

Kruszywo xonotlitowe – część II: Charakterystyka produktów syntezy Xonolite aggregate – part II. Properties of synthesis products

Karolina Dudek*, Jacek Podwórny

ŁUKASIEWICZ Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials, Refractory Materials Division in Gliwice

*corresponding author: K. Dudek, e-mail: k.dudek@icimb.pl

Streszczenie

Celem pracy było wytworzenie krystalicznego xonotlitu z tanich i powszechnie dostępnych surowców, takich jak wapno gaszone i mączka kwarcytowa oraz charakterystyka produktów syntezy hydrotermalnej. Krystaliczny xonotlit, bez udziału nieporządknych faz węglanowych, otrzymano dopiero po zastosowaniu 10-godzinnej syntezy przy ciśnieniu 3 MPa w atmosferze ochronnej argonu. Produkt autoklawizacji jest stabilny termicznie do temperatury 700°C, po przekroczeniu której następuje jego stopniowa dehydroksylacja, a następnie przemiana w wollastonit. Wytworzony xonotlit ma niewielką rozszerzalność cieplną, świadcząca o jego dobrej stabilności wymiarowej do temperatury krystalizacji niskotemperaturowej odmiany polimorficznej wollastonitu wynoszącej ok. 800°C, co sprawia, że może on stanowić dobry półprodukt do produkcji lekkich materiałów izolacyjnych.

Słowa kluczowe: xonotlit, synteza hydrotermalna, krzemiany wapnia, trwałość wymiarowa, gęstość

Summary

The aim of the work was to obtain crystalline xonolite from cheap and commonly available raw materials, such as hydrated burnt lime and quartz flour, and properties of synthesis products. Crystalline xonolite, without any unwanted carbonate phases, was only obtained after applying a protective atmosphere during on-going synthesis for 10 and 24 hours, at a pressure of 3 MPa. The product of autoclaving displays thermal stability up to 700°C and after exceeding this temperature, it is gradually dehydroxylated, and next, transformed into the low-temperature polymorphous form of wollastonite. The obtained xonolite is characterized by slight thermal expansion, indicating its good dimensional stability up to a temperature of crystallization of wollastonite, reaching about 800°C, which makes it a good half-product for the production of light insulating materials.

Keywords: xonolite, hydrothermal synthesis, calcium silicates, dimensional stability, density

1. Wprowadzenie

Niniejsza praca jest kontynuacją artykułu pt. „Kruszywo xonotlitowe – część I: Synteza hydrotermalna” (1). Xonotlit $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ jest perspektywnym materiałem termoizolacyjnym przyjaznym dla środowiska, stosowanym w różnych gałęziach przemysłu, takich jak energetyka, petrochemia, chemia, metalurgia i przemysł materiałów budowlanych (1-7). Zagadnienia związane z jego syntezą stanowią ważną dziedzinę badań, gdyż w środowisku naturalnym minerał ten występuje rzadko, a jego złoża są nieduże. Z tego powodu została podjęta tematyka pierwszej części pracy (1). Duże znaczenie ekonomiczne w zastosowaniu technologii syntezy

1. Introduction

This work is a continuation of the paper entitled „Xonolite aggregate – part I. Hydrothermal synthesis” (1). Xonolite $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ is a prospective environmentally-friendly thermally insulating material, used in various industries, such as energy, petrochemical, chemical, metallurgical and the building materials branch (1-7). Issues related to its synthesis constitute an important area of research, because this mineral is rare in the natural environment and its deposits are scarce. They were discussed in part I of the study (1). The reaction at the lowest possible temperature and during the shortest possible time is of great economic importance

hydrotermalnej xonotlitu w przemyśle ma przeprowadzenie reakcji w możliwie najniższej temperaturze i możliwie krótkim czasie. Istotną jest również możliwość zastosowania surowców wyjściowych tanich, powszechnie dostępnych, lub odpadowych. Stąd w ramach pierwszej części pracy (1) zostały wykonane próby syntezy hydrotermalnej xonotlitu z mączki kwarcytowej i komercyjnie dostępnego wapna hydratyzowanego. Jej celem było wytworzenie krystalicznego xonotlitu oraz określenie wpływu podstawowych parametrów procesu na skład fazowy i morfologię produktów reakcji. Badania wykazały, że przy zastosowaniu ciśnienia 3 MPa i czasu syntezy 10 godzin możliwie jest otrzymanie krystalicznego xonotlitu przy użyciu wyżej wymienionych surowców. Otrzymany xonolit był jednorodny morfologicznie i miał budowę włóknistą. Wydłużenie czasu syntezy do 24 h powodowało jedynie rozrost kryształów xonotlitu i powstanie ziaren o pokroju listkowatym, ale nie wpłynęło na strukturę krystaliczną produktu autoklawizacji.

