
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 11

ISSN 1899-3230

Rok V

Warszawa–Opole 2012

RENATA ŻAK*

JAN DEJA**

Synteza i właściwości produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł glinokrzemianowych

Słowa kluczowe: szkła glinokrzemianowe, faza C-S-H, mikrostruktura, hydratacja.

Matryca uwodnionych krzemianów wapnia (faza C-S-H), ze względu na swą obecność w produktach hydratacji materiałów budowlanych, takich jak: cement, spoiwa żużlowo-alkaliczne czy aktywowane szkła glinokrzemianowe, jest w świetle dostępnej literatury wyjątkowo ciekawa, ale co ważne, od wielu lat budzi żywe zainteresowanie. Rozwój technik analitycznych, jak również pojawienie się nowych technik badawczych, stwarza nowe możliwości w badaniu fazy C-S-H, a tym samym w rozwoju nauki – fundamentu technologii. Produkty hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł żużlowych – uwodnione krzemiany wapnia – stanowią obiekt intensywnych prac badawczych, ze względu na proces ich powstawania, strukturę i zmienny skład chemiczny, ale również z punktu widzenia możliwości immobilizowania przez tę fazę substancji niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzkiego.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące syntezy oraz właściwości produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł glinokrzemianowych, czyli uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H. Szczególną uwagę zwrócono na warunki powstawania fazy C-S-H. Ponadto, zbadano wpływ czasu hydratacji i stosunków molowych CaO/SiO_2 na przebieg syntezy prowadzonej w temperaturze pokojowej. Praca obejmuje badania mikrostrukturalne i strukturalne otrzymanych żeli C-S-H. Dokonano także analizy składu fazowego metodą XRD i IR. Obserwacje mikrostruktury otrzymanych żeli wykonano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z wyznaczeniem widma pierwiastków z powierzchni (analiza EDS).

1. Wprowadzenie

Spośród materiałów złożonych ze związków CaO , SiO_2 i H_2O na szczególną uwagę zasługuje faza C-S-H [1–4], do której należy żel C-S-H, będący domi-

* Mgr inż., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

** Dr hab. inż., prof. AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

nującym składnikiem produktów hydratacji z czynu cementowego, spoiw żużlowo-alkalicznych, czy też z czynów zalkalicznie aktywnych szkieł glinokrzemianowych [5–11].

Nazwę C-S-H lub „faza C-S-H” oznaczają uwodnione krzemiany wapienne o tym stopniu uporządkowania struktury i zmiennym składzie chemicznym, w którym stosunek molowy C_2O/SiO_2 przeciętnie mieści się w granicach od 0,8 do 2,0 [12–13].

Przez długi czas fazę C-S-H określano przymiotnikiem „tobermorytopodobną”, jednak ze względu na znaczne różnice w składzie chemicznym, stopniu krystaliczności i budowie anionu $[SiO_4]^{4-}$ została ona zrzucona. Nazwę tę obowiązywała od londyńskiego do tokijskiego Kongresu Chemii Cementu (1953–1969). Wtedy też zaczęto stosować nazwę C-S-H (z ang. *calcium silicate hydrate*) wprowadzoną przez Taylora, która obowiązuje do dnia dzisiejszego [2]. Żel C-S-H charakteryzuje strukturę warstwową, w której podstawowym elementem są warstwy oktaedrowe tlenowapniowe $[CaO_6]$. Należy tutaj zaznaczyć, iż wymiary oktaedrowe pozwalają na dołączenie fragmentów podsiatki anionowej, złożonej z dimerów Si_2O_7 , łańcuchów $Si_3(O/OH)$, bądź monomerów SiO_4 . Dwa sąsiadujące tetraedry są skoordynowane z dwoma jonami wapienymi warstwy, podczas gdy trzeci, nazwany tetraedrem „mostkowym”, łączy dwie kolejne dimery [10, 12].

Badania nad koloidalnymi i żelowymi właściwościami C-S-H sięgają lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Prowadzone były one wówczas przez T.C. Powersa i innych badaczy należących do Portland Cement Association. W ciągu ostatnich 50 lat badania wspomnianych właściwości żelu C-S-H zeszły jednak do szczytu, ustępując interpretacjom struktur, opierającym się na minerałach, takich jak: tobermoryt i jennit [14–16]. Według Taylora [17] faza C-S-H strukturalnie powiązana jest z dwoma minerałami, a mianowicie ze wspomnianym jennitem i 1,4 nm tobermorytem.

