



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Kristina Ruginytė

**Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka
aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Kaunas, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka
aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai**

Baigiamasis magistro projektas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Recenzentas

lekt. dr. Agnė Bankauskaitė

Projektą atliko

Kristina Ruginytė

Kaunas, 2018



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Chemonės Technologijos Fakultetas

(Fakultetas)

Kristina Ruginytė

(Studento vardas, pavardė)

Chemojos inžinerija 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 18 m. gegužės 28 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Kristinos Ruginytės**, baigiamasis projektas tema „**Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai**“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
Prof. R. Kaminskas

Įsakymo Nr. ST18-F-02-3, 2018-04-11

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio
MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota studentei Kristinai Ruginytei

1. Projekto tema: Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai.
2. Darbo tikslas iširti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką kalcio hidroaluminatų susidarymui bei įvertinti jų įtaką aliuminatinio cemento pradinei hidratacijai.

Darbo uždaviniai:

- 2.1 Iširti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką junginių susidarymui ir stabilumui CaO-Al₂O₃-H₂O sistemoje, kai pradinio mišinio molinis C/A santykis yra 1,714 bei 3.
 - 2.2 Įvertinti gautų sintezės produktų terminį stabilumą.
 - 2.3 Nustatyti sintetinio priedo įtaką aliuminatinio cemento bandinių šilumos išsiskyrimo kinetikai
 - 2.4. Iširti sintetinio priedo įtaką aliuminatinio cemento bandinių pradinei hidratacijai.
3. Projekto sudėtinės dalys:
 - 3.1 Įvadas
 - 3.2 Literatūrinių duomenų analizė;
 - 3.3 Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika;
 - 3.4 Rezultatai ir jų aprašymas;
 - 3.5 Išvados;
 - 3.6 Literatūros sąrašas;

Užduoties išdavimo data 2018-04-10

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018-06-01

Vadovas: doc dr. A. Eišinas 2018-05-28

Užduotį gavau, studentas: Kristina Ruginytė 2018-04-10

TURINYS

Santrauka	6
Summary.....	7
Santrumpos	8
Įžanga	9
1. Literatūros apžvalga	11
1.2 Kalcio aluminatai ir jų hidratacija	12
1.3 Kalcio hidroaluminatų terminis stabilumas	18
2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai	21
2.1 Naudotos medžiagos	21
2.2 Tyrimų metodai.....	24
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	27
3.1 Susidarantys junginiai $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/A santykis lygus 1,714, esant 130 °C temperatūrai	27
3.2 Gautų sintezės produktų terminis patvarumas.....	31
3.3 Sintetinto priedo, kai C/A santykis 1,714 įtaka aliuminatinio cemento bandinių pradiniai hidratacijai.....	38
3.4 Susidarantys junginiai $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/A santykis lygus 2,8 esant 130 °C temperatūrai	45
3.5 Sintetinio katoito įtaka aliuminatinio cemento hidratacijai.....	48
3.6 Kalcio hidroaluminatų gamybos ir jų panaudojimo rekomendacijos.....	50
3.7 Darbuotojų sauga ir sveikata	52
IŠVADOS.....	56
Literatūros sąrašas	57

Kristina Ruginytė. Kalcio hidroaluminatų hidroterminė sintezė ir jų įtaka aliuminatinio cemento ankstyvajai hidratacijai

. *Chemijos magistro* baigiamasis darbas / vadovas Doc. dr. Anatolijus Eisinas; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: inžineriniai mokslai, chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: aliuminatinis cementas, hidroterminė sintezė, hidratacija

Kaunas, 2018. 61 p.

Santrauka

Šiame darbe tirta sintetinių kalcio hidroaluminatų priedo įtaka aliuminatinio cemento hidratacijai. Nustatyta, kad sistemoje $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, kai C/A santykis 1,714 hidroterminės sintezės metu gautas kalcio monokarboaluminatas. Kurio didžiausias kiekis yra bandinyje po 4 h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje. Nustatyta, kad sistemoje kurios C/A yra 2,8 sintezės produktuose susidaromo mažiausiai priemaišų turintis junginys – katoitas, kuris gautas po 4 hidroterminės sintezės. Taip pat nustatyta, kad termiškai neatspariausias yra kalcio monokarboaluminatas, kuris pilnai susikyla 150 °C temperatūroje, gipsito dehidratacija įvyksta 240 °C temperatūroje, tuo tarpu majenito susidarymas, t.y. katoito perskristalizavimas identifikuotas 310 °C temperatūroje. Iširta, kad tiek sintetinis kalcio monokarboaluminatas, tiek ir katoitas skatina aliuminatinio cemento hidrataciją. Sintetinio kalcio monokarboaluminato priedas skatina pradinę cemento bandinių hidrataciją ir sutrumpina indukcinį periodą. Didinant katoito priedo kiekį, hidratacijos mechanizme stebima panaši tendencija kaip ir cemento hidratacijoje su sintetiniu kalcio monokarboaluminatu. Tačiau katoito priedas dar labiau sutrumpina indukcinį periodą: 5 % katoito indukcinį periodą sutrumpina iki 3 h, o kai šio priedo 25 % indukcinis periodas tęsiasi tik 1,45 h.

Kristina Ruginytė. The hydrothermal synthesis of calcium aluminate hydrates and their influence on the early stage hydration of aluminate cement: *Master's thesis in Chemistry*. / supervisor Anatolijus Eisinas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: engineering sciences, Chemical engineering

Key words: aluminate cement, hydration, hydrothermal synthesis

Kaunas, 2018. 61 p.

Summary

In this work the influence of synthetic calcium hydroaluminate additives on the hydration of aluminum cement was studied. It was found that when when C/A molar ratio was equal to 1,714, during hydrothermal synthesis calcium monocarboaluminate was obtained in CaO-Al₂O₃-H₂O system. The highest amount of this compound was formed after 4 h of isothermal curing at 130 °C. It was determined that, when C/A molar ratio was equal to 2.8, the compound, which contain a lower amount of impurities, katoite, was defounded in the synthesis products after 4 h of hydrothermal synthesis. It was determined that both synthetic monocarboaluminate and katoite influenced the hydration of aluminate cement. Synthetic calcium monocarboaluminate additive accelerates the early hydration of cement samples and shorten the induction period. The same tendency was observed when the amount of katoite was increased. However, it should be indicated that the katoite additive further shortened the induction period: when 5 % of katoite is added to the mixture the induction period was shortened to 3 h, while in the mixture with 25 % of katoite, the induction period lasted only 1.45 h.

Santrumpos

KHA – kalcio hidroaluminatas

KAC – kalcio aliumintainis cementas

A – Al_2O_3

C – CaO

H – H_2O

C/A – Al_2O_3 ir CaO molinis santykis

M – MgO

CEM – portlandcementis

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

V/K – vandens ir kietųjų dalelių santykis

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

Ižanga

Cementas yra pagrindinė rišamoji medžiaga, kuris pagal savo sudėtį yra skirstomas į skirtingus tipus. Antras pagal sunaudojimą cemento tipas yra aliuminatinis cementas. Aliuminatinio cemento pagrindinis komponentas yra mono kalcio aluminatas. Lyginant su portlandcemenčiu jis turi didesnę atsparumą karščiui, dilimui ir cheminiam poveikiui. Aliuminatinis cementas plačiausiai naudojamas gaminant ugniai atsparias medžiagas, šildymo įrenginius, sutvirtinant požeminius statinius, atliekant žiemos betonavimo darbus, statant tiltus ir viadukus bei polių gamybai. Šio cemento gamyba kas met vis didėja, tačiau jo gamyba reikalauja daug energinių išteklių, todėl mokslininkai ieško naujų priedų kurie turėtų teigiamos įtakos aliuminatinio cemento hidratacijos procesams. Taip siekiama mažinti aplinkos taršą, bei atpiginti gamybos savikainą.

Geriausia teigiamą įtaką dažniausiai pasižymi priedai, kurių sudėtis labai artima aliuminatinio cemento hidratacijos produktams. Kadangi tokie priedai hidratacijos metu atlieka kristalizacijos centrų funkciją, taip spartindami hidratacijos procesą. Todėl tikėtina, kad kalcio hidroaluminato priedas turės teigiamos įtakos kalcio aliuminatinio cemento hidratacijai. Sintetiniai priedai, lyginant su gamtiniais yra daug pranašesni. Tai yra dėl to, kad sintezės metu galima valdyti ne tik junginių mineralinę sudėtį, bet ir fizikines savybes. Vienas iš sintezės metodų tokio tipo junginių gavimui yra hidroterminė sintezė. Tai paprastas metodas, kuriuo galima susintetinti kalcio hidroaluminatus keičiant izoterminio išlaikymo sąlygas. Dėl šios priežasties, norint įvertinti sintetinio kalcio hidroaluminatų priedo įtaką aliuminatinio cemento savybėms, pirmiausiai būtina ištirti $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$, junginių susidarymui palankiausias hidroterminės sintezės sąlygas, ir minėto priedo įtaką aliuminatinio cemento hidratacijai.

Darbo tikslas: ištirti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką kalcio hidroaluminatų susidarymui bei įvertinti jų įtaką aliuminatinio cemento pradinei hidratacijai.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką junginių susidarymui ir stabilumui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai pradinio mišinio molinis C/A santykis yra 1,714-3.

2. Įvertinti gautų sintezės produktų terminį stabilumą.

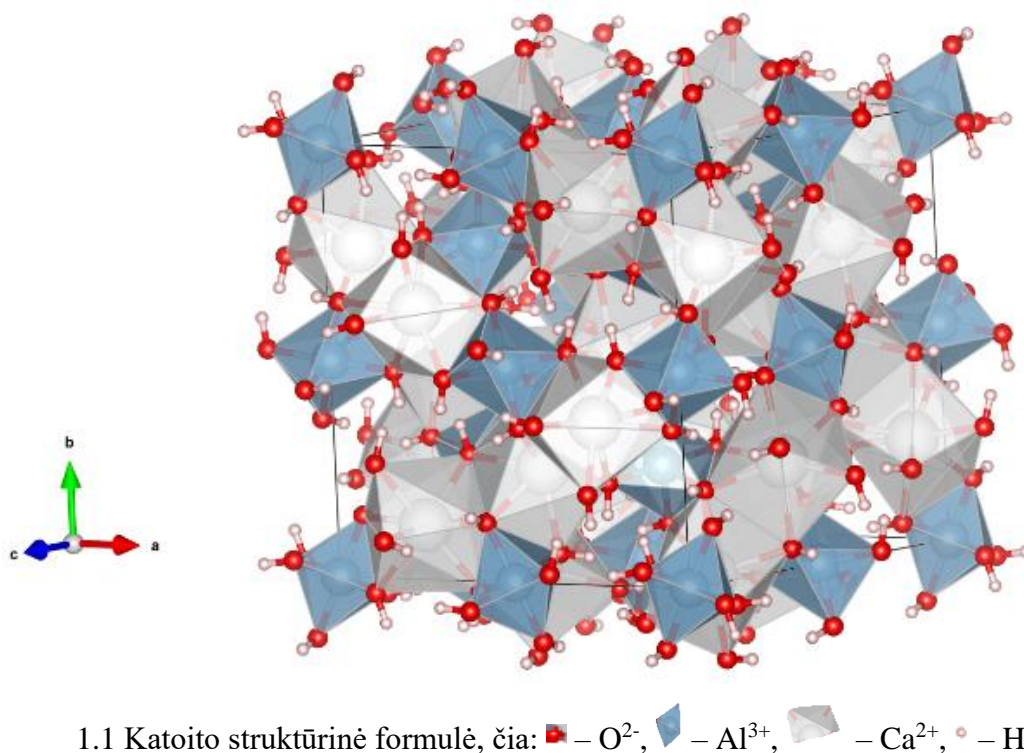
3. Nustatyti sintetinio priedo įtaką aliuminatinio cemento bandinių šilumos išsiskyrimo kinetikai

4. Ištirti sintetinio priedo įtaką aliuminatinio cemento bandinių pradinei hidratacijai.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Kalcio hidroaluminatų susidarymas

Kalcio hidroaluminatai (KHA) paprastai susidaro aluminatinio cemento kietėjimo metu, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (čia: x, y, z – molių skaičius). Dažniausiai naudojama kalcio hidroaluminatų formulės išraiška yra sutrumpinta, pakeičiant juos sudarančių oksidų formules į pirmąsias jų raides, atlikus šiuos pakeitimus prieš tai užrašyta formulė būtų tokia: $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$. Cemento hidratacijos metu susidarancio kalcio hidroaluminato tipas tiesiogiai priklauso, tiek nuo pradinių cemento mineralų – kalcio aluminatų sudėties, tiek nuo jų hidratacijos sąlygų. Remiantis struktūros ypatumais pagrindinių kalcio hidroaluminatų, kurie susidaro hidratacijos metu galima suskirstyti į tris grupes: viena iš jų yra kubinės struktūros junginiai, kitos dvi sluoksniuotosios. Kubinę struktūrą turi – trikalčio aluminato heksahidratas (C_3AH_6) arba kitaip dar vadinamas katoitu, yra pats stabiliausias iš visų kalcio alumininio hidratų ir dažniausiai susidarantis junginys (žr. 1.1 pav.). Katoitas yra hidrograsuliarių pogrupio junginys ir priklauso hidrogranatų grupei, kurių bendra formulė yra $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-x}$ (čia: $x=0$) [1].



Sluoksniuotosios struktūros kalcio hidroaluminatai yra skirstomos į dvi grupes. Pirmoji iš jų, kurių struktūra susidaro iš kalcio (esant magnio oksido sistemoje, magnis gali pakeisti kalcį)

hidroksido sluoksnių, o tarp sluoksnyje esantis Al^{3+} jonai dalinai keičia kalcio jonus, tai pat dalis kalcio (arba magnio) jonų yra pasikeičia su vandens ir/arba anijonais vietomis, kurie yra tarp sluoksnyje, siekiant kompensuoti teigiamo krūvio perteklių dėl Ca^{2+} (arba Mg^{2+}) pakeitimo Al^{3+} jonais, tokią struktūrą turi šia pagrindiniai junginiai – C_4AH_{13} , $C_4A\bar{C}H_{11}$, C_2AH_8 ir M_4ACH_{12} (čia: \bar{C} – CO_2 , M – MgO)[2].