Różnica pomiędzy metodą wytwarzania xonotlitu zaproponowaną w pierwszej części pracy (1), a najczęściej opisywaną w literaturze, polega na różnicy w czystości użytych surowców wyjściowych oraz zastosowaniu atmosfery ochronnej argonu. Zazwyczaj procesowi autoklawizacji poddawane są substraty o dużej czystości chemicznej, gdyż wpływa ona na szybkość reakcji, strukturę i morfologię oraz trwałość termiczną otrzymanego produktu reakcji (2-25). W części pierwszej pracy (1) zastosowano natomiast mączkę kwarcytową i komercyjnie dostępne wapno hydratyzowane. Z danych literaturowych wynika także, że podczas syntezy hydrotermalnej xonotlitu zauważono jednocześnie powstawanie niepożądanych węglanów, takich jak kalcyt [CaCO_3] lub skawtyt [$\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2$], nawet w przypadku użycia surowców o dużej czystości chemicznej (7-20). Stąd też w części pierwszej pracy (1) szczególną uwagę skupiono na otrzymaniu mieszaniny poreakcyjnej, wolnej od węglanów. Problem został rozwiązany poprzez poddanie materiałów wyjściowych obróbce cieplnej i zastosowanie atmosfery ochronnej argonu, podczas syntezy. Krystaliczny xonolit otrzymano pod ciśnieniem 3 MPa i w czasie, wynoszącym 10 godzin. Celem drugiej części pracy jest zbadanie produktów syntezy hydrotermalnej pod kątem gęstości, stabilności termicznej oraz stabilności wymiarowej.

2. Materiały i metody badań

2.1. Synteza hydrotermalna

Jako surowce wyjściowe do syntezy xonotlitu zostały zastosowane dostępne w handlu wapno gaszone oraz mączka kwarcowa. Mieszanina wyżej wymienionych surowców, o stosunku molowym $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ równym 1:1 oraz wody destylowanej w stosunku do składników stałych W/S 3:1 została poddana statycznej syntezy hydrotermalnej pod ciśnieniem 1,5 MPa i 3 MPa w czasie 5, 10 i 24 godzin. Do syntezy użyto autoklawu parowego Heckmannwerk Pirna. Poszczególne warianty syntezy hydrotermalnej zostały przedstawione w tablicy 1. W przypadku próbek 3 i 4 w celu usunięcia węglanów wapno hydratyzowane zostało wyprażone w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę w atmosferze powietrza,

in the application of hydrothermal xonotlite synthesis in industry. Another important issue is the possibility of using cheap, commonly available or waste starting materials. Hence, as part of the first part of the work (1), attempts were made to carry out xonotlite synthesis from quartzite flour and commercially available hydrated lime. It aimed to produce crystalline xonotlite and to determine the influence of basic process parameters on the phase composition and morphology of the products of the reaction. The investigations have revealed that obtaining crystalline xonotlite from the above mentioned materials is possible using a pressure of 3 MPa and a synthesis time of 10 hours. The obtained xonotlite was morphologically homogeneous and had a fibrous microstructure. Extending the synthesis time to 24h only resulted in the growth of xonotlite crystals and the formation of leaf-shaped grains, but it did not affect the crystal structure of the autoclaved product.

The difference between the method of obtaining xonotlite proposed in part I of the work (1) and those predominant in the literature, lies in the difference in the purity of starting materials used and the application of a protective argon atmosphere. The autoclaving process is usually applied for substrates of high chemical purity, as it affects the reaction rate, structure, morphology and thermal stability of the reaction product obtained (2-25). In first part of the work (1), quartzite flour and commercially available hydrated lime were used. Literature data also indicates that undesirable carbonates, such as calcite [CaCO_3] or scawtite [$\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2$] are produced during xonotlite hydrothermal synthesis, even if the raw materials used have high chemical purity (7-20). Hence, in part I of the work (1), special focus was placed on obtaining a post-reaction mixture, free of carbonates. The problem was solved by subjecting the starting materials to heat treatment and using an argon protective atmosphere during synthesis. Crystalline xonotlite was obtained at a pressure of 3 MPa and a time of 10 hours. The aim of the second part of the work is to study of the properties of the product of hydrothermal synthesis especially density, thermal stability and dimensional stability.