Uwodnione krzemiany wapienne, stanowią obiekt intensywnych prac badawczych [12, 14, 18–19] ze względu na proces ich powstania, strukturę, jak również zmienny skład chemiczny. Ponadto, C-S-H jest niezwykle interesujące z punktu widzenia możliwości immobilizowania substancji niebezpiecznych dla zdrowia i życia [20–23]. Do dnia dzisiejszego nie jest w pełni poznana rola, jaką w procesie immobilizacji odgrywa mikrostruktur fazy C-S-H, dlatego też badania należą do wyjątkowo ciekawych.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące właściwości uwodnionych krzemianów wapiennych typu C-S-H, otrzymanych w procesie alkalicznej aktywacji. Szczególną uwagę zwrócono na warunki syntezy żeli C-S-H prowadzonej w temperaturze pokojowej. Określono wpływ stosunków molowych C_2O/SiO_2 oraz cząsteczki hydratacji na powstanie wspomnianych produktów hydratacji alkalicznie aktywnych szkieł glinokrzemianowych.

2. Badania

2.1. Synteza żeli C-S-H alkalicznie aktywowanych

Otrzymanie żeli C-S-H możliwe jest zazwyczaj, według metod powszechnie stosowanych przy badaniach tego produktu opisywanych w literaturze [24–25], w wyniku reakcji substratów, zawierających CaO oraz SiO₂, które wraz z wodą tworzą materiał bardziej lub mniej uporządkowany.

Syntezę alkalicznie aktywowanych produktów hydratacji szkielek glinokrzemianowych, a mianowicie uwodnionych krzemianów wapnia – żeli C-S-H o odpowiednio dobranych stosunkach molowych CaO/SiO₂ (C/S = 1,0 i 1,7), prowadzono na drodze mieszania czystych substratów, będących nośnikami CaO i SiO₂. Jako materiał wyjściowy do syntezy żeli C-S-H wybrano Ca(NO₃)₂ · 4H₂O oraz Na₂Si₃O₇. Alkaliczną aktywację przygotowanych mieszanin przeprowadzono za pomocą 2M roztworu wodorotlenku sodu. Dejonizowana i dekarbonatyzowana woda destylowana posłużyła do otrzymania zawiesiny C-S-H. Surowce wyjściowe zmieszano z odpowiednim roztworem NaOH w stosunku masowym 1:5. Zawiesiny znajdowały się w szczelnie zamkniętych kolbach, celem zapobiegania reakcji karbonatyzacji, umieszczonych na mieszadle magnetycznym. Hydratację, w temperaturze pokojowej: 20 ± 2°C, nastawiono na 7 i 28 dni. Po wspomnianym 7- i 28-dniowym etapie strącania produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkielek glinokrzemianowych, dokonano procesu odsączenia podciśnieniowego, jak również dekantacji otrzymanych zawiesin (w tym 5-krotne przemycie wodą destylowaną i dekarbonatyzowaną). W celu uzyskania finalnego produktu – żeli C-S-H – przystąpiono do etapu suszenia osadów do stałej masy. Należyte wysuszenie próbek do stałej masy jest niezbędne w wielu metodach analitycznych, bowiem woda przyczynia się do tłumienia i zmniejszenia stosunku mierzonego sygnału do poziomu szumów (zakłóceń pomiarowych). W celu precyzyjnego kontrolowania przebiegu operacji suszenia próbek oraz zapobiegania ewentualnej reakcji karbonatyzacji zastosowano suszenie próżniowe z pompą. Uwodnione próbki suszono w eksykatorze próżniowym nad żelem krzemionkowym. Z wysuszonych próbek dla każdej serii (dla każdego stosunku molowego CaO/SiO₂) pobrano jednakowe ilości materiału, rozdrobnilo je w moździerzu, po czym przesiano przez sito o wielkości oczka 0,063 mm, uzyskując w ten sposób rozdrobnienie właściwe dla przeprowadzenia badań mikrostrukturalnych, a także strukturalnych otrzymanych produktów.

2.2. Metodyka

Rentgenowska analiza fazowa (XRD)

Rentgenowską analizę fazową XRD wykonano metodą licznikową na dyfrakto-metrze X'Pert Plus Philips (promieniowanie CuK α). Zakres rejestracji dyfrakto-

gramów to $3\text{--}60^\circ$ (2Θ), przy szybkości rejestracji wynoszącej $0,05^\circ 2\Theta/2$ s. Do opracowania zarejestrowanych dyfraktogramów posłużono się bazą danych ICDD (baza danych do obróbki danych z dyfraktometru rentgenowskiego). Biorąc pod uwagę fakt, iż dyfraktometria rentgenowska XRD sprawdza się jako metoda badawcza przede wszystkim w przypadku substancji krystalicznych, zastosowanie jej do substancji submikrokrystalicznych lub amorficznych, czyli takich, które cechują się słabym uporządkowaniem jest ograniczone. Niemniej jednak metoda ta służyć może do pośredniego wnioskowania, dotyczącego natury utworzonych w wyniku reakcji produktów. Produkt uporządkowany o zdefiniowanym składzie posiada piki dobrze widoczne na dyfraktogramie. Nieobecność wyraźnych pików świadczy o utworzeniu substancji o słabym uporządkowaniu, takich jak np. faza C-S-H. Duża szerokość połówkowa pików, jak również ich niewielka ilość na dyfraktogramach świadczy o tym, że w wyniku reakcji pomiędzy substratami powstaje głównie amorficzna lub submikrokrystaliczna faza.

