



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O sistemoje susidarančių junginių
hidroterminė sintezė ir jų terminis stabilumas**

Baigiamasis magistro projektas

Ričardas Kleinauskas

Projekto autorius

Doc. dr. Anatolijus Eisinas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O sistemoje susidarančių junginių hidroterminė sintezė ir jų terminis stabilumas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Ričardas Kleinauskas

Projekto autorius

Doc. dr. Anatolijus Eisinas

Vadovas

M. d. dr. Raimonda Kubiliūtė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ričardas Kleinauskas

CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O sistemoje susidarančių junginių hidroterminė sintezė ir jų terminis stabilumas

Akademinių sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdamas kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasis Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs;
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalintas iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Ričardas Kleinauskas



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof. dr. Vaida Kitrytė-Syrpa

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22
2025 m. gegužės 20 d.

Suderinta:

Silikatų technologijos katedros
vedėjas prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas
2024 m. vasario mėn. 6 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių hidroterminė sintezė ir jų terminis stabilumas

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas: nustatyti amorfinio TiO_2 priedo kiekio įtaką junginių susidarymui $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje 200 °C temperatūros hidroterminėje aplinkoje bei įvertinti gautų produktų terminį stabilumą.

Uždaviniai:

1. nustatyti skirtingo amorfinio TiO_2 priedo kiekio ir izoterminio išlaikymo trukmės įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui bei jų terminį stabilumą;
2. ištirti amorfinio TiO_2 priedo įtaką sintetinių kalcio hidrosilikatų struktūros stabilumui hidroterminėmis sąlygomis;
3. nustatyti amorfinio TiO_2 kiekio ir hidroterminio apdorojimo įtaką titanito susidarymui;
4. parengti titanito gamybos technologinio proceso rekomendacijas ir sudaryti medžiagų balansą 100 kg produkto pagaminti.

Reikalavimai ir
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinas

2024-02-02

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Ričardas Kleinauskas

(studento vardas, pavardė)

2024-02-02

(parašas, data)

Kleinauskas, Ričardas. CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O sistemoje susidarančių junginių hidroterminė sintezė ir jų terminis stabilumas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Doc. Dr. Anatolijus Eisinai; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: titanitas, hidroterminė sintezė, kalcio hidrosilikatai, terminis stabilumas.

Kaunas, 2025. 59 p.

Santrauka

Ištirta 5-20 % amorfinio TiO₂ priedo kiekio įtaka junginių susidarymui girolito stochiometriją atitinkančioje CaO-SiO₂-H₂O sistemoje hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje metu. Nustatyta, kad priedas pilnai įsiterpia į hidroterminės sintezės produktus C-S-H(I)/(II), Z-fazę ir girolitą, nes sintezės produktuose nėra fiksuojama TiO₂ naujų. RSDA nustatyta, kad hidroterminės sintezės trukmei esant 4-48 val., bandiniuose su 5-15 % priedo KHS susidarymo ir persikristalizacijos procesai vyksta sparčiau. Lyginant su kituose mišiniuose susidariusiais produktais, didžiausia teigiama įtaka stebima sistemose su 10 % priedo. Bandiniuose su šiuo priedo kiekiu, Z-fazė pilnai persikristalizuoja į girolitą jau po 16 val., o 24-48 val. sintezės produktuose stebimas didžiausias girolitui priskiriamų difrakcinių maksimumų intensyvumas. Priedo įsiterpimą į KHS struktūrą patvirtina VTA rezultatai: DSK kreivėse nėra stebima TiO₂ kristalizacijai į anatazą ar rutilą būdingų efektų. Terminio apdorojimo 900 °C metu, Amorfinis TiO₂ reaguoja su KHS, suformuodamas titanitą. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės metu priedas įsiterpia į sintetinių Z-fazės bei girolito struktūras ir, analogiškai iš pradinių žaliavų mišinio susintetintiems produktams, degimo 900 °C metu produktai persikristalizuoja į titanitą ir volastonitą. Siekiant nustatyti amorfinio TiO₂ koncentracijos bei hidroterminio apdorojimo įtaką titanito sintezės procesui, mišiniai, kurių molinis santykis CaO:SiO₂:TiO₂=1:1:0,90-1,10 hidrotermiškai apdoroti 1 ir 4 val. 200 °C temperatūroje. Hidroterminės sintezės produktuose vyrauja pusiau kristaliniai C-S-H(I)/(II) dariniai, kurie degimo 900 °C temperatūroje metu, produktai persikristalizuoja į titanito bei volastonito mišinį, taip pat stebimi kalcio titanato ir brukito pėdsakai. Nustatyta, kad didžiausias titanito kiekis susidaro po 1 val. hidroterminio apdorojimo degtame produkte esant 1,10 moliui titano dioksido. Ištirta, kad hidroterminis išlaikymas daro teigiamą įtaką žaliavų sąveikai terminio apdorojimo metu, nes analogiškai išdegus žaliavų mišinį be papildomo hidroterminio apdorojimo, titanitui būdingos difrakcinės smailės nėra identifikuojamos.

Kleinauskas, Ričardas. Hydrothermal Synthesis and Thermal Stability of Compounds Formed in the CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O System. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Anatolijus Eisinas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: titanite, hydrothermal synthesis, calcium silicate hydrates, thermal stability.

Kaunas, 2025. 59 pages

Summary

Influence of 5-20 % amorphous TiO₂ additive on gyrolite stoichiometry corresponding CaO-SiO₂-H₂O system during hydrothermal synthesis at 200 °C was analysed. It was determined that the additive fully intercalates into synthesis products C-S-H(I)/(II), Z-phase and gyrolite as no TiO₂ compounds have formed during hydrothermal curing. XRD results established that during 4-48 hour hydrothermal curing, CSH formation and recrystallization processes are accelerated in mixtures containing 5-15 % additive. The Most notable influence is identified in mixtures with 10 % of the additive. In these products, Z-phase has fully recrystallized into gyrolite after only 16-hour hydrothermal synthesis. Additionally, the largest gyrolite diffraction peaks are identified in 24-48 hour synthesis products with 10 % additive. Full additive intercalation is confirmed by STA as DSC curves indicate no effects attributed to TiO₂ recrystallization processes. During calcination in 900 °C, amorphous TiO₂ reacts with CSH, forming titanite. It was determined that the additive intercalates into synthetic Z-phase and gyrolite during hydrothermal curing. Relative to products synthesized from raw materials, the additive reacts with CSH and forms titanite during calcination. To determine the influence of amorphous TiO₂ concentration and hydrothermal curing duration on titanite formation, mixtures with molar ratio of CaO:SiO₂:TiO₂=1:1:0.90-1.10 were hydrothermally cured for 1 and 4 hours in 200 °C. Semi-crystalline C-S-H(I)/(II) compounds were identified in all hydrothermal synthesis products. During annealing in 900 °C temperature, synthesis products recrystallized into titanite and wollastonite mixture along with traces of, calcium titanite and brookite. It was determined that in experimental conditions, the largest amount of titanite (96.91 %) is formed in calcinated products when the duration of hydrothermal curing is one hour and and the concentration of amorphous TiO₂ is 1.10 moles. It was determined that additional hydrothermal curing has a positive influence on raw materials reaction processes during calcination as titanite phase is not identified in hydrothermally untreated and calcinated raw mixtures.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	9
Paveikslų sąrašas.....	10
Santrumpų sąrašas.....	13
Įvadas	14
1. Literatūros analizė	15
1.1. CaO-TiO ₂ -SiO ₂ sistemose susidarantys junginiai bei jų panaudojimas	15
1.2. Titanito sintezės metodai	19
2. Tiriamoji dalis	25
2.1. Naudotos medžiagos	25
2.2. Tyrimų metodika	28
2.3. Tyrimo rezultatai.....	30
2.3.1. Amorfinio TiO ₂ priedo įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui	30
2.3.2. Amorfinio TiO ₂ priedo įtaka sintetinių kalcio hidrosilikatų struktūros stabilumui hidroterminėmis sąlygomis	40
2.3.3. Amorfinio TiO ₂ kiekio ir hidroterminio apdorojimo įtaka titanito susidarymui	44
3. Inžinerinė dalis	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
Išvados	55
Literatūros sąrašas.....	56

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis.....	29
2.2 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	32
2.3 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 8 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	34
2.4 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 16 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	35
2.5 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 24 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	36
2.6 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 48 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	37
2.7 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	38
2.8 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 48 val. (I stadija) ir 4 arba 24 val. (II stadija) izoterminio išlaikymo 200 °C	43
2.9 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 1 ir 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C	46
2.10 lentelė. Sintezės produktų kristalinių fazių sudėtis.....	47
2.11 lentelė. Sintezės produktų kristalitų dydžiai, nm.....	48
2.12 lentelė. Sintezės produkto su 1,10 mol TiO ₂ priedu savitojo paviršiaus ploto ir porų tūrio parametrai.....	49
3.1 lentelė. Titanito gamyboje naudojamų žaliavų parametrai	50
4.1 lentelė. CaCO ₃ atsargumo ir pavojingumo frazės [45]	52
4.2 lentelė. CaO atsargumo ir pavojingumo frazės [46]	53
4.3 lentelė. Amorfinio TiO ₂ atsargumo ir pavojingumo frazės [47]	53
4.4 lentelė. SiO ₂ ·nH ₂ O atsargumo ir pavojingumo frazės [48].....	54

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Titanito kristalinė struktūra. Čia: a; b; c – gardelės x; y ir z ašys [1]	15
1.2 pav. $\text{CaSiTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ atominės struktūros modelis. Fe^{3+} priedo koncentracija, mol: a – 0; b – 0,01; c – 0,05; d – 0,1 [17]	17
1.3 pav. Titanito dielektrinės konstantos ϵ vertės priklausomybė nuo temperatūros bei natrio ir niobio priedo kiekio [30].....	18
1.4 pav. Įvairių pirmos klasės kondensatorių dielektrinės konstantos ϵ vertės priklausomybė nuo temperatūros [32].....	19
1.5 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0,5-1 val. [11]	20
1.6 pav. $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintezės produktų, kurie apdoroti skirtingomis laiko trukmėmis 1200 °C temperatūroje, RSDA kreivės [11]	20
1.7 pav. 1400 °C temperatūroje gauto stikliškosios struktūros bandinio, kuris papildomai termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose RSDA kreivės [34]	21
1.8 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka, kai mišinys termiškai apdorotas po mechanocheminės aktyvacijos [34]	21
1.9 pav. Mechanochemiškai apdoroto mišinio po apdorojimo skirtingoje temperatūroje RSDA kreivės. Čia: P – CaTiO_3 , Q – SiO_2 kvarcas [36]	22
1.10 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant bendro nusodinimo metodą [37]	22
1.11 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant zolių gelių metodą [37].....	23
1.12 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant degimo metodą [37].....	23
1.13 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio paruošimas hidrofobinės aglomeracijos metodu [13].....	24
2.1 pav. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivė	25
2.2 pav. Amorfinio SiO_2 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %).....	25
2.3 pav. Amorfinio silicio dioksido VTA kreivė (1 – DSK, 2 – TG).....	26
2.4 pav. CaCO_3 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %)	26
2.5 pav. Kalcio karbonato RSDA (a) ir VTA (b) kreivės (1 – DSK, 2 – TG). Čia: C – CaCO_3	27
2.6 pav. 1 val. 900 °C temperatūroje degto CaCO_3 RSDA kreivė. Čia: C* – CaO	27
2.7 pav. Amorfinio TiO_2 in-situ RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Apdorojimo temperatūra: 1 – 25; 2 – 400; 3 – 425; 4 – 450; 5 – 475; 6 – 500; 7 – 525; 8 – 575 °C. Čia A – TiO_2 anatazo fazė.....	28
2.8 pav. Amorfinio TiO_2 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %).....	28
2.9 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO_3 ; K – CSH(I)/(II)	32

2.10 pav. ^{29}Si (a) ir ^1H (b) spektrai: 1 kreivė – pradinio mišinio (C/S=0,66) su 20 % amorfinio TiO_2 priedu; 2 kreivė – gyno sintezės produkto ir 3 kreivė – sintezės produktų su 20 % amorfinio TiO_2 priedu, kurie gauti po 4 val. Hidroterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje.....	33
2.11 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 8 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO_3 ; K – CSH(I)/(II)	34
2.12 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 16 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO_3 ; K – CSH(I); G – girolitas	35
2.13 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 24 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO_3 ; G – girolitas	36
2.14 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 48 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: C – CaCO_3 ; G – girolitas.	37
2.15 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: C – CaCO_3 ; G – girolitas	38
2.16 pav. ^{29}Si (a) ir ^1H (b) BMR spektrai: 1 kreivė – pradinio mišinio (C/S=0,66) su 20 % amorfinio TiO_2 priedu; 2 kreivė – gyno sintezės produkto ir 3 kreivė – sintezės produktų su 20 % amorfinio TiO_2 kiekiu, kurie gauti po 72 val. hidroterminio išlaikymo 200 C temperatūroje	39
2.17 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. terminio apdorojimo 900 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: V – volastonitas; P – pseudovolastonitas, T – titanitas.....	39
2.18 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. terminio apdorojimo 900 °C temperatūroje, spalvos pokyčiai, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 0 (a) ; 20 (b)	40
2.19 pav. Hidrotermiškai apdoroto amorfinio TiO_2 RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, val.: 1 – 4; 2 – 72. Čia: A – anatazas; B – brukitas.....	41
2.20 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 16 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val., kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %:1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z-fazė; G – girolitas; C – CaCO_3	42
2.21 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val., kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %:1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: G – girolitas; C – CaCO_3	42
2.22 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val. DSK kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %:1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20.....	43
2.23 pav. 1 val. 900 °C temperatūroje degtų dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai sintetinant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val. RSDA kreivės, kai pradinio	

mišinio molinis santykis $C/S=0,66$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20. Čia: V – volastonitas; P – pseudovolastonitas; T – titanitas	44
2.24 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=1$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: K – C-S-H(I)/(II)	45
2.25 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo DSK kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=1$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10.....	45
2.26 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. degimo 900 °C temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=1$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: T – titanitas; B – brukitas; V – volastonitas; P – perovskitas.....	47
2.27 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po degimo 900 (a) ir 1200 °C (b) temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=1$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: P* – portlanditas; V – volastonitas; R – rutilas; P – perovskitas; L – larnitas; C* – kalcio oksidas; Q – kvarcas; S* – kristobalitas.....	48
3.1 pav. Dvistadijinė titanito gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1, 10, 14 – bunkeriai; 2 – talpykla; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūrinis dozatorius; 5 – propelerinis maišytuvas; 6 – siurbliai; 7 – autoklavas; 8 – centrifuga; 9 – sraigtinis transporteris; 10 – bunkeris; 11 – verdančio sluoksnio krosnis; 12 - ciklonas, 13 – silosai, Or ₁ –įtekantis oro srautas, Or ₂ – ištekantis oro srautas.....	50
4.1 pav. Pavojaus piktogramos: pavojus sveikatai (a); ėsdinanti medžiaga (b); didelis pavojus sveikatai (c) [44-47]	54

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

VTa – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

BMR – branduolių magnetinis rezonansas

KHS – kalcio hidrosilikatai

Ivadas

Vienas iš dažniausiai susidarančių junginių kalcio, silicio ir titano oksidinėje sistemoje yra titanitas. Kiti rečiau susidarantys junginiai yra kalcio titanatas ir volastonitas. Titanitas yra nesosilikatų grupės titanito pogrupio junginys, randamas magminėse ir nuosėdinėse uolienose. Jo kristalinėje struktūroje gali įvykti jonų mainų reakcijos, todėl gamtinis titanitas dažnai yra užterštas įvairių metalų priemaisomis. Dėl savo unikalių struktūros, optinių savybių, terminio atsparumo bei galimybės koreguoti jo savybes priedų įterpimu, titanitas yra plačiai naudojamas keraminių glazūrų ir pigmentų gamyboje. Titanitas yra biologiškai suderinamas ir chemiškai inertiškas kūno skysčių aplinkoje, todėl yra taikomas biomedicinoje kaip alternatyva kalcio fosfatams ir silikatams. Taip pat dėl gebos į savo kristalinę struktūrą įsiterpti įvairių metalų kaip aktinidų jonus, yra vykdomi jo, kaip radioaktyvių medžiagų stabilizatoriaus tyrimai. Titanito gamybai yra naudojami kietafazis, bendro nusodinimo, zolių-gelių ir kiti metodai, tačiau ištirta, kad daugeliu atveju produkto gamybai yra reikalingi aukšti energetiniai kaštai, o gaunamas titanitas dažnai yra tik dalinai grynas dėl pilnai nesureaguojančių tarpinių sintezės produktų. Tikėtina, kad hidroterminio apdorojimo metu, amorfinis TiO_2 priedas įsiterps į $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje besiformuojančių kalcio hidrosilikatų struktūrą, sudarydamas homogenišką mišinį ir tai turės teigiamos įtakos žaliavų tarpusavio sąveikai papildomo terminio apdorojimo metu.

Darbo tikslas: nustatyti amorfinio TiO_2 priedo kiekio įtaką junginių susidarymui $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje metu ir ištirti sintezės produktų savybes.

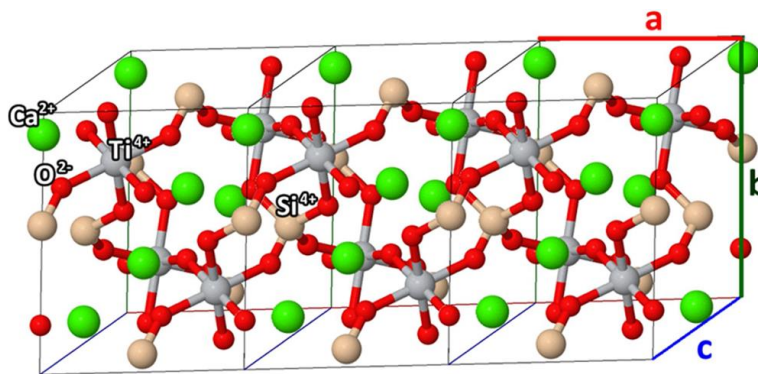
Uždaviniai:

1. nustatyti skirtingo amorfinio TiO_2 priedo kiekio įtaką ir izoterminio išlaikymo trukmės įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui bei jų terminį stabilumą;
2. ištirti amorfinio TiO_2 priedo įtaką sintetinių kalcio hidrosilikatų struktūros stabilumui hidroterminėmis sąlygomis;
3. nustatyti amorfinio TiO_2 kiekio ir hidroterminio apdorojimo įtaką titanito susidarymui;
4. parengti titanito gamybos technologinio proceso rekomendacijas ir sudaryti medžiagų balansą 100 kg produkto pagaminti.

1. Literatūros analizė

1.1. CaO-TiO₂-SiO₂ sistemose susidarantys junginiai bei jų panaudojimas

Pagrindinis ir dažniausiai tikslinis junginys, kuris susidaro kalcio, silicio ir titano oksidinėje sistemoje yra titanitas (CaTiSiO₅). Šis junginys turi du pavadinimus: titanitas arba sfenas. Titanitas yra nesosilikatų grupės titanito (Ca_x[O/SiO₄]) (X = Ti, Sn, V) pogrupio mineralas, susidarantis magminėse ir nuosėdinėse uolienose [1]. Titanitas pavadintas pagal minerale esamą didelį titano kiekį (~41%). Jis atrastas 1787 m. A. Pictet'o ir jo mineralinė struktūra aprašyta 1795 m. M. Klaproth'o [2]. Šis junginys pasižymi terminiu stabilumu iki 1400 °C laipsnių, jo tankis yra 3500 kg/m³, kietumas pagal moso skalę kinta nuo 5,0 iki 5,5. Titanitui yra būdinga monoklininė A2/a ir P2₁/a simetrija. Jo, kaip ir kitų nesosilikatų grupės junginių, kristalinei struktūrai yra būdingi izoliuoti (arba laisvieji) [SiO₄]⁴⁻ tetraedrai. Šie tetraedrai yra susijungę ne per deguonies anijonų poras, o per metalų katijonus [1, 3]. Jo struktūra yra sudaryta iš TiO₄ oktaedrų grandinių, sujungtų titano atomais per kristalografinę {100} ašį. TiO₄ oktaedrai yra kryžmiškai sujungti SiO₄ tetraedrų (**1.1 pav.**). Netaisyklingi CaO₇ poliedrai suformuoja persipinančias grandines, kurių kraštai yra sujungti deguonies poromis {101} kryptimi [4].



1.1 pav. Titanito kristalinė struktūra. Čia: a; b; c – gardelės x; y ir z ašys [1]

Gamtinio bei sintetinio titanito kristalinėje struktūroje gali įvykti jonų mainų reakcijos. Tarp sluoksnyje esantys Ca²⁺ jonai gali būti pakeisti šarminių, šarminių žemių bei tauriųjų metalų ar aktinidų (Ac⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) jonais. Tuo tarpu kristalinėje struktūroje esantis titanas gali būti pakeistas tokiais metalų jonais, kaip Fe^{2+/3+} ir Al³⁺ bei rečiau Nb²⁺, Ta³⁺, Mg²⁺, Zr²⁺, Sn²⁺ [1, 5]. Jonų mainų reakcijos metu keičiantis medžiagos kristalinės struktūros parametrams įvyksta reikšmingi energijos juostos pokyčiai, lemiantys skirtingą regimosios spinduliuotės sugertį, todėl kintant pašalinių metalų jonų prigimčiai ir jo kiekiui titanito struktūroje, taip pat pakinta ir jo atspalvis. Pavyzdžiui, geltoną titanito atspalvį lemia Ti⁴⁺ jonus dalinai pakeitusios Fe³⁺ priemaišos [6].

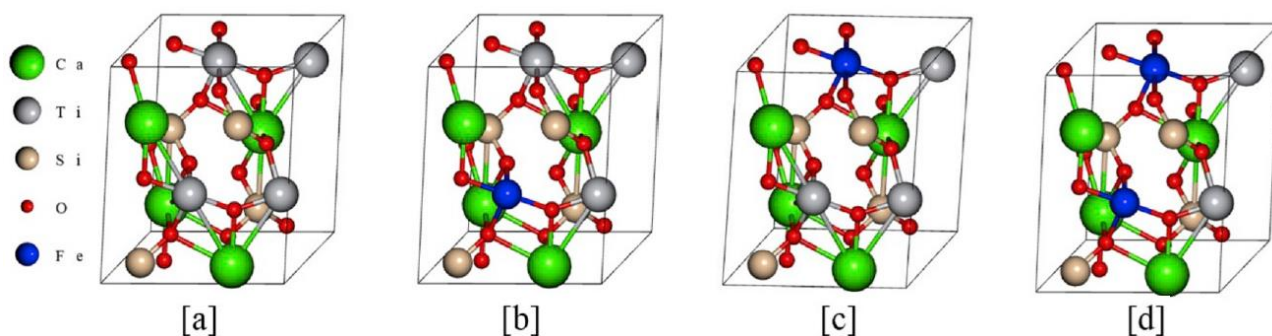
Titanito grupei priklauso gamtoje mažiau paplitę izostruktūriniai analogai malaiaitas (CaSnSiO₅) ir vanadomalaiaitas (CaVSiO₅) [7]. Malaiaite titano jonai yra pilnai pakeisti alavo jonais. Šis mineralas pirmą kartą atrastas 1965 m. Malazijoje [8]. Malaiaitas kristalizacijos metu sudaro monoklininę kristalinę struktūrą. Joje kampuose esantys SnO₆ oktaedrai yra sujungti SiO₄ tetraedrų, o tarp plokštumėje erdvėje esantys Ca²⁺ jonai sudaro netvarkingai išsidėsčiusius CaO₇ poliedrus [9]. Sekantis izostruktūrinis titanito analogas yra vanadomalaiaitas (CaVSiO₅). Šis junginys pavadintas

dėl analogiškos malaiaitui struktūros, kurioje alavas yra pilnai pakeistas vanadžiu. Jis atrastas 1993 m. R. Basso'o, jo mineralinė struktūra aprašyta 1994 m. [10].