Kita struktūra, kuri būdinga pusiau amorfinių kalcio hidroaluminatų struktūros junginiams, yra labai artima kalcio hidrosilikato (C-S-H) junginio struktūriniam modeliui, kuriame dalis silicio jonų yra pakeista aliuminio jonais[3]. Taigi pagrindinis, kalcio hidroaluminatų susidarymas vyksta dėl kalcio aluminatų hidratacijos.[4] Kalcio hidroaluminatų susidarymas gali vykti ir hidroterminės sintezės metu $CaO-Al_2O_3-H_2O$ sistemoje. Minėtoje sistemoje dažniausiai susidaro stabiliausiai kalcio hidroaluminatas – katoitas [5, 6]. Šis junginys taip pat dažnai identifikuojamas kaip tarpinis/šalutinis produktas $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ sistemoje apdorojant pradines kalcio ir silicio komponentus turinčias žaliavas su aliuminio priemaišomis [7, 8, 9]. Be to minėtoje sistemoje gali susidaryti ir kiti kalcio hidroaluminatai, pavyzdžiui – C_4AH_{13} , tačiau šie junginiai dažniausiai yra nestabilūs ir ilginant izoterminio išlaikymo trukmę jie persikristalizuoja į giminingus junginius [10]. Trikalčio aluminato heksahidratas gali susidaryti kaip etringito ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) skilimo produktas hidroterminėmis sąlygomis [11, 12]. V. Šatava ir kiti nustatė ir aprašė šį mechanizmą: pradinis produktas – etringitas pirmiausiai skyla į kalcio monosulfoaluminatą ($Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O$), kuris aukštesnėje temperatūroje pilnai suskyla į katoitą [11]. Tuo tarpu N. Meller ir kt. [12] norėdama papildyti šiuos rezultatus ir nustatyti tikslesnę temperatūrą atliko hidroterminę sintezę, kurios metu susidarantys produktai buvo identifikuojami rentgeno difrakcine analize kiekvieną kartą kintant sintezės temperatūrai viso eksperimento metu. Gauti rezultatai parodė, kad $Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O$ pilnai skyla 250 °C temperatūroje, kurio metu vienas iš susidarantių produktų yra katoitas.

1.2 Kalcio aluminatai ir jų hidratacija

Vienas iš plačiausių sutinkamų kalcio aluminatų yra trikalčio aluminatas – $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A), nes šis komponentas yra viena iš portlandcemenčio klinkerio sudedamųjų dalių [13, 14, 15]. Taip pat reikia išskirti, kad nors C_3A kiekis klinkerio sudėtyje nėra labai didelis: nuo 6 % iki 15%, tačiau šio junginio hidratacijos mechanizmas ir junginių susidaro eiga turi lemiamos įtakos tiek bandinių sudėčiai, tiek ir jų eksploatacinėms savybėms.

Pirmiausiai reikia išskirti, kad C_3A hidratacijos procesas vyksta žymiai anksčiau nei alito bei belito, t. y. kalcio silikatų [16, 17]. C_3A hidratacijos metu susidarantys naujadarai – nepatvarūs

kalcio hidroaluminatai (C_2AH_8 ir C_4AH_{19}) mažina tešlos plastiškumą, ko pasekoje bandiniai įgauna pirminį stiprumą vykstant tolimesniam hidratacijos procesui minėti kalcio hidroaluminatai persiklitalizuoja į stabiliausiai atmainą C_3AH_6 . Tačiau šis procesas negali įvykti per greitai, kad būtų galima suformuoti reikiamo dydžio ir formos bandinį. Todėl šiam procesui sulėtinti naudojamas gipso priedas. Gipsas priklausomai nuo jo kiekio bandinyje arba dalinai ar pilnai keičia C_3A hidratacijos procesą, kurio metu C_3A hidratacija galima apibūdinti sekančia lygtimi:



Šios reakcijos metu reaguojant, C_3A , gipsui ir vandeniui tarpusavyje susidaro hidratacijos produktas etringitas ($C_3A \cdot 3\hat{C}\hat{S}\cdot H_{32}$). Gipso arba C_3A sureagavimo laipsnis bei susidarančio etringito kiekis priklauso nuo daugelio veiksnių: pradinių junginių kiekio, naudojamų priedų, vandens kiekio, hidratacijos temperatūros, susidarančių naujadarų kiekio bei dydžio ir kt [18, 19].

Kita cemento rūšis, kurios sudėtyje vyrauja kalcio aluminatai yra kalcio aluminatiniai cementai (KAC) tai atskira cemento rūšis, kur pagrindinis vyraujantis mineralas monokalčio aluminatas – $CaO \cdot Al_2O_3 (CA)$. Tai greitai kietėjantis cementas, kuris gaunamas smulkiai sumalus išdegtą iki sukepimo arba išlydytą žaliavų įkrovą. Šie cementai greitai kietėja, ir taip pat greitai didėja jų stipris. Jau po 6 val. jis įgyja 20 MPa stiprį, o po paros – 42 MPa. Sukietėjęs KAC yra labai tankus, atsparus šalčiui, karščiui, vandeniui, sieros dioksidu prisotintam vandeniui bei sulfatams [20].

Aluminatinis cementas yra keletą kartų brangesnis nei portlandcementis. Tai yra dėl boksitų, kurie naudojami kaip aliuminio komponento žaliava. Taip pat aluminatinio cemento klinkerio gamyba yra daug brangesnė, kadangi aluminatinio cemento junginiai susidaro aukštesnėje tempertūroje. Aluminatinis cementas beveik nenaudojamas statybinių konstrukcijų gamybai. Tačiau aluminatinis cementas turi pranašumų lyginant su portlandcemenčiu (CEM). Mokslininkai įvardino aluminatinio cemento pranašumą statant nutekamuosius tunelius. Anot jų didesnis aliuminio kiekis, kartu su nuotekose vyraujančiu žemu pH, stabdė bakterijų populiacijos augimą, ko pasekoje KAC bandinys buvo mažiau pažeistas, nei CEM [21]. Taip pat KAC bandiniai yra atsparesni korozijai nei CEM bandiniai, kadangi KAC hidratacijos metu nesudaro mažesnio atsparumu korozijai pasižymintis portlanditas bei kalcio hidrosilikatai [22, 23].

Aluminatinis cementas skirstomas pagal Al_2O_3 kiekį mišinyje (žr. 1.1 lentelėje). Cementas, kurio sudėtyje Al_2O_3 yra iki 50 % vadinamas įprastiniu aluminatiniu cementu. Kai cemento sudėtyje Al_2O_3 yra daugiau nei 50 % – daugiaaliuminačiu cementu. Aliuminio oksido kiekiui viršijus 70 % cementas vadinamas ypač daugiaaliuminačiu. Aluminatinio cemento sudėtį tiksliai apibūdina jo mineraloginė sudėtis, kuri nusakoma C/A santykiu. Kai santykis lygus vienetui, aluminatinis cementas yra monoaluminatinis ir vyraujantis mineralas – CA. Kai santykis lygus

0,5 cementas yra dialiuminatinis ir jį sudaro mineralas CA_2 , o C/A santykis daugiau už 1, cementas yra aukštabazinis aliuminatinis. Šiame cemente yra ne tik CA, bet ir didesnio bazingumo aluminatų, tokių kaip $C_{12}A_7$ arba C_5A_3 .

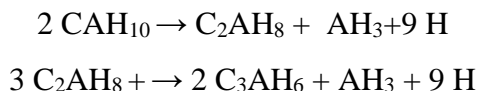
1.1 lentelė aliuminatinio cemento skirstymas pagal Al_2O_3 kiekį mišinyje [24]

Pavadinimas	Spalva	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3+FeO	Kita
Aliuminatinis cementas	Pilka	36-42 %	36-42 %	3-8 %	12-20 %	< 3,25 %
Daugiaaliuminatinis cementas	Švisiai pilka	55-70 %	35-45 %	< 0,5 %	< 0,5 %	< 0,5 %
Ypač daugiaaliuminatinis cementas	Balta	≥ 70 %	< 20 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,4 %

Per pirmąją hidratacijos parą aliuminatinis cementas išskiria iki 80 % bendros išskiriamos šilumos kiekio. Hidratacijos metu išsiskyręs šilumos kiekis ir temperatūra turi įtakos vykstančių reakcijų greičiui bei sekai. Todėl temperatūra turi įtakos susidarančių mineralų prigimčiai – metastabilių ir stabilių hidratų tarpusavio santykiui. Žemoje temperatūroje daugiausia susidaro metastabilūs CAH_{10} ir C_2AH_8 junginiai. Kai temperatūra žemesnė nei 15 °C dominuojantis hidratas – CAH_{10} . Pakėlus temperatūrą iki 30 °C susidaro jau minėtas C_2AH_8 hidratas. Šių junginių persikristalizavimas į stabilų C_3AH_6 vyksta kartu su AH_3 gelio formavimosi ir vandens atsipalaidavimu. Dėl šio perėjimo padidėja poringumas, o tai reiškia, kad sumažėja pusgaminio stipris. Kai hidratacijos temperatūra aukštesnė nei 50 °C C_3AH_6 susidaro tiesiogiai iš pradinių žaliavų. Todėl neatsitiktinai temperatūros įtaką hidratacijos procesui bei junginių susidarymo sekai tyrė daugelis pasaulio mokslininkų [25, 26, 27, 28]. Ne išimtis ir Lietuvos tyrėjai [29, 30]. V. Antonovič ir kt. [31] nustatė ir detalčiai aprašė temperatūros įtaką aliuminatinio cemento Gorkal 70 hidratacijai. Eksperimentai buvo atliekami kai vandens ir cemento santykis buvo lygus vienetui, o hidratacijos procesas atliekamas 5 °C, 20 °C ir 40 °C temperatūrose. Nustatyta, kad po 3 hidratacijos dienų susidaro sekantys kristaliniai hidratacijos produktai: 5 °C temperatūroje KAC akmenyje susidaro tik CAH_{10} , 20 °C – CAH_{10} ir C_2AH_8 , o 40 °C – C_3AH_6 ir AH_3 .

Taigi temperatūra įtakoja hidratacijos metu susidarančių tarpinių junginių egzistavimo trukmę ir jų persikristalizavimo seką į galutinius hidratacijos procesus. Pirmame hidratacijos etape,

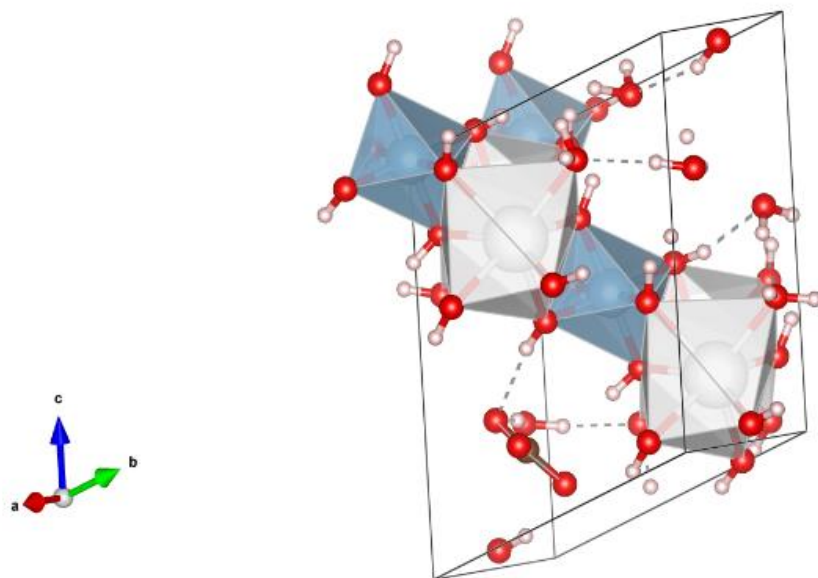
t.y. hidratacijos pradžioje susidaro CAH_{10} , C_2AH_8 hidratai, kurie tolimesnės hidratacijos metu perskristalizuoja į C_3AH_6 bei gipsitą, reakcijos lygtys pateiktos žemiau:



Žemoje temperatūroje $10\text{ }^\circ\text{C}$ šios reakcijos gali vykti net kelis metus. Esant aukštesnei kietėjimo temperatūrai $50\text{ }^\circ\text{C}$ C_3AH_6 susidaro greičiau [32]. Pavyzdžiui esant $80\text{ }^\circ\text{C}$ reakcija gali įvykti per kelias valandas.

Dalis tarpinių produktų persikristalizuoja į visai kitokius junginius [33], nes tarpinių junginių egzistavimui ir jų perskristalizavimui į galutinius produktus turi įtakos ir cemente esančių priemaišų tipas, jų kiekis bei hidratacijos sąlygos (vandens pH, ištirpęs CO_2 kiekis ir t.t.). Todėl dažniausiai dalis tarpinių junginių, tokių kaip C_2AH_8 , į kurių struktūra terpiasi pašaliniai jonai padidina naujai susidarančios struktūros stabilumą struktūroje. Pagrindiniai taip susidarantys naujadarai yra kalcio karboaluminatas ($C_4A\bar{C}H_{11}$), kurio struktūroje yra įsiterpę CO_3^{2-} jonai bei hidrotalcitas (M_4ACH_{12}) kurime yra įsiterpusių Mg^{2+} jonų [34].

Didžiausia praktinę vertę turi $C_4A\bar{C}H_{11}$ susidarymas, nes šio junginio kiekio didėjimas gerina bandinių stiprumines savybes [35, 36, 37, 38]. Kalcio karboaluminatas – $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 5H_2O$ yra sluoksnuotas junginys, sudarytas iš teigiamo $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$ pagrindinio sluoksnio ir neigiamo $[CO_3, 5H_2O]^{2-}$ tarp sluoknio (žr. 1.2 pav.)

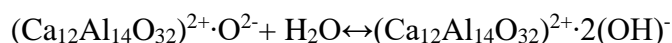


1.2 pav. Kalcio karboaluminato struktūrinė formulė čia:  – O^{2-} ,  – Al^{3+} ,  – Ca^{2+} ,  – H^+

Visiškai kitoks hidratacijos procesas vyksta hidratuojantis didesnio bazingumo kalcio aluminatui – majeintui ($C_{12}A_7$). Majeinitą galime priskirti kompleksiniams junginiams, nes jo

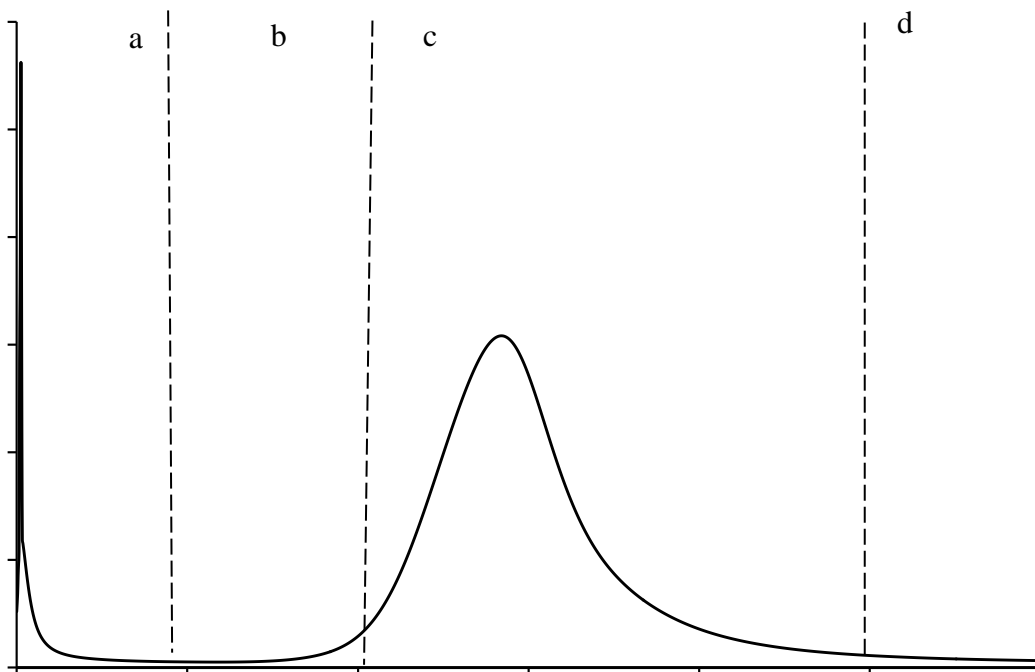
formulė yra – $(Ca_{12}Al_{14}O_{32})O$, kur skliausteliuose yra pagrindinė struktūra, o už skliaustų – laisvasis deguonis. Šį deguonį lengvai gali pakeisti Cl^- , F^- ir netgi elektronai.