Badania spektroskopowe w podczerwieni (IR)

Badania spektroskopowe uzyskanych produktów hydratacji szkieł glinokrzemianowych wykonano w zakresie środkowej podczerwieni na spektrometrze fourierowskim FTS 60 VM Bio-Rad. Warunki pracy urządzenia były następujące:

- zakres pomiarowy: $(400\text{--}4000\text{ cm}^{-1})$ MIR,
- zdolność rozdzielcza 2 cm^{-1} ,
- liczba skanów 256,
- technika transmisyjna: pastylki z KBr.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą EDS (SEM/EDS)

Analizę mikrostruktury uzyskanych żeli C-S-H aktywowanych 2M roztworem NaOH oraz jej dokumentację fotograficzną wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Nova NanoSEM 200. Użyto mikroskopu wyposażonego w analizator rentgenowski składu pierwiastkowego w mikroobszarach – EDS. Pomiary odbywały się w „płytkiej” próżni. Ustalono warunki badania, uwzględniając opisywane w literaturze ryzyko dehydratacji próbek podczas badania z zastosowaniem wysokiej próżni. Dehydratacja taka prowadzi do nieodwracalnego uszkodzenia materiału poddanego analizie ze szczególnymi konsekwencjami w jego morfologii. Próbki napyłono węglem. Stosowano powiększenia od 5000 do 20 000 x.

3. Wyniki i dyskusja

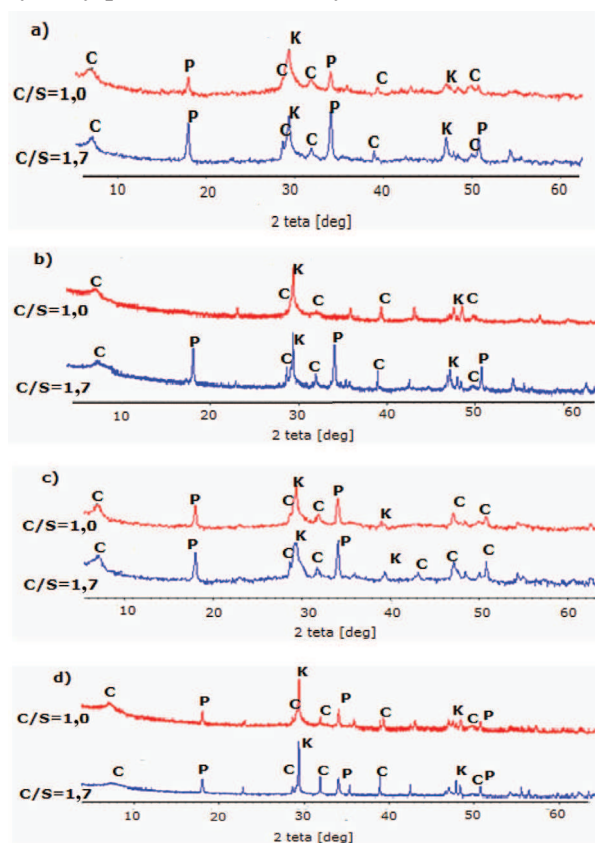
Zgodnie z zaproponowanym celem pracy podjęto badania, których priorytetem było sprawdzenie właściwości zarówno mikrostrukturalnych, jak i strukturalnych otrzymanych żeli C-S-H alkalicznie aktywowanych jako matryc mających zastosowanie w immobilizacji metali ciężkich.

Rentgenowska analiza fazowa

Jako podstawową metodę przy identyfikacji składu fazowego zastosowano dyfraktometrię rentgenowską [24], zdając sobie sprawę z trudności identyfikacji poszczególnych faz, zwłaszcza tych o małym i zmiennym w pewnych granicach stopniu uporządkowania struktury C-S-H, których obraz rentgenograficzny ulega ciągłym, niewielkim zmianom, co może być źródłem błędów wynikających chociażby z subiektywnej oceny kształtu i wielkości pików. Dokonując interpretacji wyników uzyskanych metodą rentgenograficzną, należy liczyć się z koincydencją pików pochodzących od faz strukturalnie ze sobą powiązanych.

Analizie poddano próbki otrzymane w wyniku: 7- i 28-dniowej hydratacji, odbywającej się w temperaturze pokojowej, dodatkowo różniące się sposobem odsączania. Połowa próbek poddana była sączeniu ciśnieniowemu, a pozostała część – dekantacji.

Rentgenogramy próbek żeli C-S-H alkalicznie aktywowanych, różniących się stosunkiem molowym $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ i $1,7$ oraz warunkami przeprowadzonej syntezy przedstawiono na rycinie 1.