Sintetinis titanitas ir malaiaitas yra plačiai naudojami keraminių glazūrų gamyboje. Iš šių medžiagų sudarytos glazūros pasižymi aukštu terminiu atsparumu ir dideliu šviesos atspindžio koeficientu. Jų struktūrose esantys jonai gali dalyvauti jonų mainų reakcijose, todėl gaunamų dangų atspalvis gali būti lengvai koreguojamas naudojant skirtingus priedus. Baltos keraminės glazūros yra gaminamos iš kietų, termiškai atsparių, aukštu šviesos atspindžio koeficientu pasižyminčių metalų oksidų tokių kaip ZrO , $ZrSiO_4$ ir TiO_2 [11, 12]. Ištirta, kad titanitas gali būti panaudotas kaip spalvines savybes modifikuojantis priedas arba kaip termiškai atsparesnis analogas, keičiant dalį kristalinės TiO_2 atmainos žaliavos. Terminio apdorojimo metu 800-900 °C temperatūroje, TiO_2 (anatazas) persikristalizuoja į termiškai stabilų rutilą, kuris neigiamai veikia glazūros optines savybes t.y. lemia paviršiaus geltonėjimą ir grublėjimą. Sun ir kt. ištyrė, kad, anatazą sumaišius su $CaCO_3$ ir amorfiniu SiO_2 , jo persikristalizavimo į rutilą tikimybė sumažėja. Terminio apdorojimo 700 °C temperatūroje metu anatazas reaguoja su CaO , sudarydamas baltos spalvos perovskitą – kalcio titanatą ($CaTiO_3$). Veikiamas 900-1200 °C temperatūros, $CaTiO_3$ sureaguoja su SiO_2 priedu, suformuodamas titanitą. Šios $CaTiSiO_5$ ir $CaTiO_3$ mišinio glazūros šviesumas ($L = 94,41$) yra neženkliai didesnis, nei plačiai pramonėje naudojamo $ZrSiO_4$ ($L = 89,28-90,30$ %). Kitas $CaTiSiO_5$ ir $CaTiO_3$ mišinio glazūros privalumas yra mažesni pradinių žaliavų ir gamybos kaštai lyginant su pramonine $ZrSiO_4$ glazūra [12]. Yangzi ir kt. ištyrė, kad, žaliavas paruošus pagal hidrofobinės aglomeracijos metodą, $CaTiO_3/CaSiTiO_5$ glazūros susidarymo temperatūra (1125 °C) gali būti iki 100 °C žemesnė nei $ZrSiO_4$. Dėl savo optinių savybių titanito glazūra taip pat gali būti taikoma pastatų apdailoje kaip mechaniškai stipri, saulės šilumą atspindinti danga [13].

Sintetinis malaiaitas yra plačiai naudojamas keraminių pigmentų pramonėje. Vykdamas malaiaito legiravimą chromu, gaunamas sintezės produktas yra sodriai rožinės spalvos pigmentas PR233 ($CaSnO(Si_{1-x}Cr_x)O_4$) [14]. Ištirta, kad malaiaito stochiometrinę sudėtį atitinkantį CaO , SnO ir SiO_2 mišinį, kuriame dalis SiO_2 pakeista Cr_2O_3 priedu, termiškai apdorojant 1300 °C temperatūroje, Cr^{3+} jonai įsiterpia į malaiaito struktūrą per deguonies vakansijas arba pakeičia struktūroje esančius Si^{4+} jonus. Nustatyta, kad nuo 0,01 iki 0,1 mol Cr^{3+} jonų įsiterpimas į malaiaito struktūrą beveik nekeičia jo kristalinės gardelės parametru verčių, nes sintezės produktuose susidaro malaiaitui būdinga monoklininė struktūra, o kristalinės gardelės tūris sumažėja neženkliai, nuo 389,3 iki 388,9 Å³ [14]. Tačiau Cr^{3+} jonams terpiantis į kristalinę struktūrą įvyksta reikšmingi energijos juostos pokyčiai, lemiantys skirtingą regimosios spinduliuotės sugertį, todėl tiksliniam sintezės produktui yra būdingas rožinis atspalvis. Skirtingai nuo švino, selenio ar kadmio pagrindo raudonų pigmentų, chromu legiruotas malaiaitas yra termiškai atsparesnis, žymiai mažiau toksiškas ir jo išgaunamas rožinis atspalvis yra sodresnis [15, 16].

Pereinamaisiais metalais legiruotas sintetinis titanitas taip pat gali įgauti įvairių atspalvių. Nustatyta, kad $CaSiTiO_5$ stochiometrinę struktūrą atitinkantį mišinį, kuriame dalis TiO_2 pakeista Fe_2O_3 priedu, susintetinus kietfaziu metodu, Fe^{+3} jonai įsiterpia į titanito kristalinę struktūrą, pasikeisdami joje esančius Ti^{+4} jonus (**1.2 pav.**).



1.2 pav. $\text{CaSiTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ atominės struktūros modelis. Fe^{3+} priedo koncentracija, mol: a – 0; b – 0,01; c – 0,05; d – 0,1 [17]

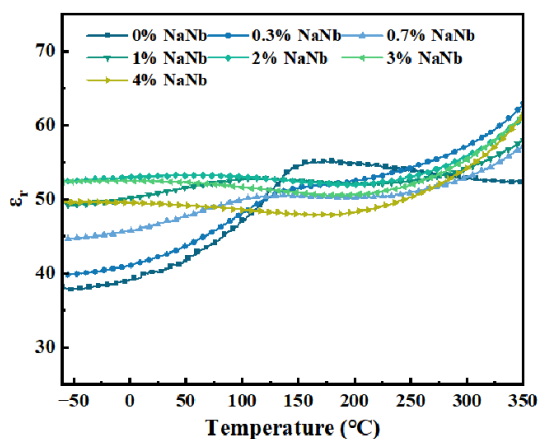
0,2 mol TiO_2 pakeitus Fe_2O_3 priedu, sintezės produkto kristalinės gardelės diametras padidėja apie $\sim 0,05$ Å. Galutinis sintezės produktas yra rudo atspalvio, kurio sodrumas yra proporcingas nuo priedo koncentracijos [17]. Analogišku metodu susintetinus chromo priedu legiruotą titanitą, gaunami žalsvos ir rudos spalvos produktai, kurių sodrumas priklauso nuo chromo priedo koncentracijos ir produkto apdorojimo temperatūros. Hajjaji ir kt. ištyrė, kad chromo jonai į titanito struktūrą pilnai įsiterpia apdorojimo 1300°C temperatūroje metu. Manoma, kad esant mažesnei apdorojimo temperatūrai, titanitas pilnai nesusiformuoja, o chromo priedas susijungia su tarpiniais sintezės produktais. Chromu legiruotas titanitas yra stabilesnė ir mažiau toksiška alternatyva rudiems pigmentams kaip NiFe_2O_4 , $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_4$ ar manganu legiruotam rutilui [18]. Galimybė gryną kalcio karbonatą pakeisti alternatyviomis kalcio turinčiomis žaliavomis leidžia šį pigmentą gaminti tvariais ir ekonomiškais metodais [15].

Dėl gebos į struktūrą įsiterpti aktinidų (kaip urano) jonus ir sumažinti jų judrumą, titanitas yra tinkamas radioaktyvių elementų cheminiam surišimui. Šiuo metu radioaktyvių elementų stabilizavimui yra naudojamas itin korozijai atsparus cirkonolitas $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [19-21], tačiau dideli žaliavų kaštai ir aukšta terminio proceso temperatūra ($\sim 1400^\circ\text{C}$) [22] skatina ieškoti alternatyvių žaliavų. Teng ir kt. ištyrė, kad titanito stechiometriją atitinkančio mišinio su urano nitrato priedu terminio apdorojimo metu U^{4+} jonai gali pakeisti titanito kristaliniame tarp sluoksnyje esančius Ca^{2+} jonus. RSDA kreivėse stebima vyraujanti titanito fazė parodo, kad uranas yra surištas. Tikslinio produkto $\text{Ca}_{0,92}\text{U}_{0,04}\text{TiSiO}_5$ cheminis stabilumas po 28 d., t.y. urano pasišalinimo greitis ($> 2 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) yra tik du kartus didesnis nei cirkonolito ($> 1 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) [23, 24].

Titanitas yra tinkamas naudoti biomedicinos inžinerijos srityje kaip mechanškai atsparesnė ir chemiškai inertiškesnė alternatyva kalcio fosfatams ir kalcio silikatams. Ištirta, kad modelinėje kūno skysčių aplinkoje grynai kalcio silikatai tirpsta, o susidarantys Ca^{2+} jonai terpę persotina bei padidina jos pH. Wu ir kt., tirdami volastonito (CaSiO_3) ir titanito biosuderinamumą modelinėje kūno skysčių aplinkoje, nustatė, kad per 7 dienas, volastonitas irimo metu praranda iki 11% savo masės, o ištirpę Ca^{2+} jonai padidina terpės pH iki nuo 7,2-7,7 iki 8,1-8,6. Analogiškais sąlygomis išlaikyto titanito masės nuostoliai yra minimalūs (iki 1%). Nustatyta, kad jonų koncentracijos padidėjimas terpėje ženkliai stabdo ląstelių dauginimąsi [25], nes po 14 dienų auginimo, ant titanito paviršiaus nusodintų modelinių kaulinių ląstelių kiekis išaugo iki 15 kartų lyginant su volastonito paviršiumi, taip pat titanito paviršiaus mikrostruktūra išlieka nepakitusi, t.y., neyra ir negrublėja [26].

Titanitas gali būti pritaikomas fotokatalitinių ir liuminescencinių medžiagų (pvz. šviesos diodų) gamyboje. Y. Wang ir kt. ištyrė lantanido europio įtaką titanito savybėms nustatė, kad Eu^{3+} jonai pakeičia tarpplokštuminėje terpėje esančius Ca^{2+} jonus, nesudarydami pašalinių kristalinių fazių. Esant optimaliai ($\sim 0,02$ mol) Europio koncentracijai, sintezės produkto fotoluminescencija 615-630 nm intervale padidėja, o draustinės juostos energija sumažėja nuo 3,3 iki 3,21 eV [27]. Cao ir kt. nustatė, kad, analogiškai europio jonams, Mn^{2+} ir Ce^{3+} jonai pakeičia tarpsluoksnio Ca^{2+} jonus, nedarydami įtakos pašalinių produktų susidarymui. Ceziu legiruotas titanitas spinduliuoja tamsiai mėlyną (320-380 nm bangų) šviesą, kurios intensyvumas yra didžiausias junginyje esant 0,06 mol priedui. Keičiant cezio ir mangano priedų kiekį titanito struktūroje, jo spinduliuotės spalva gali būti modifikuojama nuo geltonos ($c_{\text{Mn}^{2+}} = 0,01$ mol) iki raudonai oranžinės ($c_{\text{Mn}^{2+}} = 0,08$ mol) [28].

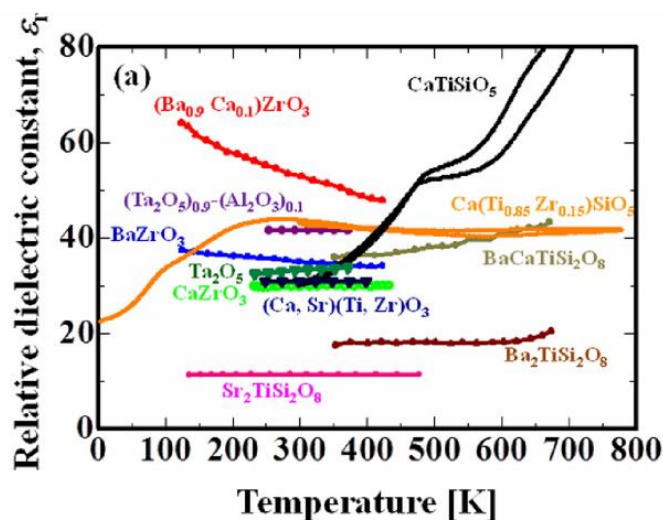
Dėl gerų dielektrinių savybių bei galimybės jas koreguoti priedų įterpimu, titanitas gali būti naudojamas kaip kondensatorius aukštos temperatūros veikiamose aplinkose. Pirmos klasės dielektrikai yra keraminės medžiagos, kurių dielektrinio pralaidumo vertės pokytis yra tiesiogiai proporcingas temperatūros pokyčiui. Nors jų dielektrinis pralaidumas yra itin mažas ($\epsilon < 150$), dėl aukšto terminio stabilumo šios medžiagos yra naudojamos kaip kondensatoriai atšiauriomis sąlygomis (-50 - 500 °C) veikiančių prietaisų kaip automobilių, orlaivių ar naftos gręžinių elektronikoje [29]. Šių dielektrikų žemos dielektrinio pralaidumo vertės itin riboja kondensatorių sluoksnių kiekį bei aparatūros, kurioje jie naudojami, dydį. Siekiant sumažinti elektroninių prietaisų matmenis, svarbu visomis darbinėmis sąlygomis išlaikyti aukštą ir stabilų dielektrinį pralaidumą. Nustatyta, kad 150-200 °C temperatūroje titanitas (0% NaNb) persikristalizuoja iš α ($\text{P}2_1/\text{a}$) į β ($\text{A}2/\text{a}$) fazę. Šio virsmo jo dielektrinės konstantos vertė ϵ padidėja nuo ~ 38 iki ~ 55 . Ištirta, kad titanito legiravimas metalų priedais, kaip natriu ir niobiu ženkliai sumažina rekristalizacijos proceso temperatūrą, taip stabilizuodamas β fazei priskiriamas dielektrines savybes -50-300 °C intervale (**1.3 pav.**).



1.3 pav. Titanito dielektrinės konstantos ϵ vertės priklausomybė nuo temperatūros bei natrio ir niobio priedo kiekio [30]

Peng ir kt. ištyrė, kad dalį titano jonų pakeitus aliuminio ir niobio jonais, gauto tikslinio produkto ($\text{CaTi}_{1-\geq 0,03}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_{\geq 0,03}\text{SiO}_5$) dielektrine konstanta ($\epsilon_{25\text{ °C}} = 53$) yra žymiai didesnė lyginant su grynu sintetiniu titanitu ($\epsilon = 38$). Legiruoto titanito varža išlieka stabili nuo 25 °C ($8,5 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$) iki 300 °C ($9 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$). Tuo tarpu, Hanwen ir kt. nustatė, kad titanite kalcio ir titano jonus dalinai

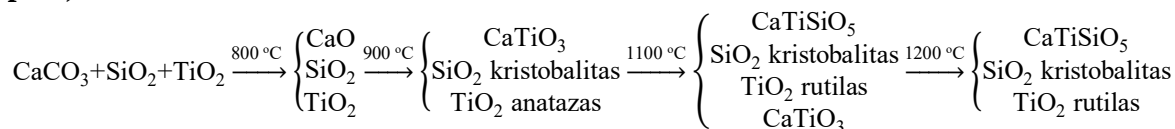
pakeitus atitinkamai disproziu ir aliuminiu, tikslinio produkto ($\text{Ca}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{SiO}_5$) dielektrinė konstanta $\epsilon_{25^\circ\text{C}}$ pasiekia 52. Toliau didinant disprozio ir aliuminio priedo kiekį produkte, jo persikristalizavimo į β fazę temperatūra mažėja, t.y. dielektrinių savybių stabilumas didėja, tačiau dielektrinės konstantos vertės visame intervale mažėja nuo 53 (Al, Dy = 0,01 mol) iki 42 (Al, Dy = 0,08 mol) [31]. Lyginant su kitais pramonėje naudojamais dielektrikais, metalų priedais stabilizuota titanito β fazė pasižymi itin aukšta dielektrinės konstantos verte ir elektrinių savybių stabilumu 0-500 $^\circ\text{C}$ intervale (**1.4 pav.**) [32].



1.4 pav. Įvairių pirmos klasės kondensatorių dielektrinės konstantos ϵ vertės priklausomybė nuo temperatūros [32]

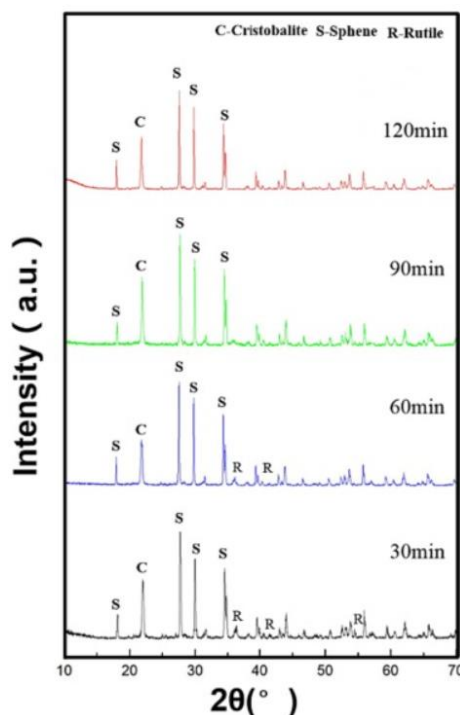
1.2. Titanito sintezės metodai

Titanito gamybai yra naudojami įvairūs metodai, išsiskiriantys pradinių žaliavų prigimtimi, sintezės terpės tipu, gamybos stadijų skaičiumi, produktų susidarymo seka, tarpinių produktų egzistavimo trukme ir galutinių sintezės produktų dalelių dydžiu. Vienas iš seniausių ir plačiausių naudojamų sintezės metodų yra kietafazis sukepimas. Šis metodas yra grįstas titanito stochiometriją atitinkančio žaliavų mišinio (TiO_2 – anatazo, CaCO_3 , amorfinio SiO_2) terminiu apdorojimu oro aplinkoje, kurio metu vyksta kietafazės reakcijos (sukepimas). Yangzi ir kt., tirdami temperatūros ir izoterminio išlaikymo trukmės įtaką titanito susidarymui iš jo stochiometriją atitinkančio mišinio (CaCO_3 , amorfinio SiO_2 , TiO_2 – anatazo), nustatė, kad po 30 min. izoterminio išlaikymo 800 $^\circ\text{C}$ temperatūroje metu įvyksta pilna CaCO_3 dekarbonizacija. Apdorojimo temperatūrą padidinus iki 900 $^\circ\text{C}$, amorfinis SiO_2 persikristalizuoja į kristobalitą bei įvyksta cheminė reakcija tarp CaO ir TiO_2 , kurios metu susidaro perovskitas (CaTiO_3). Proceso temperatūrai esant 1000-1100 $^\circ\text{C}$, susidaręs perovskitas reaguoja su kristobalitu ir suformuoja titanitą, o nesureagavęs anatazas persikristalizuoja į rutilą. Izoterminio išlaikymo temperatūrą didinant iki 1200 $^\circ\text{C}$, kristobalito ir perovskito reakcija intensyvėja (**1.5 pav.**) [11].



1.5 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0,5-1 val. [11]

Izoterminio išlaikymo trukmę 1200 °C temperatūroje padidinus iki 1 val., nesureagavusių kristobalito, rutilo ir peroviskito difrakcinių maksimumų intensyvumas sumažėja, o titanito - padidėja. Išlaikymo trukmę pailginus iki 2 val., 1200 °C temperatūroje rutilui būdingi difrakciniai maksimumai neidentifikuoti, tuo tarpu kitų junginių difrakcinių maksimumų intensyvumas beveik nepakito (**1.6 pav.**).

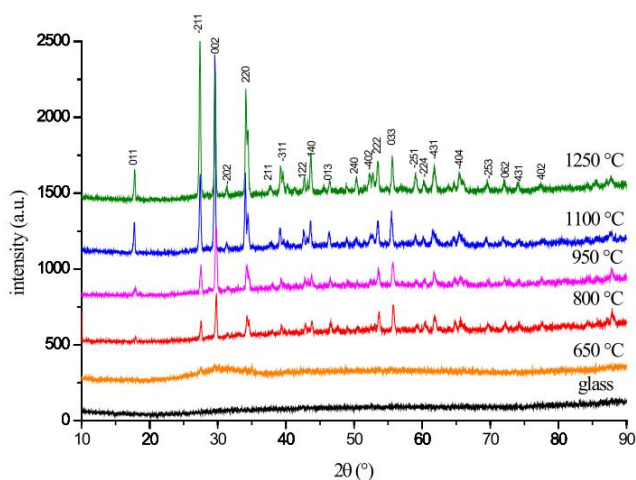


1.6 pav. CaO-SiO₂-TiO₂ sintezės produktų, kurie apdoroti skirtingomis laiko trukmėmis 1200 °C temperatūroje, RSDA kreivės [11]

Ši kristalinių fazių susidarymo seka ir jos priklausomybė nuo proceso temperatūros bei išlaikymo trukmės yra aprašyta ir kitų autorių kurie pateikia analogiškas produktų susidarymo sekos tendencijas [16, 17, 33].

Kietafazis metodas taip pat naudojamas titanito sintezei iš stikliškosios fazės, kurioje vyrauja amorfiniai CaO-SiO₂-TiO₂ junginiai. Maelaškič ir kt. nustatė, kad šios sudėties stiklas po papildomo terminio apdorojimo pilnai persikristalizuoja į kristalinį titanitą. Procesas vykdytas trimis etapais. Pirmiausia titanito stechiometriją atitinkantis mišinys (CaCO₃, amorfinis SiO₂ ir TiO₂ – anatazas) susmulkintas ir homogenizuotas. Apdorotas bandinys izotermiškai išlaikytas 1400 °C temperatūroje 2 val. ir staigiai ataušintas vandenyje, taip gaunant stikliškosios būsenos produktą. Gautas produktas susmulkintas ir papildomai izotermiškai išlaikytas po 4 val. skirtingose (nuo 600 iki 1250 °C) temperatūrose. Izoterminio apdorojimo 800 °C temperatūroje metu tarpinės kristalinės fazės nesusidarė ir bandinys pilnai persikristalizavo į titanitą. Didinant izoterminio išlaikymo temperatūrą iki 1200 °C, titanitui priskiriamų difrakcinių maksimumų intensyvumas didėjo dėl didėjančio

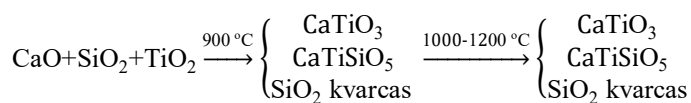
kristalinės fazės kiekio. Visomis tirtomis sąlygomis produktuose susidarė grynas titanitas (**1.7 pav.**) [34].



1.7 pav. 1400 °C temperatūroje gauto stikliškosios struktūros bandinio, kuris papildomai termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose RSDA kreivės [34]

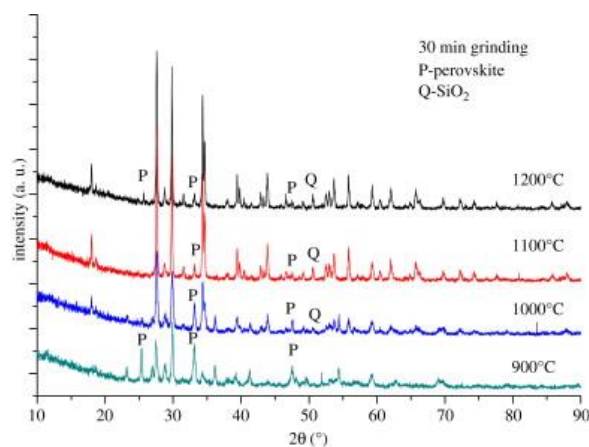
Kietafazio sukepimo metodo privalumai yra galimybė sintezei panaudoti pigias ir plačiai paplitusias iškastines neorganines žaliavas kaip kalkakmenį ir anatazą, paprastas, neilgai trunkantis gamybos procesas ir jo pritaikomumas pramoniniu mastu. Pagrindiniai jo trūkumai – tai aukšta sintezės proceso temperatūra bei ilgas tarpinių produktų egzistavimo laikotarpis, dėl kurio itin sudėtinga susintetinti gryną tikslinį produktą.