2. Materials and research methods

2.1. Hydrothermal synthesis

Commercially available slaked lime and quartz flour were used as starting materials for the synthesis of xonotlite. The mixture of the above-mentioned raw materials, with the $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ molar ratio of 1:1 and the distilled water/solids ratio WS 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. A Heckmannwerk Pirna steam autoclave was used for the synthesis. Particular variants of the hydrothermal synthesis are presented in Table 1. In the case of samples 3 and 4, in order to remove carbonates, the hydrated lime was calcined at 1000°C for 1 hour in the air and the hydrothermal synthesis was performed under an argon atmosphere. The synthesis products were dried at 110°C for 5 hours in the air atmosphere.

a syntezę hydrotermalną przeprowadzono w atmosferze argonu. Produkty syntezy suszono w temperaturze 110°C przez 5 godzin, w atmosferze powietrza.

2.2. Metody badań

Badania techniką różnicowej analizy termicznej, termogravimetrii i analizę wydzielanych w trakcie badania produktów rozkładu przeprowadzono za pomocą analizatora termicznego STA 409 PC NETZSCH połączonego z kwadropolowym spektrometrem masowym QMS 403 C Aëolos.

Do pomiaru zmian wymiarów liniowych otrzymanego xonotlitu w funkcji temperatury użyto Dylatometru TMA-92 firmy SETARAM. Badania prowadzono w temperaturze od 20 do 1200°C z szybkością grzania 9°C / min. na wypraskach sporządzonych przy nacisku 80 kN.

Badania rentgenowskie przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro MPD firmy PANalytical. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej stosując promieniowanie monochromatyczne Cu K α . Parametry komórek elementarnych xonotlitu wyznaczono w programie Siroquant 4.0 stosując metodę Rietvela, a następnie na ich podstawie wyznaczono gęstość rentgenograficzną xonotlitu.

2.3. Materiały

Materiały wyjściowe zostały szczegółowo opisane w I części pracy (1). Jako źródło CaO do syntezy xonotlitu zastosowano komercyjnie dostępne wapno gaszone. Badania rentgenowskie wykazały, że dominującą fazą użytego materiału był portlandyt - Ca(OH) $_2$. Ponadto zidentyfikowano obecność kalcytu - CaCO $_3$, magnezytu - MgCO $_3$, larnitu - Ca $_2$ SiO $_4$ oraz śladowych ilości krotytu - CaAl $_2$ O $_4$ i majenitu - Ca $_{12}$ Al $_{14}$ O $_{33}$. Jako źródło SiO $_2$ użyto mączki kwarcytowej, w skład której wchodził tylko kwarc.

3. Badania produktów syntezy hydrotermalnej

Badania przeprowadzone w pierwszej części pracy (1) wykazały, że zastosowanie ciśnienia 1,5 MPa i czasu reakcji 5 godzin [próbka 1] były niewystarczające do pełnego przereagowania substratów. W skład mieszaniny poreakcyjnej wchodził kwarc, portlandyt, uwodniony krzemian wapnia Ca $_2$ SiO $_4$ (H $_2$ O) oraz węglany: kalcyt [CaCO $_3$] i scawtyt [Ca $_7$ Si $_6$ (CO $_3$)O $_{18}$ (H $_2$ O) $_2$]. Zidentyfikowano również obecność fazy C-S-H. Krystalizację xonotlitu Ca $_6$ Si $_6$ O $_{17}$ (OH) $_2$ o zaburzonej strukturze krystalicznej zaobserwowano przy zwiększeniu ciśnienia syntezy do 3 MPa w czasie 5 godzin [próbka 2], jednak w reakcji również powstały wspomniane wcześniej węglany. W celu zmniejszenia ich udziału do syntezy próbek 3 i 4 zastosowano uprzednio wyprażone wapno, natomiast żeby zapobiec ich tworzeniu w trakcie procesu, syntezę przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu. Zastosowanie ciśnienia 3 MPa i dwukrotne wydłużenie czasu reakcji do 10 godzin powodowało powstaniem xonotlitu o dużym stopniu krystaliczności. Wydłużenie czasu syntezy do 24 godzin nie wpłynęło znacznie na dyfraktogram próbki. Badania ujawniły również

Tablica 1 / Table 1

PARAMETRY SYNTEZY HYDROTHERMALNEJ XONOTLITU

PARAMETERS OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF XONOTLITE.

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

2.2. Research methods

Differential thermal analysis [DTA], thermogravimetry [TG] and evolution gas analysis [EGA] were performed using a NETZSCH STA 409 PC thermal analyser coupled with a QMS 403 C Aëolos quadrupole mass spectrometer.