C – C-S-H, P – portlandyt,
K – kalcyt

Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogramy żeli C-S-H alkalicznie aktywowanych o stosunkach molowych $C/S = 1,0$ i $1,7$:

a) 7 dni hydratacji i sączenie podciśnieniowe, b) 7 dni hydratacji i dekantacja, c) 28 dni hydratacji i sączenie podciśnieniowe, d) 28 dni hydratacji i dekantacja

Analiza przedstawionych powyżej dyfraktogramów potwierdza, że we wszystkich próbkach głównym produktem hydratacji jest faza amorficzna, występująca w postaci uwodnionych krzemianów wapnia (żel C-S-H), widoczna poprzez podniesienie tła w zakresie kąta 2Θ ok. $6-8^\circ$, ale głównie w zakresie $28-31^\circ$. Tło pomiarowe jest szczególnie duże w przypadku próbek żeli C-S-H o stosunkach molowym C/S = 1,0 i 1,7 syntezowanych przez 28 dni (próbki sączone podciśnieniowo) (ryc. 1 c), co świadczy o większej amorficzności uzyskanych uwodnionych krzemianów wapnia. W przypadku próbek żeli o stosunku molowym C/S = 1,0 i 1,7 (ryc. 1 b i d) o czasie syntezy 7 i 28 dni (dekantowanych) zdecydowanie zauważalny jest mniejszy poziom tła pomiarowego w porównaniu do żeli C-S-H o tych samych stosunkach molowych, lecz uzyskanych przez odsączanie podciśnieniowe. W próbkach żeli zidentyfikowano również piki pochodzące od wtrąceń krystalicznych, tj. portlandyt i kalcyt, które zauważalne są głównie dla próbek nastawionych na 28 dni strącania zarówno dla stosunku C/S = 1,0, jak i C/S = 1,7. Zauważa się wyraźnie mniejszą ilość portlandytu w próbkach o C/S = 1,0. Obecność niewielkich ilości kalcytu to wynik częściowej karbonatyzacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na podstawie intensywności pików można wnioskować, że zawartość fazy C-S-H we wszystkich omawianych próbkach jest bardzo wysoka.

Badania spektroskopowe w podczerwieni

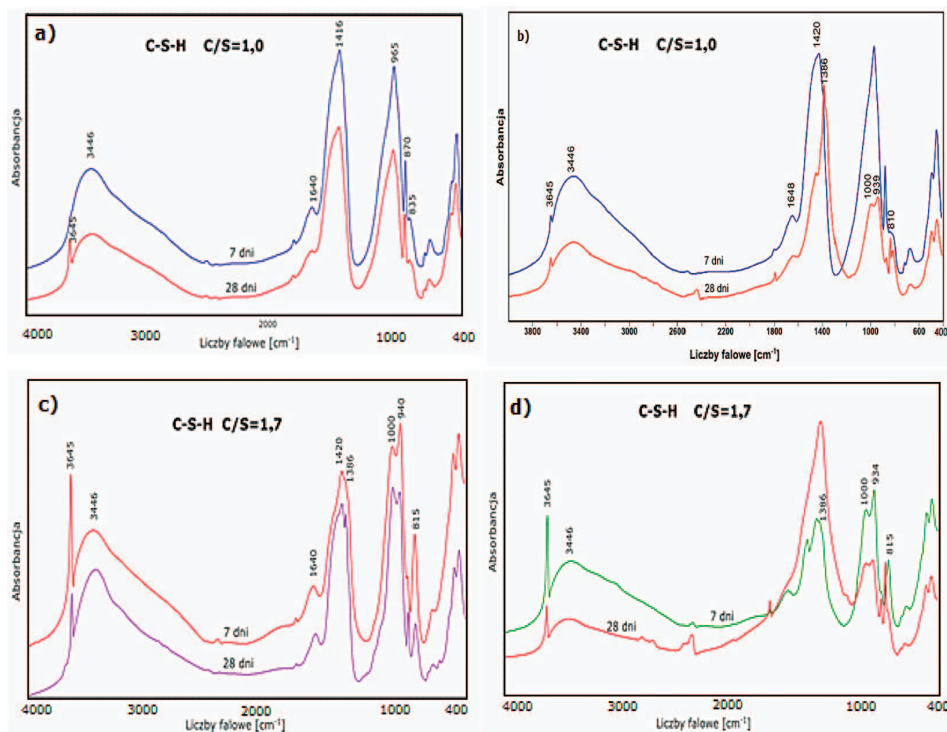
Na rycinie 2 zestawiono widma żeli C-S-H, o stosunkach molowych C/S równych 1,0 i 1,7, z zakresu środkowej podczerwieni.

Porównując widma między sobą można zauważyć ich podobieństwo. Dostrzegalne różnice ujawniają się dopiero przy dokładniejszej analizie widm w poszczególnych zakresach. Różnice te wynikają z różnych rodzajów drgań występujących w strukturach otrzymanych żeli [25]:

- drgania wewnętrzne wiązań Si-O(Si), zachodzące w tetraedrach lub mostkach krzemotlenowych: zakres $1200-450\text{ cm}^{-1}$;
- drgania pseudosieciowe, pochodzące od ponadtetraedrycznych jednostek strukturalnych: zakres $600-800\text{ cm}^{-1}$;
- drgania związane z obecnością w strukturze grup OH: zakres $1600-3700\text{ cm}^{-1}$;
- drgania grup węglanowych: zakres $1400-1500\text{ cm}^{-1}$.