$C_{12}A_7$ hidratacijos entalpija yra itin didelė, palyginus su kitais kalcioaluminatais, ir padidėja dėl pastebimo O^{2-} jonų nestabilumo gardelėje. Esant tokioms sąlygoms vanduo reaguoja su O^{2-} jonais, kad susidarytų OH^- jonai. Dėl to didelio OH^- jonų tirpumo junginys išlaiko nepaprastai aukštą temperatūrą [39]. Ilgą laiką buvo manoma, kad majenito hidratacija gali vykti didesnėje nei $1000\text{ }^{\circ}C$, tačiau $C_{12}A_7$ vandens prisijungimas vyksta $400-900\text{ }^{\circ}C$ temperatūros aplinkoje. Šie veiksmai yra susiję su $C_{12}A_7$ būdinga nanoporozės sistemos deriniu, kai junginyje atsiranda papildomų O^{2-} jonų. Majenito hidratacija vyksta pagal šią reakciją:



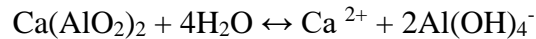
Bendras išsiskyręs šilumos kiekis kalcio aluminatinio cemento hidratacijos metu priklausomai nuo jo sudėties kinta nuo 400 J/g iki 500 J/g . Taigi kalcio aluminatinio cemento hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis yra apie du kartus didesnis negu portlandcemenčio hidratacijos metu [40].

KAC hidratacijos procesą, pagal išsiskiriančios šilumos kiekį galima suskirstyti šiuos keturis pagrindinius aluminatų hidratacijos etapus: pradinė reakcija, indukcinis periodas, pagrindinė reakcija ir lėtas periodas.

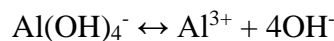


1.3 pav. Aluminatinio cemento hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srautas: a – pradinė reakcija, b – indukcinis periodas, c – pagrindinė reakcija, d – lėtas periodas [41]

Pirmasis etapas: po sąlyčiu su vandeniu pradeda hidratuotis pradiniai cemento mineralai ir skystoje terpėje atsiranda Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Al^{3+} ir 4OH^- jonai. Kurie susidaro dėl pradinių komponentų dvistadijinės disociacijos: pirmosios disociacijos stadijos reakcija bei jos metu susidarantys jonai pateikti žemiau esančioje formulėje:



Nedidelė dalis susidarančių ($2\text{Al}(\text{OH})_4^-$) jonų pilnai disocijuoja padidindami tirpalo pH. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ disociacija vyksta pagal žemiau pateikta reakcija, kurios pusiausvyrą apsprendžia bazės disociacijos konstanta (K_b).



$$K_b = 1,8 \times 10^{-14}$$

Antrajame etape, kai šių jonų koncentracija pasiekia tirpumo ribą, prasideda hidratuotų kalcio aluminato fazių nusėdimas. Šis nusėdimas sudaro palankią terpę tolimesniam bevandenių fazių tirpimui. Šis tirpimo ir nusėdimo ciklas tęsiasi tol, kol didžioji dalis bevandenių cemento dalelių, kurios liečiasi su vandeniu, sureaguoja [42].

Po indukcinio periodo, dėl kristalų augimo prasideda spartus nusėdimas. Kadangi labiau tikėtinas nevienodas branduolių formavimasis ant dalelių paviršiaus, todėl nusėdusios hidratų fazės formuoja stiprius ryšius su šalia esančiomis dalelėmis. Šio proceso metu prasideda kietėjimas, kurio metu susidaro cemento akmuo.

Pagrindinę reakciją galima suskirstyti į du laikotarpius. Greitėjimo periodas (I) apibūdina šilumos srauto padidėjimą iki didžiausios pagrindinės reakcijos. Pagrindinės reakcijos metu susidariusi šiluma daugiausia susijusi su CA tirpimu ir hidrato fazių susidarymu. Lėtėjimo periodą (II) apibūdina šilumos srauto sumažėjimas, kuris atsiranda dėl sulėtėjusio pradinių junginių hidratacijos.

Pasibaigus pagrindinei reakcijai išsiskyrusios šilumos srautas sumažėja iki ~ 0,2 mW/g, ir prasideda lėtasis periodas. Šis mažas šilumos išsiskyrimas parodo, kad vyksta CA_2 hidratacija.

Pirmasis hidratacijos etapas yra labai reakcingas, hidratacijos metu išsiskiria tam tikras šilumos kiekis (vyksta egzoterminė reakcija), tai paaiškina padidėjusią cemento temperatūrą po sąlyčiu su vandeniu. Egzoterminė reakcija skatina inertiškų fazių reakcijas. Hidratų susidarymas taip pat apibūdinamas šilumos išsiskyrimo padidėjimu. Šiuos temperatūros pokyčius hidratacijos metu galima išmatuoti įterpus termoporą į cemento tešlą.

Pagrindiniai aluminatinio cemento hidratacijos produktai reakcijoje yra: CAH_{10} , kuris susidaro žemesnėje nei 10 °C temperatūroje, C_2AH_8 , CAH_{10} ir pusiau amorfinis AH_3 , kurie susidaro 10-27 °C. Aukštesnėje nei 27 °C temperatūroje susidaro C_3AH_6 ir amorfinis AH_3 , kuris aukštesnėje temperatūroje pereina į kristalinį gipsitą.

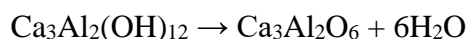
1.3 Kalcio hidroaluminatų terminis stabilumas

Kalcio hidroaluminatų terminis stabilumas yra aktualus ir domina daugelį mokslininkų dėl dviejų pagrindinių priežasčių. Pirmoji yra norint nustatyti kalcio aluminatinio cemento bandinių eksplotacines sąlygas [43, 44, 45, 46]. Kurių pagrindiniai junginiai – kalcio hidroaluminatai turi atitikti keliamus reikalavimus, vienas iš jų yra terminis atsparumas. Antroji – kalcio hidroaluminatų terminio skilimo metu susidarantys junginiai (kalcio aluminatai) dažnai nėra tokie patys kaip prieš hidrataciją, t.y. pradinis kalcio aluminato tipas kuris naudotas prieš hidrataciją yra kitos kaip gautas po jo hidrato terminio dehidratavimo [47, 48, 49].

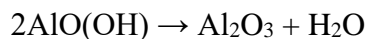
Pagrindiniai susidarantys kalcio hidroaluminatai aluminatinio cemento hidratacijos metu produktai yra katoitas ir gibsitai. Todėl neatsitiktinai jų terminis stabilumas yra plačiausiai ištirtas. Terminio apdoravimo metu katoitas skyla, kurio metu susidaro stabilus kalcio aluminatas – majenitas, tačiau pats katoito skilimas ir majenito susidarymo procesas priklauso nuo daugelio veiksnių ir čia mokslininkų nuomonės išsiskiria.

Chunshan Li lygino sintetinį katoitą, ir katoitą gautą cemento hidratacijos metu. Stebėjo katoito persikristalizavimą į majenitą. Katoitas hidrotermiškai apdorotas 400 °C, 600 °C, 800 °C ir 1000 °C. Mokslininkas teigia, kad hidroaluminatų terminis stabilumas aprašomas pagal žemiau pateiktą seką.

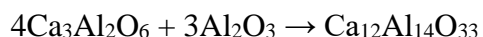
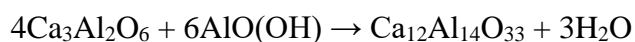
Esant ~ 300 °C temperatūrai C_3AH_6 and AH_3 dehidratuoja pagal žemiau pateiktas reakcijas [50].



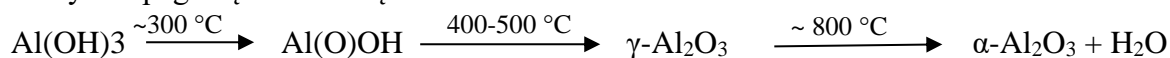
Kai temperatūra yra nuo 300 °C iki 500 °C $Al(O)OH$ taip pat dehidratuoja pagal žemiau pateikta reakcijos lygtį:



400 °C pradeda formuotis majenito struktūra pagal reakcijos lygtis:

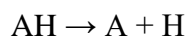


Gibsito dehidratacija keliant temperatūrą taip pat skiriasi. Temperatūros įtaka dehidratacijos procesui vyksta pagal šį mechanizmą:



Nicolas Schmitt ir kt. [51] atliko hidratuoto aukštatemperatūrio cemento terminio stabilumo tyrimus. Jo bandimuose temperatūra buvo pakelta iki 600 °C. Siekiant greitesnio stabilųjų junginių susidarymo mokslininkas hidrataciją atliko 120 °C temperatūroje. Po hidratacijos susidarė tik

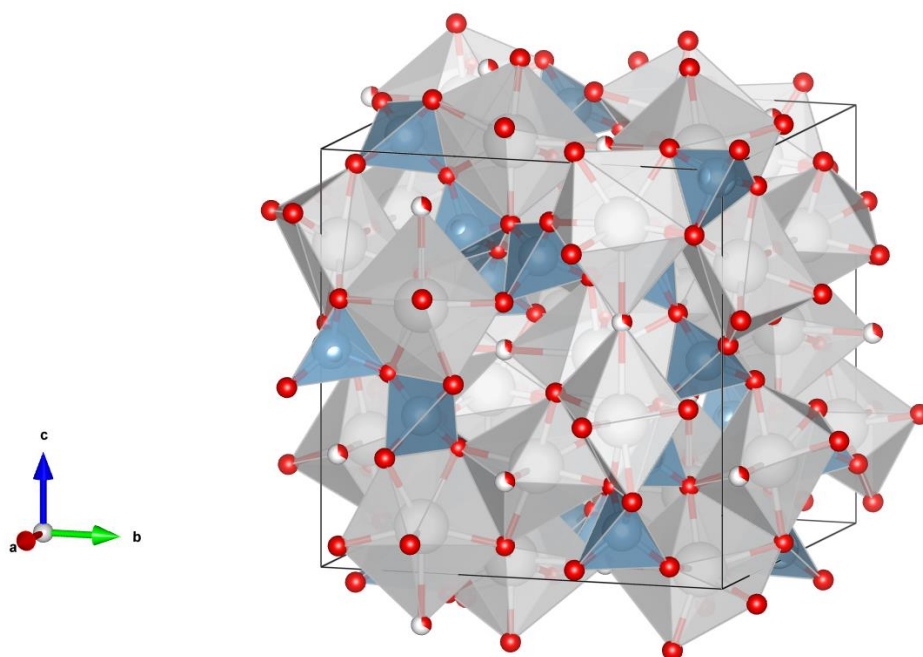
stabilūs junginiai C_3AH_6 ir AH_3 , kurių persikristalizavimas esant $600\text{ }^\circ\text{C}$ aprašomas šiomis formulėmis:



Anot Kuzel [52] ir Richard [53] pirmiausia dehidratuoja C_3AH_6 sudarydamas du naujus junginius $C_3AH_{1,5}$ ir $4,5H$ pagal apačioje pateikta reakcijos lygtį.



Majenitu susidomėta dėl jo unikalios kubinės struktūros (žr. 1.4 pav.). Jis gali būti priskirtas kompleksiniams junginiams, susidaro iš $(Ca_{12}Al_{14}O_{32})^{2+}$ katijono ir šalia jo esančio laisvo O^{2-} anijono. Ši anijoną galima pakeisti įterpiant halogenidus [54], mažas molekules [55], sulfidus [56], nitritus [57], hidridus [58] ir net elektronus [59], kurie lemia susidariusio naujadaro chemines ir fizikines savybes. Dėl to majenitas gali būti naudojamas įvairiose srityse. Šie junginiai atveria galimybes kurti naujus elektronų elektrolitų tipus, kuro elementus, elektroninius prietaisus bei katalizatorius.



1.4 pav. Majenito struktūra [60] čia: \blacksquare – O^{2-} , \blacksquare – Al^{3+} , \square – Ca^{2+} , \circ – H^+

Apibendrinant literatūros duomenų analizę galime teigti, kad kiekvienais metais kalcio aluminatinio cemento sunaudojimo tendencija didėja. Pagrindinė to priežastis geresnės jo savybės

lyginant su plačiausiai naudojamu portlandcemenčiu, tokios kaip: greitesnis kietėjimas, taip pat greitesnis stiprio didėjimas, sukietėjęs KAC yra labai tankus, atsparus šalčiui, karščiui vandeniui, sieros dioksidu prisotintam vandeniui bei sulfatams.

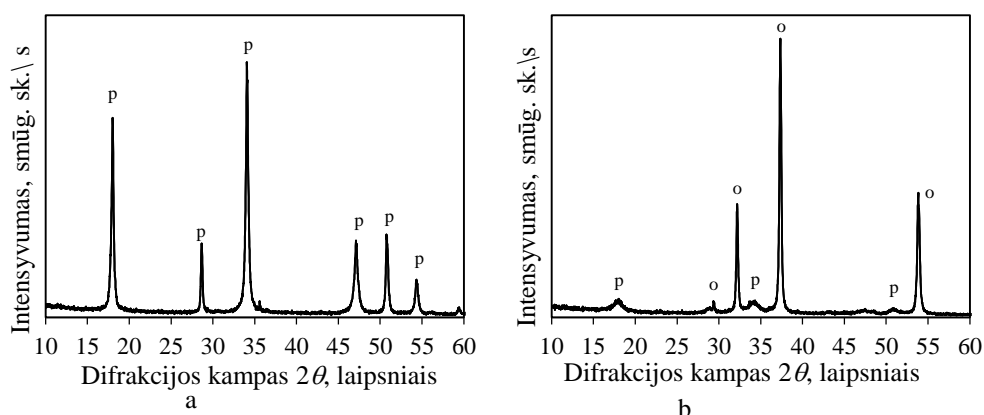
Kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos mechanizmas ne tik priklauso nuo daugelio veiksnių, kurių metu kinta fazinė hidratų sudėtis bet ir jų struktūra. Tikėtina, kad sintetinio kalcio hidroaluminato priedas gali teigiamai veikti kalcio aliuminatinio cemento hidrataciją (kaip kristalizacijos centrai). Kadangi minėto priedo struktūra bei sudėtis yra artima šio cemento hidratacijos produktams. Kas leistų atpiginti tiek kalcio aliuminatinio cemento savikainą, tiek sutrumpinti ankstyvosios hidratacijos trukmę.

Todėl pirmiausia reikia iširti hidroterminės sintezės įtaką junginių susidarymui ir stabilumui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje. Bei parinkti optimalias sąlygas sintetinių kalcio hidroaluminatų sintezei. Kurie būtų naudojami kaip priedas kalcio aliuminatinio cemento hidratacijai.