Changes in linear dimensions of the obtained xonotlite as a function of temperature were measured with a TMA-92 dilatometer produced by SETARAM. The tests were carried out at a temperature ranging from 20°C to 1200°C, at a heating rate of 9°C/min. on samples prepared at a pressure of 80 kN.

X-ray measurements were performed using a PANalytical X'Pert Pro MPD X-ray diffractometer. Measurements were taken at room temperature using Cu K α monochromatic radiation. Parameters of xonotlite unit cells were determined in the Siroquant 4.0 programme by the Rietveld method and, next, used to determine the X-ray density of xonotlite.

2.3. Materials

The starting materials were characterized in detail in first part of the work (1). Commercially available slake lime was used as a source of CaO for xonotlite synthesis. X-ray investigations revealed that the dominant phase of the material used was portlandite - Ca(OH) $_2$. In addition, calcite - CaCO $_3$, magnesite - MgCO $_3$, larnite - Ca $_2$ SiO $_4$ as well as the traces of crotite - CaAl $_2$ O $_4$ and mayenite - Ca $_{12}$ Al $_{14}$ O $_{33}$ were identified. The source of SiO $_2$ was quartzite flour, which contained only quartz.

3. Characteristics of hydrothermal synthesis products

The investigations conducted in the first part of the study (1) revealed that the applied pressure of 1.5 MPa and the reaction time of 5 hours [sample 1] were insufficient for a complete conversion of the substrates. The post-reaction mixture contained: quartz, portlandite, hydrated calcium silicate Ca $_2$ SiO $_4$ (H $_2$ O) as well as carbonates - calcite [CaCO $_3$] and scawtite [Ca $_7$ Si $_6$ (CO $_3$)O $_{18}$ (H $_2$ O) $_2$]. The disordered amorphous C-S-H phase was also identified. Crystallization of Ca $_6$ Si $_6$ O $_{17}$ (OH) $_2$ xonotlite with a disordered crystalline structure was observed when the synthesis pressure increased to 3 MPa during 5 hours [sample 2]. However, the aforementioned carbonates

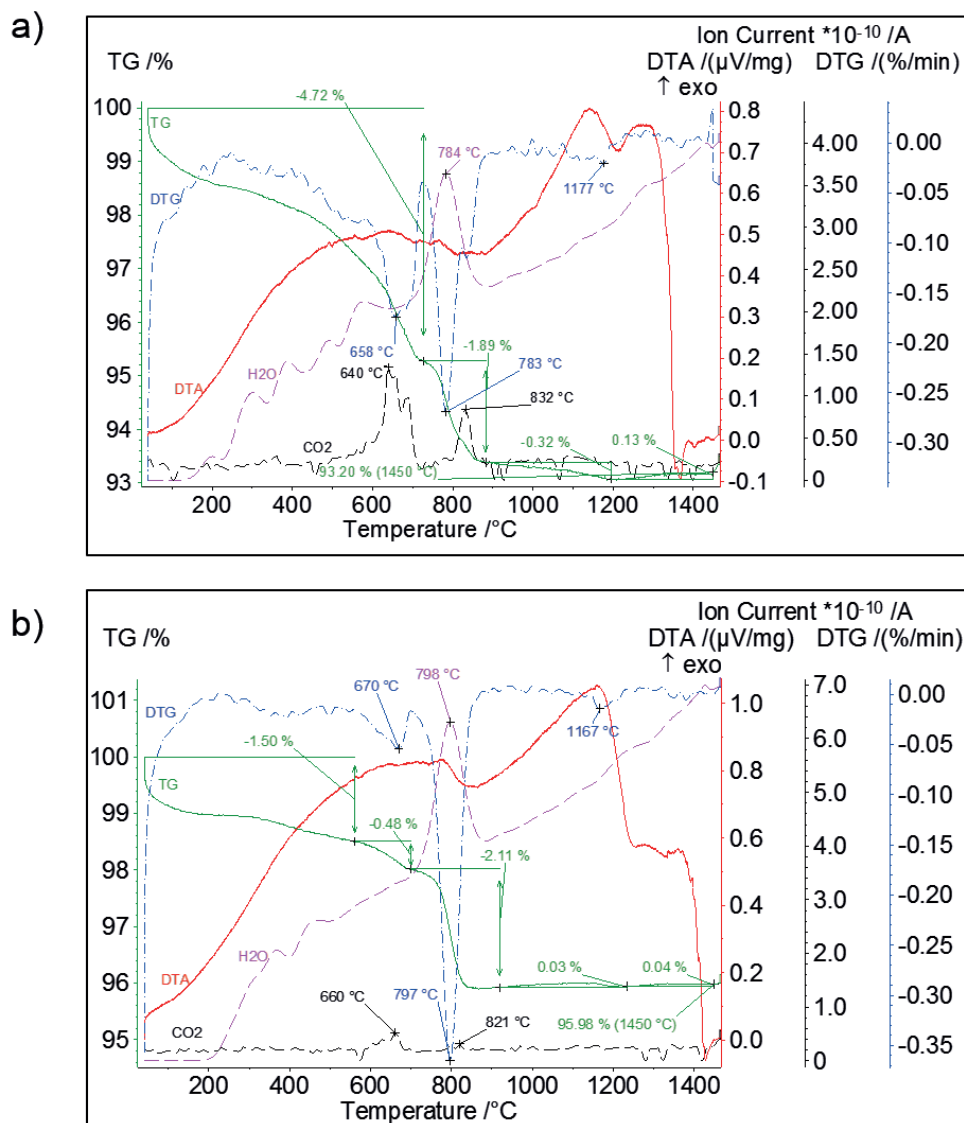
obecność niewielkich ilości kwarcu [$< 1\%$ masowego]. Nie zaobserwowano obecności refleksów pochodzących od faz węglanowych, co potwierdza skuteczność zastosowanych zabiegów.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że zarówno czas trwania syntezy jak i temperatura reakcji mają wpływ na morfologię produktu autoklawizacji (1). Podwyższenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji spowodowało wzrost wielkości włókien xonotlitu, a zastosowanie 24 godzinnej syntezy przy ciśnieniu 3 MPa powodowało wytworzeniem ziaren o pokroju listkowatym.