Pasma widm żeli C-S-H analizowanych próbek są zgodne z charakterystyką widm żeli uwodnionych krzemianów wapnia opisywanych w literaturze [26–28]. Pierwsze dwie grupy pasm związane są z krzemianowym szkieletem żeli C-S-H. Na uwagę zasługują intensywne, wąskie pasma przy liczbach falowych ok. $940, 970$ i 1000 cm^{-1} (ryc. 2 a, b, c, d), których obecność świadczy

o niskim stopniu polimeryzacji analizowanych żeli. Pasma te, zgodnie z Yu [29], związane są z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi w tetraedrach $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i pochodzą od potrójnie zdegenerowanych terminowanych drgań symetrycznych rozciągających Si-O. Sygnał przy ok. 815 cm^{-1} jest natomiast charakterystyczny dla wiązań symetrycznych rozciągających Si-O. Są to drgania charakterystyczne dla żeli C-S-H i świadczą o znaczącym procesie kondensacji jonu krzemotlenowego i wysokiej zawartości fazy amorficznej. Zwrócić uwagę dość dużą szerokość połowkowych pasm, szczególnie widoczną w przypadku najintensywniejszego pasma przy 970 cm^{-1} . Potwierdza to wysoki stopień amorficzności uzyskanej fazy C-S-H.



Źródło: J. k w ryc. 1.

Ryc. 2. Widm. w podczerwieni MIR żeli C-S-H aktywowanych 2M NaOH:

- C-S-H o stosunku mol. C/S = 1,0 (hydratacja 7- i 28-dniowa, dekantacja),
- C-S-H o stosunku mol. C/S = 1,0 (hydratacja 7- i 28-dniowa, sączenie podciśnieniowe),
- C-S-H o stosunku mol. C/S = 1,7 (hydratacja 7- i 28-dniowa, sączenie podciśnieniowe),
- C-S-H o stosunku mol. C/S = 1,7 (hydratacja 7- i 28-dniowa, dekantacja).

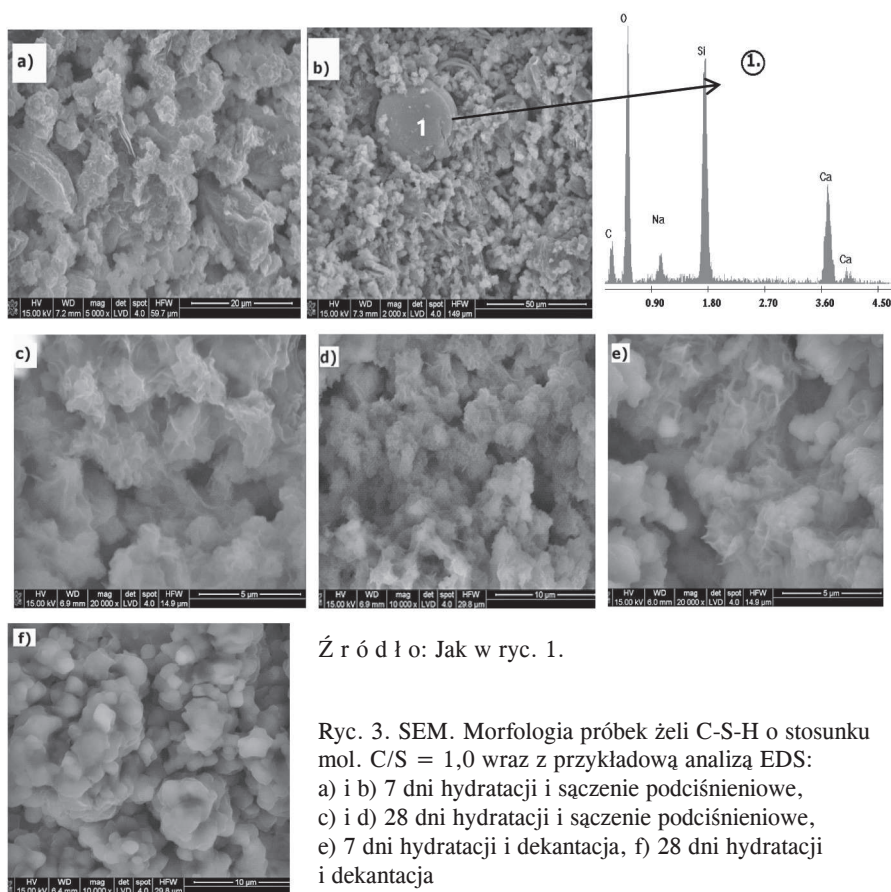
Jak wiadomo, fazy o strukturze nieuporządkowanej wywołują na widmach wzrost szerokości pasm, który związany jest z rozrzutem parametrów geometrycznych sieci. Serie pasm obserwowane w zakresie liczb falowych $670\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ są typowymi drganiami deformacyjnymi (zginającymi) Si-O-Si. Na widmach pojawią