2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai

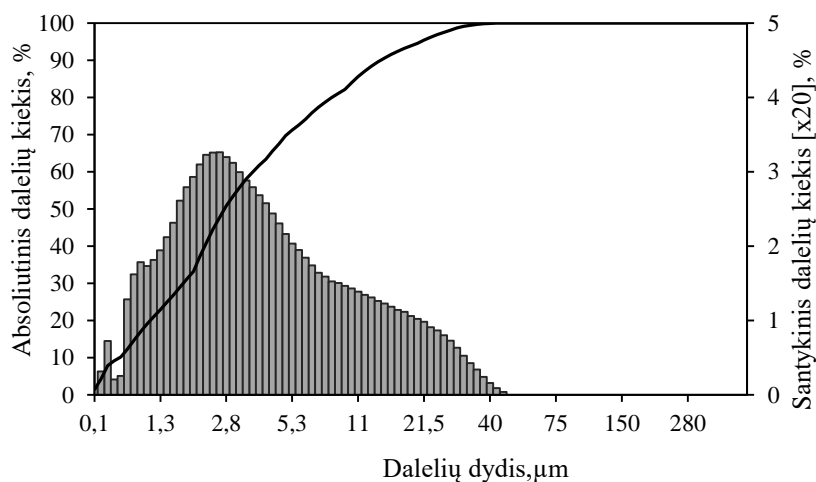
2.1 Naudotos medžiagos

1. **Ca(OH)₂** („Sigma – Aldrich“ Vokietija, grynumas 96 %), kuriame idenifikuotas vienintelis kristalinis junginys portlanditas (d – 4,906; 3,111; 2,627; 2,453; 1,926) (žr. 2.1 pav., a). Po degimo 550 °C temperatūroje 1,5 valandos vyrauja kalcio oksidas (d – 0,278; 0,241; 0,171; 0,145; 0,139), tačiau dalis kalcio oksido sureaguoja su ore esančia drėgme, todėl atsiranda portlandito pėdsakų. (žr. 2.1 pav., b) Nustatyta, kad aktyvus CaO kiekis po degio yra 91,13 %.



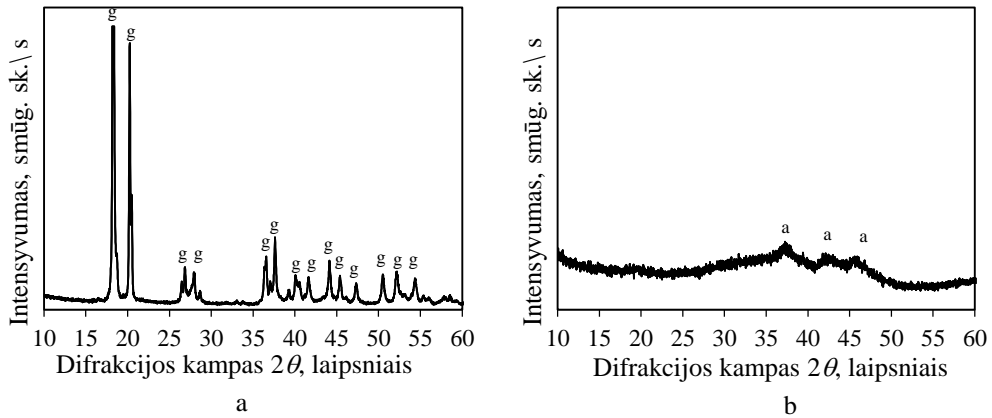
2.1 pav. Pradinio reagentinio Ca(OH)₂ (a) ir jį išdegus 1,5 h 550 °C temperatūroje(b), rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės. Čia: p – portlanditas, o – kalcio oksidas.

Žaliavos granulimetrinė sudėtis parodė, kad vyraujantis dalelių dydis yra 1,5 – 2,8 μm, didžiausių dalelių dydis yra 2,6 μm. Iš gautų rezultatų apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas, kuris lygus 2,0978 g/cm³ (žr. 3.2 pav.).



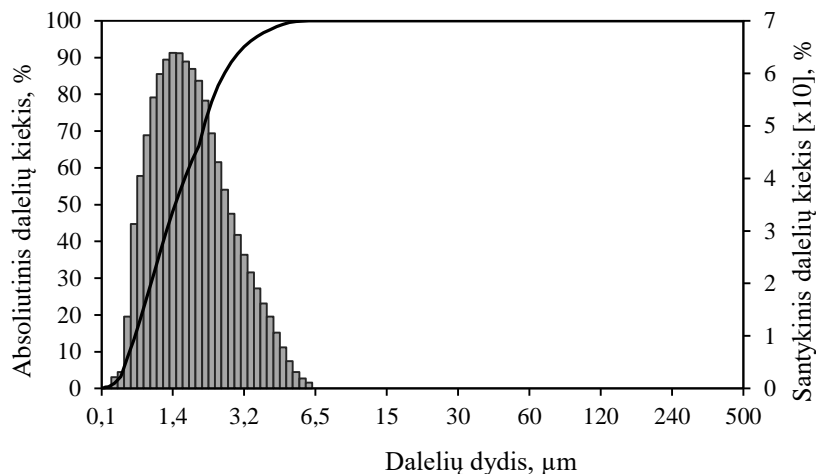
2.2 pav. Ca(OH)₂ dalelių pasiskirstymas pagal dydį.

2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Sigma – Aldrich“, Vokietija, grynumas 99 %), kuriame vyrauja gibsitai ($d - 4,853; 4,380; 3,328; 3,365; 3,318$) (žr. 2.3 pav., a). Išdegus $\text{Al}(\text{OH})_3$ 450°C 4 valandas jis iki galo suskyla, kurio metu susidaro pusiau amorfinis aliuminio oksidas ($d - 2,797; 2,385; 2,284$) (žr. 2.3 pav., b).



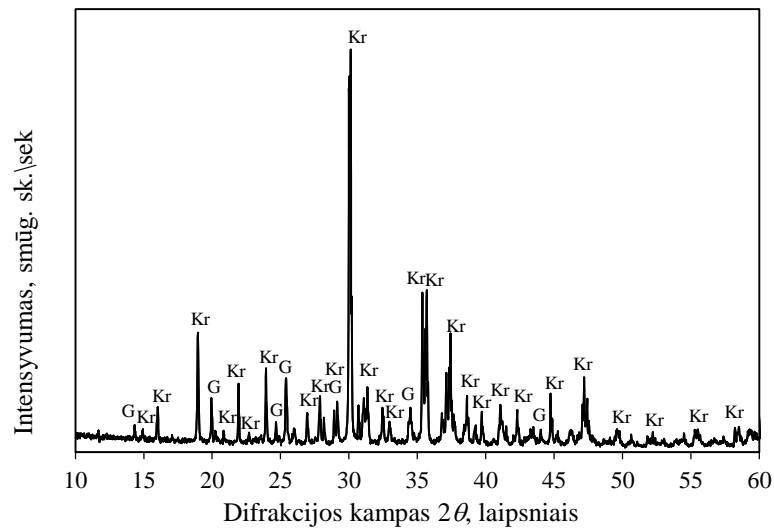
2.3 pav. Pradinio reagentinio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (a) ir jį išdegus 450°C temperatūroje 4 h (b), rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės. Čia: g – gibsitai, a – aliuminio oksidas

Žaliavos granulimetrinė sudėtis parodo, kad vyraujantis dalelių dydis yra $0,8 - 2 \mu\text{m}$. Apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas, kuris lygus $2,2473 \text{ g/cm}^3$ (2.3 pav).



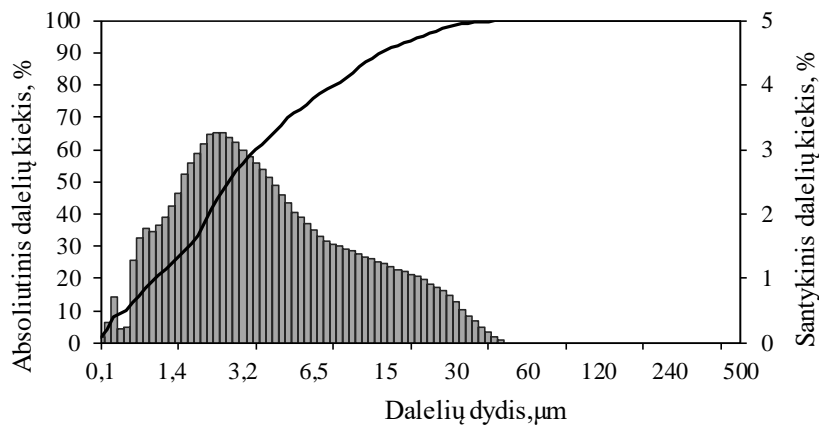
2.4 pav. $\text{Al}(\text{OH})_3$ dalelių pasiskirstymas pagal dydį

3. **Aluminatinis cementas** Gorkal 70 („Gorka“, Lenkija), kuris toliau darbe bus žymimas – G70. Nustatyta, kad vyraujantys mineralai šiame darbe yra – grositas ($d - 7,2; 6,16; 4,61; 4,44; 3,91$) ir krotitas ($d - 7,557; 7,143; 5,923; 5,516; 4,668$) (žr. 2.4 pav). Aluminatinio mineralinė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje. Piltinis tankis $2,9402 \text{ g/cm}^3$.



2.5 pav. G70 rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė. Čia G – grositas CaAl_2O_4 , Kr – krotitas CaAl_2O_4

Ištirta, kad dalelių pasiskirstymas pagal dydį yra beveik tolygus nuo 1 iki 60 μm (žr. 2.5 pav.). Apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas yra 2,9402 g/cm^3 .



2.6 pav. Aliuminatinio cemento dalelių pasiskirstymas pagal dydį

RSFA rezultatai parodė, kad aliuminatiniame cemente Al_2O_3 kiekis yra 68,3 %, o kalcio oksido 34,3 %. Taip pat identifikuota nedideli kiekiai P_2O_5 , MgO , Fe_2O_3 (žr. 2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Aliuminatinio cemento oksidinė sudėtis

Parametras	Kiekis, %
Al ₂ O ₃	68,3
CaO	34,4
P ₂ O ₅	0,73
MgO	0,33
Fe ₂ O ₃	0,06

4. Kiti grynai cheminiai reagentai: druskos rūgštis (1:1), acetonas.

2.2 Tyrimų metodai

Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos. Pradinių mišinių sudėtis atitiko šiuos molinius santykius CaO/Al₂O₃ (C/A) = 1,714; 2,8. Ruošiant pradinius mišinius, pasvertos pradinio mišinio sudedamosios dalys buvo supiltos į sandarius plastmasinius indus. Siekiant užtikrinti homogenizavimo kokybę, į indus buvo įdėta po 3 porcelianinius malimo kūnus. Mišiniai homogenizuoti „TURBULA TYPE T 2 F” įrenginiu, 45 minutes, 49 aps/min greičiu. Homogenizuotas pradinis mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 130 °C o izoterminio išlaikymo trukmė – 1; 4; 16; 8; 24; 72 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktas praplautas acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovintas 50 °C temperatūroje 24 h.

Aktyvaus CaO nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverama 1 g medžiagos, kuri suberiama į 250 cm³ talpo kūginę kolbą, užpilama 150 cm³ distiliuoto vandens ir įmetama 7 stiklinių karoliukų. Kolba per asbesto tinklelį kaitinama 5 min. Stebima, kad kolboje esanti suspensija neužvirtų. Suspensiją ataušinus, vidinės kolbutės sienelės nuplaunamos distiliuoto vandens srovele. Į suspensiją įlašinami 2 – 3 lašai fenolftaleino tirpalo ir nuolat maišant, titruojama 1 N HCl tol, kol dings rausva spalva. Tirpalas laikomas nutitruotas, kai praėjus 5 minutėms po titravimo jis neparausta.

Aktyvaus CaO kiekis apskaičiuojamas:

$$x = \frac{V \cdot N \cdot 2,804}{m} \%,$$

čia: N – HCl molinė ekvivalentų koncentracija, N; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g; x – aktyviojo CaO kiekis, %.

Savitojo paviršiaus ploto ir granulimetrinės sudėties nustatymas. Pradinių medžiagų dalelių dydis ir granulimetrija nustatyta lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD (CILAS, Prancūzija) 0,05 – 500 μm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2500 mbar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12 – 15 %, matavimo trukmė 15 s. Iš gautų matavimo duomenų buvo apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas.

Piltinio tankio nustatymas. Bandinių piltinis tankis nustatytas automatinio tankio matuokliu Ultrapyc 1200 e. (Quantachrome instruments, JAV). Analizei naudotos helio dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliktas naudojant mažą ($7,0699 \text{ cm}^3$) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,1 μg tikslumu pasverta tiriamoji medžiaga suberiama į 10 cm^3 tūrio bandinio celę, kuri įleidžiama į palyginamąją celę, esančią dujų piknometro viduje. Pasverto bandinio tūris turi sudaryti bent trečdalį viso celės tūrio, bet ne daugiau kaip pusė. Bandinio tankis ir tūris pateikiamas kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Tankio matavimo nuokrypis yra lygus $\pm 0,003 \%$.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija). Naudota CuK_α spinduliuotė ir grafito monochromatorius, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stiprumas $I = 40 \text{ mA}$ ir matuojant intensyvumą žingsnyje = 1 s.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA) Bandinių elementinė analizė atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru „S8 Tiger WD“ (Bruker AXS, Vokietija). Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

Terminio stabilumo tyrimai

1. Aukštatemperatūroje kameroje MTC-Hightemp (Bruker AXS, Vokietija), kai temperatūros kėlimo greitis $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, o pusiausvyrosios temperatūros nusistovėjimo trukmė – 2 min, 25 – 1050 $^\circ\text{C}$ temperatūroje atliekant RSDA analizę (matavimo žingsnis $0,02 \ 2\theta$, intensyvumo matavimo trukmė – 0,6 s/žingsniui).

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT – IR) atlikta spektrometru „PerkinElmer FT – IR system“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr.) Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapozone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) atlikta Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH, Vokietija) analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – 30–600 $^\circ\text{C}$, naudoti keraminiai bandinių laikikliai, etalonas – tuščias Al tигlis, atmosfera krosnyje – oras.

Savitojo šiluminės talpos C_p nustatymas safyro metodu. Savitoji šiluminė talpa C_p analizė atlikta diferenciniu skenuojančiuoju kolorimetru DS214 Polyma (Netzsch, Vokietija). Skaičiavimai atlikti safyro metodu. Temperatūros kėlimo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Tyrimui naudoti Al tigliai N_2 dujų aplinkoje (srautas $20\text{ ml}/\text{min}$). Tirtų bandinių savitosios specifinės šilumos vertės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Savitoji šiluminė talpa C_p , apskaičiuota esant $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai.