Nustatyta, kad pradinių žaliavų apdorojimas apdoromechanocheminio aktyvinimo metodu sumažina sintezės procesui reikalingą temperatūrą ir paspartina pradinių žaliavų sureagavimo greitį. Siekiant padidinti žaliavų paviršiaus plotą ir tarpusavio sąveiką bei užtikrinti tolygų gaminio tankėjimą terminio apdorojimo metu, pradinės žaliavos yra intensyviai malamos ir homogenizuojamos skystoje terpėje naudojant skirtingo tipo malūnus [35]. Keičiantis grūdelių dydžiui, jų laisvosios energijos ir paviršiaus ploto didėjimas lemia tolygią reakcijos eigą. Pantic ir kt. nustatė mechanochemiškai apdoroto titanito susidarymo reakcijos ir tikslinio produkto tankio priklausomybę nuo proceso temperatūros. Prieš sukepimą, CaSiTiO_5 stochiometriją atitinkantis mišinys (CaCO_3 , amorfinis SiO_2 ir TiO_2 – anatazas) sumaltas vibraciniame malūne ir supresuotas į tabletes 100 MPa slėgyje. Nustatyta, kad tolygiausias grūdelių pasiskirstymas pagal dydį gautas po 30-60 min. malimo. Skirtingai nuo anksčiau aprašyto kietafazio sukepimo rezultatų, titanitas susiformavo jau 900 °C temperatūroje, tačiau didžiausias jo kristališkumas ir tankis gautas po apdorojimo 1200 °C temperatūroje.



1.8 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka, kai mišinys termiškai apdorotas po mechanocheminės aktyvacijos [34]

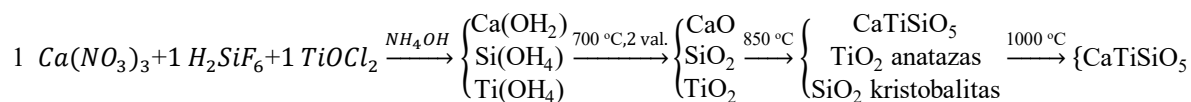
Stebima, kad visomis tirtomis sąlygomis sintezės produktuose išlieka degimo metu susidariusių ir į titanitą nesureagavusių tarpinių produktų kvarco ir perovskito pėdsakų (**1.9 pav.**).



1.9 pav. Mechanochemiškai apdoroto mišinio po apdorojimo skirtingoje temperatūroje RSDA kreivės. Čia: P – CaTiO_3 , Q – SiO_2 kvarcas [36]

Kaip ir kietafazis sukepimas, mechaninis aktyvinimas yra paprastas, trumpas ir pramoniniu mastu pritaikomas metodas, papildomai leidžiantis koreguoti tikslinio produkto tankį ir mikrostruktūrą [36].

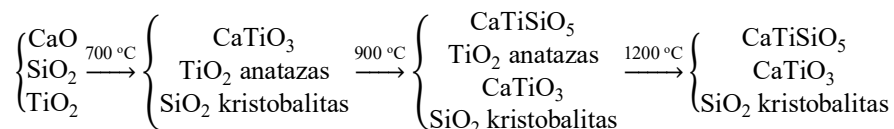
Kiti titanitui naudojami sintezės metodai kardinaliai skiriasi nuo prieš tai aptartų, nes visuose juose yra naudojamos tirpios kalcio, silicio bei titano druskos. Vienas iš jų yra bendras nusodinimas. Šiame metode mišinys yra nusodinamas žaliavų druskų tirpalus veikiant bendru nusodikliu, t.y. medžiaga, kurioje druskos nėra tirpios. Terminio apdorojimo metu druskos suskyla į tarpinius produktus, kurie kylant temperatūrai sureaguoja tarpusavyje, sudarydami tikslinį produktą. Muthuraman ir kt. iš metalų druskų tirpalo ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, TiOCl_2 ir H_2SiF_6) veikdami bendru nusodikliu (NH_4OH) nusodino titanito stochiometriją atitinkantį druskų mišinį. Siekiant pašalinti vandenį ir nusodiklio likučius, tarpinis produktas praplautas dist. vandeniu, išdžiovintas $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Nustatyta, kad proceso temperatūrai esant $850\text{ }^\circ\text{C}$, CaO , amorfinės SiO_2 ir TiO_2 fazės dalinai sureaguoja, suformuodamos titanitą. Proceso temperatūrą padidinus iki $1000\text{ }^\circ\text{C}$, amorfinės fazės pilnai sureagavo tarpusavyje (**1.10 pav.**) [37].



1.10 pav. Titanito stochiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant bendro nusodinimo metodą [37]

Kitas analogišką veikimą turintis sintezės būdas yra zolių gelių metodas. Šis metodas pagrįstas pirminių žaliavų mišinio išgarinimu iš koloidinio tirpalo. Muthuraman ir kt. CaSiTiO_5 stochiometriją atitinkančiai suspensijai sudaryti naudojo etanolio pagrindo tetraetilortosilikato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ir n-butiltitanato $\text{Ti}(\text{OBU}_n)_4$ tirpalus. Suspensijoje esantis titanas stabilizuotas $\text{Ti}(\text{OBU}_n)_4$ tirpalą sumaišius su HNO_3 moliniu santykiu 1:0,2. Etanolio ir metalo alkoksido mišinys hidrolizuotas titanito stochiometriją atitinkančiu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vandeninio tirpalo kiekiu, išlaikant alkoksido ir vandens molinį santykį 1:20. Siekiant pašalinti organines priemaišas ir nitratus, gautas gelis išdžiovintas $100\text{ }^\circ\text{C}$ ir

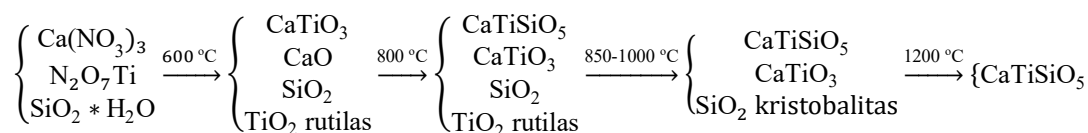
termiškai apdorotas 700 °C temperatūroje. Nustatyta, kad terminio apdorojimo 700 °C temperatūroje metu, susiformuoja TiO₂ anatazas, CaTiO₃ perovskitas ir SiO₂ kristobalitas. Proceso temperatūrą padidinus iki 900 °C, kristalinės fazės dalinai sureagavo, sudarydamos titanitą. Izoterminio išlaikymo temperatūrą padidinus iki 1200 °C, kristobalito ir perovskito kristalizacija į titanitą suintensyvėjo, tačiau tarpiniai produktai išliko pilnai nesureagavę (**1.8 pav.**) [37].



1.11 pav. Titanito stochiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant zolių gelių metodą [37]

Zolių gelių ir bendro nusodinimo sintezės privalumai yra lyginamai žemesnė tikslinio produkto susidarymo temperatūra bei galimybė koreguoti nusodinamų dalelių mikrostruktūrą keičiant maišymo ir džiovinimo sąlygas. Titanito stochiometriją atitinkantys druskų tirpalai taip pat gali būti naudojami plonasluoksnių dangų liejime purškimo (angl. „inkjet“) metodu. Šių sintezės metodų pritaikymas yra ribojamas aukštos tirpalų ir suspensijų žaliavų savikainos ir jų gamybos sudėtingumo, todėl jie yra plačiau taikomi pramonėje naudojamų pigmentų gamyboje [38].

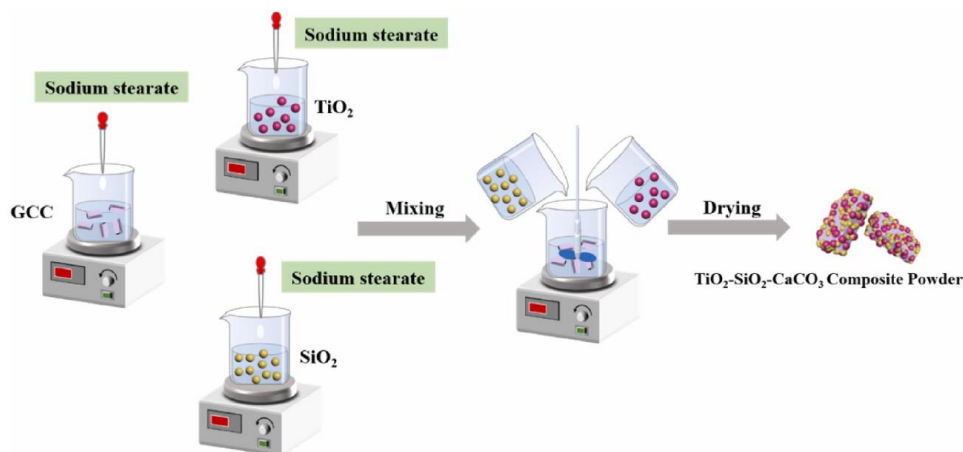
Kitas sintezės būdas, kuriame naudojami žaliavų tirpalai yra savaiminis degimas. Jis grįstas druskų miltelių ar tirpalų sumaišymu oksidantais ir mišinio terminiu apdorojimu iki savaiminio užsidegimo temperatūros. Proceso vyksta dvejomis pakopomis. Pirmoje pakopoje žaliavų ir oksidanto tirpalas yra termiškai apdorojimas iki kritinės temperatūros. Pasiekus šią temperatūrą, mišinyje esantys oksidantai užsidega ir jis dehidratuojasi iki gelio. Antroje pakopoje gautas gelis yra apdorojamas kietafaziu metodu. Egzoterminės reakcijos metu susidaro tikslinio produkto sintezei reikalingos sąlygos. Titanito stochiometriją atitinkantis mišinys paruoštas naudojant Ca(NO₃)₂, N₂O₇Ti, SiO₂·H₂O ir karbohidrazolą (H₃N₂CON₂H₃). Esant 450 °C temperatūrai, mišinyje esantys oksidantai užsidega ir mišinys persikristalizuoja į metalų oksidus. Terminio apdorojimo 600 °C metu, produktuose identifikuojamos CaTiO₃, CaO ir TiO₂ (rutilo) fazės. Proceso temperatūrai pasiekus 780-800 °C, dalis junginių sureagavo į titanitą ir perovskitą. 850-1000 °C temperatūroje amorfinis SiO₂ persikristalizavo į kristobalitą, kuris 1200 °C temperatūroje pilnai susijungė su perovskitu, sudarydamas titanitą (**1.12 pav.**) [37].



1.12 pav. Titanito stochiometriją atitinkančio mišinio junginių susidarymo seka naudojant degimo metodą [37]

Degimo būdo privalumai yra didelis reakcijos greitis, dėl uždegimo sumažėjantys procesui reikalingi energijos kaštai bei gaunami itin smulkūs tiksliniai produktai. Pagrindiniai trūkumai yra galimas žaliavų užteršimas oksiduojančiomis medžiagomis ir dėl sunkiai kontroliuojamo degimo proceso gaunamos nevienodos paviršiaus savybės skirtinguose produkto dalelių sluoksniuose. Siekiant pašalinti struktūrinius defektus, po sintezės produktai yra presuojami [39]. Kaip ir zolio gelio ir bendro nusodinimo, šis metodas yra daugiausia taikomas keraminių pigmentų gamyboje [40, 41].

Hidrofobinės aglomeracijos (arba hidrofobinės agregacijos) sintezės metu pradinės žaliavos modifikuojamos stearatų ar oleatų vandeniniais tirpalais, suformuojant hidrofobinius kompleksus. Taip paruošta suspensija yra išdžiovinama ir gautas sausas mišinys yra termiškai apdorojamas. Titanito stechiometriją atitinkantys žaliavų kiekiai (TiO_2 – anatazas, amorfinis SiO_2 ir CaCO_3) atskirai hidrofobiškai modifikuoti distiliuoto vandens ir 3 % natrio stearato ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}$) tirpalais. Susidariusios suspensijos maišytos 1 val. 60 °C temperatūroje. Hidrofobiniai kompleksai suformuoti ant CaCO_3 substrato, TiO_2 ir SiO_2 koloidinius tirpalus lašinant į CaCO_3 suspensiją ir bendrą mišinį išdžiovinus 550 °C temperatūroje (**1.13 pav.**).



1.13 pav. Titanito stechiometriją atitinkančio mišinio paruošimas hidrofobinės aglomeracijos metodu [13]

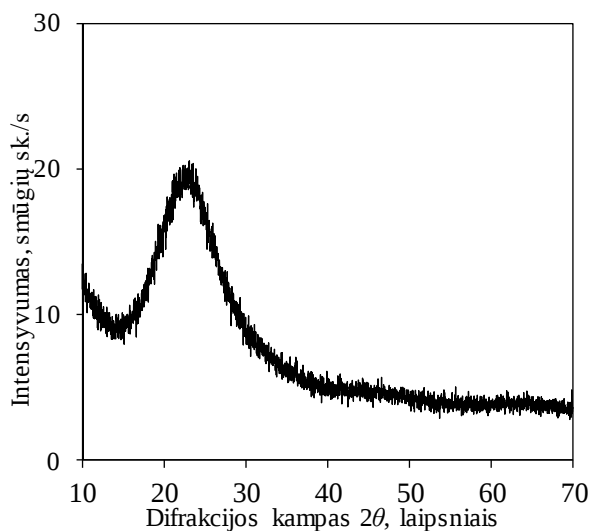
Lyginant su kietafaziu metodu susintetintu titanitu, prieš degimą hidrofobiniais reagentais modifikuotas titanitas pasižymi žemesne sintezei reikalinga temperatūra (1125 °C), tolygesniu CaO , SiO_2 ir TiO_2 molekulių pasiskirstymu ir didesniu tikslinio produkto tankiu [13]. Hidrofobinės aglomeracijos privalumai yra lyginamai mažesnė tikslių produktų sintezei reikalinga temperatūra bei didelis sintezės produktų tankis ir homogeniškumas. Dėl šių savybių šis metodas daugiausia naudojamas plonasluoksnių dangų gamyboje [42].

Apibendrinant, kietafazis sukepimas yra pigus, greitas ir pramoniniu mastu taikomas sintezės metodas, tačiau dėl ilgo tarpinių produktų egzistavimo laikotarpio, jo metu gaunamas titanitas yra nėra grynas. Prieš sintezę atliekant pradinę žaliavų mechanocheminę aktyvaciją, galima padidinti tikslinio produkto grynumą bei koreguoti jo mikrostruktūrą. Zolių gelių, bendro nusodinimo ir hidrofobinės aglomeracijos metodai pasižymi mažesne procesui reikalinga temperatūra, didesniu tikslinio produkto grynumu bei koreguojamomis mikrostruktūros savybėmis, tačiau šių sintezės metodų pritaikomumas yra ribojamas sąlyginai didelės žaliavų druskų tirpalų savikainos bei sudėtingų daugiastadijinių gamybos procesų. Savaiminio degimo metodo pagrindinis privalumas yra itin žema oksidacijos procesui reikalinga temperatūra. Šio proceso trūkumai – tai gaunama nehomogeniška sintezės produktų mikrostruktūra bei jų galimas užteršimas oksiduojančiomis medžiagomis.

2. Tiriamoji dalis

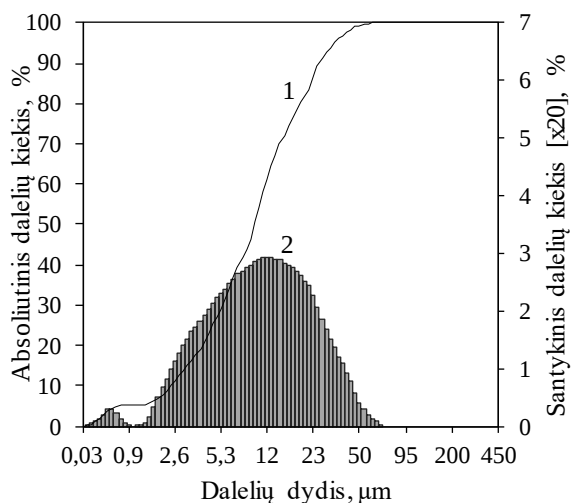
2.1. Naudotos medžiagos

Amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Tiekėjas „Reachem“, tankis 2050 kg/m^3) buvo maltas 2 min. 30 s. 900 aps./min greičiu „Pulverisette 9“ malūne. Amorfinio silicio dioksido RSDA kreivėje stebimas tik šiam junginiui būdingas bukis 15-35 ° intervale (**2.1 pav.**).



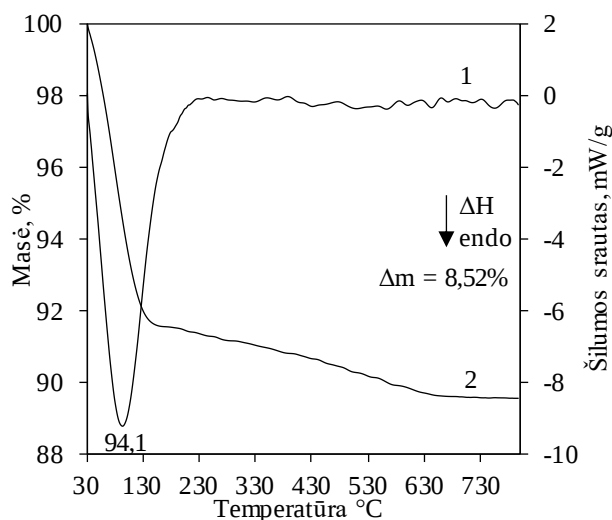
2.1 pav. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivė

Amorfinio SiO_2 granulimetrinės sudėties analizė parodė, kad dalelių dydis svyruoja tarp 0,03-65 μm , vyraujančių dalelių dydis 5,3-23 μm (**2.2 pav.**). Iš gautų duomenų apskaičiuotas SiO_2 savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 492,9 \text{ m}^2/\text{kg}$.



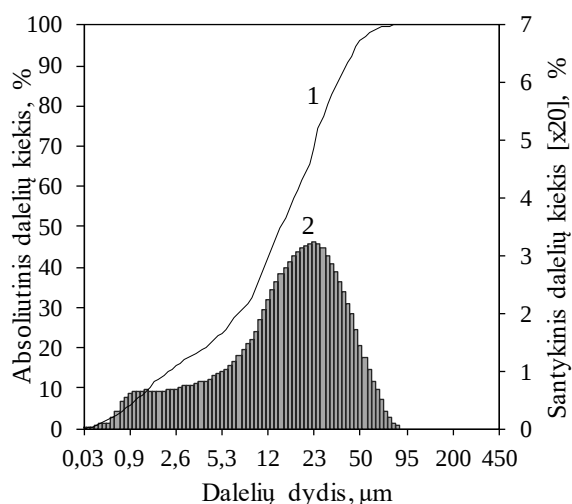
2.2 pav. Amorfinio SiO_2 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %)

Iš VTA rezultatų apskaičiuotas bendras drėgmės ir surišto vandens kiekis (**2.3 pav.**), šios analizės rezultatai taip pat patvirtino, kad žaliavoje nėra papildomų amorfinių priemaišų, nes stebimas tik vienas endoterminis efektas, kuris būdingas vandens pasišalinimui 90 – 130 °C temperatūros intervale, apskaičiuoti bendri masės nuostoliai – 8,52%.



2.3 pav. Amorfinio silicio dioksido VTA kreivė (1 – DSK, 2 – TG)

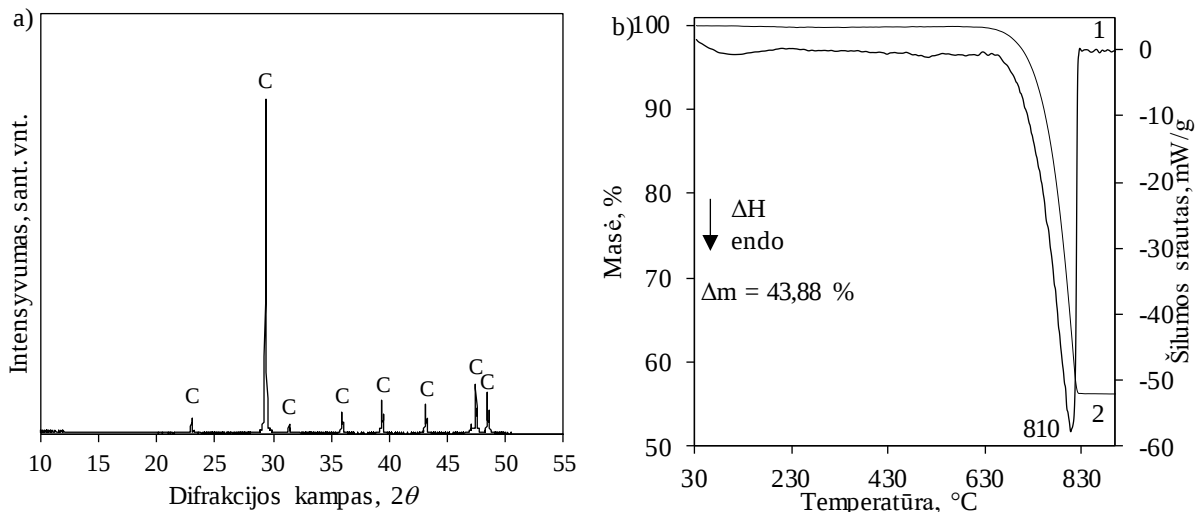
CaCO_3 (tiekęjas „Sigma Aldrich“, grynumas 99%, tankis 2710 kg/m^3), kuriame vyrauja kalcitas (**2.5 pav., a**; $d - 3,037; 2,286; 2,095; 1,913; 1,605; 1,526; 1,441$; PDF 04-023-8700). CaCO_3 dalelių dydis svyruoja tarp $0,03\text{--}85 \text{ }\mu\text{m}$, vyraujančių dalelių dydis $12\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$ (**2.4 pav.**). Apskaičiuotas CaCO_3 savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 329,3 \text{ m}^2/\text{kg}$.



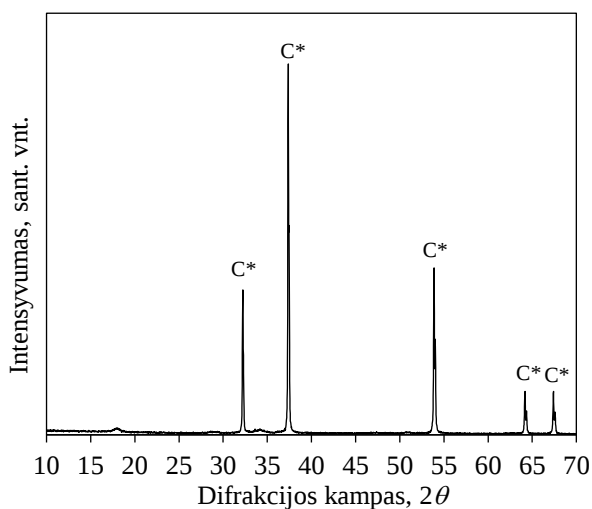
2.4 pav. CaCO_3 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %)

Pagal DSK duomenis buvo pasirinkta degimo temperatūra, kurioje pilnai baigiasi terminis virsmas (**2.5 pav., b**). CaCO_3 buvo degtas krosnyje Nabertherm Model L5/11 (Nabertherm GmbH, Vokietija)

1 val. 900 °C temperatūroje, temperatūros kėlimo greitis 15 °C/min. Degimo metu kalcitas pilnai suskyla, nes bandinyje identifikuojamas vienintelis junginys kalcio oksidas (d – 2,777; 2,405; 1,701; 1,450; 1,389; PDF 00-043-1001) (**2.6 pav.**).