się również pasma widoczne w zakresie 1450–1400 cm^{-1} , które charakterystyczne są dla drgań rozciągających C-O w węglanach [30]. Pasma te związane są z obecnością kalcytu CaCO_3 , potwierdzonego również za pomocą analizy rentgenowskiej (o czym świadczy szczególnie pasmo 1420 cm^{-1}). Trzecia grupa pasm związana jest natomiast z drganiami grup hydroksylowych, pojawiających się odpowiednio w zakresie 3700–3400 cm^{-1} i przy ok. 1640 cm^{-1} . W zakresie wyższych liczb falowych wyraźnie zaznaczają się dwa maksima pasm, które związane są z drganiami rozciągającymi wiązania O-H. Pierwsze z pasm występuje przy liczbie falowej 3642 cm^{-1} i związane jest z drganiami rozciągającymi grup OH^- , rozmieszczonymi w sposób uporządkowany w strukturze. Pasma to występuje w postaci ostrej „szpilki” i charakterystyczne jest dla portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Drugie maksimum, o znacznie większej szerokości połówkowej, związane jest z drganiami realizowanymi w cząsteczkach H_2O . Krzemiany występują w postaci uwodnionej, o czym świadczy intensywność pasm związanych z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych przy ok. 3445 cm^{-1} . Duża szerokość połówkowa tych pasm mówi o nieuporządkowaniu struktury i świadczy o jej amorficzności. Wyjątkiem jest próbka żelu C-S-H przy stosunku molowym C/S = 1,0 (7 dni hydratacji i dekantacja) (ryc. 2 c), dla której obserwuje się jedno charakterystyczne pasmo przy liczbie falowej ok. 3475 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających w cząsteczce wody. Brak jest natomiast pasm pochodzących od portlandytu. Wy tłumaczeniem tego faktu może być: a) karbonatyzacja próbki, b) zmniejszenie stopnia krystaliczności $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c) redystrybucja Ca adsorbowanego na powierzchni produktu hydratacji [31]. Z analizy widm wynika, że im mniejszy stosunek molowym C/S w fazie C-S-H, tym mniejsza intensywność pasm, co świadczy o ilości grup OH^- . Na widmach próbek poddanych 7- i 28-dniowej syntezy pojawiają się pewne różnice związane z udziałem grup hydroksylowych i wody. Uwagę zwraca spadek intensywności pasma 3445 cm^{-1} , zauważalny głównie dla żelu C-S-H przy C/S = 1,7 (28 dni hydratacji i dekantacja, ryc. 2 c). Występowanie pasm w zakresie liczb falowych 1420, 1416, 1414, 1420, 874 i 873 cm^{-1} wskazuje natomiast na obecność drgań rozciągających ($[\text{CO}_3]^{2-}$), świadczących o obecności węglanów w badanych próbkach. Obecność grup węglanowych związana jest z reakcją atmosferycznego dwutlenku węgla z produktami hydratacji. Fakt ten świadczyć może o karbonatyzacji próbek w trakcie ich syntezy, czy też suszenia.

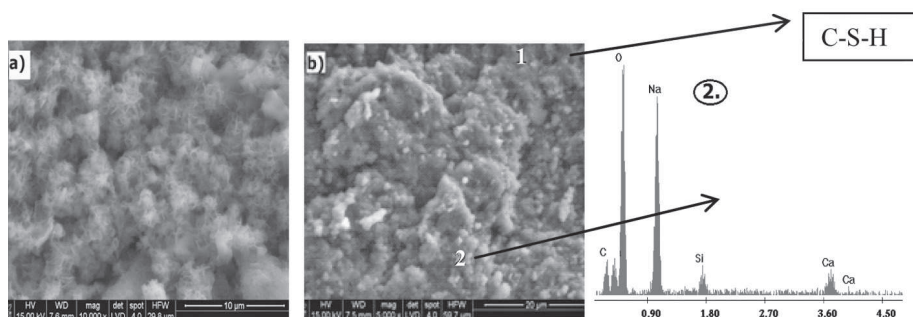
Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą EDS