Bandinys	$C_p, \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$
Sintezės produktas gautas, po 4h $130\text{ }^\circ\text{C}$, kai $C/A = 1,714$	0,792
Sintezės produktas gautas, po 4h $130\text{ }^\circ\text{C}$, kai $C/A = 2,8$	1,351
Aliuminatinis cementas G70	1,385

Mikrokalorimetrinė analizė. Hidratacijos metu iš aliuminatinio cemento bandinių išsiskyręs šilumos srautas (W/g) ir bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (J/g) išmatuotas TAM AIR III mikrokalorimetru. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kuriose $\sim 3\text{ g}$ sausų medžiagų patalpinamos į TAM AIR III aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms ($25 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai) į ampulės sušvirkšta $\sim 1,5\text{ g}$ distiliuoto vandens ($V/K = 10$). Susidariusi suspensija $\sim 20\text{ s}$ intensyviai sumaišoma $2 - 3\text{ aps.}/\text{s}$ dažniu. Šilumos srauto išsiskyrimo matavimai vykdyti 72 h .

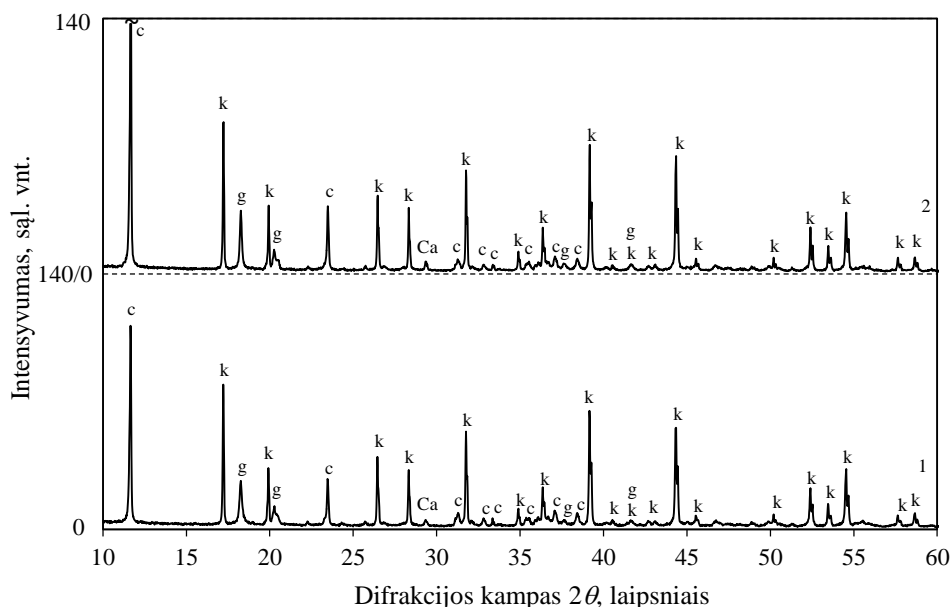
Aliuminatinio cemento hidratacijos metu susidarantių junginių nustatymas. Norint nustatyti sintetinių priedų įtaką cemento hidratacijos metu susidariusiems junginiams, laboratorinėmis sąlygomis buvo pakartoti mikrokalorimetrinės analizės metu vydyti hidratacijos tyrimai: cemento bandiniai, kurių masė 1 g , suberti į plastikinius maišiuokus, ir užpilamas $0,5\text{ g}$ distiliuotas vanduo. Sandariai uždaryti maišiuokai su bandiniais laikyti žemos temperatūros krosnyje „SNOL“ $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje $1; 3,5; 4,5; 5,5; 7; 10; 24$ ir 72 valandas (trukmės parinktos atsižvelgiant į ankstyvosios hidratacijos periodų pradžią, maksimumą ir pabaigą). Hidratacija sustabdyta mišinius užpylus acetonu ir susmulkinus. Gauti bandiniai džiovinti $50 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, 24 valandas.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Susidarantys junginiai $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/A santykis lygus 1,714, esant $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai

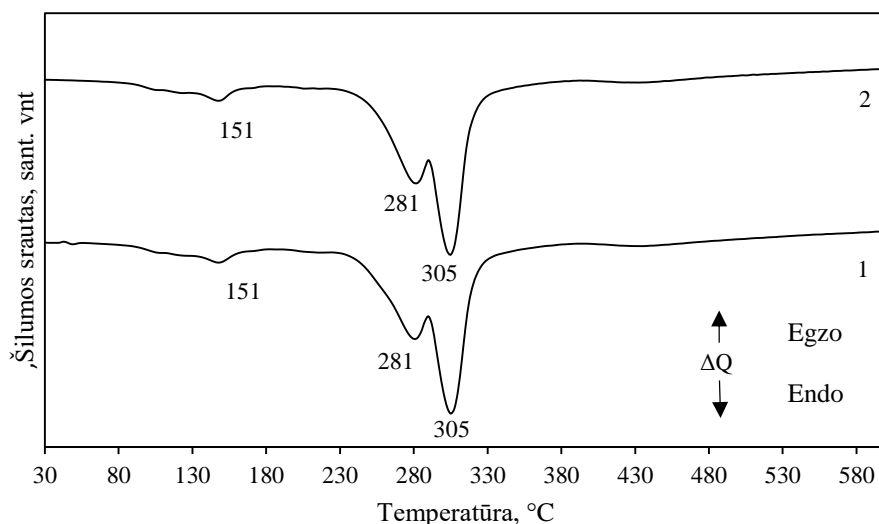
Nustatyta, kad mišinyje, kurio molinis santykis C/A lygus 1,714, esant $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai vykstantys kristalizacijos procesai yra gana intensyvūs, nes jau po 1 h sintezės RSDA kreivėje identifiukuoti susidarę naujadarai. Vienas iš jų – kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidratas, kuriam būdingi tarpplokštuminiai atstumai d yra: 7,576; 4,900; 4,674 nm ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) ir tikslinis sintezės produktas – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, d – 5,130; 4,442; 3,358 nm). Reikia paminėti, kad šiomis sintezės sąlygomis lieka nesureagavusio – gibsito, nes RSDA kreivėje identifiukuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, taip pat kalcito pėdsakai (žr. 3.1 pav., 1 kr.).

Norint įvertinti susidariusių sintezės produktų stabilumą, hidroterminės sintezės trukmė buvo pratesta iki 4 h. Nustatyta, kad izoterminio išlaikymo trukmė turi teigiamos įtakos kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidrato kristališkumui, nes stebimas žymus jam būdingų smailių intensyvumo padidėjimas, o katoitui bei gibsitui priskirti difrakciniai maksimumai beveik nepakinta (žr. 3.1 pav., 2 kr.).



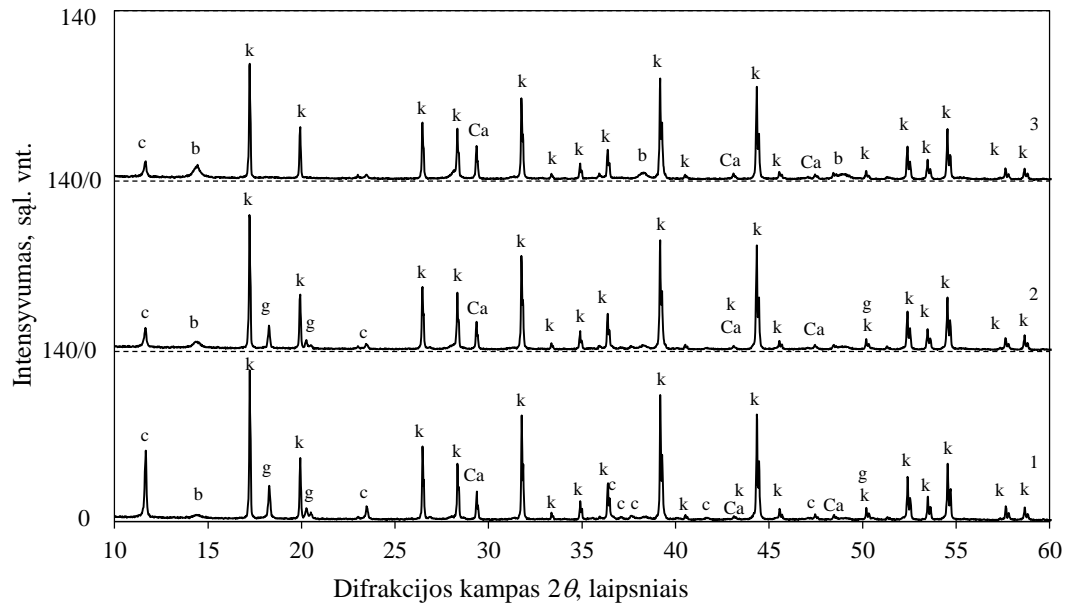
3.1 pav. Sinteziės produktų RSDA kreivės, kurio molinis santykis, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,714$, izoterminio išlaikymo $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, trukmė h: 1 kr. – 1; 2 kr. – 4. Čia: k – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, PDF Nr. 00 – 024 – 0217), g – gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$, PDF Nr. 04 – 011 – 1369), c – kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidratas ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00 – 041 – 0219), Ca – kalcitas (CaCO_3 , PDF Nr. 00 – 07 – 8659)

Šiuos duomenis patvirtino DSK rezultatai. Pirmasis endoterminis efektas, kurio maksimumas stebimas 151 °C temperatūroje būdingas $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ skilimui. Ilginant sintezės trukmę nuo 1 h iki 4 h šio virsmo proceso šiluma kinta nuo 41,72 J/g iki 66,87 J/g. Tuo metu 230 – 330 °C temperatūroje stebimas endoterminis dupletas, kurio pirmasis maksimumas, esantis 276 °C temperatūroje priskirtinas gipsito dehidratacijai, o 304 °C temperatūroje esantis maksimumas priskirtinas katoito skilimui išlieka toks pat.



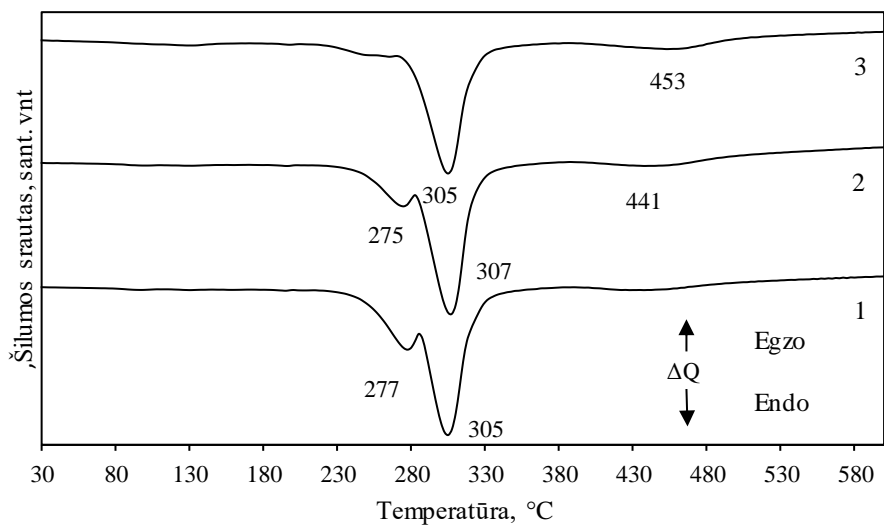
3.2 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurių molinis santykis, $C/A = 1,714$, izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 1; 2 kr. – 4.

Ištirta, kad ilginant izoterminio apdorojimo trukmę iki 16 h stebimas $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ būdingų difrakcinių maksimumų mažėjimas, pagrindinės smailės plotas sumažėjo net 73,88 %, nuo 6,692 iki 1,748 sant. vnt. (žr. 3,3 pav., 1 kr.). Tikėtina kad $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ suskyla į kalcitą ir katoitą, nes minėtuose junginiuose didėja difrakcinių smailių intensyvumas. DSK kreivėje nebeidentifikuotas endoterminis efektas kuris būdingas $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ skilimui (žr. 3.4 pav). Taip pat stebimas dalinis gipsito persikristalizavimas į bemitą.

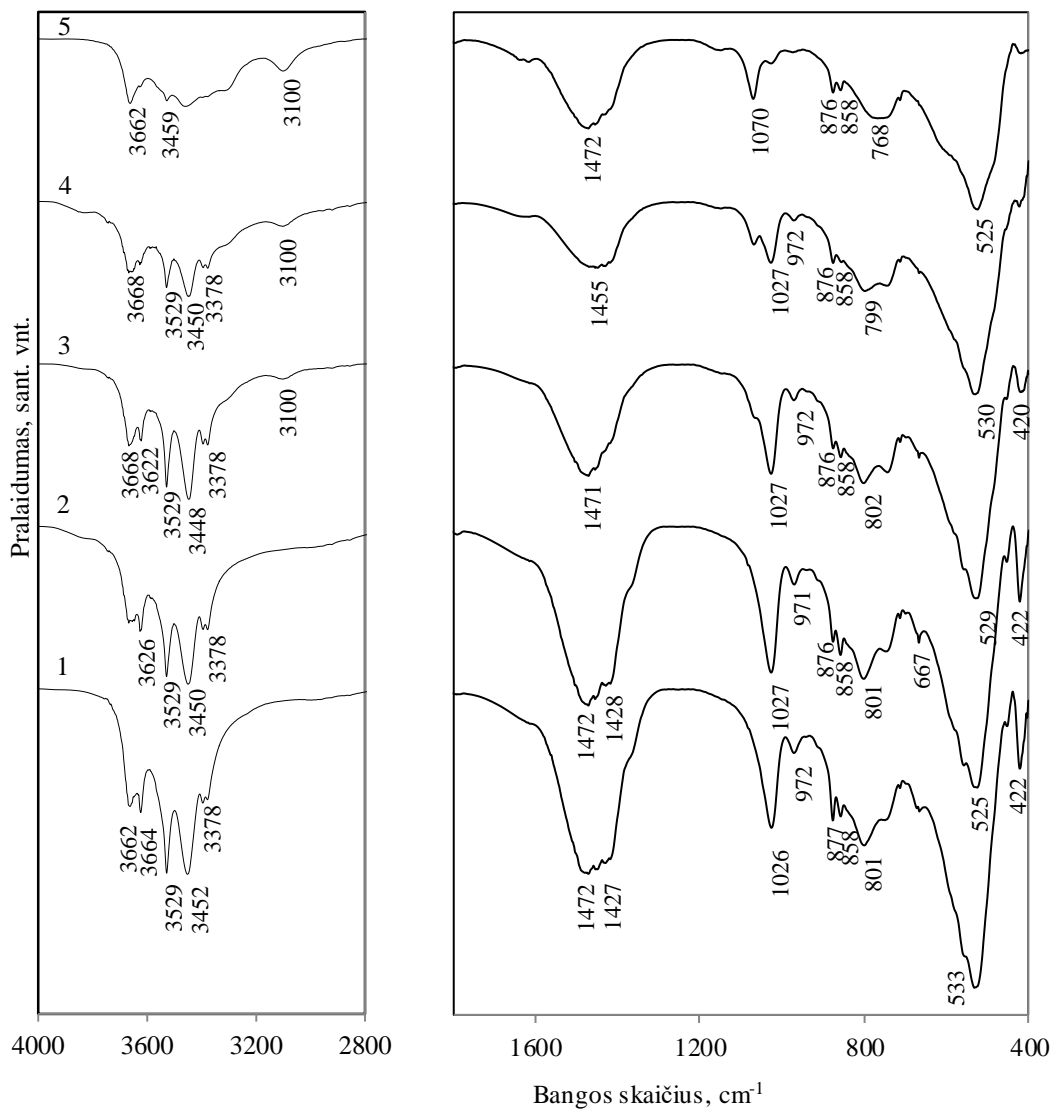


3.3 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurių molinis santykis, $C/A = 1,174$, izoterminio išlaikymo trukmė $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 16; 2 kr.24, 3kr - 72 Čia k – katoitas (PDF 00 – 024 – 0217, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), g – gibsitai (PDF 04 – 011 – 1369, $\text{Al}(\text{OH})_3$, c - kalcio aliuminiokarbonato hidroksidohidratas (PDF 00 – 041 – 0219, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, Ca – kalcitas (PDF – 01 – 083 – 1762) $\text{Ca}(\text{CO}_3$, b – bemitas (PDF 04 – 010 – 5683) $\text{AlO}(\text{OH})$

Pailginus dar labiau hidroterminio apdorojimo trukmę (24–72 h) matomas tolimesnis $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ būdingų smailių mažėjimas bei gibsito persikristalizavimas į bemitą, kuris pilnai ivyksta per 72 h. Šio proceso metu ilginant izoterminio išlaikymo trukmę mažėja ir po 72 h pilnai išnyksta $230\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje esantis gibsito dehidratacijai būdingas petys, tuo pačiu metu stebimas endoterminio efekto ploto didėjimas $400\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kuris būdingas bemitu dehidratacijai (žr. 3.4 pav., 2 – 3 kr.).