W celu określenia trwałości termicznej otrzymanego produktu syntezy, przeprowadzono analizę termiczną. Przykładowe wyniki dla próbek syntezowanych przez 5 h i 10 h pod ciśnieniem 3 MPa przedstawiają rysunki 1 a i b. Zaobserwowany efekt endotermiczny wynika z uwalniania wody zaadsorbowanej i wody związanej chemicznie. Proces ten jest wieloetapowy i prawdopodobnie związany jest z występowaniem wody o różnym stopniu związania. Począwszy od ok. 700°C występuje stopniowa dehydroksylacja

were also formed in the reaction. In order to reduce their share in the synthesis of samples 3 and 4, the previously calcined lime was used, and to prevent their formation during the process, the synthesis was carried out in a protective argon atmosphere. The use of a pressure of 3 MPa and a two-fold extension of the reaction time to 10 hours resulted in the formation of xonotlite with the high degree of crystallinity. Extending the synthesis time to 24 hours did not change the pattern of the XRD. The tests also revealed small content of quartz [$< 1\%$ by mass]. The presence of diffraction peaks of the carbonate phases was not observed, which confirms the effectiveness of the applied treatments.

The microscopic observations showed that both the duration of the synthesis and the reaction temperature had an influence on the morphology of the autoclaved product (1). Increasing the temperature and extending the reaction time led to an increase in the size of xonotlite fibres, whereas the application of a 24-hours synthesis at a pressure of 3 MPa resulted in the production of leaf-shaped grains.



Rys. 1. Krzywe DTA / TGA / DTG / EGA dla próbki 2 (a) i 3 (b)

Fig. 1. DTA / TGA / EGA curves for sample 2 (a) and 3 (b)

xonotlitu spowodowana utratą wody konstytucyjnej, a następnie jego przemiana w wollastonit [CS]. Zjawisko to najintensywniej przebiega dla próbki 2 w temperaturze ok. 785°C, a dla próbki 3 w ok. 800 °C. Nieduża różnica w temperaturach przemiany może być spowodowana wbudowaniem obcych jonów w sieć krystaliczną xonotlitu lub różną wielkością krystalicznych włókien xonotlitu (1) - mniejsze włókna wytworzone w krótszym czasie syntezy (5 h) ulegają dehydroksylacji w niższych temperaturach niż duże włókna, otrzymane w wyniku trwającej dłużej reakcji (10 h). W temperaturze ok. 1180°C dla próbki 2 i ok. 1210°C dla próbki 3 następuje przemiana polimorficzna niskotemperaturowej fazy CS w wysokotemperaturową (pseudowollastonit). Prawie 30 stopniowa różnica w temperaturze przemiany polimorficznej może wynikać z różnego stopnia zdefektowania kryształów wollastonitu oraz wbudowanych w sieć krystaliczną zanieczyszczeń. W wyższej temperaturze około 1350°C (próbka 2) i 1420°C (próbka 3) obserwuje się proces spiekania, a następnie topnienie próbki.