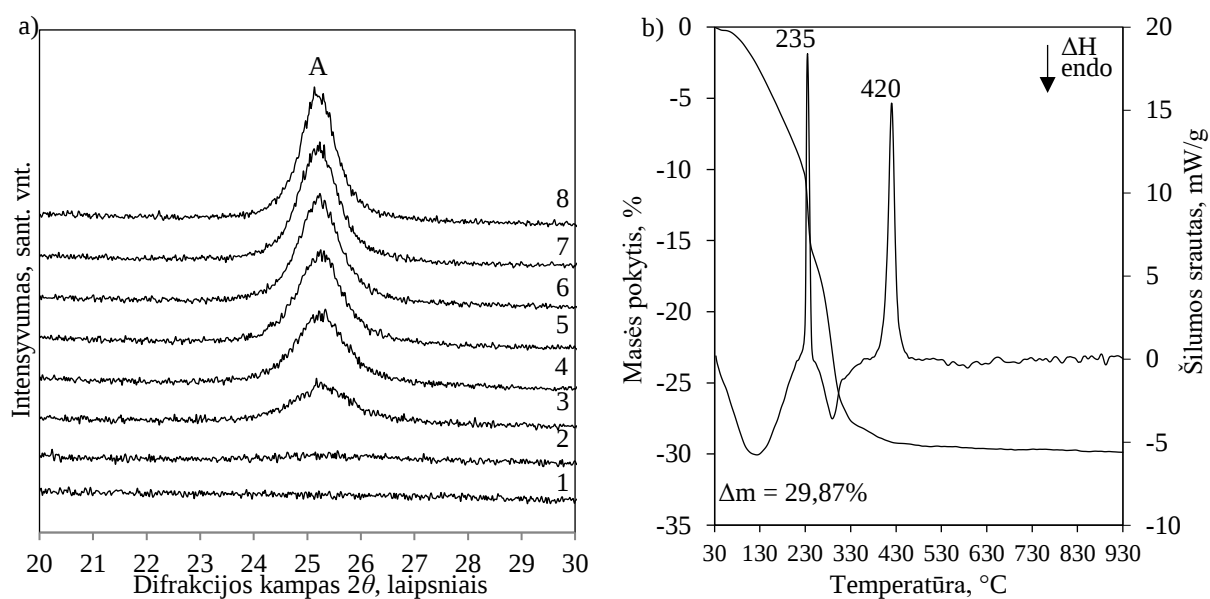


2.5 pav. Kalcio karbonato RSDA (a) ir VTA (b) kreivės (1 – DSK, 2 – TG). Čia: C – CaCO_3



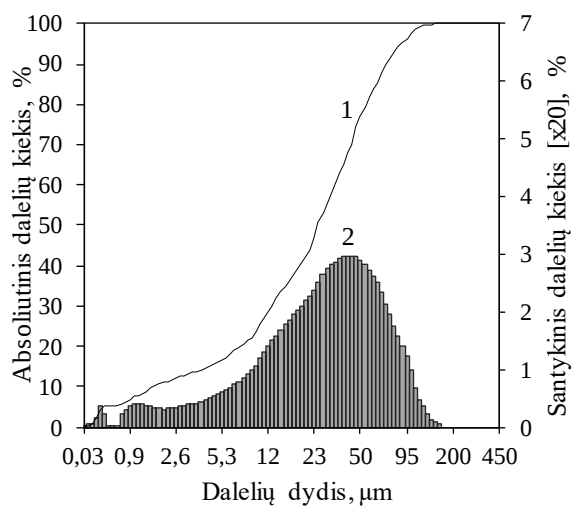
2.6 pav. 1 val. 900 °C temperatūroje degto CaCO_3 RSDA kreivė. Čia: C* – CaO

Amorfinis TiO_2 susintetintas zolių gelių metodu. Tetrabutylortotitanato (TBOT) gelis moliniu santykiu (TBOT: HNO_3 :EtOH: H_2O = 1:0.08:21:7.35) sumaišytas su azoto rūgštimi bei etanoliumi ir išlaikytas 40 °C temperatūroje 24 val. Gelis džiovintas subkritinėmis sąlygomis esant 400 mbar vakuumui ir 70 °C temperatūrai 8 val. (krosnelė VC50 (SalvisLAB, Šveicarija) naudojant vakuumo sistemą Vacuubrand PC 8 / RC 6 (Vacuubrand GMBH + CO KG, Vokietija). In-situ RSDA nustatyta, kad kristalinė anatazo fazė susidaro produktą termiškai apdorojant nuo 420 °C (**2.7 pav. a, 3 kr.**). VTA nustatyta, kad 29,87 % priedo masės sudaro tirpikliai ir vanduo (**2.7 pav. b.**).



2.7 pav. Amorfinio TiO_2 in-situ RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Apdorojimo temperatūra: 1 – 25; 2 – 400; 3 – 425; 4 – 450; 5 – 475; 6 – 500; 7 – 525; 8 – 575 °C. Čia A – TiO_2 anatazo fazė

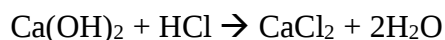
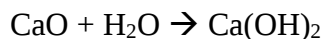
Amorfinio TiO_2 granulimetrinė sudėtis rodo, kad dalelių dydis svyruoja tarp 0,03-160 μm , vyraujančių dalelių dydis 23-80 μm (**2.8 pav.**).



2.8 pav. Amorfinio TiO_2 dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1 – absoliutinis dalelių kiekis, %; 2 – santykinis dalelių kiekis, %)

2.2. Tyrimų metodika

CaO aktyvumo nustatymas. 1g CaO miltelių užpilta 150 cm^3 dist. H_2O . Susidariusi suspensija išmaišyta magnetine džiovykle ir šildyta 80 °C temperatūroje 2-5 min., tada ataušinta iki kambario temperatūros. Į suspensiją įlašinti keli lašai indikatoriaus fenolftaleino. Nuolat maišant magnetu, suspensija titruota 1N HCl tirpalu iki kol išnyko rožinė indikatoriaus spalva.



Aktyviojo CaO kiekis apskaičiuotas pagal formulę:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 1000} \%;$$

Čia: N – HCl normalingumas, N; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g.

Pradinio mišinio paruošimas vienos stadijos sintezei. Įvertinant SiO₂·H₂O sausumą (89,29%) ir CaO aktyvumą (95,47%) pagamintas mišinys, kurio CaO/SiO₂ molinis santykis (C/S) lygus 0,66.

Mišinys subertas į sandarų plastikinį indelį ir, įdėjus 3 porcelianinius malimosi kūnus, homogenizuotas 40 min 50 aps./min. greičiu „Turbula Type T2F“ maišymo aparate, papildomai supurtant kas 5 min. Baigus homogenizavimą, paruošti 5 bandiniai kurių medžiagų santykiai yra atitinkamai 100; 95; 90; 85; 80 % CaO/SiO₂ mišinio bei 5; 10; 15; 20 % amorfinio TiO₂ priedo (**2.1 lentelė**). Gauti bandiniai papildomai homogenizuoti analogiškais sąlygomis.

2.1 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis

Miš. nr.	CaO + SiO ₂ C/S=0,66, g	TiO ₂ , g	TiO ₂ , %
1	16	0	0
2	15,2	0,8	5
3	14,4	1,6	10
4	13,6	2,4	15
5	12,8	3,2	20

Paruošti bandiniai po 2 gramus pasverti į PTFE indelius ir užpilti 20 ml dist. H₂O (V/K – 10). Izoterminis išlaikymas vykdytas autoklave „Pass instruments“ (Vokietija) 200 °C temperatūroje atitinkamai 4, 8, 16, 24, 48 ir 72 val., suspensijos nemašant. Temperatūros pakėlimo ir vėsinimo trukmė – 2 val. Gauti sintezės produktai praplauti etanolio siekiant išstumti vandenį, nusausinti vakuumu naudojant biuchnerio piltuvą ir išdžiovinti 50 °C temperatūroje 24 val. Po džiovinimo bandiniai sutrinti ir sijoti 80 μm sietu.

Dviejų stadijų sintezė. Analogiškais sąlygomis paruošti girolito stochiometriją atitinkantys gryni mišiniai buvo apdoroti: V/K – 10, 200 °C, izoterminio išlaikymo trukmei esant 24 ir 48 val. Gauti gryni sintezės produktai sumaišyti masės santykiu 95; 90; 85; 80 % su atitinkamai 5; 10; 15; 20 % amorfinio TiO₂ priedu ir homogenizuoti 40 min 50 aps./min greičiu „Turbula Type T2F“ maišymo aparate, papildomai supurtant kas 5 min. Paruošti mišiniai papildomai hidrotermiškai apdoroti 4 ir 24 val. Gauti sintezės produktai praplauti etanolio siekiant išstumti vandenį, nusausinti vakuumu naudojant biuchnerio piltuvą ir išdžiovinti 50 °C temperatūroje 24 val. Po džiovinimo bandiniai sutrinti ir sijoti 80 μm sietu.

Titanito stochiometrijai artimų pradinių mišinių paruošimas. Paruošti 5 bandiniai kurių medžiagų santykiai yra atitinkamai 1 mol CaO, 1 mol amorfinio SiO₂ bei 0,90; 0,95; 1,00 ir 1,10 mol

amorfino TiO_2 . Mišiniai homogenizuoti 40 min 50 aps./min greičiu „Turbula Type T2F“ maišymo aparate, papildomai supurtant kas 5 min. Dalis mišinių hidrotermiškai apdorota 200 °C temperatūroje 1 ir 4 val. Pradiniai mišiniai ir hidroterminės sintezės produktai degti 900 ir 1200 °C temperatūroje 1 val., temperatūros kėlimo greičiui esant 7 °C/min. Po sintezės bandiniai sutrinti ir sijoti 40 μm sietu.

Dalelių dydis, jų pasiskirstymas ir medžiagų savitojo paviršiaus ploto nustatymas. Medžiagų dalelių dydis, granulometrija ir savitasis paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granulimetru „CILAS 1090 LD“ 0,05–500 μm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2500 mbar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12–15 %, matavimo trukmė 15 s.

Piltinio tankio nustatymas. Piltinis tankis nustatytas automatinio tankio matuokliu „Ultrapyc 1200 e“ (Quantachrome instruments, JAV). Analizei naudotos He dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliktas naudojant mažą (7,0699 cm^3) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,1 μg tikslumu pasvertos medžiagos subertos į 10 cm^3 tūrio bandinio celę, kuri įleista į dujų piknometro viduje esančią palyginamąją celę. Bandinio tankis ir tūris išreikštas trijų matavimų aritmetiniu vidurkiu. Tankio matavimo nuokrypis lygus $\pm 0,003$ %.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA). RSDA atlikta „D8 Advance“ (BRUKER AXS, Vokietija) difraktometru, naudojant $\text{CuK}\alpha$ spindulių šaltinį ir grafito monochromatorius, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5s, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas = 40 mA ir matuojant intensyvumą žingsnyje = 1s.

Kiekybinė fazių analizė. Kiekybinė fazių analizė atlikta atlikta „D8 Advance“ (BRUKER AXS, Vokietija) difraktometru, naudojant 40 μm sietu persijotas daleles.

Vienalaikė terminė analizė (VTA). VTA atlikta „Linseis instrument STA PT1000“ ir Linseis instrument STA PT1600“ (Linseis Messgeraete GmbH, Vokietija) terminiais analizatoriais, naudojant S tipo termoporą. Temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – 99,9 % N_2 .

Branduolių magnetinio rezonanso analizė (BMR). BMR ir ^1H analizė atlikta „Bruker AVANCE III HD 400 MHz“ aparatu (BRUKER AXS, Vokietija). Analizės temperatūra – 25 °C. Cheminiai poslinkiai (δ) palyginti su adamantanu (δ (^1H) = 1,85 ppm) ir kaolinitu (δ (^{29}Si) = -91,5 ppm).

Optiniai tyrimai. Optiniai tyrimai atlikti „Zeiss Discovery V12 Stereo“ mikroskopu, esant PlanApoS 1,5x pagrindiniam objektyvui. Sintezės produktų šviesumas ir spalvų koordinatės nustatytos „Hunterlabs Miniscan EZ 4500L“ spektrofotometru naudojant ksenono blykstės lempą.

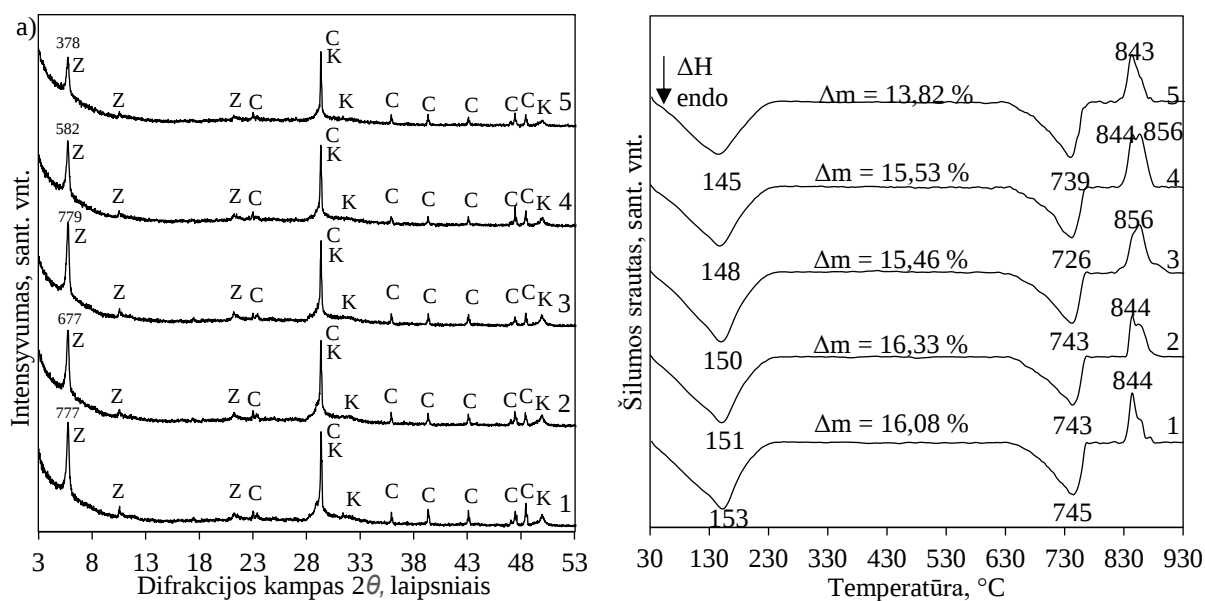
2.3. Tyrimo rezultatai

2.3.1. Amorfinio TiO_2 priedo įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui

Siekiant nustatyti amorfinio titano dioksido priedo kiekio įtaką sintezės produktų susidarymui buvo naudoti skirtingos sudėties pradiniai mišiniai, kurie apdoroti kintant hidroterminio apdorojimo trukmei nuo 4 iki 72 val. Nustatyta, kad po 4 val. izoterminio išlaikymo grynoje sistemoje RSDA kreivėje matoma kristalinė Z-fazė (PDF 01-074-7587 $d = 1,528$; 0,8373 nm) ir pusiau kristalinė C-S-H (I) ($d = 0,3040$; 0,2790; 0,1820 nm). Džiovinimo metu, dėl produktų sąveikos su ore esančiu CO_2 ,

stebimi CaCO_3 (PDF 04-023-8700 d – 0,3037; 0,2496; 0,2286; 0,2095; 0,1914; 0,1877 nm) būdingi difrakciniai maksimumai (**2.9 pav. a**). RSDA rezultatus patvirtino vienalaikė terminė analizė. DSK kreivėse stebimi 2 endoterminiai ir 2 artimi egzoterminiai efektai. 30 – 240 °C intervale esantis efektas (-292 J/g) priskiriamas adsorbcinio ir tarpsluoksninio vandens pašalinimui (6,92 %) (**2.9 pav. b 1 kr.**). Antrasis (600 – 800 °C) endoterminis efektas (-222 J/g) priskiriamas CaCO_3 skilimui į CaO ir CO_2 . Pagal masės balanso lygtį, iš TGA duomenų apskaičiuotas CaCO_3 kiekis, kuris yra 14,26 %. Dėl skirtingos Z fazės ir C-S-H(I)/(II) kristalizacijos temperatūros, sintezės produktų persikristalizavimo į volastonitą proceso metu susidaro egzoterminis dupletas (74 J/g) (**2.9 pav. b 1 kr.**). Apskaičiuoti bendri masės nuostoliai temperatūros intervale nuo 30 iki 930°C, kurie yra 16,08 %.

Lyginant su gryna sistema, produktų su 5 % priedu RSDA kreivėje stebimas sumažėjęs Z-fazės difrakcinių maksimumų intensyvumas (d – 1,528 nm; 777-677 smūg. sk./s) (**2.9 pav. a, 2 kr.**). Vandens pašalinimui būdingo endoterminio efekto šiluma yra neženkiai didesnė (-302 J/g), tuo tarpu masės nuostoliai šiame temperatūros intervale sumažėja nuo 6,92 iki 6,66 %. Šis skirtingas proceso šilumos ir masės nuostolių pokytis rodo, kad to pačio kiekio adsorbcinio/struktūrinio vandens pašalinimui reikalingas didesnis energijos kiekis. Taip pat stebimas mažesnis susidariusio CaCO_3 kiekis (13,35 %). Kristalizacijai būdingų egzoterminių efektų šiluma yra neženkiai didesnė (**2.9 pav. b, 2 kr.**). Terminio apdorojimo metu, bendri masės nuostoliai neženkiai padidėja nuo 16,08 % iki 16,33 %. Sistemoje su 10 % priedo taip pat vyrauja Z-fazė, kurios difrakciniai maksimumai yra intensyviausi (d – 1,528 nm; 779 smūg. sk./s) (**2.9 pav. a, 3 kr.**). Endoterminio efekto metu, kuriame vyksta vandens skilimas, absorbuojamos energijos kiekis tolygiai didėja (-311 J/g), o masės nuostoliai mažėja iki 6,37 %. Toliau didinant priedo kiekį (15 %), Z-fazės kristališkumas (d – 1,528 nm; 582 smūg. sk./s) bei vandens išgarinimo proceso šiluma nežymiai sumažėja (-268 J/g), o masės nuostoliai padidėja iki 6,45 %. Apskaičiuota, kad CaCO_3 kiekis bandinyje sumažėja iki 12,29 %, o dekarbonizacijos proceso energija nežymiai padidėja (-212 J/g). DSK kreivėje matomas egzoterminis dupletas yra mažiau persidengiantis, nei kituose bandiniuose t. y. yra stebimi du egzoterminių efektų maksimumai 844 ir 856 °C temperatūrose (**2.9 pav. b. 4 kr.**), kurių suminė proceso šiluma kinta neženkiai (121 J/g). Bendri masės nuostoliai yra beveik analogiški sistemai su 10 % priedo (15,53 %). Esant didžiausiai priedo kiekiui (20 %), stebimas tolygus Z-fazės kristališkumo mažėjimas (d – 1,528 nm; 378 smūg. sk./s) (**2.9 pav. a. 5 kr.**). Vandens pašalinimo proceso metu sunaudojama energija (-245 J/g) ir susidarantys masės nuostoliai (5,89 %) yra mažiausi serijoje.



2.9 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO₃; K – CSH(I)/(II)

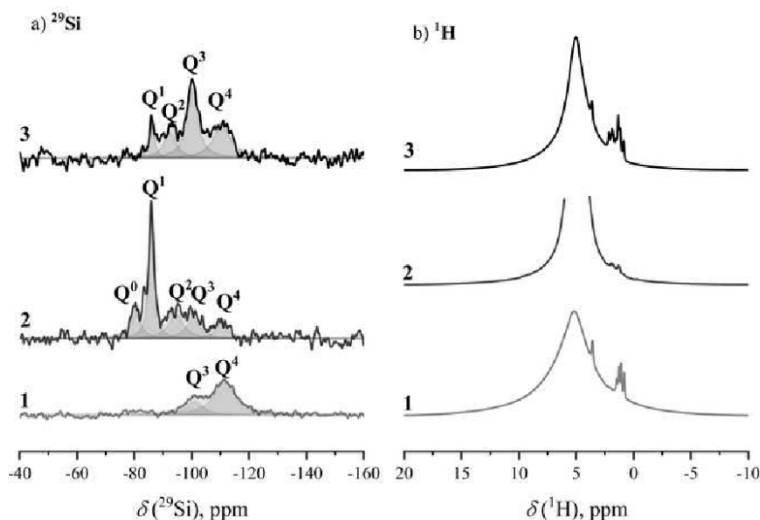
Šis pokytis patvirtina, kad sistemoje esant daugiau nei 10 % priedo, sintezės produktuose esantis adsorbcinis/struktūrinis vanduo pasišalina lengviau (**2.9 pav. b, 4, 5 kr.**). Dekarbonizacijos metu išsiskirianti energija (-241,5 J/g) yra didžiausia, o masės nuostoliai (5,11 %) yra mažiausi serijoje. DSK kreivėje matomas kristalizacijos efektas yra analogiškas 0 – 10 % sistemose matomam dupletui (**2.9 pav. b. 5 kr.**).

2.2 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-291,9	-301,7	-311,0	-267,5	-245,3	6,92	6,66	6,37	6,45	5,89
600-800	-221,9	-208,2	-222,1	-211,6	-241,5	6,27	5,87	5,91	5,41	5,11
830-930	74,1	80,8	121,5	120,6	88,8	0,08	0,01	0,00	0,15	0,13

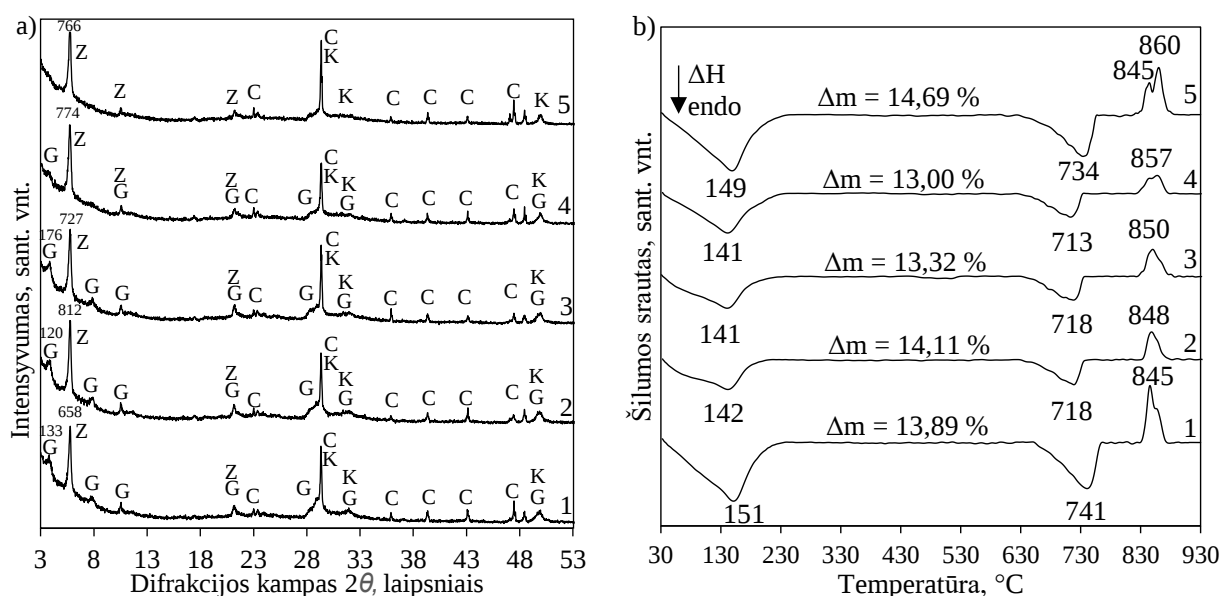
Ištirta, kad po 4 val. izoterminio išlaikymo grynoje sistemoje stebima C-S-H(I) struktūrai būdinga SiO₄ tetraedrų grandinio išsidėstymo (Q²) juosta bei Z-fazės sluoksniniai struktūrai būdingas intensyvus Q³ juostos maksimumas. Taip pat stebima intensyvi Q¹ bei mažo intensyvumo Q⁰ juosta, patvirtinanti, kad sintezės pradžioje susidarantis C-S-H(I) yra pusiau amorfininės struktūros (**2.10 pav. a. 2 kr.**). Nustatyta, kad TiO₂ priedas turi įtakos SiO₄ tetraedrų išsidėstymui sintezės produktuose: po 4 val. sintezės produktuose su 20 % minėto priedo matomas žymiai didesnio intensyvumo Q³ efektas bei sumažėjusi Q¹ juostos smailė (**2.10 pav. a. 3 kr.**). Tai įrodo, kad priedas skatina sluoksninės struktūros susidarymą. Mažesnę polimerizacijos laipsnį taip pat patvirtino ¹H spektras: gryname bandinyje stebimas vandeniliais ryšiais tarpusavyje sujungto vandens struktūrai

priskirtinas intensyvus maksimumas (**2.10 pav. b. 2 kr.**). Tuo tarpu sistemoje su priedu minėto maksimumo vertė sumažėja ~ 40 kartų (**2.10 pav. b. 3 kr.**). Šie rezultatai sutampa su VTA duomenimis, kurie parodė, kad grynoje sistemoje esančio adsorbcinio vandens kiekis yra ženkliai didesnis nei sistemoje su 20 % priedo (**2.2 lentelė**).