3.4 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurių molinis santykis, $C/A = 1,714$, izoterminio išlaikymo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 16; 2 kr. – 24; 3 kr. – 72.

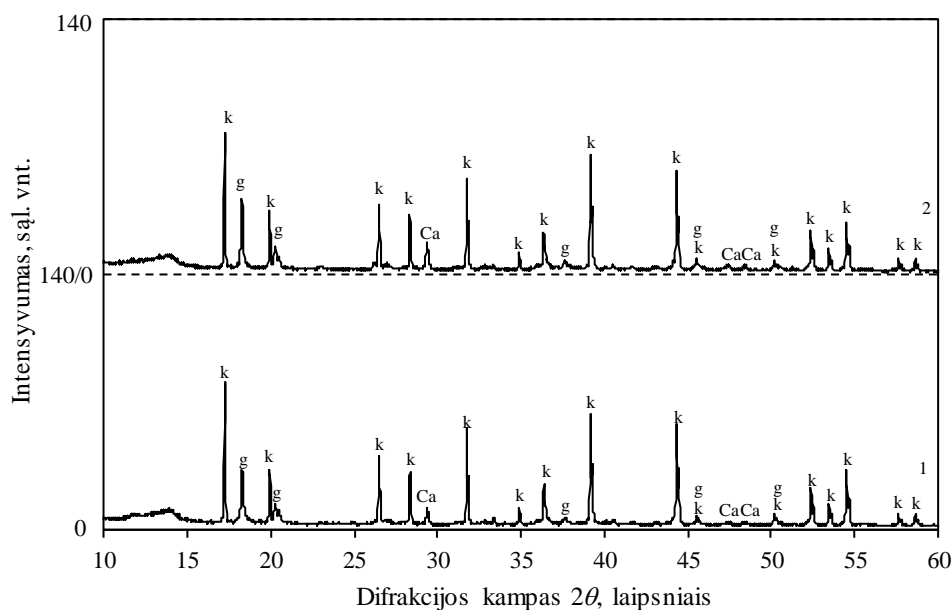


3.5 pav. Sintezės produktų FT – IR analizės kreivės, kurių molinis santykis C/A = 1,714 izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 1 h; 2kr – 4 h; 3 kr – 16 h; 4 kr. – 24 h; 5 kr – 72 h.

RSDA ir DSK analizės rezultatus patvirtino FT – IR spektroskopinės analizės rezultatai (3.5 pav.). Iš gautų duomenų matyti, kad sintezės trukmė turi įtakos sugerties juostų intensyvumui. Intensyvumo pokyčiai akivaizdžiai stebimi CO_3^{2-} valentinių virpesių 1420 – 1480 cm^{-1} dažnių srityje. Didėjant sintezės trukmei intensyvumas mažėja. Monokarboksidui ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) struktūroje esančios CO_3^{2-} valentinės juostos identifikuotos ties 422 ir 1427 cm^{-1} . Ties 1427 cm^{-1} esanti juosta išnyksta kai sintezės trukmė 16 h. Didžiausias šios juostos intensyvumas matomas, kai hidroterminės sintezės trukmė yra 4 h. Tokia pat tendencija matoma ir RSDA kreivėse. Ilgėjant hidroterminės sintezės trukmei, esant 24 h atsiranda nauji valentiniai virpesiai 3102 cm^{-1} dažnių srityje. Tai sintezės metu susidariusio bemitu. Ties 3529 cm^{-1} esanti sugerties juosta priskirta gibsitui. Jos intensyvumas kinta kai sintezės trukmės yra 1 h – 16 h, o po 24 h intensyvumas beveik 2 kartus mažesnis. Kai sintezės trukmė 72 h ši valentinė juosta neidentifikuota. Tai pat patvirtina RSDA analizės duomenis, kuriose taip pat matome, kad šiomis sąlygomis, sintezės produktuose nebėra gibsito.

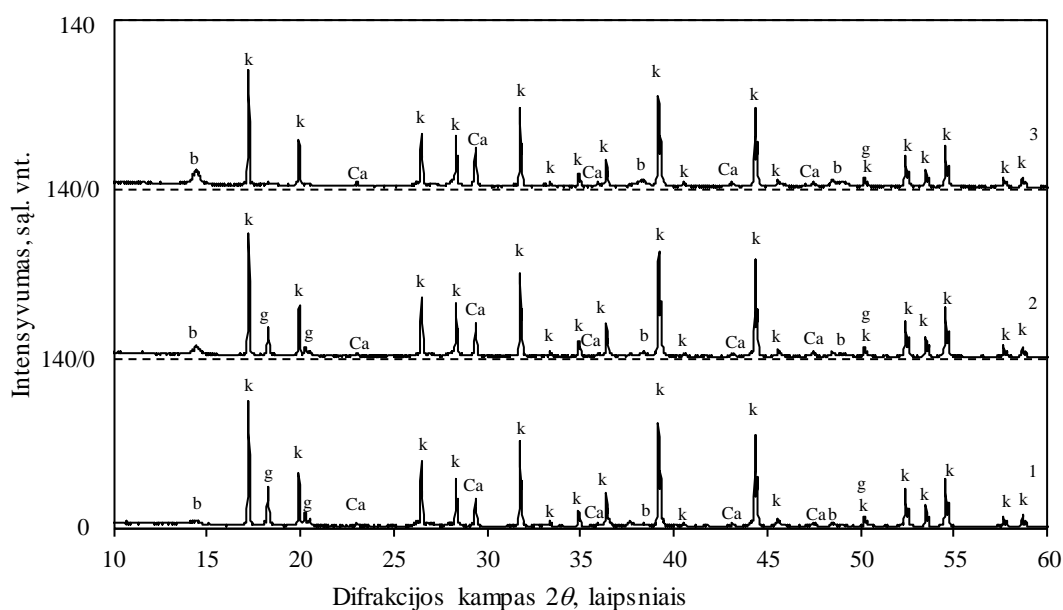
3.2 Gautų sintezės produktų terminis patvarumas

Norint detaliau ištirti terminius pokyčius, kurie stebimi DSK analizės kreivėse, gauti terminio apdorojimo metu susidarę produktai buvo išdegti 1 valandą, 150 °C, 240 °C ir 310 °C temperatūrose. Nustatyta, kad po degimo 150 °C temperatūroje produktuose RSDA kreivėje stebimi katoitui bei gibsitui būdingi difrakciniai maksimumai. Gauti rezultatai patvirtino, kad sintezės produktas – kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidratas pilnai suskyla minėtoje temperatūroje. Po degimo taip pat pastebime, kad vietoj kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidrato, (2θ laipsnių intervalas nuo 8 iki 15) atsiranda bukis. Tikėtina, kad tai kažkoks pusiau amorfinis tarpinis naujadaras susidaręs minėto junginio skilimo metu (žr. 3.6 pav).



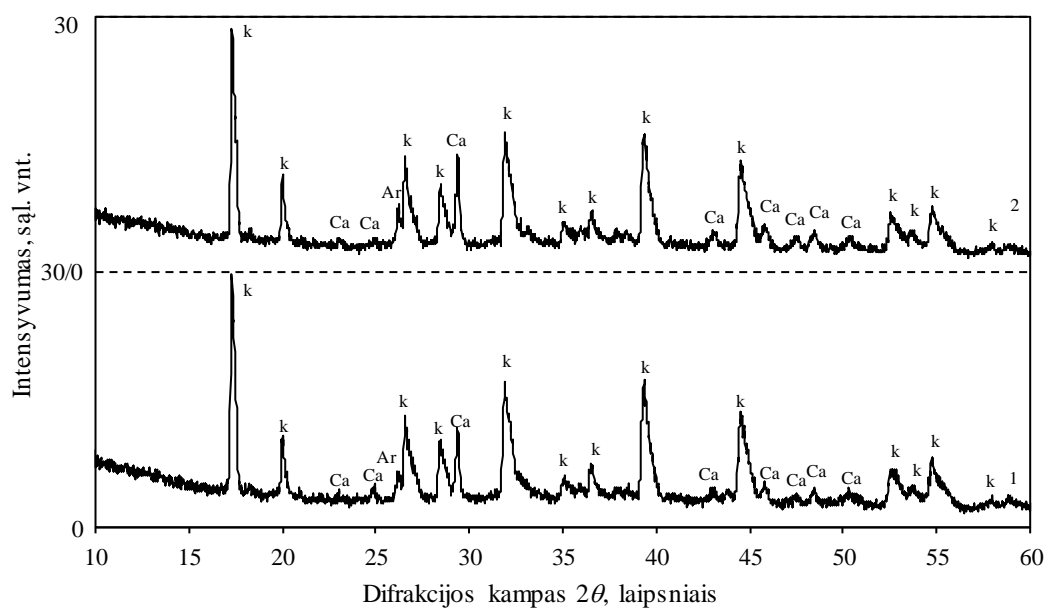
3.6 pav. 1 val. 150 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinio, kurio molinis santykis, C/A = 1,714, izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje, trukmė h: 1 kr. – 1; 2 kr – 4; Čia k – katoitas, g – gibsitai, Ca – kalcitas

Bandiniuose, kurių hidroterminės sintezės trukmė buvo ilgesnė (16 h – 72h), minėto bukio nebėra, be to kalcito kiekis prieš degimą ir po degimo išlieka nepakitęs. Kai sintezės trukmė 16 h katoito difrakcinis maksimumas po degimo 150 °C temperatūroje yra šiek tiek sumažėjęs, lyginant su nedegtu sintezės produktu. Tačiau esant ilgesniam hidroterminės sintezės laikui (24 h – 72 h) katoito smailių intensyvumai išlieka nepakitę (3. 7 pav.).



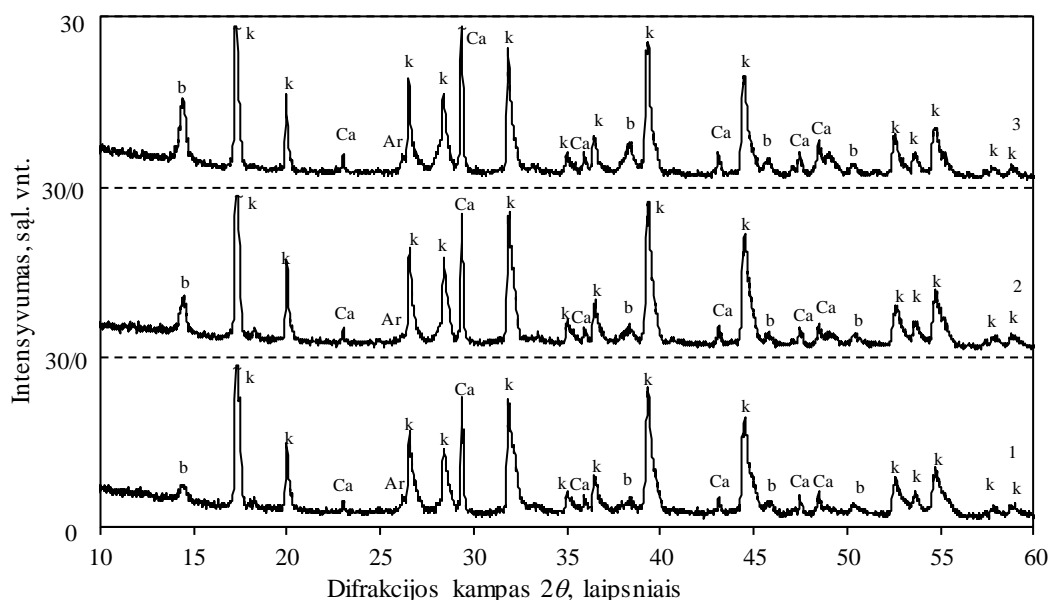
3.7 pav. C/Al santykis 1,714. degimas 150 °C. 1 kreivė – sintezė vykdyta 16 h; 2 – sintezė vykdyta 24h, 3 – 72 h. Čia: k – katoitas, g – gibsitai, Ca – kalcitas, b – bemitas

Nustatyta, kad padidinus degimo temperatūrą iki 240 °C degtuose bandiniuose lieka tik kalcitas ir katoitas. Kuo ilgesnė sintezės trukmė tuo kalcito difrakciniai maksimumai yra intensyvesni.



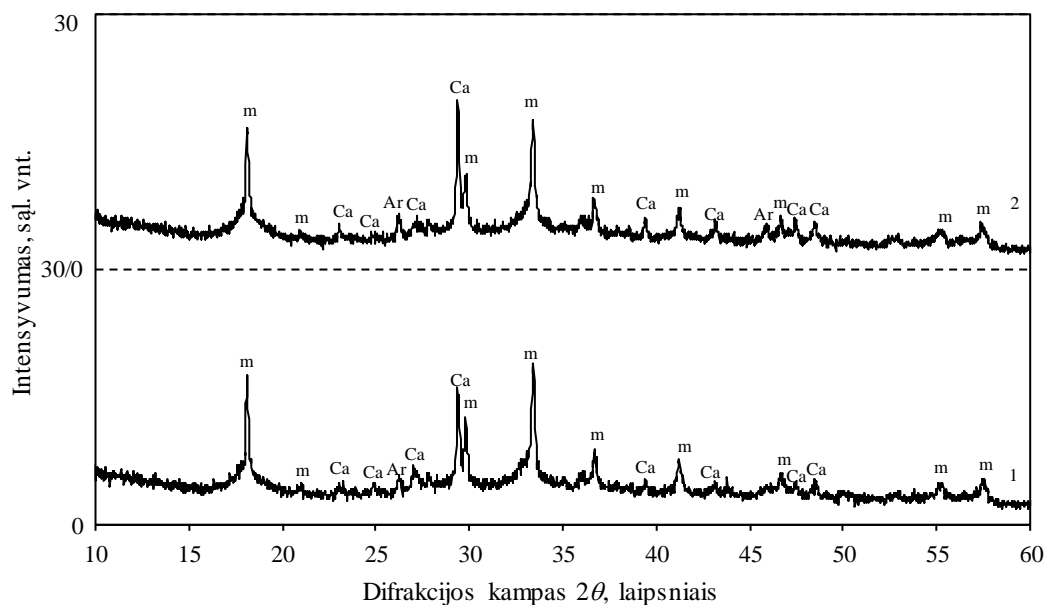
3.8 pav. C/Al santykis 1,714. degimas 240 °C. 1 kreivė – sintezė vykdyta 1 h; 2 – sintezė vykdyta 4 h;. Čia k – katoitas, Ca – kalcitas, Ar – aragonitas (CaCO₃, PDH 00 – 061 – 0390)

Sintezės produktuose, kai sintezė buvo vykdyta 16 h, 24 h, 72 h, po degimo 240 °C temperatūroje bemito smailių intensyvumas nepakito.