W przypadku próbki 2 zaobserwowano również wydzielanie się CO₂. Proces najintensywniej przebiega w temperaturach ok. 640°C i ok. 830°C. Zjawisko to jest związane z rozkładem powstałych w reakcji związków zawierających jony węglanowe: skawtytu w niższej temperaturze i kalcytu w wyższej. Rozkład skawtytu związany jest również z uwalnianiem wody, co jest widoczne na krzywej DTG w zakresie temperatur od ok. 450 do ok. 650°C.

Wydzielanie się niewielkiej ilości CO₂ stwierdzono również w przypadku próbki 3 pomimo tego, że synteza została przeprowadzona w atmosferze ochronnej. Jednak brak refleksów pochodzących od ww. węglanów (1) sugeruje powstanie ich w śladowej ilości, poniżej granicy wykrywalności metody rentgenowskiej. Sumaryczny ubytek masy podczas wygrzewania do 1200°C związany z uwalnianiem CO₂ oraz H₂O w przypadku próbki 2 wyniósł 6,93 %, a w przypadku próbki 3, 4,12 % .

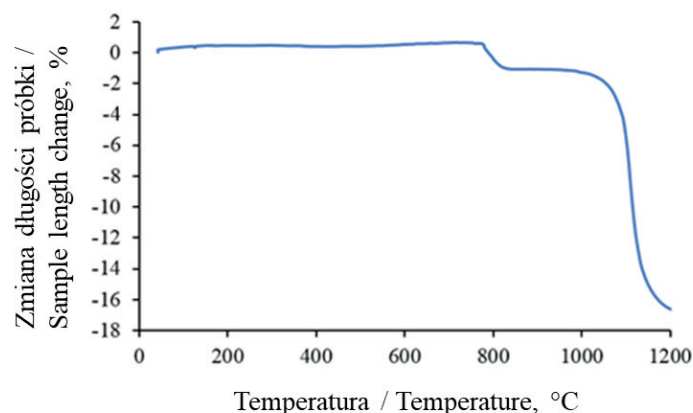
Analiza zmian wymiarów liniowych xonotlitu w zależności od temperatury [rysunek 2] pozwoliła określić trwałość wymiarową otrzymanego materiału. Badania wykazały, że do ok. 800°C następuje nieznaczna rozszerzalność badanego materiału wynosząca ok. 0.6 %, w porównaniu z materiałem w temperaturze pokojowej. Gwałtowny skurcz próbki wystąpił w trakcie przemiany xonotlitu w wollastonit [w zakresie temperatur 800°C -830°C], a następnie powyżej 1050°C, co jest skutkiem spiekania wollastonitu. Badania wykazały, że wytworzony xonolit jest trwały wymiarowo do temperatury ok. 800°C.

Gęstość wytworzonego xonotlitu została wyznaczona metodą rentgenowską w oparciu o parametry komórki elementarnej, doprecyzowane metodą Rietvelda. Określona w badaniach rentgenograficznych gęstość wyniosła odpowiednio dla materiału zsyntezowanego pod ciśnieniem 3 MPa w czasie 10 h 2.702 g/cm³, a dla otrzymanego po 24 godzinnej syntezie 2.698 g/cm³. Zgodnie z danymi literaturowymi (18) wydłużenie czasu syntezy powinno powodować zwiększenie wielkości kryształów o lepszym wykrywalności, a tym samym o gęstości zbliżonej do teoretycznej. Gęstość xonotlitu znana z literatury mieści się w przedziale 2.697 – 2.709 g/cm³. W przypadku materiału wytworzonuzyskanego

In order to determine the thermal stability of the synthesis product obtained, a thermal analysis was performed. Exemplary results for samples synthesized for 5h and 10h under the pressure of 3 MPa have been given in Fig. 1a and b. The observed endothermic effect correlates with the release of adsorbed water and chemically bound water. This multi-stage process is probably related to the different sizes of calcium silicates particles and changes within the amorphous phase. At approx. 700°C begins a gradual dehydroxylation of xonotlite due to the loss of constitutional water, followed by its transformation into wollastonite [CS]. This phenomenon is most intense for sample 2 at a temperature of approx. 785°C, and for sample 3 at approx. 800°C. A slight difference in transformation temperatures may be caused by the incorporation of foreign ions into the xonotlite crystal structure or a different size of crystallized xonotlite fibres (1) - smaller fibres produced in a shorter synthesis time [5h] are dehydroxylated at lower temperatures than large fibres obtained as a result of a longer reaction [10h]. At a temperature of approx. 1180°C for sample 2 and approx. 1210°C for sample 3, the low-temperature CS phase undergoes a polymorphic transformation into the high-temperature one [pseudowollastonite]. The difference of nearly 30 degrees in the polymorphic transformation temperature may result from the different degree of wollastonite crystals defects and impurities, embedded in the crystal lattice. At higher temperatures of about 1350°C [sample 2] and 1420°C [sample 3], the sintering process is observed, followed by the melting of the sample.