2.10 pav. ^{29}Si (a) ir ^1H (b) spektrai: 1 kreivė – pradinio mišinio ($\text{C/S}=0,66$) su 20 % amorfinio TiO_2 priedu; 2 kreivė – gryno sintezės produkto ir 3 kreivė – sintezės produktų su 20 % amorfinio TiO_2 priedu, kurie gauti po 4 val. Hidroterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje

Siekiant įvertinti izoterminio išlaikymo trukmės įtaką susidarančių produktų struktūrai, sintezės trukmė buvo pailginta iki 8 val. Ištirta, kad grynoje sistemoje po 8 val. izoterminio išlaikymo dalis Z-fazės ($d = 1,528 \text{ nm}$; 658 smūg. sk./s) persikristalizavo į girolitą ($d = 2,200 \text{ nm}$; 133 smūg. sk./s) (PDF 00-042-1542 $d = 2,200$; 1,110; 0,4214; 0,3159; 0,2812; 0,1839 nm) (**2.11 pav. a**). Produktuose esant 5 % priedo, stebimi padidėję Z fazės ($d = 1,528 \text{ nm}$; 812 smūg. sk./s) ir girolito ($d = 2,200 \text{ nm}$; 120 smūg. sk./s) difrakcinių maksimumų intensyvumai (**2.11 pav. a. 2 kr.**). Terminio apdorojimo metu, bendri masės nuostoliai taip pat padidėja iki 14,11 %. Didinant priedo kiekį (10 %) Z-fazės difrakcinių maksimumų intensyvumai neženkiai sumažėja ($d = 1,528 \text{ nm}$; 727 smūg. sk./s), o girolito – nežymiai padidėja ($d = 2,200 \text{ nm}$; 176 smūg. sk./s) (**2.11 pav. a. 3 kr.**). Stebima, kad 10 % priedo kiekis daro didžiausią teigiamą įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymo bei persikristalizavimo procesų greičiui. Šiame produkte dekarbonizacijos terminio efekto šiluma išlieka nepakitusi, tačiau yra fiksuojamas mažesnis CaCO_3 kiekis (11,59 %) (**2.11 pav. b. 3 kr.**). Analogiškai 4 val. sintezės produktų rezultatams, priedo koncentraciją padidinus iki 20 %, kalcio hidrosilikatų procesai sulėtėja: RSDA kreivėse fiksuojami padidėję Z-fazės ($d = 1,528 \text{ nm}$; 774 smūg. sk./s) ir ir nebepastebimi girolito difrakciniai maksimumai (**2.11 pav a. 5 kr.**). Visuose bandiniuose yra stebimi C-S-H(I)/(II) priskirtini difrakciniai maksimumai.



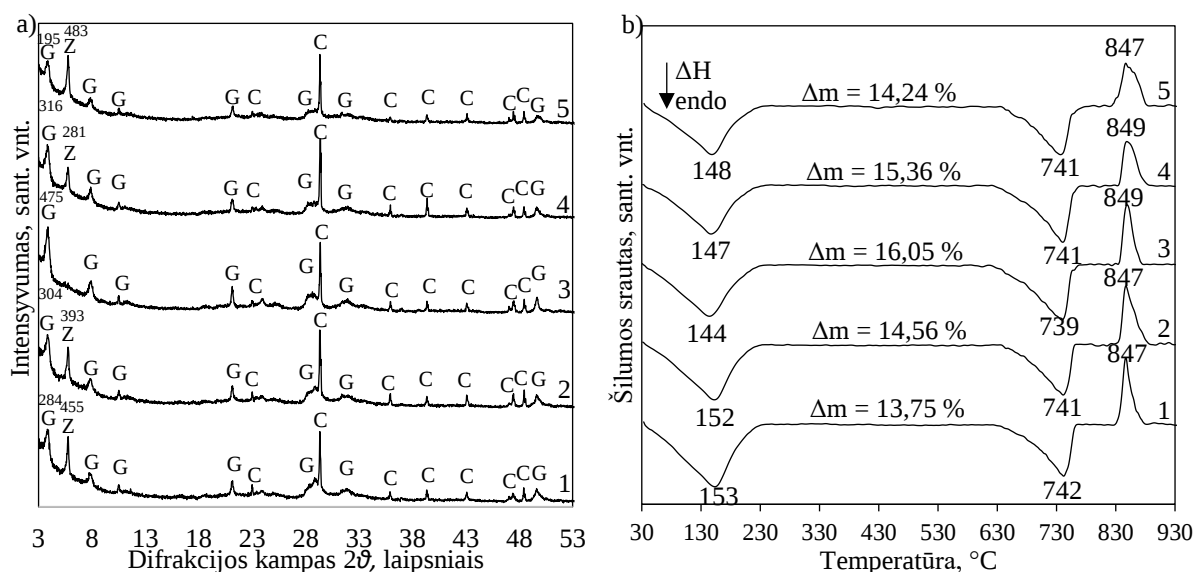
2.11 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 8 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO₃; K – CSH(I)/(II)

Sistemoje su 20 % amorfinio TiO₂ kiekiu gautuose bandiniuose nustatytas didžiausias struktūrinio vandens (6,31%), bei mažiausias CaCO₃ kiekis (11,35%).

2.3 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 8 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-254,4	-252,8	-262,7	-337,1	-250,0	6,10	5,36	5,57	5,46	6,31
600-800	-194,7	-187,4	-187,8	-186,5	-176,1	5,58	5,94	5,10	5,27	5,00
830-930	90,5	88,4	107,9	79,5	94,5	0,02	0,52	0,47	0,02	0,12

Analizuojant sintezės produktus gautus po 16 val. hidroterminio išlaikymo, matoma Z-fazės egzistavimo trukmės priklausomybė nuo amorfinio TiO₂ priedo kiekio. Stebima, kad visuose sintezės produktuose C-S-H(I)/(II) persikristalizavo į Z-fazę, nes būdingi difrakciniai maksimumai nebefiksuojami. Grynose bandiniuose ir sistemoje su 5 procentais priedo stebimas tolimesnis dalinis Z-fazės persikristalizavimas į girolitą, nes šiuose bandiniuose vyrauja Z-fazės ir girolito mišinys (**2.12 pav. a, 1, 2 kr.**). Esant 10 % priedo kiekiui, Z-fazė pilnai persikristalizuoja į girolitą, nes RSDA kreivėje nėra identifikuojamas netgi pagrindinis Z-fazei būdingas difrakcinis maksimumas (**2.12 pav. a, 3 kr.**). Girolito vyravimą sistemoje patvirtina ženkliai sumažėję struktūrinio/adsorbcinio vandens masės nuostoliai (**2.12 pav. b, 3 kr.**). Toliau didinant priedo kiekį (15-20 %), Z-fazės smailės suintensyvėja, o girolito difrakcinių maksimumų intensyvumas sumažėja, kas patvirtina, kad esant didžiausiam priedo kiekiui Z-fazės persikristalizavimas į girolitą sulėtėja (**2.12 pav. a, 4, 5 kr.**).



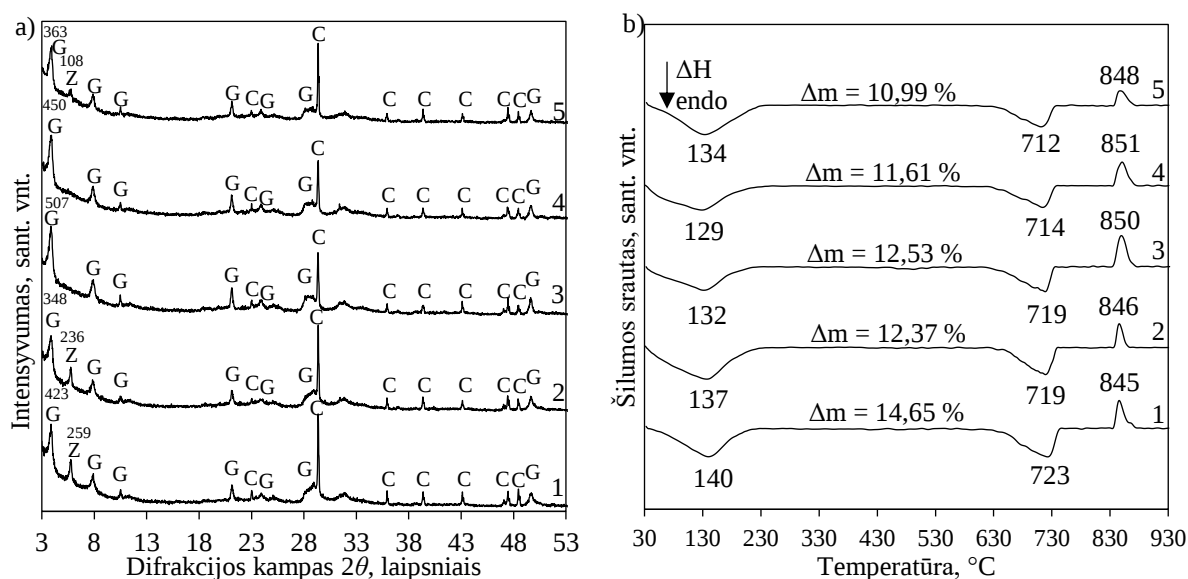
2.12 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 16 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO₃; K – CSH(I); G – girolitas

Apibendrinus gautus rezultatus, galime teigti, kad 15 % amorfinio titano dioksido priedo kiekis, turi ženkliausią įtaką Z-fazės persikristalizavimui į girolitą, nes po 16 val. izoterminio išlaikymo šis virsmas pilnai įvyksta tik minėtoje sistemoje.

2.4 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 16 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-280.5	-222.7	-229.3	-207.2	-207.4	5.60	5.29	4.86	4.97	5.64
600-800	-227.4	-222.0	-270.6	-259.5	-224.8	6.39	6.32	7.12	6.52	5.53
830-930	101.8	107.4	90.7	89.9	104.1	0.08	0.06	0.10	0.03	0.03

Ištirta, kad po 24 val. izoterminio išlaikymo, tiek grynoje sistemoje, tiek ir sistemoje su 5 procentais priedo, RSDA kreivėse stebimi ~ 2 kartus mažesnio intensyvumo Z-fazei būdingi difrakciniai maksimumai bei dalinai didesnio intensyvumo girolitui būdingos smailės, lyginant su produktais gautais po 16 val. sintezės (2.13 pav. a, 1, 2 kr.). Sistemoje su 10 procentų amorfinio titano dioksido priedu, ir toliau vyrauja girolitas, kurio difrakcinių maksimumų intensyvumas neženkiai padidėja (2.13 pav. a, 3 kr.). Taip pat stebimas pilnas Z-fazės persikristalizavimas ir sistemoje su 15 procentų minėto priedo (2.13 pav. a, 4 kr.).



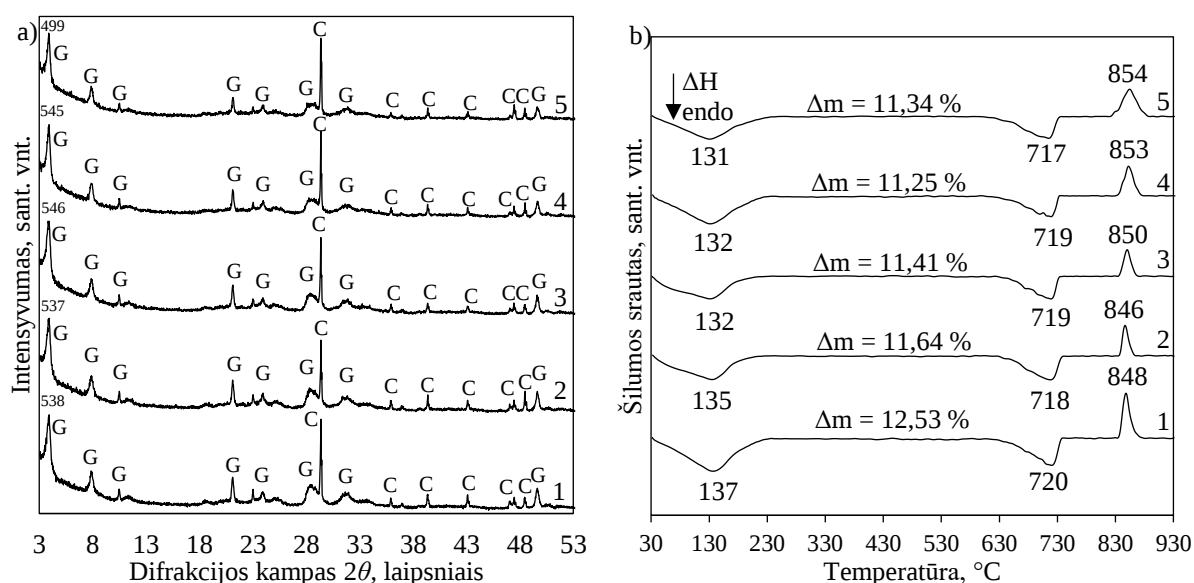
2.13 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 24 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z fazė; C – CaCO₃; G – girolitas

Izoterminio išlaikymo trukmės pailginimas iki 16 valandų turi teigiamos įtakos Z-fazės persikristalizavimui į girolitą ir sistemoje su didžiausiu priedo kiekiu, nes Z-fazei būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas ženkliai sumažėja (~5 kartus), tuo tarpu pagrindinės girolitui būdingos smailės intensyvumas padidėjo apie 2 kartus (2.13 pav. a, 5 kr.).

2.5 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 24 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-199.4	-303.6	-212.5	-240.1	-275.2	5.11	4.83	4.51	4.59	4.57
600-800	-264.0	-223.8	-211.8	-185.7	-175.7	6.05	5.76	5.93	5.12	5.08
830-930	73.8	48.8	91.2	73.4	47.5	0.00	0.04	0.07	0.07	0.03

Hidroterminės sintezės trukmę padidinus iki 48 val., visuose tirtuose sistemose Z-fazė pilnai sureaguoja ir susidaro vienintelis KHS – girolitas. Analizuojant girolito difrakcinių maksimumų pokytį, visomis tirtomis sąlygomis jis yra didžiausios 48 valandų sintezės bandiniuose. Nustatyta, kad šioje serijoje, minėtas maksimumas yra didžiausias bandiniuose su 10 ir 15 % priedu (d – 2,200 nm; ~545 smūg. sk./s) (2.14 pav. a, 3, 4 kr.).



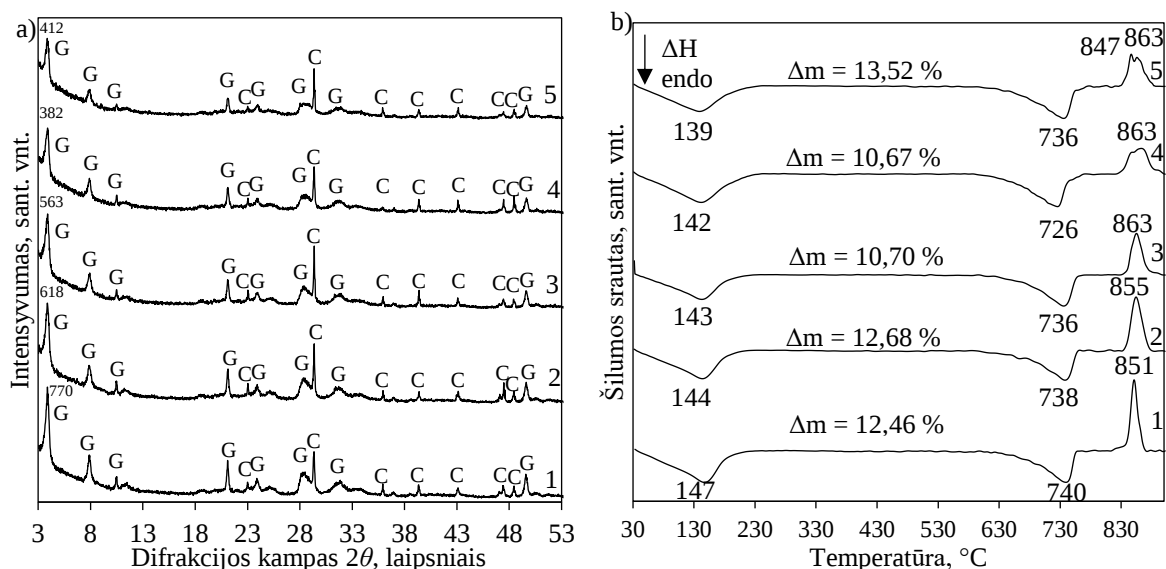
2.14 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 48 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: C – CaCO₃; G – girolitas.

Tuo tarpu, esant didžiausiam priedo kiekiui, girolitui būdingų smailių intensyvumas yra mažiausias šioje serijoje (d – 2,200, 499 smūg sk./s) (**2.14 pav. a.**). Didėjant priedo kiekiui taip pat stebimi mažėjantys dekarbonizacijos masės nuostoliai (**2.6 lentelė**). Šie rezultatai patvirtina, kad, priedo kiekiui esant didesniai nei 15 %, kalcio hidrosilikatų persikristalizavimo procesai sulėtėja.

2.6 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 48 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-298.9	-215.5	-213.9	-258.1	-217.7	4.52	3.68	4.11	4.11	4.68
600-800	-229.8	-203.8	-181.3	-185.4	-203.0	6.01	6.09	5.44	5.63	4.98
830-930	107.5	65.6	69.5	88.2	118.7	0.03	0.10	0.02	0.07	0.17

Grynuose 72 val. sintezės produktuose vyrauja didžiausio kristališkumo girolitas. Stebima, kad didėjant priedo kiekiui, jo difrakcinių maksimumų intensyvumas tolygiai mažėja (d – 2,200, 770-412 smūg. sk./s) (**2.15 pav. a.**).



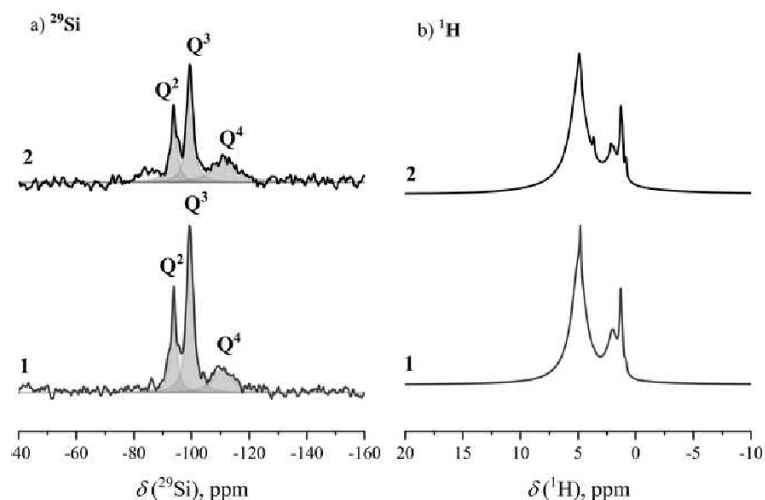
2.15 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: C – CaCO₃; G – girolitas

Taip pat didėjant priedo kiekiui, egzoterminio duplėto efektas plėtėja ir esant didžiausiam amorfinio titano dioksido priedo kiekiui, šių dviejų efektų maksimumai tarpusavyje atsiskiria ir yra matomi DSK kreivėje (**2.15 pav. b, 5 kr.**). Tai parodo, kad priedo kiekis turi įtakos ne tik 850-870 °C intervale vykstančiam egzoterminio efekto profiliui, bet ir jo prigimčiai.