Obrazy mikrostruktury produktów tworzących się w mieszaninach dotowanych roztworem wodorotlenku sodu pokazano na rycinach 3 i 4. Obserwacje przełamów otrzymanych materiałów w elektronowym mikroskopie skaningowym wraz z analizą EDS ujawniają zbliżoną mikrostrukturę próbek żeli C-S-H. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że produktami hydratacji w głównej mierze są amorficzne odmiany uwodnionych krzemianów wapnia. Zauważalne są również wtrącenia krystaliczne (ryc. 3 b), które najprawdopodobniej są wynikiem nie-

przereagowania reagentów, głównie $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ podczas hydratacji. Ponadto, zaobserwowano dość duże ilości sodu, pojawiającego się na powierzchni fazy C-S-H jako wynik aktywacji żeli C-S-H (widoczny przede wszystkim dla próbek żeli o stosunkach molowych C/S = 1,7, ryc. 4 b). Morfologia próbek żeli C-S-H przedstawia typ II fazy C-S-H (wg klasyfikacji Diamonda), co odpowiada sieci płytek tworzących strukturę trójwymiarową, tzw. plaster pszczeli (ryc. 3). Brak natomiast form morfologicznych w materiale, pochodzących od nieprzereagowanego wodorotlenku wapnia i węgla wapnia, które wykryte zostały metodą XRD i IR. Fakt ten można wytłumaczyć sposobem przygotowania próbki do badania – fragmenty otrzymanego materiału dzielone były na części, przy czym do badania SEM pobierana była względnie płaska powierzchnia świeżo przełamanej próbki. Jeśli karbonatyzacja postępowała w kierunku od powierzchni próbki do jej wnętrza, możliwe jest, że badany środek świeżego przełamu nie uległ procesowi karbonatyzacji w takim stopniu, w jakim skarbonatyzowane były obszary na jego krawędziach.



Obrazy mikrostruktury przedstawione na rycinie 4 bardziej odpowiadają typom morfologicznym III i IV faz C-S-H według wspomnianej klasyfikacji Diamonda. Charakteryzują je nieregularne i izometryczne lub spłaszczone cząstki, tworzące dość zwarte skupienia.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. SEM. Morfologia próbek żeli C-S-H o stosunku mol. C/S = 1,7 wraz z przykładową analizą EDS: a) 7 dni hydratacji i sączenie podciśnieniowe, b) 28 dni hydratacji i sączenie podciśnieniowe

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. W wyniku syntezy prowadzonej w warunkach temperatury pokojowej i przy różnym czasie hydratacji (7 i 28 dni), na drodze reakcji współstrącania w układzie złożonym z czystych składników, otrzymano uwodnione krzemiany wapniowe o nieuporządkowanej strukturze.
2. Mechanizm syntezy uwodnionych krzemianów wapniowych, oprócz oczywistego wpływu czasu i temperatury dojrzewania, uzależniony jest od stosunku molowego CaO/SiO_2 w hydratyzującej zawiesinie krzemianowo-wapniowej.
3. Alkaliczna aktywacja żeli C-S-H za pomocą jonów sodu sprzyja rozkładowi podsieci krzemotlenowej substratu oraz szybkiemu tworzeniu się fazy C-S-H o słabym uporządkowaniu struktury.
4. Żele C-S-H uzyskane dla stosunków molowych $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ i $1,7$ cechują się odmiennymi składami fazowymi i morfologiami.
5. Wyniki otrzymane metodą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD potwierdzają uzyskanie produktu wyjściowego, jakim jest amorficzna faza C-S-H (żel C-S-H). Ponadto, stwierdza się istnienie dodatkowych faz krystalicznych, takich jak: kalcyt czy wodorotlenek wapnia.

6. Widma IR wskazują na wysoki stopień amorficzności uzyskanych produktów C-S-H. Duża szerokość połówkowa pasm potwierdza duży stopień nieuporządkowania struktury.

7. Analiza SEM/EDS potwierdza istnienie uwodnionych krzemianów wapnia o morfologii określanej jako „plaster pszczeli” dla serii żeli o stosunku molowym równym $C/S = 1,0$ oraz istnienie form w postaci ściśle upakowanych skupień ziaren (typ III i IV wg klasyfikacji Diamonda) dla serii próbek o stosunku molowym $C/S = 1,7$.

Literatura

- [1] N o c u ń - W c z e l i k W., *Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych*, „Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN” 1999 „Ceramika” 59.
- [2] T a y l o r H.F.W., *The chemistry of cements*, Academic Press, New York 1964.
- [3] C z a r n e c k i L., B r o n i e w s k i T., H e n n i n g O., *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 2010.
- [4] R a h m a n M.M., N a g a s a k i S., T a n a k a S., *A model for dissolution of $CaO-SiO_2-H_2O$ gel at $Ca/Si > 1$* , „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 1091–1097.
- [5] D e j a J., *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2004.
- [6] M a ł o l e p s z y J., *Hydratacja i właściwości spoiwa żużlowo-alkalicznego*, „Zeszyty Naukowe AGH” 1989 „Ceramika” 53.
- [7] P a l o m o A., L o p e z d e l a F u e n t e J.I., *Alkali-activated cementitious materials*, „Cement and Concrete Research” 2003, Vol. 33, s. 281–288.
- [8] T e n n i s P.D., J e n n i n g s H.M., *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*, „Cement and Concrete Research” 2000, Vol. 30, s. 855–863.
- [9] T h o m a s J.J., J e n n i n g s H.M., *A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste*, „Cement and Concrete Research” 2006, Vol. 36, s. 30–38.
- [10] R i c h a r d s o n I.G., *The nature of C-S-H in hardened cements*, „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 1131–1147.
- [11] R e n a u d i n G., R u s s i a s J., L e r o u x F., C a u - d i t - C o u m e C., F r i z o n F., *Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples. Part 2: Local environment investigated by spectroscopic analyses*, „Journal of Solid State Chemistry” 2009, Vol. 182, s. 3320–3329.
- [12] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [13] N o n a t A., *The structure of C-S-H*, „Cement, Wapno, Beton” 2005, nr 2, s. 65–73.
- [14] R i c h a r d s o n I.R., *The calcium silicate hydrates*, „Cement and Concrete Research” 2008, Vol. 38, s. 137–158.