In the case of sample 2, the evolution of CO₂ was also observed. The most intense process takes place at temperature of approx. 640°C and approx. 830°C. This phenomenon is related to the decomposition of carbonate ions bearing compounds formed in the reaction: scawtite at a lower temperature and calcite at a higher temperature. Scawtite decomposition is also connected with the release of water, which is visible on the DTG curve at the temperature range from approx. 450 to approx. 650°C.

The evolution of a small amount of CO₂ was also observed for sample 3, despite that the synthesis was carried out in a protective atmosphere. However, the lack of diffraction peaks of the above-



Rys. 2. Zależność wymiarów liniowych od temperatury xonotlitu otrzymanego w syntezie hydrotermalnej pod ciśnieniem 3 MPa w czasie 10 h

Fig. 2. Changes in the linear dimensions versus temperature for xonotlite obtained under the pressure 3 MPa for 10 h

na potrzeby tej pracy z mączki kwarcytowej i wapna gaszonego nieduża różnica w gęstości materiału zsyntezowanego w różnych czasach jest najprawdopodobniej związana z obecnością zanieczyszczeń pochodzących z materiałów wyjściowych i specyficznego ich wbudowania się w sieć krystaliczną xonotlitu (1). Różne obsadzenie węzłów sieci krystalicznej jonami obcymi (takimi jak np. kationy magnezu czy żelaza) prowadzi do różnego stopnia jej zdefektowania, a tym samym wpływa na gęstość rzeczywistą materiału.

4. Wnioski

Zastosowanie ciśnienia 3 MPa i czasu syntezy 10 godzin oraz 24 godzin umożliwia otrzymanie krystalicznego xonotlitu $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ metodą autoklawizacji przy użyciu tanich i powszechnie dostępnych surowców, takich jak mączka kwarcytowa oraz wapno palone. Otrzymany xonotlit jest jednorodny morfologicznie i ma budowę włóknistą. Gęstość rzeczywista materiału otrzymanego po 10 i 24 godzinnej syntezie jest zbliżona. Produkt autoklawizacji jest stabilny termicznie do temperatury 700°C, po przekroczeniu której następuje jego stopniowa dehydroksylacja, a następnie przemiana w wollastonit. Zastosowanie atmosfery ochronnej podczas reakcji zapobiega powstawaniu skawtytu, który obniża trwałość termiczną materiału. Wytworzony xonotlit cechuje niewielka rozszerzalność cieplna świadcząca o jego dobrej stabilności wymiarowej do temperatury krystalizacji niskotemperaturowej odmiany polimorficznej wollastonitu wynoszącej ok. 800°C, co sprawia, że może on stanowić dobry półprodukt do produkcji lekkich materiałów izolacyjnych.

Literatura / References

- K. Dudek, J. Podwórny, Kruszywo xonotlitowe, część I: Synteza hydrotermalna, *Cement Wapno Beton* **24** (4), 259-266 (2019).
- 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** (2) (2010) 295-297.
- Q. Zheng, W. Wang., Calcium silicate based high efficiency thermal insulation, *Brit. Ceram. T.* **99** (4), 187-190 (2000).
- Q. Zheng, D.O. L. Chung, Microporous calcium silicate thermal insulator, *Mater. Sci. Tech. Ser.* **6** (7), 666-670 (1990).
- T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, Phase evolution during autoclaving process of aerated concrete, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (7) 1858-1863 (1992).
- 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).
- N. B. Milestone, Ghanbari K. Ahari, Hydrothermal processing of xonotlite based compositions, *Adv. Appl. Ceram.* **106** (6), 302-308 (2007).
- 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).
- 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).

-mentioned carbonates (1) indicates that their trace amounts have been produced below the detection limit of the X-ray method. The total weight loss during the process of annealing at a temperature of up to 1200°C associated with the release of CO_2 and H_2O in the case of sample 2 reached 6.93%, and in the case of sample 3 - 4.12%.