2.7 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

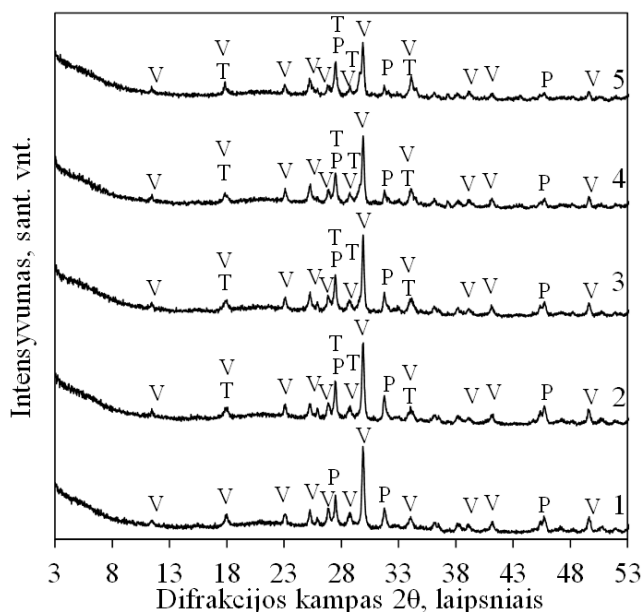
Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g					Masės nuostoliai, %				
30-240	-200.8	-174.0	-157.4	-212.9	-199.1	4.45	4.11	3.51	3.52	4.68
600-800	-212.0	-224.5	-232.0	-269.4	-258.0	6.47	6.42	5.99	5.91	5.88
830-930	144.5	137.3	116.1	123.6	113.9	0.01	0.03	0.04	0.02	0.05

BMR analizės ²⁹Si rezultatai parodė, kad grynose sistemose po 72 valandų sintezės vyrauja girolito struktūrai būdingas SiO₄ tetraedrų išsidėstymas Q³ juota. Nustatyta, kad sintezė produktuose su 20 % amorfinio titano dioksido priedo stebimas toks pat BMR spektro multiplėtiškumas kaip ir grynoje sistemoje, tačiau Q²-Q³ juostos yra neženkliai mažesnio intensyvumo (**2.16 pav. a**). Tikėtina, kad tam įtakos turi sumažėjęs girolito difrakcinių maksimumų intensyvumas bei atitinkamai kristalitų dydis. Tuo tarpu, produktų po 72 valandų sintezės ¹H spektruose stebimi skirtumai tarp gryno ir 20 procentų priedo nėra žymūs, kas patvirtino, kad vandeniliais ryšiais tarpusavyje sujungto vandens kiekis abiejuose bandiniuose yra ganėtinai panašus (**2.16 pav. b**)



2.16 pav. ^{29}Si (a) ir ^1H (b) BMR spektrai: 1 kreivė – pradinio mišinio ($\text{C/S}=0,66$) su 20 % amorfinio TiO_2 priedu; 2 kreivė – gryno sintezės produkto ir 3 kreivė – sintezės produktą su 20 % amorfinio TiO_2 kiekiu, kurie gauti po 72 val. hidroterminio išlaikymo 200 C temperatūroje

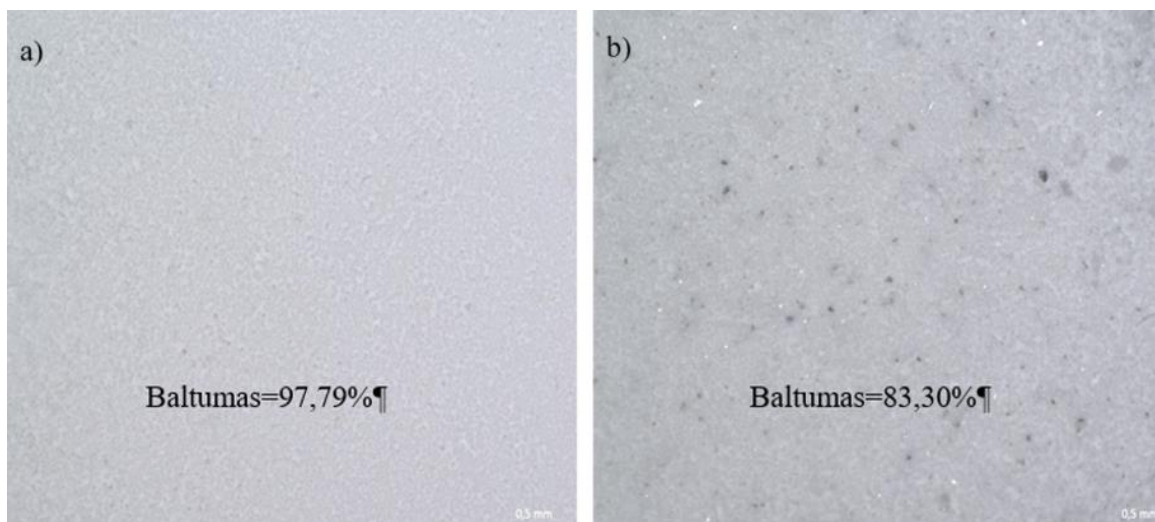
Siekiant įvertinti DSK kreivėje identifikuotų egzoterminių dupletų prigimtį, 72 val. izotermiškai apdoroti bandiniai, buvo papildomai termiškai apdoroti 900 °C temperatūroje 1 val. Nustatyta, kad po terminio apdorojimo gryname bandinyje vyrauja volastonitas ($d - 0,3842; 0,3517; 0,3317; 0,3092; 0,2351; 0,1833$ nm; PDF 00-066-0271) bei pseudovolastonito ($d - 0,3237; 0,2823; 0,2007; 0,1979$ nm; PDF 04-011-3072) pėdsakai (**2.17 pav. 1 kr.**). Tuo tarpu bandiniuose su priedu be minėtų junginių identifikuojamas titanitas (CaTiSiO_5) ($d - 0,4971; 0,3267; 0,3016; 0,2632; 0,2609; 0,2301$; PDF 04-017-1401) (**2.17 pav. 2-5 kr.**).



2.17 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. terminio apdorojimo 900 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis $\text{C/S}=0,66$ su

amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: V – volastonitas; P – pseudovolastonitas, T – titanitas

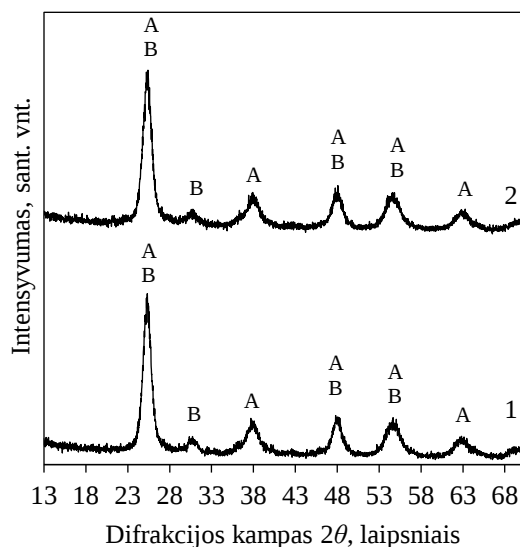
Iširta, kad didėjant amorfinio titano dioksido kiekiui pradiniam mišinyje, tiesiogiai mažėja volastonitui būdingas difrakcinių maksimumų intensyvumas. Taip pat identifiukuota tiesioginė priklausomybė, kurios metu didėjant TiO_2 priedui, didėja titanito difrakcinių smailių intensyvumas (2.17 pav. 2-5 kr.). Titanito susidarymą taip pat patvirtino bandinių spalvos matavimai. Didėjant priedo kiekiui, termiškai apdorotų produktų spalva pilkėja ir spalvos matavimai parodė, kad sistemoje su didžiausiu priedo kiekiu baltumas sumažėja nuo ~98 iki 83 procentų (2.18 pav.).



2.18 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 72 val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. terminio apdorojimo 900 °C temperatūroje, spalvos pokyčiai, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 0 (a) ; 20 (b)

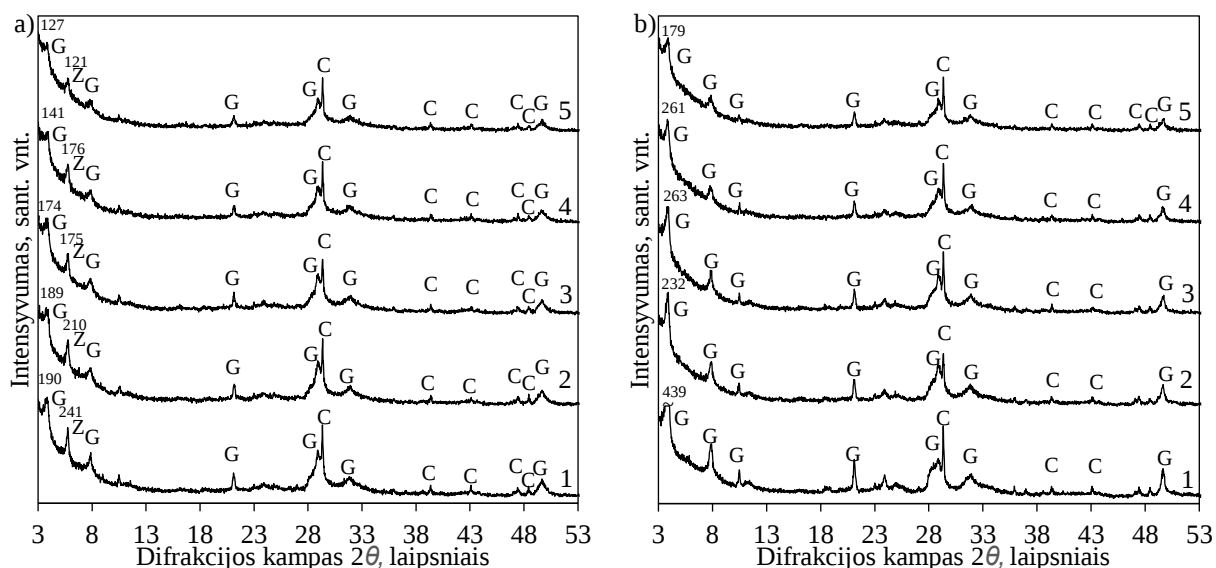
2.3.2. Amorfinio TiO_2 priedo įtaka sintetinių kalcio hidrosilikatų struktūros stabilumui hidroterminėmis sąlygomis

Prieš tai atlikti tyrimai ir gauti rezultatai parodė, kad amorfinio TiO_2 priedas turi įtakos tarpinių junginių egzistavimo trukmei ir persikristalizavimui į galutinį sintezės produktą girolitą. Taip pat iširta, kad minėtas priedas jau sintezės pradžioje įsiterpia į C-S-H(I) ir/arba į Z-fazę, kurie vėliau persikristalيزuoja į girolitą. Todėl vis dar lieka neaišku, ar šis priedas gali tiesiogiai įsiterpti į sintetinių Z-fazės ir/arba girolito struktūras. Siekiant tai įvertinti buvo iširta amorfinio TiO_2 priedo įtaka sintetinių KHS struktūrų stabilumui hidroterminėmis sąlygomis. Pirmiausia įvertintas gryno amorfinio titano dioksido stabilumas hidroterminės sintezės metu, esant šiems parametrams: V/K – 10, 200 °C, izoterminio išlaikymo trukmei esant 4 arba 72 val. Nustatyta, kad po 4 valandų hidroterminio apdorojimo amorfinis titano dioksidas pilnai persikristalيزuoja į anatazą ($d = 0,3520$; $0,2378$; $0,1892$; $0,1667$; PDF 00-021-1272) ir brukitą ($d = 0,3512$; $0,2900$; $0,1969$; PDF 00-029-1360) (2.19 pav., 1 kr.). Prailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 72 val., produktuose vyrauja analogiški 4 val. sintezės produktuose stebimi kristaliniai titano dioksido junginiai (2.19 pav., 2 kr.). Šie rezultatai parodė, kad jeigu amorfinis titano dioksidas neturi galimybės reaguoti su kitais pradiniais CaO ir SiO_2 junginiais ir nesudaro naujų, jau sintezės pradžioje (po 4 val.) šiose izoterminėse sąlygose jis yra metastabilus ir linkęs persikristalيزuoti į termodinamiškai stabilesnes kristalines atmainas.



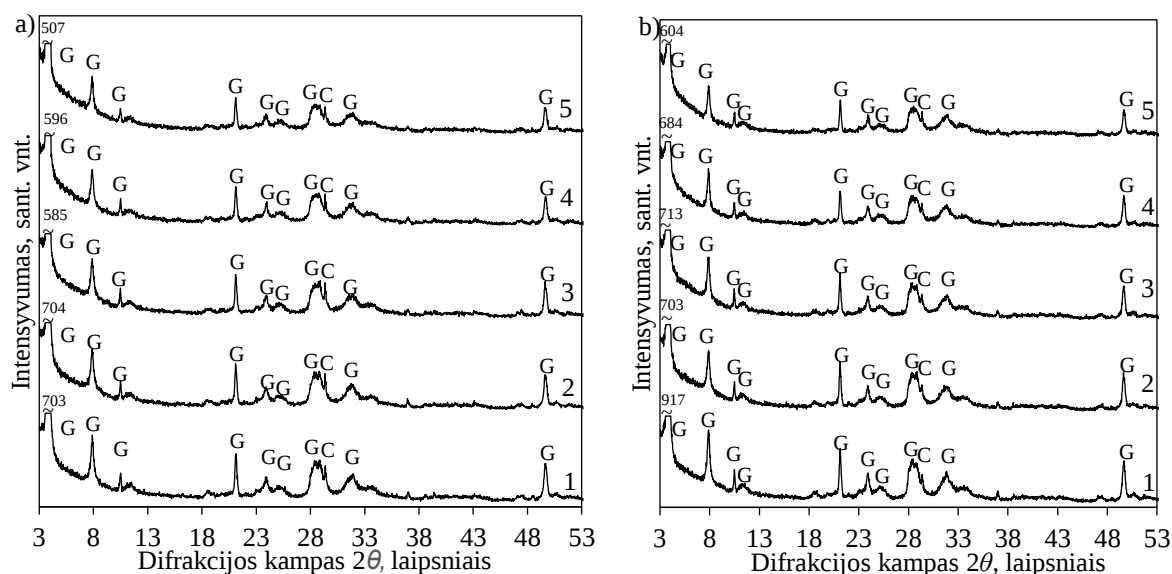
2.19 pav. Hidrotermiškai apdoroto amorfinio TiO₂ RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, val.: 1 – 4; 2 – 72. Čia: A – anatazas; B – brukitas

Siekiant įvertinti amorfinio TiO₂ priedo įtaką sintetinių KHS struktūrų stabilumui hidroterminėmis sąlygomis, pirmiausiai buvo susintetinti gryni KHS. Šiam tikslui pasiekti grynai pradiniai kalcio oksido ir silicio dioksido mišiniai (C/S=0,66) hidrotermiškai apdoroti 16–ir 48 val. 200 °C temperatūroje (I stadija) (instrumentinės analizės rezultatai pateikti ir aprašyti 3.1 skyriuje). Gauti sintezės produktai sumaišyti su skirtingu amorfiniu titano dioksido priedo kiekiu (0; 5; 10; 15; 20%) ir papildomai hidrotermiškai apdoroti 4 arba 24 val. 200 °C temperatūroje (II stadija). Po pirmos stadijos sintezės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 val. produkte vyrauja Z-fazės ir girolito mišinys, kuriame taip pat identifikuotas kalcio karbonatas kurio kiekis yra 14,5 procentai. Ištirta, kad papildomos hidroterminės sintezės metu (II stadija), kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 val. amorfinio titano dioksido priedas pilnai įsiterpia į sintetinių Z-fazės ir girolito struktūras, nes RSDA kreivėse nėra identifikuojama jokių naujų kristalinių junginių (**2.20 pav. a**). Kai bendra izoterminio išlaikymo trukmė yra 20 valandų (II stadijų metu) KHS (Z-fazei ir girolitui) būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas yra ženkliai mažesnis nei po 16 arba 24 valandų I stadijos metu gautų bandinių. Taip pat minėtų KHS difrakcinių maksimumų intensyvumas tendencingai mažėja didėjant titano dioksido priedui II sintezės stadijos metu (**2.20 pav. a**). Pailginus II sintezės stadijos izoterminio išlaikymo trukmę iki 24 valandų, visomis tirtomis sąlygomis sintezės produktuose vyrauja girolitas (**2.20 pav. b**). Taip pat, lyginant su bandiniais, kurie papildomai hidrotermiškai padoroti 4 valandas, šiomis sąlygomis padidėja girolitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas (**2.20 pav. b**).



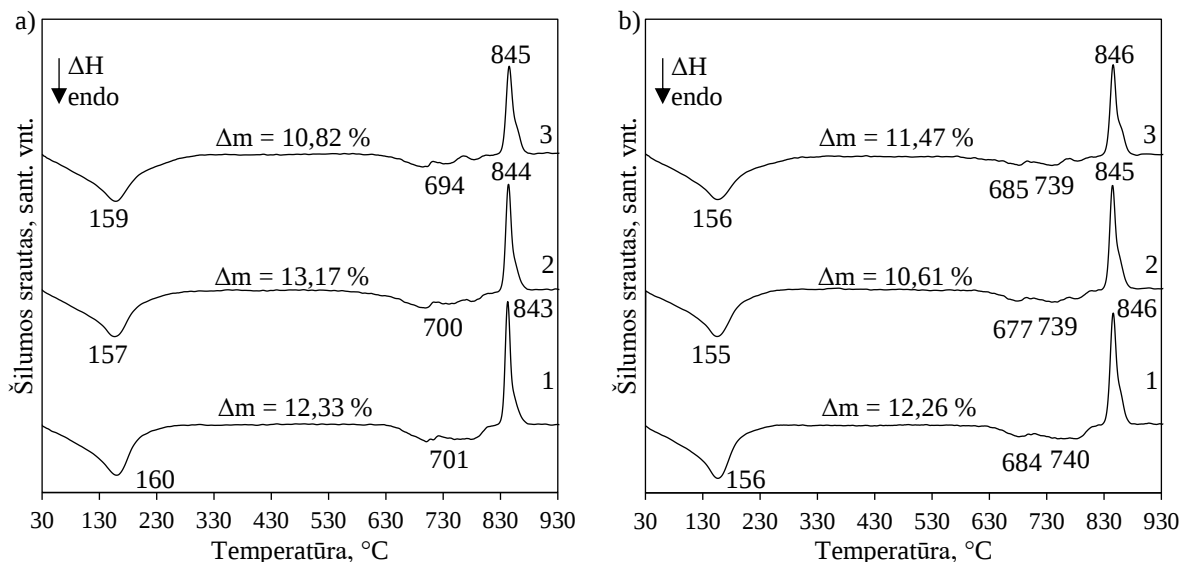
2.20 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 16 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val., kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=0,66$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: Z – Z-fazė; G – girolitas; C – $CaCO_3$

Ištiirta, kad pirmos sintezės stadijos metu (po 48 val. izoterminio išlaikymo) gautas grynas girolitas išlieka stabilus II sintezės stadijos metu sistemoje su amorfinio titano dioksido priedu, nes po 4 valandų izoterminio išlaikymo produktuose fiksuojami didelio intensyvumo girolitui būdingi difrakciniai maksimumai (**2.21 pav., a**). Šie rezultatai parodė, kad amorfinio titano dioksido priedas pilnai įsiterpia į sintetinio girolito struktūrą. Taip pat, lyginant su vienos stadijos sintezės metu gautais produktais, stebimas ženklus kalcio karbonatui būdingų smailių intensyvumo sumažėjimas. Pailginus II sintezės stadijos išlaikymo trukmę iki 16 val., bandiniuose stebimi didesnio intensyvumo girolitui būdingi difrakciniai maksimumai (**2.21 pav., b**).



2.21 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val., kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S=0,66$ su amorfinio TiO_2 kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Čia: G – girolitas; C – $CaCO_3$

RSDA rezultatus taip patvirtino VTA duomenys: DSK kreivėse nėra identifikuojama amorfinio TiO₂ būdingų endoterminių virsmų į termodinamiškai stabilesnes atmainas anatazą (~450 °C) ir/arba rutilą (~600-700 °C) (2.22 pav.).



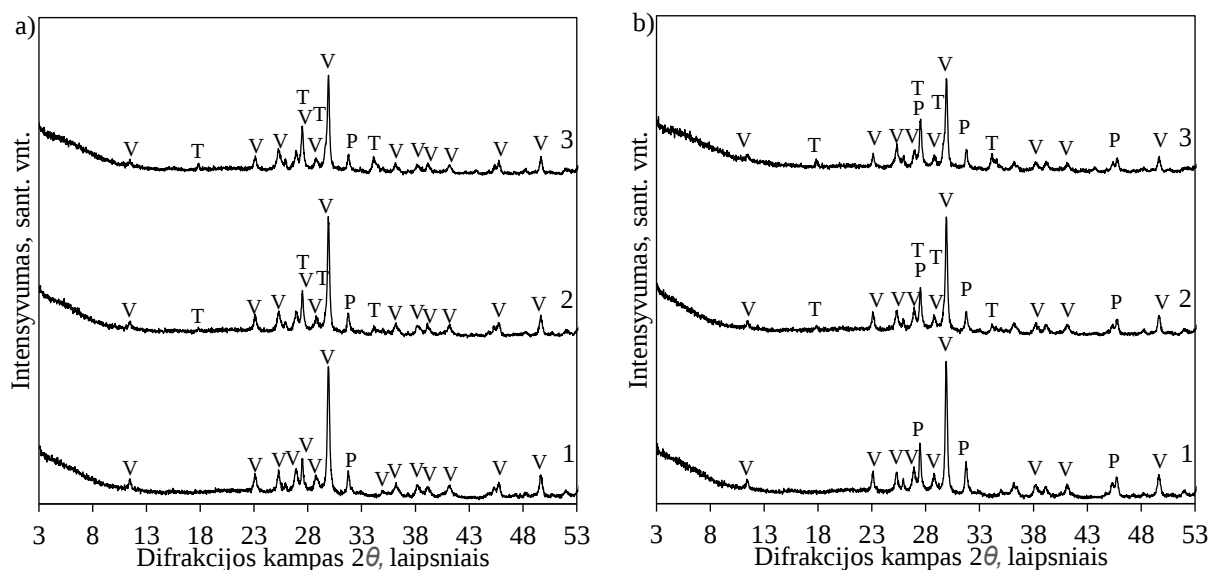
2.22 pav. Dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai hidrotermiškai apdorojant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val. DSK kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

Pastebėta, kad didinant dvistadijinės sintezės produktų išlaikymo trukmę ir priedo kiekį, dekarbonizacijos metu išsiskirianti energija ir masės nuostoliai nežymiai mažėja (2.8 lentelė).

2.8 lentelė. Sinezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 48 val. (I stadija) ir 4 arba 24 val. (II stadija) izoterminio išlaikymo 200 °C

Amorfinio TiO ₂ priedo kiekis, %		0	10	20	0	10	20
Sintezės trukmė, val.	Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g			masės nuostoliai, %		
48 + 4	30-240	-245.7	-260.4	-281.5	6,80	8,09	7,20
	600-800	-170.5	-189.1	-108.6	2,96	2,74	2,25
	830-920	156.4	145.1	138.1	0,09	0,06	0,06
48 + 24	30-240	-257.4	-247.3	-253.1	6,91	6,67	6,89
	600-800	-151.6	-128.8	-109.7	2,65	1,86	2,13
	830-920	166.0	152.2	141.4	0,07	0,14	0,01

Analogiškai vienetadijinės sintezės produktams, terminio apdorojimo 900 °C metu visuose dvistadijinės sintezės produktuose susidaro titanitas, volastonitas ir pseudovolastonitas (2.23 pav.).