- [15] Richardson I.R., *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide – based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast – furnace slag, metakaolin or silica fume*, „Cement and Concrete Research” 2004, Vol. 34, s. 1733–1777.
- [16] Bonaccorsi E., Merlino S., Taylor H.F.W., *The crystal structure of jennite, $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$* , „Cement and Concrete Research” 2004, Vol. 34, s. 1481–1488.
- [17] Taylor H.F.W., *Cement chemistry*, Thomas Telford Publishing, London 1997.
- [18] Kurdowski W., *C-S-H state of art*, Part 1, „Cement, Wapno, Beton” 2008, nr 4, s. 216–222.
- [19] Kurdowski W., *C-S-H state of art*, Part 2, „Cement, Wapno, Beton” 2008, nr 5, s. 258–268.
- [20] Nocuń - Wczelik W., *Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H*, „Cement, Wapno, Beton” 1997, nr 5, s. 188–191.
- [21] Gawlicki M., Bobrowski A., Spyrka J., *Immobilizacja metali ciężkich w zaczynach cementowych*, „Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN” 1994 „Ceramika” 44, s. 237–241.
- [22] Giergiczny Z., Król A., *Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concret composites*, „Journal of Hazardous Materials” 2008, Vol. 160, s. 247–255.
- [23] Deja J., *Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} in alkali-activated slag binders*, „Cement and Concrete Research” 2002, Vol. 32, s. 1971–1979.
- [24] Bolewski A., Żabiński W., *Metody badań minerałów i skał*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1979.
- [25] Alpert N.L., Keiser W.E., Szymański H.A., *Spektroskopia w podczerwieni*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1974.
- [26] Taylor H.W.F., *Nanostructure of C-S-H: current status*, „Advanced Cement Based Materials” 1993, Vol. 1, s. 38–46.
- [27] Garcia-Lodeiro I., Fernandez-Jimenez A., Blanco-Varela M.T., Palomo A., *Sol-gel synthesis of cementitious gels (C-S-H and N-A-S-H), FTIR studies*, „Journal of Sol-Gel Science and Technology” 2008, Vol. 45, s. 63–72.
- [28] Nocuń - Wczelik W., *Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicates hydrates*, „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, s. 1759–1767.
- [29] Ping Y., Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F., Cong X., *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H); near-, mid- and far – infrared spectroscopy*, „Journal of the American Ceramic Society” 1999, Vol. 82, No. 3, s. 63–72.
- [30] Sitarz M., Mozgawa W., Handke M., *Ring in the structure of silicate glasses*, „Journal of Molecular Structure” 1999, Vol. 511/512, s. 281–285.
- [31] Lodeiro G., Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Macphée D.E., *Effect of fresh gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium*, „Cement and Concrete Research” 2010, Vol. 40, s. 27–32.

RENATA ŻAK
JAN DEJA

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYDRATION PRODUCTS
OF ALKALINE ACTIVATED ALUMINOSILICATE GLASSES

Keywords: aluminosilicate glasses, C-S-H phase, microstructure, hydration.

The matrix of hydrated calcium silicate (C-S-H phase), due to their presence in the products of hydration of construction materials such as cement, binder slag – alkaline or aluminosilicate glasses, in the light of available literature is extremely interesting, but what is important, for many years provoked still lively interest. The development of analytical techniques, as well as the emergence of new research techniques, opens up new possibilities in the study phase of C-S-H, and thus the development of science – the foundation of technology. The products of hydration of alkali-activated slag glass – hydrated calcium silicates, are the object of intense researches, due to the process of their formation, structure and variable chemical composition, but also from the viewpoint of immobilization through this phase of substances hazardous to human health and life.

The work presents the results of research, concerning on the synthesis and properties of products of hydration of alkali-activated aluminosilicate glasses, the type of calcium silicate hydrates C-S-H as a matrix for immobilization the heavy metals. Particular attention was paid to the conditions of formation the C-S-H phases. Furthermore, effect of hydration time and the molar ratios of CaO/SiO_2 of the mentioned synthesis, carried out at room temperature, were estimated. The work includes microstructure and structure studies of obtained C-S-H gels. Phase composition was analyzed by XRD and IR. Observations of the microstructure of obtained gels were performed using scanning electron microscopy (SEM) with the determination of the spectra of elements from the surface (EDS analysis).