Thermochimica Acta*, **334**, 115-122, (1999).
19. F. Pertlik, Bibliography of Hibschite, a Hydrogarnet of Grossular Type, *GeoLines*, **15**, 113-119, (2003).