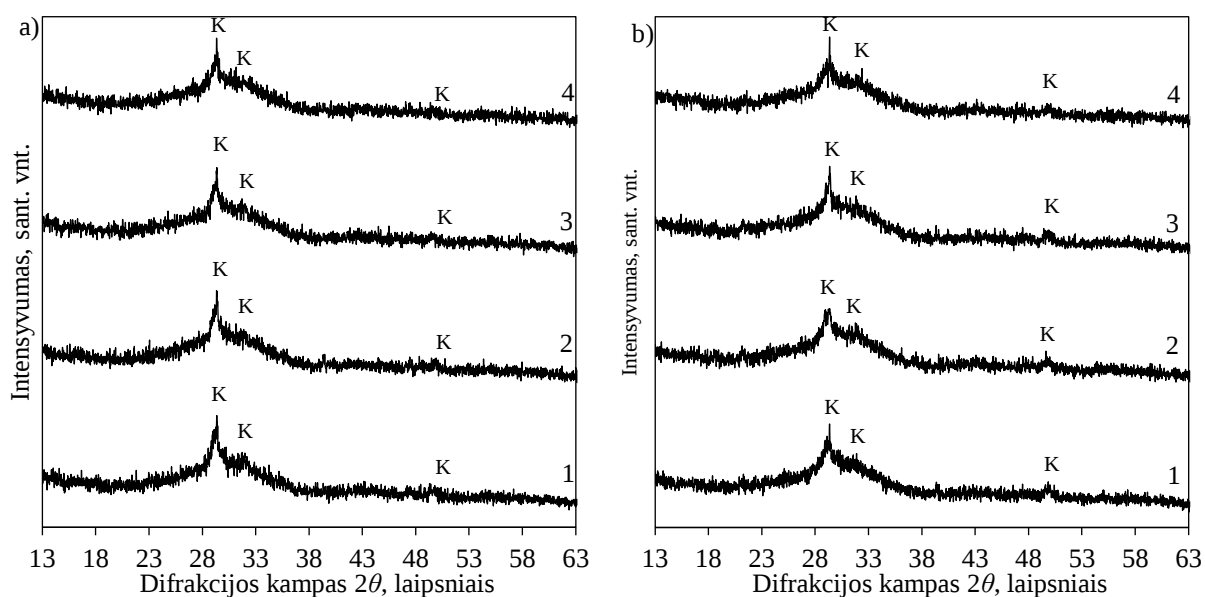


2.23 pav. 1 val. 900 °C temperatūroje degtų dvistadijinės sintezės produktų, kurie gauti 48 val. sintezės produktus papildomai sintetinant su priedu 4 (a) ir 24 (b) val. RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=0,66 su amorfinio TiO₂ kiekiu, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20. Čia: V – volastonitas; P – pseudovolastonitas; T – titanitas

2.3.3. Amorfinio TiO₂ kiekio ir hidroterminio apdorojimo įtaka titanito susidarymui

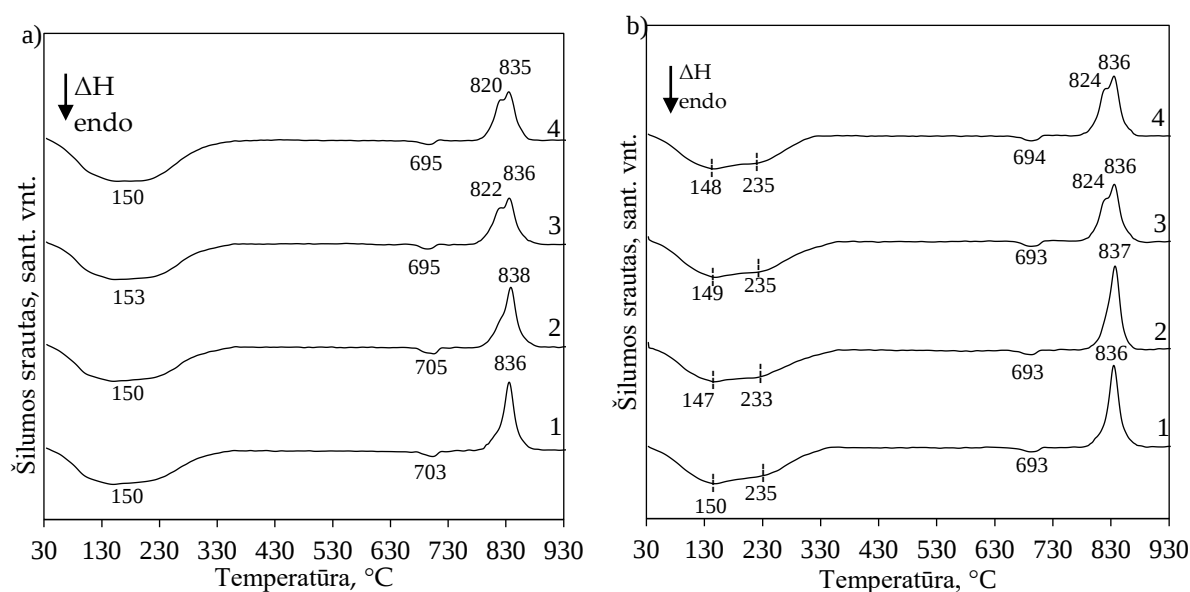
Gauti rezultatai parodė, kad hidroterminėmis sąlygomis CaO-TiO₂-SiO₂-H₂O sistemoje gauti produktai terminio apdorojimo metu dalinai persikristalizuoja į titanitą, šis procesas vyksta itin žemoje temperatūroje (830-880 °C), lyginant su titanito susidarymu iš pradinio mišinio tiesiogiai jį termiškai apdorojant. Todėl, siekiant įvertinti hidroterminio išlaikymo įtaką titanito susidarymui, buvo paruošti 5 titanito stechiometrijai artimi mišiniai kurių medžiagų santykiai yra atitinkamai 1 mol CaO, 1 mol amorfinio SiO₂ bei 0,90; 0,95; 1,00 ir 1,10 mol amorfinio TiO₂. Mišiniai paruošti analogiškai ankstesnių eksperimentų sąlygomis (V/K – 10, 200 °C) ir hidroterminiškai apdoroti 1 arba 4 val.

Esant mažiausiai (1 val.) hidroterminio išlaikymo trukmei, sintezės produktuose susidaro pusiau amorfinės struktūros KHS - C-S-H(I)/(II). Taip pat nėra identifikuojami jokie kiti kristaliniai junginiai. Tai patvirtina, kad pradinis CaO ir jo hidratacijos produktas potlanditas pilnai sureaguoja jau sintezės pradžioje (**2.24 pav. a**). Ištirta, kad eksperimente naudojamų pradinių mišinių molinė sudėtis neturi įtakos produktų susidarymui, nes visose RSDA kreivėse stebimi tie patys difrakciniai maksimumai, bei šių kreivių profilis yra labai panašus (**2.24 pav. a**). Hidroterminės sintezės trukmę padidinus iki 4 val., C-S-H(I)/(II) fazės difrakcinių maksimumų intensyvumas nežymiai padidėja, tačiau naujų difrakcinių maksimumų neidentifikuojama (**2.24 pav. b**).



2.24 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=1 su amorfinio TiO₂ kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: K – C-S-H(I)/(II)

DSK kreivėse stebimi 3 endoterminiai ir 2 egzoterminiai efektai. Pirmas endoterminis dupletas vyksta plačiame intervale (30-320 °C) ir yra priskiriamas adsorbcinio ir struktūrinio vandens pašalinimui. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, endoterminio dupletu profilis pakinta: 1 val. sintezės produktuose identifikuojamas vienas maksimumas ~ 130-170 °C (**2.25 pav. a**). Tuo tarpu 4 val. sintezės produktuose ~250 °C temperatūroje stebimas petys (**2.25 pav. b**). Struktūrinius pokyčius taip pat patvirtina šio dupletu proceso šilumos bei masės nuostolių pokytis, nes minėtos vertės mažėja ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei (**2.9 lentelė**).



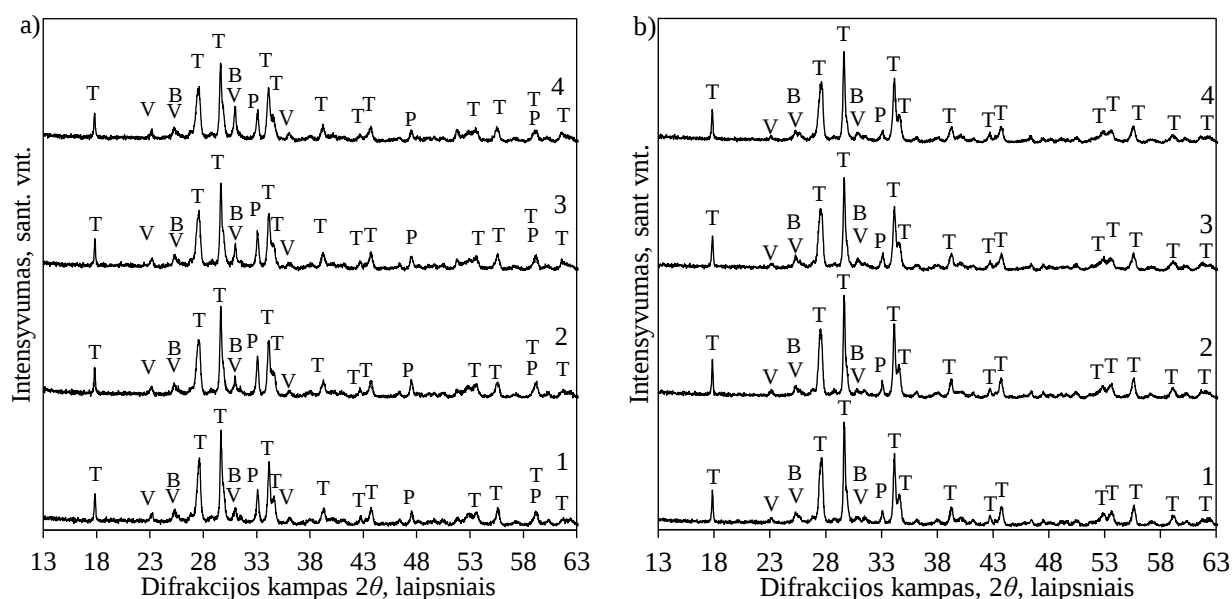
2.25 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo DSK kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=1 su amorfinio TiO₂ kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10

Trečiasis mažo intensyvumo endoterminis efektas (630-730 °C) yra priskiriamas CaCO_3 skilimui (~15 g/J). Nustatyta, kad, didėjant izoterminio išlaikymo trukmei, produktuose didėja CaCO_3 kiekis, nes 4 val. sintezės produktų terminių virsmų parametruose yra stebimi neženkliai didesni (iki 0,61 %) šiam efektui priskiriami masės nuostoliai (**2.9 lentelė**). Taip pat didėjant priedo kiekiui, kristalizacijos procesams priskiriamo egzoterminio efekto (810-860 °C) profilis plėtėja (**2.24 pav. 1, 2 kr.**) Esant 1,00-1,10 mol titano dioksido kiekiui, šis dupletas persidengia mažiau, nei kituose bandiniuose t. y. yra stebimi du egzoterminių efektų maksimumai 824 ir 836 °C temperatūrose (**2.25 pav. 3, 4 kr.**). Iširta, kad didinant amorfinio TiO_2 kiekį bei mišinio hidroterminio išlaikymo trukmę, kristalizacijos proceso metu išsiskirianti energija nežymiai padidėja nuo 177 iki 198 J/g (**2.9 lentelė**).

2.9 lentelė. Sintezės produktų terminių virsmų parametrai, kurie gauti po 1 ir 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C

Sintezės trukmė, val.	Amorfinio TiO_2 priedo kiekis, mol	0,9	0,95	1,00	1,10	0,9	0,95	1,00	1,10
		Proceso šiluma, J/g				Masės nuostoliai, %			
1	30-320	-391	-416	-404	-419	10,24	11,19	10,39	9,89
	600-800	-10	-16	-11	-13	0,34	0,49	0,38	0,32
	830-930	175	177	181	191	>0,01	0,22	0,1	0,13
4	30-320	-388	-387	-391	-336	10,05	8,78	7,94	9,47
	600-800	-15	-12	-15	-15	0,53	0,5	0,61	0,39
	830-930	192	198	192	200	>0,01	0,1	0,04	>0,01

Siekiant įvertinti DSK kreivėje identifikuotų egzoterminių dupletų prigimtį, hidrotermiškai apdoroti bandiniai buvo papildomai termiškai apdoroti 900 °C temperatūroje 1 val. Nustatyta, kad degimo produktuose vyrauja titanitas su volastonito, perovskito – kalcio titanato ($d = 0,2707$; 0,1915; 0,1558 nm; PDF 01-081-0561) ir brukito ($d = 0,3516$; 0,2464 nm; PDF 00-015-0875) pėdsakais. Lyginant su 1 val. hidroterminės sintezės produktų RSDA duomenimis (**2.26 pav. a**), 4 val. produktuose volastonito ir perovskito difrakciniai maksimumai yra neženkliai mažesni, o titanito – didesni (**2.26 pav. b**).



2.26 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po 1 (a) ir 4 (b) val. izoterminio išlaikymo 200 °C ir 1 val. degimo 900 °C temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=1 su amorfinio TiO₂ kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: T – titanitas; B – brukitas; V – volastonitas; P – perovskitas

Kiekybinės fazių analizės rezultatai parodo, kad amorfinio titano dioksido kiekio didinimas skatina titanito kristalizaciją visomis eksperimento sąlygomis. Nustatyta, kad didžiausias titanito kiekis (96,91 %) susidaro 1 val. hidroterminės sintezės produkte esant 1,10 mol TiO₂ (**2.10 lentelė**).

2.10 lentelė. Sintezės produktų kristalinių fazių sudėtis

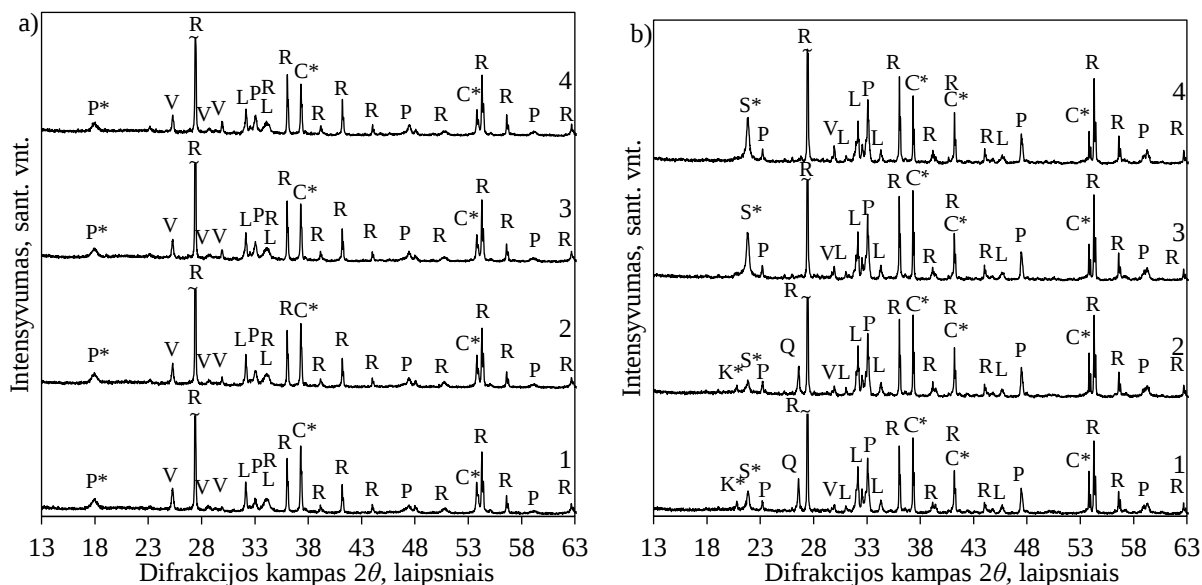
Hidroterminės sintezės trukmė, val.	Junginys	Amorfinio TiO ₂ kiekis bandinyje, mol			
		0,90	0,95	0,90	1,10
		Sudėtis, % (pagal masę)			
1	CaSiTiO ₅	95,52	96,17	96,18	96,91
	CaTiO ₃	0,66	0,64	0,69	0,5
	CaSiO ₃	1,36	2,08	1,79	1,13
	TiO ₂	1,66	1,12	1,33	1,46
4	CaSiTiO ₅	94,85	95,42	95,5	96,81
	CaTiO ₃	1,44	1,58	1,30	0,83
	CaSiO ₃	3,00	2,43	0,61	1,48
	TiO ₂	0,71	0,57	2,59	0,87

Ištirta, kad amorfinio titano dioksido kiekis neturi įtakos produktų gautų po 1 val. izoterminio išlaikymo kristalitų dydžiui (38-46 nm), nes jų vertė kinta nepriklausomai nuo pradinės sudėties. Tuo tarpu sistemoje po ilgesnės izoterminio išlaikymo trukmės (4 val.) stebimas tendencingas šios vertės mažėjimas proporcingai nuo didėjančio amorfinio titano dioksido kiekio (41-35 nm) (**2.11 lentelė**).

2.11 lentelė. Sintezės produktų kristalitų dydžiai, nm

Hidroterminės sintezės trukmė, val.	Amorfinio TiO ₂ kiekis bandinyje, mol			
	0,90	0,95	1,00	1,05
1	37,7	45,7	37,2	37,9
4	40,5	39,1	36,5	34,8

Siekiant nustatyti hidrotermio išlaikymo įtaką žaliavų tarpusavio sąveikai, palyginimui paruošti pradinių žaliavų mišiniai degti 900 °C temperatūroje be papildomo hidroterminio apdorojimo. Kietfazio sukepimo metu produktuose vyrauja volastonitas, larnitas ($d = 0,278; 0,219$ nm; PDF 00-033-0302), perovskitas, kalcio oksidas ir rutilas (**2.27 pav. a**). Apdorojimo temperatūrą padidinus iki 1200 °C, sintezės produktuose be minėtų junginių taip pat aptinkami SiO₂ kristobalito ($d = 0,405$ nm; PDF 04-008-7638) ir kvarco ($d = 0,335$ nm; PDF 01-075-8320) pėdsakai, tačiau visomis tirtomis sąlygomis titanitui būdingi difrakciniai maksimumai nėra identifikuojami RSDA kreivėse (**2.27 pav. b**). Gauti rezultatai parodė, kad be papildomo hidroterminio apdorojimo, pradinių mišinių terminio apdorojimo metu (900-1200 °C temperatūros intervale) tikslinis sintezės produktas titanitas nesusidaro.



2.27 pav. Sintezės produktų, kurie gauti po degimo 900 (a) ir 1200 °C (b) temperatūroje RSDA kreivės, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S=1 su amorfinio TiO₂ kiekiu, mol: 1 – 0,90; 2 – 0,95; 3 – 1,00; 4 – 1,10. Čia: P* – portlanditas; V – volastonitas; R – rutilas; P – perovskitas; L – larnitas; C* – kalcio oksidas; Q – kvarcas; S* – kristobalitas

Siekiant įvertinti hidroterminio apdorojimo įtaką produktų fizikiniams parametrams buvo atlikti savitojo paviršiaus ploto matavimai. Nustatyta, kad po 4 val. hidroterminio išlaikymo bandinių savitojo paviršiaus plotas (S_{BET}) yra net 38,73 m²/g, taip pat apskaičiuotas porų suminis tūris, kurio vertė yra 199,7 mm³/g (**2.12 lentelė**).

2.12 lentelė. Sintezės produkto su 1,10 mol TiO₂ priedu savitojo paviršiaus ploto ir porų tūrio parametrai

Apdorojimo sąlygos	BET konstantos		R ²	C _{BET}	S _{BET} , m ² /g	Suminis porų tūris, mm ³ /g S = tga
	S = tga	I				
Po 4 val. hidroterminės sintezės	87,147	2,762	0,999	3255	38,734	199,7
Po 4 val. hidroterminės sintezės ir degimo 900 °C temperatūroje	468,643	3,531	0,9998	14.271	6,910	36,92
Tik po degimo 900 °C temperatūroje	1938,435	1,862	0,9994	11.413	1,639	5,162

Po papildomo terminio apdorojimo 900 °C temperatūroje, šio bandinio minėtos vertės reikšmingai sumažėja (S_{BET} = 6,91 m²/g; V = 36,92 mm³/g). Tikėtina, kad šis sumažėjimas vyksta dėl bandinių dehidratacijos, kurios metu difunduodamas vanduo dalinai suardo/pakeičia poras ir/arba dėl galimo dalinio kietafazio sukepimo. Tuo tarpu hidrotermiškai neapdorotų kietafazio sukepimo produktų paviršiaus plotas (S_{BET} = 6,39 m²) ir porų tūris (V = 5,162 mm³/g) yra iki net 6 kartų mažesni (**2.12 lentelė**). Taigi papildomas hidroterminis apdorojimas turi teigiamą įtaką ne tik titanito susidarymui, bet ir bandinio savitojo paviršiaus ploto vertėms.

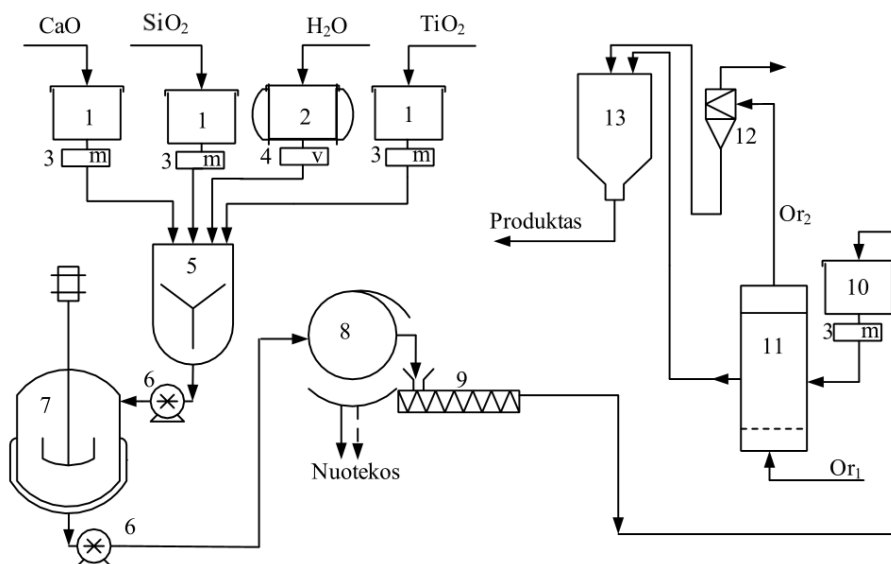
3. Inžinerinė dalis

Pirmoje sintezės stadijoje yra atliekama titanito stochiometriją atitinkančio amorfinio TiO_2 , amorfinio SiO_2 ir CaO mišinio hidroterminė sintezė. Sintezės parametrai parinkti pagal eksperimento sąlygas, kuriomis susidarė didžiausias titanito kiekis. Remiantis 2.3 skyriuje aprašytais metodais, paruošiamas mišinys, kurio pradinių žaliavų santykiai yra atitinkamai 1 mol CaO , 1 mol amorfinio SiO_2 ir 1,10 mol amorfinio TiO_2 . Žaliavų mišinys sumaišomas su vandeniu ($V/K = 10$) ir hidrotermiškai apdorojamas $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 val. suspensijos nemaišant. Temperatūros kėlimo trukmė – 2 val. Hidroterminės sintezės produktai nusausinami centrifugoje ir termiškai apdorojami $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje pseudoverdančio sluoksnio krosnyje.

3.1 lentelė. Titanito gamyboje naudojamų žaliavų parametrai

Parametrai	Medžiaga			
	CaO	amorfinis SiO_2	amorfinis TiO_2	CaSiTiO_5
Žaliavų santykis, mol	1	1	1,10	0.969
Grynumas, %	94,50	92,50	70,15	96,91
100 kg produkto pagaminti reikalingas kiekis, kg	29,30	33,10	64,02	

Atsižvelgiant į projekto metu naudojamų žaliavų grynumą ir sintezės produkto išeigą, siekiant vienu ciklu pagaminti ~100 kg tikslinio produkto reikia paruošti 29,3 kg CaO , 32,08 kg SiO_2 ; 62,04 kg amorfinio TiO_2 ir 1230 l vandens (3.1 lentelė). Projektuojamo autoklavo tūris – 2000 l.



3.1 pav. Dvistadijinė titanito gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1, 10, 14 – bunkeriai; 2 – talpykla; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūrinis dozatorius; 5 – propelerinis maišytuvus; 6 – siurbliai; 7 – autoklavas; 8 – centrifuga; 9 – sraigtinis transporteris; 10 – bunkeris; 11 – verdančio sluoksnio krosnis; 12 – ciklonas, 13 – silosai, Or_1 – įtekantis oro srautas, Or_2 – ištekantis oro srautas

Pradinės žaliavos yra laikomos žaliavų bunkeriuose (1). Jos svoriniais dozatoriais (3) yra tiekiamos į propelerinį maišytuvą (5). Homogenizuotas mišinys kartu su vandeniu (2) siurbliu (6) tiekiamas į

autoklavą (7). Hidroterminio apdorojimo procesas susideda iš šių etapų: temperatūros pakėlimas iki 200 °C, izoterminis išlaikymas 1 val., natūralus vėsimas iki kambario temperatūros, jos kėlimo ir vėsimas trukmei atitinkamai esant 2 ir 4 val. Sintezės produktai siurbliu transportuojami į centrifugą (8), kurioje yra pašalinamas perteklinis vanduo. Iš centrifugos produktai sraigtniu transporteriu tiekiami į bunkerį (10). Jie toliau paduodami į verdančio sluoksnio krosnį (11), kurioje vykdomas terminis apdorojimas 900 °C temperatūroje, kaip šildantįjį agentą naudojant pašildytą orą. Gautas tikslinis produktas tiekiamas į produkcijos silosą (13), iš krosnies oro srautas yra papildomai tiekiamas į cikloną (12), kuriame atskirtos smulkiausios produkto dalelės paduodamos į silosą (13) sandėliavimui (**3.1 pav.**).