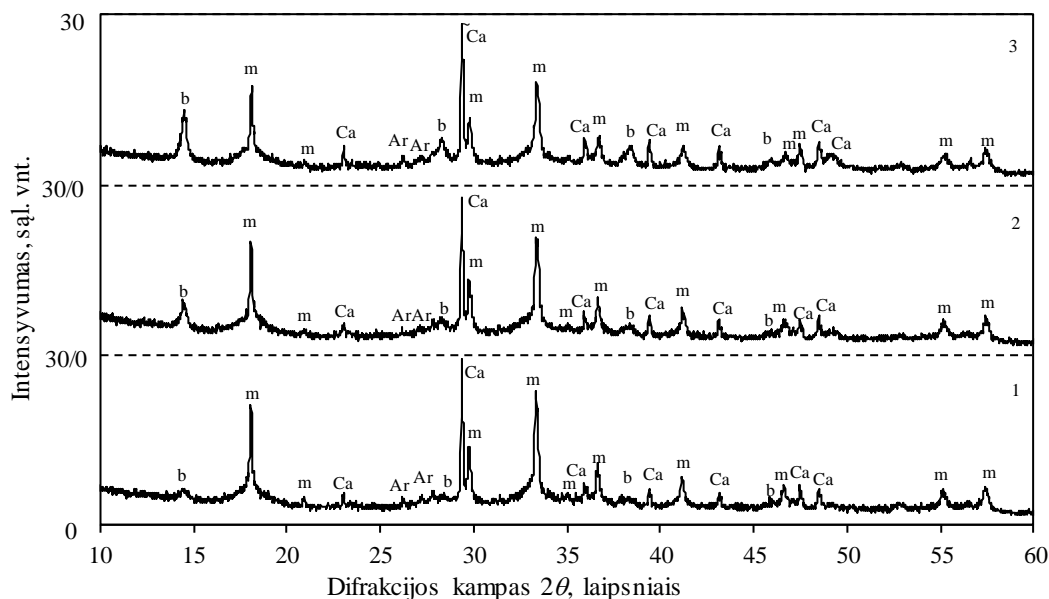
3.9 pav. C/Al santykis 1,714. degimas 240 °C. 1 kreivė – sintezė vykdyta 16 h; 2 – sintezė vykdyta 24 h; 3 – 72 h. Čia Ca – kalcitas, b- bemitas, k- katoitas, Ar - aragonitas

Padidinus degimo temperatūrą iki 310 °C tiek katoitas tiek gibsitas pilnai suskyla. Po degimo produktuose identifikuoti majenitui bei kalcio karbonatui būdingi difrakciniai maksimumai. Kintant sintezės trukmei degtuose produktuose pastebime, kad majenitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai nežymiai skiriasi. Tačiau, kuo ilgesnė sintezės trukmė, tuo degtuose produktuose daugiau kalcito.

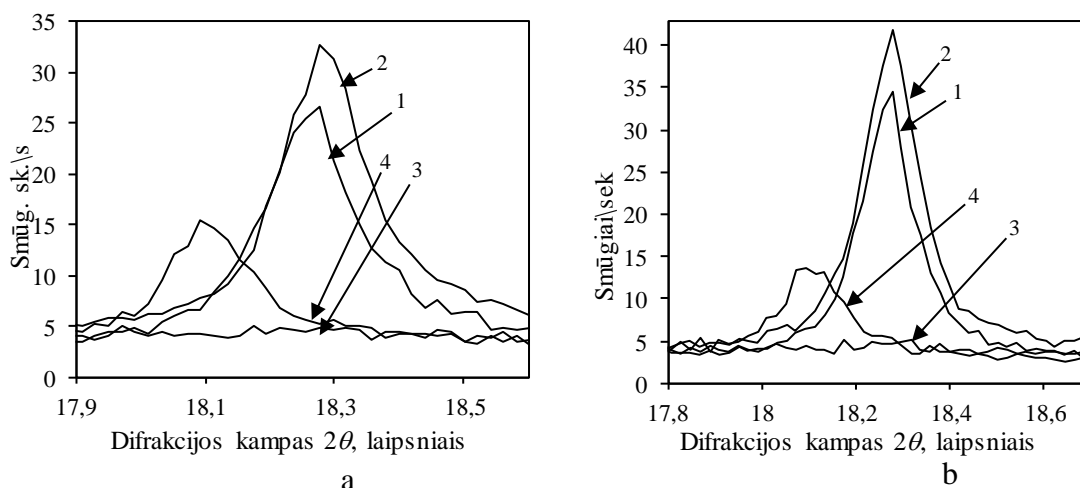


3.10 pav. C/Al santykis 1,714. degimas 310 °C. 1 kreivė – sintezė vykdyta 1 h; 2 – sintezė vykdyta 4 h, m – mejenitas, Ca – kalcitas; Ar - aragonitas

Taip pat reikia paminėti, kad visuose tirtuose degtuose bandiniuose (240; 310 °C) identifikuota kita CaCO_3 atmaina – aragonitas (žr. 38; 3.11 pav.). Kadangi bemitas yra termiškai stabilus, išdegus produktus 310 °C jo smailių intensyvumai išlieka tokie pat, lyginant su degimais žemesnėse temperatūrose.



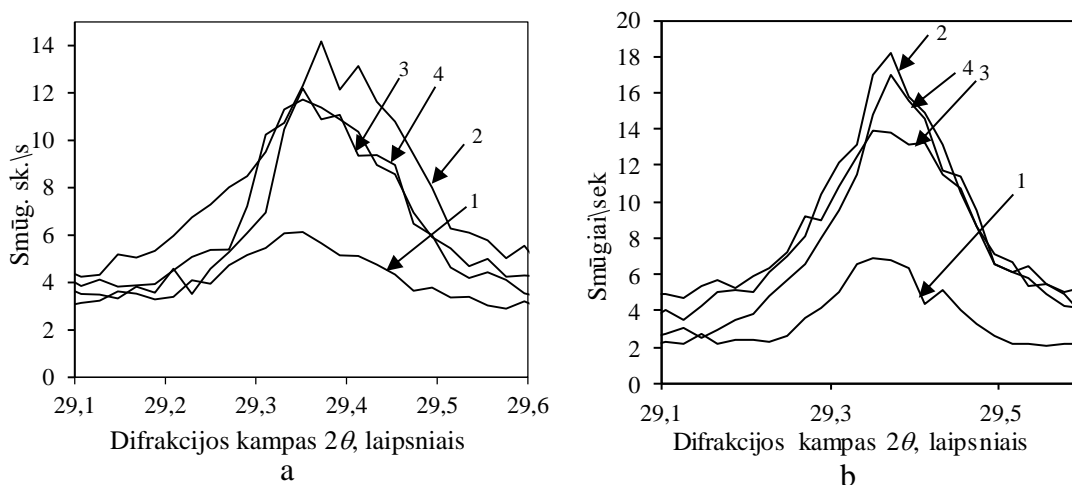
3.11 pav. C/Al santykis 1,714. degimas 310 °C. 1 kreivė – sintezė vykdyta 16 h; 2 – sintezė vykdyta 24 h; 3 – 72 h. Čia Ca – kalcitas, b- bemitas, m – majenitas, Ar - aragonitas



3.12 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurio molinis santykis, C/A = 1,714, izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje, a – sintezė, sintezės trukmė 1 h, b – sintezė, sintezės trukmė – 4 h, gibso pagrindinė smailė (d – 4.854 nm 1 – po sintezės, 2 – 150 °C degtas produktas, 3 – 240 °C degtas produktas, 4 – 310 °C degtas produktas

Nustatyta kad po degimo, DSK kreivėje stebimas suminis gibso skilimas, kuriame skyla tiek po sintezės likęs, tiek ir kalciokarboksihidrato skilimo metu susidaręs gibsitą. Buvo apskaičiuotas gibsitui būdingos pagrindinės smailės plotas, kuris yra 30 % didesnis bandinyje po 150 °C temperatūros degimo, lyginant su bandinio po sintezės, gautas po 1-4 h izoterminio apdorojimo (žr. 3.1 lentelė.). Ilgėjant sintezės trukmei kaip ir tikėtina šis pokytis taip pat mažėja.

Ištirta, kad kalcito būdingos smailės plotas po degimo 150 °C temperatūroje taip pat ženkliai padidėja, kas patvirtina prielaidą, kad $C_4A\bar{C}H_{11}$ skilimo metu susidaro kalcitas (žr. 3.13 pav.). Tuo tarpu bandinių, degtų aukštesnėse temperatūrose minėtos smailės plotas kinta neženkliai (žr. 3.1 lentelė).



3.13 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurio molinis santykis, $C/A = 1,714$, izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje, a – sintezė 1 h, b – sintezė – 4 h., kalcito smailė (d – 3,853 nm), 1 – po sintezės, 2 – 150 °C degtas produktas, 3 – 240 °C degtas produktas, 4 – 310 °C degtas produktas,

3.1 lentelė Gipsito ir kalcito pagrindinių smailių plotai

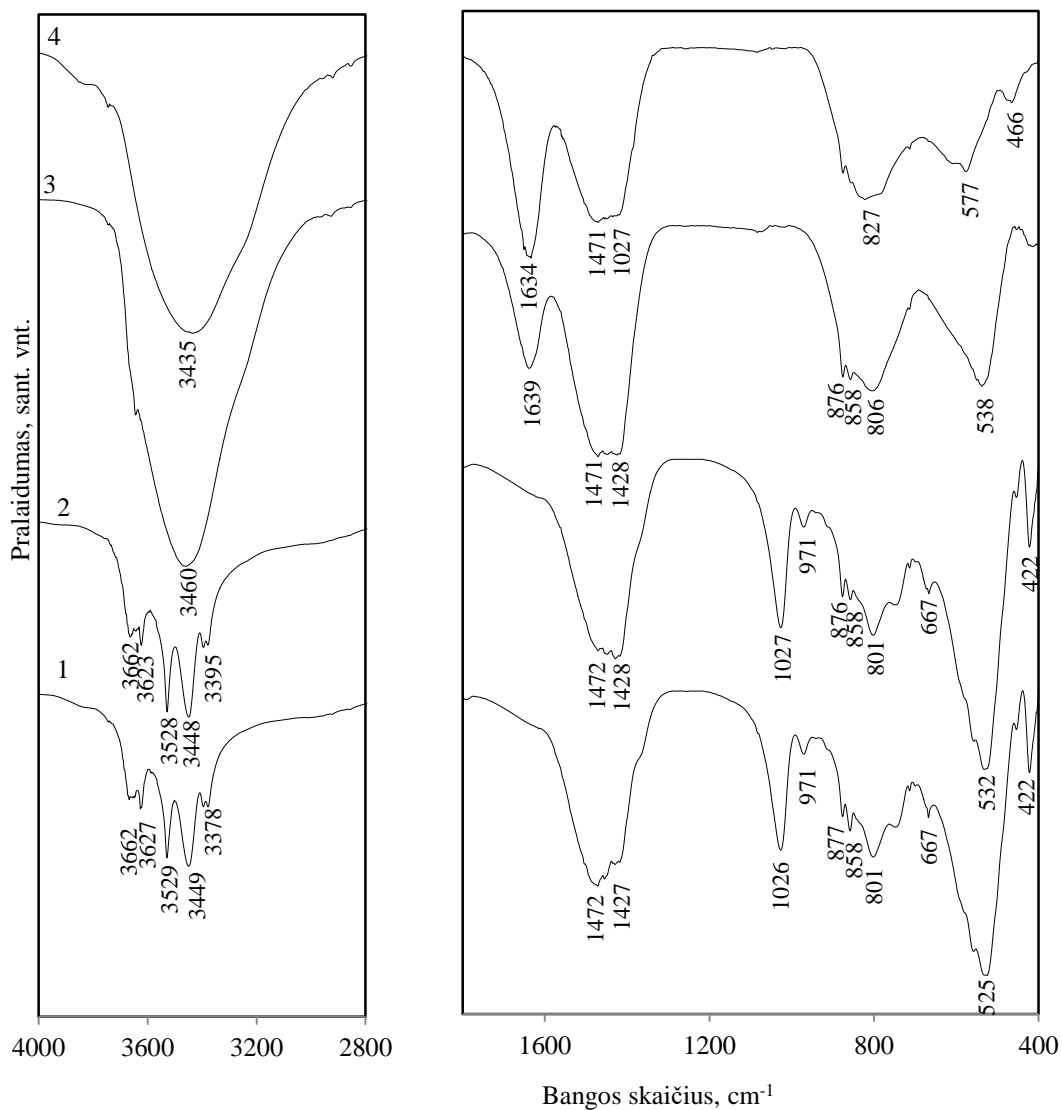
Sintezės trukmė, h	Gipsitas			Kalcitas			
	Prieš degimą	150 °C	240 °C	Prieš degimą	150 °C	240 °C	310 °C
1	3,790	5,149	1,534	0,4061	1,209	1,585	1,487
4	4,349	5,211	1,380	0,6228	2,397	1,864	2,021
16	3,342	3,810	2,432	2,121	2,772	2,580	2,635
24	2,095	2,77	2,459	2,276	2,978	3,159	2,631
72	-	-	-	2,942	3,981	3,988	3,593

Todėl tikėtina, kad $C_4A\bar{C}H_{11}$ junginio skilimas vyksta pagal šią reakciją:



RSDA ir DSK analizės rezultatus patvirtino FT – IR spektroskopinės analizės rezultatai (3.14 pav.). Iš gautų duomenų matyti, kad sintezės trukmė turi įtakos sugerties juostų intensyvumui. Intensyvumo pokyčiai akivaizdžiai stebimi valentinių virpesių 3435-3460 cm^{-1} dažnių srityje. Gipsito skilimą 240 °C temperatūroje patvirtina jo struktūrai būdingų virpesių

pokytis būdingas OH⁻ valentinių virpesių ~ 3500 cm⁻¹ dažnių srityje. Išdegtuose bandiniuose, kai degimo temperatūra 265 °C matoma intensyvi sugerties juosta, kuri būdinga majenito struktūrai.