The analysis of changes in the linear dimensions of xonotlite versus temperature [Fig. 2] allowed the determination of the dimensional stability of the obtained material. The investigations have revealed a slight expansion of the tested material at a temperature of up to about 800°C – reaching approx. 0.6%, compared to the material at room temperature. The rapid shrinkage of the sample was observed during the conversion of xonotlite into wollastonite [in the temperature range of 800°C -830°C) and, next, above 1050°C, which is the results of the sintering of wollastonite. The tests showed that the produced xonotlite is dimensionally stable up to the temperature of approx. 800°C.

The obtained xonotlite density was determined by X-ray based on the parameters of the unit cell, refined by the Rietveld method. The density determined in X-ray examinations reached 2.702 g/cm³, for the material synthesized at a pressure of 3 MPa during 10 hours, and 2.698 g/cm³ for the material synthesized in the 24-hours synthesis. According to the literature data (18), the extension of the synthesis time should result in the growth of crystals with a more perfect morphology, and, in consequence, with a density close to the theoretical one. The xonotlite density known from the literature ranges from 2.697 to 2.709 g/cm³. In the case of the material produced from quartzite flour and slaked lime for the purposes of this work, a slight difference in the density of the material synthesized at different times is most probably related to the presence of impurities from the starting materials and their specific embedding into the xonotlite crystal structure (1). Different filling of the nodes of the crystal lattice with foreign ions, such as, for example, magnesium or iron cations, leads to a different extent of its defects, and, thus, affects the actual density of the material.

4. Conclusions

The use of a pressure of 3 MPa and a synthesis time of 10 hours and 24 hours enables obtaining crystalline xonotlite [$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$] from cheap and widely available raw materials, such as quartzite flour and burnt lime, in the process of autoclaving. The obtained xonotlite is morphologically homogeneous and has a fibrous microstructure. The density of the material obtained after 10 and 24 hours of synthesis, is similar. The autoclaved product is thermally stable up to 700°C. After exceeding this temperature, it is gradually dehydroxylated and, next, transformed into wollastonite. The application of a protective atmosphere during the reaction prevents the formation of scawtite, which reduces the material thermal stability. The produced xonotlite is characterized by low thermal expansion, which proves its good dimensional stability up to the temperature of crystallization of the low-temperature polymorphic type of wollastonite [CS] - approx. 800°C, which makes it a good semi-finished product for the manufacturing of lightweight insulating materials.

- E. Spudulis, V. Šavareika, A. Špokauskas, Influence of hydrothermal synthesis condition on xonotlite crystal morphology, *Materials Science / Medziagotyra* **19** (2), 190-196 (2013).
- F. Liu, J.X. Cao, and B. Zhu, Effect of anion impurity on preparing xonotlite whiskers via hydrothermal synthesis, *Adv. Mater. Res.* **148-149**, 1755-1758 (2011).
- F. Liu, Wang X. D., J. X. Cao, Effect of Na⁺ on xonotlite crystals in hydrothermal synthesis, *Int. J. Min. Met. Mater.* **20** (1), 88-93 (2013).
- 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).
- 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).
- J. Cao, F. Liu, Q. Lin, Y. Zhang, Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag, *Prog. Nat. Sci.* **18**, 1147-1153 (2008).
- F. Liu, X. Wang, J. Cao, Effect of ultrasonic process on carbide slag activity and synthesized xonotlite, *Physcs Proc.* **25**, 56-62 (2012).
- 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).
- L. Black, K. Garbev, A. Stumm, Structure, Bonding and morphology of hydrothermally synthesized xonotlite, *Adv. Appl. Ceram.* **108** (3), 137-144 (2009).
- 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).
- Q. Guangren, K. Guangliang, L. Heyu, L. Aimei, Mg-Xonotlite and its co-existing phases, *Cem. Concr. Res.* **27** (3), 315-320 (1997).
- 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).
- V. Alujević, A. Bejzak, A. Glasnović, Kinetic study of the hydrothermal reaction in CaO-quartz system, *Cement Concrete Res.* **16** (5), 695-699 (1986).
- K. Kunugiza, K. Tsukiyama, S. Teramura, Direct formation of xonotlite fiber with continuous-type autoclave, *Gypsum and Lime* **216**, 288-294 (1988).
- D. S. Klimesch, A. Ray, Autoclaved cement-quartz pastes with metakaolin additions, *Adv. Cem. Bas. Mater.* **7** (1998) 109-118.
- 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** (1975) 203-210.