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Prieš atliekant baigiamojo magistro projekto tiriamąjį darbą, privaloma išklaudyti saugos laboratorijoje kursą, pasirašyti tai patvirtinančius dokumentus, susipažinti su darbe naudojamų cheminių medžiagų saugos duomenų lapais, įrenginių valdymo instrukcijomis, nustatyti fizinio ir cheminio pavojaus veiksnius bei pavojaus prevencines priemones.

Atliekant magistro projekto tiriamąjį darbą naudoti įrenginiai, kurių neteisingas eksplotavimas gali sukelti didelę žalą sveikatai ir aplinkai. Pradinių žaliavų smulkinimui naudotas vibracinis diskinis malūnas „Pulverisette 9“. Remiantis techniniais duomenimis, eksplotavimo metu malūno skleidžiamas triukšmas (~74 dBA) neviršija kritinių verčių, nurodytų Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakyme „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“. Hidroterminėi sintezei atlikti naudotas autoklavas „Parr instruments“. Jo naudojimosi vadovėlyje programos valdymo instruktažas bei ribinės eksplotavimo temperatūros ir slėgio vertės. Slėginių indų tikrinimo intervalas yra nurodomas LR ūkio ministro įsakyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ [43].

Projekte naudojamos cheminės medžiagos yra apibudinamos specifinėmis pavojingumo bei atsargumo frazėmis pagal CLP (angl. *classification, labelling and packaging*) reglamentą Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo. Pagal šį reglamentą gamintojai ir platintojai klasifikuoja visas Europos sąjungoje eksplotuojamas chemines medžiagas.

Projektui atlikti naudotos šios cheminės medžiagos: kalcio karbonatas (CaCO_3), iš jo degtas kalcio oksidas (CaO), amorfinis silicio dioksidas (SiO_2) ir amorfinis titano dioksidas (TiO_2).

CaCO_3 (CAS nr. 471-34-1) yra ženklinamas pavojaus piktograma „šauktukas“ (4.1 pav. a), nurodančiu odos, akių, kvėpavimo organų dirginimą, toksiškumą įkvėpus ar prarijus (4.1 lentelė).

4.1 lentelė. CaCO_3 atsargumo ir pavojingumo frazės [44]

Pavojingumo frazės	
H315	Dirgina odą.
H320	Dirgina akis.
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus.
Atsargumo frazės	
P261	Stengtis neįkvėpti dulkių.
P264	Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.
P271	Naudoti tik gerai vėdinamoje aplinkoje.
P280	Naudoti apsauginės pirštines, akių apsaugos priemones.
P302 + P352	Patekus ant odos, ją plauti dideliu kiekiu vandens.
P305 + P351 + P338	Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.
P312	Blogai pasijutus kreiptis į apsinuodijimų centrą ar į gydytoją.
P332 + P313	Jeigu dirginama oda, kreiptis į gydytoją.
P337 + P313	Esant ilgalaikiui akių dirginimui, kreiptis į gydytoją.

P362 + P364	Prieš naudojimą, užterštus drabužius išskalbti.
P403 + P233	Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.
P405	Laikyti užrakintą.

Kilus gaisrui, rekomenduojama naudoti putas, sausus miltelius, smėlį, anglies dioksidą ir vandenį. Pakuotę rekomenduojama laikyti sandariai uždarytą atokiau nuo rūgščių, oksidatorių, šilumos, liepsnos šaltinių ir tiesioginės saulės šviesos.

CaO (CAS nr. 1305-78-8) yra gaunamas CaCO_3 apdorojant 900 °C temperatūroje 1 val. Jis pažymėtas signaliniu žodžiu „atsargiai“ ir ženklinamas pavojaus piktogramomis „šauktukas“ ir „ėsdinanti medžiaga“ (**4.1 pav. b**), nurodančiomis, kad medžiaga pasižymi odos, akių, kvėpavimo organų ėsdinimu bei dideliu toksiškumu prarijus ar įkvėpus (**4.2 lentelė**).

4.2 lentelė. CaO atsargumo ir pavojingumo frazės [45]

Pavojingumo frazės	
H315	Dirgina odą.
H318	Smarkiai dirgina akis.
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus.
Atsargumo frazės	
P261	Stengtis neįkvėpti dulkių.
P264	Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą.
P271	Naudoti tik gerai vėdinamoje aplinkoje.
P280	Naudoti apsauginės pirštines, akių apsaugos priemones.
P302 + P352	Patekus ant odos, ją plauti dideliu kiekiu vandens.
P304 + P340 + P312	Nukentėjusį nedelsiant išnešti į gryną orą ir paguldyti kvėpavimui patogioje pozicijoje
P305 + P351 + P338 + 310	Patekus į akis, jas atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Nedelsiant informuoti gydytoją.
P332 + P313	Jeigu dirginama oda, kreiptis į gydytoją.
P362	Prieš naudojimą, užterštus drabužius išskalbti.
P403 + P233	Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.
P405	Laikyti užrakintą.
P501	Turinį pašalinti laikantis valstybės įstatymų ir teisės aktų.

Kilus gaisrui, rekomenduojama naudoti putas, sausus miltelius ir anglies dioksidą. Pakuotę rekomenduojama laikyti sandariai uždarytą sausoje, gerai vėdinamoje aplinkoje.

Amorfinis TiO_2 (CAS nr. 13463-67-7) yra pažymėtas signaliniu žodžiu „atsargiai“ ir ženklinamas pavojaus piktograma „pavojus sveikatai“ (**4.1 pav. c**) nurodančiu, kad medžiaga yra potencialus kancerogenas (**4.3 lentelė**).

4.3 lentelė. Amorfinio TiO_2 atsargumo ir pavojingumo frazės [46]

Pavojingumo frazės	
H351	H351
Atsargumo frazės	
P201	Prieš naudojant susipažinti su specialiomis instrukcijomis.
P280	Naudoti apsauginės pirštines, kaukę, drabužius ir akių apsaugos priemones.
P284	Naudoti kvėpavimo takų apsaugą.
P308 + P313	Esant galimam poveikiui, kreiptis į gydytoją.

Kilus gaisrui, gesinimui tinka visos priešgaisrinės priemonės. Medžiagą rekomenduojama laikyti sandariai uždarytą sausoje, vėdinamoje aplinkoje.

SiO₂·nH₂O (CAS nr. 7631-86-9) signaliniais žodžiais yra nežymimas ir yra aprašomas viena pavojingumo faze (**4.4 lentelė**).

4.4 lentelė. SiO₂·nH₂O atsargumo ir pavojingumo frazės [47]

Pavojingumo frazės	
H319	Gali sukelti smarkų akių dirginimą.

Dirbant su medžiaga rekomenduojama naudoti apsauginius akinius, chalātą, pirštines ir respiratorių. Medžiagą rekomenduojama laikyti sandariai uždarytą sausoje, gerai vėdinamoje aplinkoje. Kilus gaisrui, gesinimui tinka visos priešgaisrinės priemonės.



4.1 pav. Pavojaus piktogramos: pavojus sveikatai (a); ėsdinanti medžiaga (b); didelis pavojus sveikatai (c) [44-47]

Išvados

1. Ištirta, kad amorfinio TiO_2 priedo kiekis turi įtakos junginių susidarymui $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis. Nustatyta, kad, 5-15 % amorfinis TiO_2 priedas skatina Z-fazės susidarymą bei spartina jos persikristalizavimą į girolitą, trumpindamas Z-fazės egzistavimo trukmę. Trumpiausia Z-fazės egzistavimo trukmė (iki 16 val.) ir sparčiausias girolito susidarymas stebimi mišiniuose su 10 % šio priedo. Taip pat nustatyta, kad visomis tirtomis sąlygomis (4-72 val.) amorfinis TiO_2 priedas pilnai įsiterpia į kalcio hidrosilikatų struktūrą, kurie 900 °C temperatūroje skyla sudarydami titanito, volastonito ir pseudovolastonito mišinį.
2. Nustatyta, kad amorfinis TiO_2 priedas gali tiesiogiai įsiterpti į sintetinių Z-fazės ir girolito struktūras. Tai įrodyta 16 val. sintezės metu gautą Z-fazės ir girolito mišinį sumaišius su amorfinio TiO_2 priedu ir jį papildomai hidrotermiškai apdorojus 4 ir 24 val. Nustatyta, kad po 4 valandų papildomo hidroterminio apdorojimo amorfinis TiO_2 priedas pilnai įsiterpia į KHS, jiems būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas yra ženkliai mažesnis nei po 16 arba 24 valandų iš pradinių žaliavų mišinio gautų bandinių. Pailginus papildomo hidroterminio apdorojimo trukmę iki 24 valandų, Z-fazė pilnai persikristalيزuoja ir visomis tirtomis sąlygomis sintezės produktuose vyrauja girolitas.
3. Ištirta, kad amorfinis TiO_2 kiekis ir hidroterminis žaliavų mišinio apdorojimas turi įtakos titanito susidarymui. Nustatyta, kad didžiausias titanito kiekis (96,91 %) susidaro 1 val. hidrotermiškai apdorotame ir 900 °C temperatūroje degtame bandinyje, kai pradiniam mišinyje amorfinio TiO_2 kiekis yra 1,10 mol. Gauti rezultatai parodė, kad hidrotermiškai neapdorotų pradinių mišinių terminio apdorojimo metu (900-1200 °C temperatūros intervale), tikslinis sintezės produktas titanitas nesusidaro. Ištirta, kad hidroterminis apdorojimas taip pat turi teigiamą įtaką bandinio savitojo paviršiaus ploto ir suminio porų tūrio vertėms.
4. Pagal gautus geriausius rezultatus parinkti titanito sintezės proceso parametrai ir sudaryta dvistadijinė jo gamybos principinė technologinė schema. Taip pat pagal pradinių žaliavų ir titanito grynumą sudarytas medžiagų balansas gauti 100 kg tikslinio produkto: apskaičiuotas reikalingas medžiagų kiekis yra 29,3 kg CaO , 32,08 kg SiO_2 ; 62,04 kg amorfinio TiO_2 ir 1230 kg vandens.

Literatūros sąrašas

1. HALDAR, Swapan Kumar. Introduction to mineralogy and petrology. *Elsevier*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2025-02-03]. ISBN 9780128205853. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128205853/introduction-to-mineralogy-and-petrology>
2. Mindat.org. Titanite. [žiūrėta 2025-02-02] Prieiga per: <https://www.mindat.org/min-3977.html>
3. ELSAYED, Hamada, et al. Additive manufacturing and direct synthesis of sphene ceramic scaffolds from a silicone resin and reactive fillers. *Journal of the European Ceramic Society*. [interaktyvus]. 2014, vol. 42 (1), 286-295 [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.001>.
4. LIFEROVICH, Ruslan P., ROGER, Mitchell H. Composition and paragenesis of Na-, Nb-and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues." *The Canadian Mineralogist*. [interaktyvus]. 2005, 43 (2), 795-812. [žiūrėta 2024-02-03]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>.
5. HIGGINS, J. B.; RIBBE, P. H. The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites. *American Mineralogist*. [interaktyvus]. 1976, 61 (9), 878-888 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: http://www.minsocam.org/ammin/AM61/AM61_878.pdf
6. TOLENTINO, E. L., et al. On the greenish-yellow color of natural Brazilian titanite. *Physics and Chemistry of Minerals*. [interaktyvus]. 2019, vol. 46, 203-213 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0998-2>.
7. NASDALA, Lutz, et al. Photoluminescence of synthetic titanite-group pigments: A rare quenching effect. *Geochemistry*. [interaktyvus]. 2014, vol. 74 (3), 419-424. [žiūrėta 2025-04-02]. Prieiga per doi: [10.1016/j.chemer.2014.04.004](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2014.04.004).
8. EREMIN, N. N., et al. Precision X-ray diffraction and Mössbauer studies and computer simulation of the structure and properties of malayaite CaSnOSiO₄. *Crystallography Reports*. [interaktyvus]. 2002, 47, 759-767 [žiūrėta 2025-03-28]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1134/1.1509390>.
9. VASELNIA, S. Y., et al. A joint experimental and theoretical study on the structural, electronic and optical properties of malayaite and Chromium-doped malayaite structures as pigments. *Journal of physics and chemistry of solids*. [interaktyvus]. 2020, vol. 141, 109402. [žiūrėta 2025-03-30]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109402>.
10. BASSO, R., et al. Vanadomalayaite, CaVOSiO₄, a new mineral vanadium analog of titanite and malayaite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*. 1994, 489-498. [žiūrėta 2025-03-24].
11. LI, Yangzi, et al. Synthesis of sphene by TiO₂ combined with CaCO₃ and SiO₂ in solid phase and its application as ceramic opacifier. *Chemical Physics*. [interaktyvus]. 2023, 575, 112076. [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.112076>.
12. SUN, Sijia, et al. A zirconium-free glaze system for sanitary ceramics with SiO₂-CaCO₃-TiO₂ composite opacifier containing anatase: Effect of interface combination among SiO₂, CaCO₃ and TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*. [interaktyvus]. 2022, vol. 42 (5), 2523-2534. [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.069>.
13. LI, Yangzi, et al. Preparation of TiO₂-SiO₂-CaCO₃ composite opacifier by hydrophobic agglomeration and mechanism of inhibiting glaze yellowing. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2024, vol. 50 (13), 24195-24204. [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.151>.
14. CRUCIANI, Giuseppe, et al. Malayaite ceramic pigments: A combined optical spectroscopy and neutron/X-ray diffraction study. *Materials Research Bulletin*. [interaktyvus]. 2009, vol. 44 (8), 1778-1785. [žiūrėta 2025-01-27]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.03.006>
15. TOY, Emre, et al. Sustainable pink ink synthesis from calcium rich/eggshell waste: Chromium tin pink sphene. *Materials Today Sustainability*. [interaktyvus]. 2024, vol. 26, 100774. [žiūrėta 2025-01-27]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100774> .

16. HAJJAJI, W., et al. Cr-doped titanite pigment based on industrial rejects. *Chemical Engineering Journal*. [interaktyvus]. 2010, vol. 158 (2), 167-172. [žiūrėta 2025-01-28]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.026>.
17. VASELNIA, S. Y.; AMINIAN, M. Khajeh; MOTAHARI, H. Fe-doped titanite pigment: Synthesis, DFT/TDDFT calculations by Lanczos and Bethe-Salpeter equation methods and comparison of computational and experimental color properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. [interaktyvus]. 2020, vol. 138, 109244. [žiūrėta 2025-01-26] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109244>.
18. YUDINTSEV, Sergey V., et al. Zirconolite matrices for the immobilization of REE–actinide wastes. *Ceramics*. [interaktyvus]. 2023, vol. 6 (3), 1573-1622. [žiūrėta 2025-04-02]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/ceramics6030098>.
19. BARINOVA, T. V.; ALYMOV, M. I. Self-propagating high-temperature synthesis for disposal of radioactive waste. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. [interaktyvus]. 2022, vol. 31 (4), 179-187. [žiūrėta 2025-04-06]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3103/S1061386222040033>.
20. ABRAHAM, Joel L., et al. Effect of glass content on the phase assemblage and processing requirements of zirconolite glass-ceramics for actinide immobilisation. *Journal of the European Ceramic Society*. [interaktyvus]. 2025, vol. 45 (2), 116890. [žiūrėta 2025-04-06]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116890>.
21. SUBRAMANI, Tamilarasan, et al. Synthesis, characterization, and enthalpies of formation of uranium substituted zirconolites. *ACS Earth and Space Chemistry*. [interaktyvus]. 2020, vol. 4 (10), 1878-1887. [žiūrėta 2025-04-07]. Prieiga per doi: 10.1021/acsearthspacechem.0c00182.
22. TENG, Yuancheng, et al. Synthesis and chemical durability of U-doped sphene ceramics. *Journal of nuclear materials* [interaktyvus] 2014, vol. 444 (1-3), 270-273. [žiūrėta 2025-04-07]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.062>.
23. ZHANG, Y., et al. Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides–Waste form/HIP can interactions and chemical durability. *Journal of nuclear materials*. [interaktyvus] . 2009, vol. 395 (1-3), 69-74. [žiūrėta 2025-04-07]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.09.019.
24. NI, Siyu; CHANG, Jiang. In vitro degradation, bioactivity, and cytocompatibility of calcium silicate, dimagnesium silicate, and tricalcium phosphate bioceramics. *Journal of biomaterials applications*. [interaktyvus]. 2009, vol. 24 (2), 139-158. [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1177/0885328208094745>.
25. NO, Young Jung; LI, Jiao Jiao; ZREIQAT, Hala. Doped calcium silicate ceramics: a new class of candidates for synthetic bone substitutes. *Materials* [interaktyvus] 2017, vol. 10 (2), 153. [žiūrėta 2024-11-15]. Prieiga per doi: 10.3390/ma10020153.
26. WANG, Yulu, et al. Synthesis, structure, luminescence and photocatalytic properties of CaTiO (SiO₄): Eu³⁺. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2023, vol. 49 (10), 15365-15376. [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.121.
27. CAO, Renping, et al. Tunable Emission Properties of CaTiSiO₅: Ce³⁺, Mn²⁺ Phosphor via Efficient Energy Transfer. *Journal of Electronic Materials*. [interaktyvus]. 2020, vol. 49, 3869-3876. [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per doi: 10.1007/s11664-020-08100-2.
28. PAN, Ming-Jen; RANDALL, Clive A. A brief introduction to ceramic capacitors. *IEEE electrical insulation magazine* [interaktyvus] 2010, vol. 26 (3), 44-50. [žiūrėta 2025-05-03]. Prieiga per doi: 10.1109/MEI.2010.5482787.
29. NI, Hanwen; HE, Zichen; LIU, Zhifu. Effect of A/B sites co-doping on the structure, electric and dielectric properties of CaTiSiO₅ ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*. [interaktyvus]. 2025, vol. 15 (2). [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per doi: 10.1142/S2010135X2450022X.
30. PENG, Xiaoxiao, et al. Dielectric properties of (Al³⁺, Nb⁵⁺) co-doped CaTiSiO₅ ceramics at elevated temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. [interaktyvus]. 2019, vol. 132, 83-88. [žiūrėta 2025-05-06]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jpcs.2019.04.021.

31. KIMURA, Junichi, et al. High temperature stability of the dielectric and insulating properties of Ca (Ti, Zr) SiO₅ ceramics. *Applied Physics Letters*. [interaktyvus]. 2016, vol. 108 (6). [žiūrėta 2025-05-07] Prieiga per doi: 10.1063/1.4941803.
32. LI, Zhihong, et al. High-solar-reflectance building ceramic tiles based on titanite (CaTiSiO₅) glaze. *Solar Energy* [interaktyvus] 2017, vol. 153, 623-627. [žiūrėta 2024-04-08]. Prieiga per doi: 10.1016/j.solener.2017.04.033.
33. MALETAŠKIĆ, Jelena, et al. Synthesis and characterization of monophasic CaO-TiO₂-SiO₂ (sphen) based glass-ceramics. *Science of Sintering*. [interaktyvus]. 2020, vol. 52 (1), 41-52. [žiūrėta 2024-12-10]. Prieiga per doi: 10.2298/SOS2001041M.
34. GRIGORIEVA, T. F.; BARINOVA, A. P.; LYAKHOV, N. Z. Mechanochemical synthesis of nanocomposites. *Journal of nanoparticle research*. [interaktyvus]. 2003, vol. 5, 439-453. [žiūrėta 2025-05-10]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.273>.
35. PANTIĆ, Jelena, et al. Influence of mechanical activation on sphen based ceramic material synthesis. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2013, vol. 39 (1), 483-488. [žiūrėta 2025-04-08]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.052.
36. MUTHURAMAN, M.; PATIL, K. C. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphen, CaTiSiO₅: A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes. *Materials research bulletin*. [interaktyvus]. 1998, vol. 33 (4), 655-661. [žiūrėta 2024-05-05]. Prieiga per doi: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00005-1).
37. ENRÍQUEZ, E., et al. Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2022, vol. 48 (21), 31080-31101. [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.155.
38. YIN, Dan, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Ce-doped sphen mineral using CuO as the oxidant. *Progress in Nuclear Energy*. [interaktyvus]. 2018, vol. 105, 167-174. [žiūrėta 2025-05-03]. Prieiga per doi: 10.1016/j.pnucene.2018.01.009.
39. TATARCHUK, Tetiana, et al. Inversion degree, morphology and colorimetric parameters of cobalt aluminate nanopigments depending on reductant type in solution combustion synthesis. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2020, vol. 46 (10), 14674-14685. [žiūrėta 2025-05-03]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.269.
40. AGUILAR-ELGUÉZABAL, A., et al. Synthesis of CoAl₂O₄/Al₂O₃ nanoparticles for ceramic blue pigments. *Ceramics International*. [interaktyvus]. 2017, vol. 43 (17), 15254-15257. [žiūrėta 2025-05-05]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.062.
41. SUN, Sijia, et al. Effects of organic modifiers on the properties of TiO₂-coated CaCO₃ composite pigments prepared by the hydrophobic aggregation of particles. *Applied Surface Science*. [interaktyvus]. 2018, vol. 456, 923-931. [žiūrėta 2025-05-07]. Prieiga per doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.185.
42. Aplinkos apsaugos agentūra. CLP reglamentas (klasifikavimas, ženklavimas ir pakavimas). [žiūrėta 2025-05-15]. Prieiga per: <https://aaa.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/chemines-medziagos-ir-misiniai/clp-reglamentas-klasifikavimas-zenklinimas-ir-pakavimas>
43. E seimas.lrs.lt. Lietuvos Respublikos ūkio ministro įsakymas dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02-02 patvirtinimo. [žiūrėta 2025-05-16]. Prieiga per: <https://eseimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>
44. Carl ROTH. Kalcio karbonatas. [žiūrėta 2025-05-11] Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-P012-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNTI3ODN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFEUmhMMmcxTlM4NU1UYzJOVGt6TmprME56VXdMMU5FUWw5UU1ERXlYMhVWDB4VUxuQmtaZ3xjNzhkMWJhYzUwMTI4NDQ0YzliZWlzMmZlMGZiZmEzNDY5MWIzMGQ1ZGMwNjczM2I1MTY4YmRmNDA2M2JkNTc1>
45. Carl ROTH. Calcium oxide ≥96 %, extra pure. [žiūrėta 2025-05-11]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-CN88-MT->

EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNjE1NzN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFEEYzNMMmcwT0M4NU1UYzJPVEkzTnpNeE56UXlMMU5FUWw5RFRqZzRYMDFVWDBWT0xuQmtaZ3xkNGI4NmQ5ZTc2NDhkNDJmYTkwMjZkNzQyMGMMyMTU5NTQ3ODZjZWQzMWE1NTJlMzFjYTk3NDgxMWQwOTI3ZDhl

46. Chemos.de. Safety data sheet - Titanium dioxide. [žiūrėta 2025-05-11]. Prieiga per:

https://www.chemos.de/import/data/msds/GB_en/13463-67-7-A0013595-GB-en.pdf

47. Carl ROTH. Safety data sheet - Silicon dioxide. [žiūrėta 2025-05-11]. Prieiga per:

<https://www.carlroth.com/medias/SDB-21HE-GB->

EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzczOTN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFHRTRMMmhqTnk4NU1UY3lOVEE1TnpVek16YzBMMU5FUWw4eU1VaEZYMGRDWDBWT0xuQmtaZ3xiOWYyOTQwMzY1NmMzZDk0MDc2YWJhNzhYjM3M2Y5YzhiMzljZWQ0MTQ0MTc4MzMzOGVhZWE0NzljNWYyMTc5