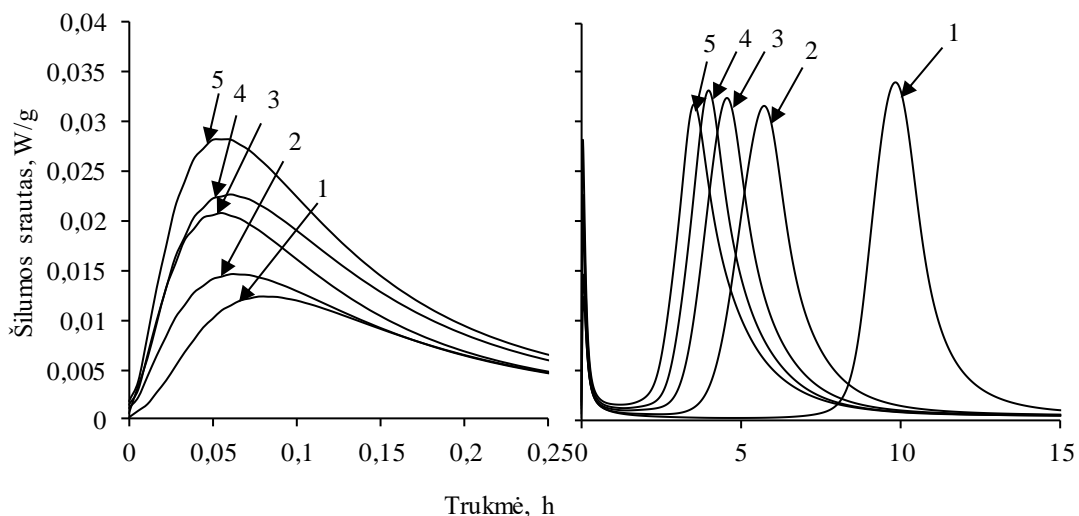


3.14 pav. FT – IR analizės kreivės, kurių molinis santykis C/A = 1,714 izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje trukmė 4 h, 1 kr. – 1 sintezės produktas; 2 kr – 150 degtas produktas, 3 – 240 °C degtas produktas, 4 – 310 °C degtas produktas

3.3 Sintetinto priedo, kai C/A santykis 1,714 įtaka aluminatinio cemento bandinių pradiniai hidratacijai

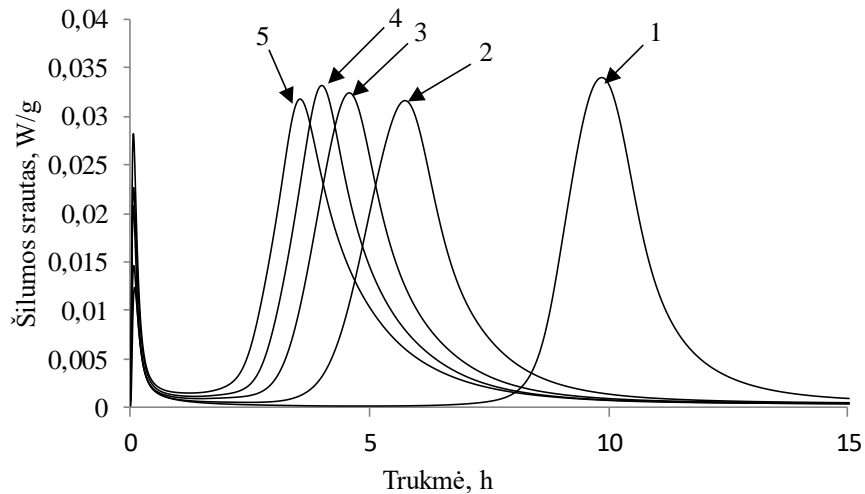
Remiantis literatūros duomenimis galime išskirti pagrindinius aluminatinio cemento hidratacijos etapus: po sąlyčio su vandeniu pradeda tirpti cemento mineralai Ca^{2+} ir $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ tol kol yra pasiekama pusiausvyra. Vėliau vyksta indukcinis periodas, kurio metu formuojasi kristalohidratų užuomazgos, ir dėl persotinto tirpalo pradeda susidaryti kristalohidratai, cementas pradeda kietėti.

Norint įvertinti sintetinio priedo įtaką aluminatinio cemento bandinių hidratacijai, išmatuotas hidratacijos metu išsiskyręs gryno ir su sintetiniu priedu (5 %, 10 %, 15 % ir 20 %) bandinių šilumos srauto vertės. Išsiskyrusios šilumos srauto vertės pateiktos (W/g). Nustatyta, kad tiriamuosiuose bandiniuose maksimali šilumos srauto vertė pasiekama jau per pirmąsias 5 minutes. Kai bandinyje sintetinto priedo yra 20 %, išsiskyrusios šilumos kiekis, lyginant su bandiniu be priedu, padidėja nuo 1,96 mW/g iki 2,813 mW/g.

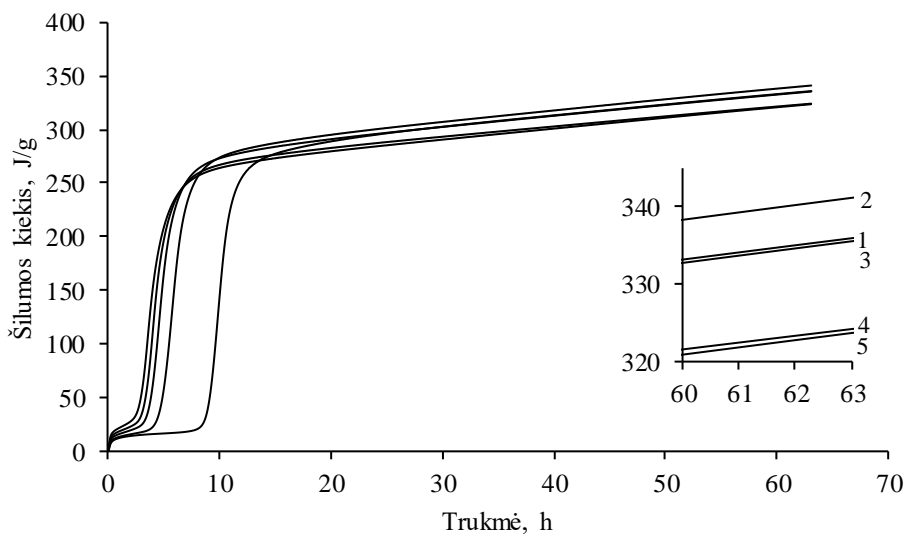


3.15 pav. Išsiskyręs šilumos srauto kiekis aluminatinio cemento bandiniuose, kuriuose kalcio aliuminiokarbonato hidroksidohidrato įtaka aluminatinio priedo kiekis procentais: 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %; 5 – 20 %

Po 12 minučių hidratacijos prasideda indukcinis periodas. Jo trukmė priklauso nuo sintetinto priedo tiriamuosiuose bandiniuose. Bandinio, kuriame buvo tik aluminatinis cementas, indukcinis periodas trunka iki 8 h. Pridėjus 5 % sintetinto priedo, indukcinis periodas sutrumpėjo iki 4 valandų. Kuo didesnis priedo kiekis, tuo indukcinis periodas trumpesnis. Esant 20 % priedo kiekiui, indukcinis tęsėsi tik 2 valandas (žr. 3.16 pav).



3.16 pav. Išsiskyres šilumos srauto kiekis aliuminatinio cemento bandiniuose, kuriuose kalcio aliuminiokarbonato hidroksidohidrato įtaka aliuminatinio priedo kiekis procentais: 1 – 0%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – 15%; 5 – 20 %

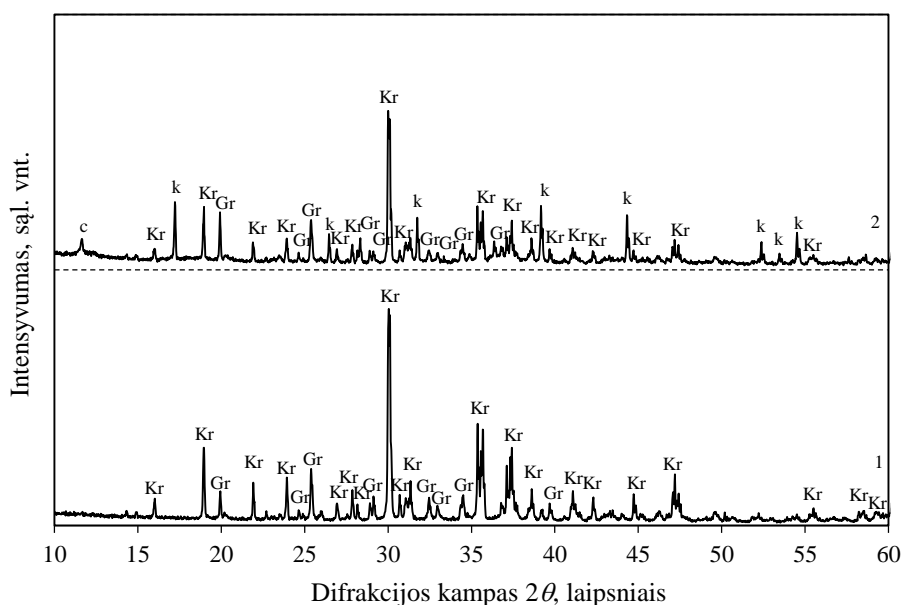


3.17 pav. Išsiskyres šilumos kiekis cemento bandiniuose, kuriuose kalcio sintetinto priedo kiekis procentais: 1 – 0%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – 15%; 5 – 20 %

Minėtas sintetinis priedas neturi neigiamos įtakos bendrajam šilumos kiekiui, nes panašūs rezultatai gauti tiek su grynu cementu tiek su cementu, kuriuose yra sintetinio priedo. Galime pastebėti, kad bendras šilumos kiekis, kai hidratacijos trukmė 13 h, yra lygi tiek su grynu cemento bandiniu, tiek su bandiniu, kuriame yra 20 % sintetinio priedo. Todėl galima teigti, kad priedas keičia hidratacijos mechanizmą, nes bandiniuose su priedu cemento kiekis yra mažesnis neigu grynuose bandiniuose, o išsiskiriančios šilumos kiekis toks pat.

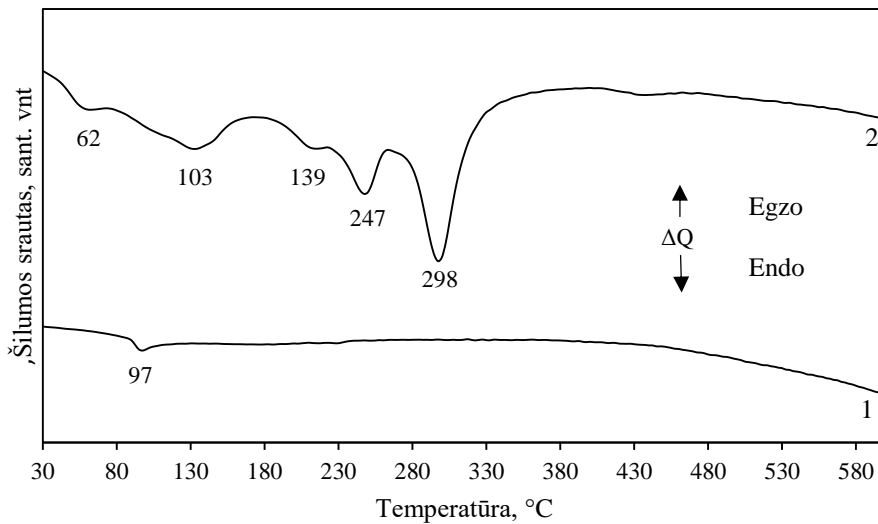
Norint įvertinti priedo įtaką aliuminatinio cemento hidratacijos metu susidarančių produktų sudėčiai, hidratacija buvo atkartota laboratorinėmis sąlygomis. Hidratacijos produktai buvo tiriami RSDA ir DSK metodais.

RSDA analizė patvirtina mikrokalorimetrijos bandymo duomenis. Jau po 3,5 h hidratacijos trukmės pastebime, kad bandinyje, kuriame yra sintetinio priedo identifikuoti hidratacijos produktų difrakcinės smailės. Aliuminatinio cemento sudėtyje esantis krotitas bandinyje su priedu reaguoja intensyviau nes jo pagrindinės smailės intensyvumas sumažėjima, lyginant su bandiniu be priedo (žr. 3.18 pav.).



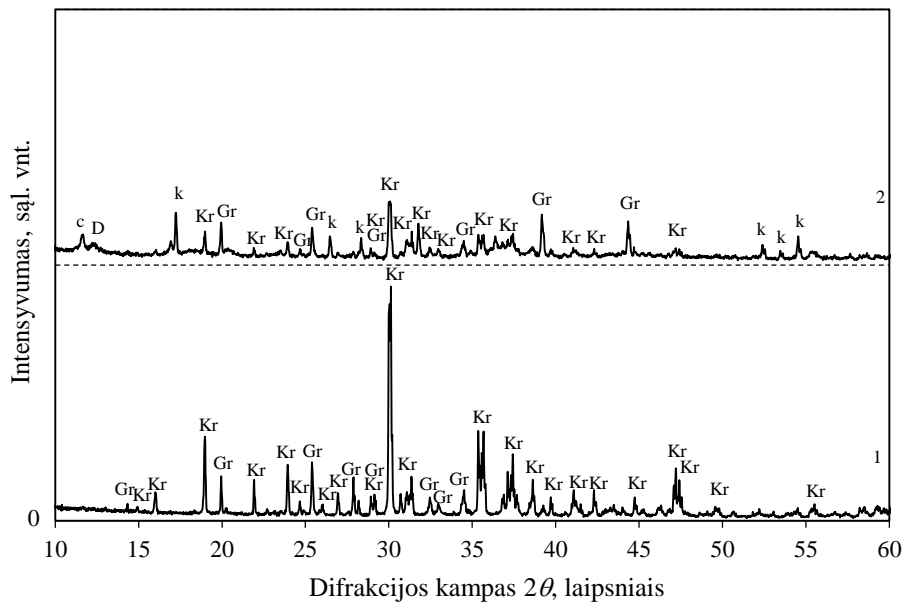
3.18 pav. Hidratacijos produktų RSDA kreivės, 1 kr. – G70, 2 kr. – G70 + 20 % sintetinio priedo, hidratacijos trukmė 3,5 h, 25 °C, čia: c – monokarboaliuminatas, Kr – krotitas, Gr – grositas, k – katoitas.

Atlikus DSK analizę galime teigti, kad bandinyje su sintetiniu priedu identifikuoti penki ryškūs endoterminiai virsmai, kurie įrodo, kad hidratacijos metu susidaro naujadarai. Kalcio monokarboaliuminată identifikuoja endoterminis virsmas esantis 139 °C. Šioje temperatūroje minėtas junginys dehidratuoja. 247 °C esantis bukis parodo nestabilaus C_2AH_8 dehidrataciją, o ryškus efektas esantis 298 °C priskirtinas kristalinio C_3AH_6 skilimui. Bandinyje be priedo matomas tik vienas endoterminis virsmas, kuris priskirtinas amorfinio CAH dehidratacijai, kurio proceso skilimas tik 3,94 J/g.



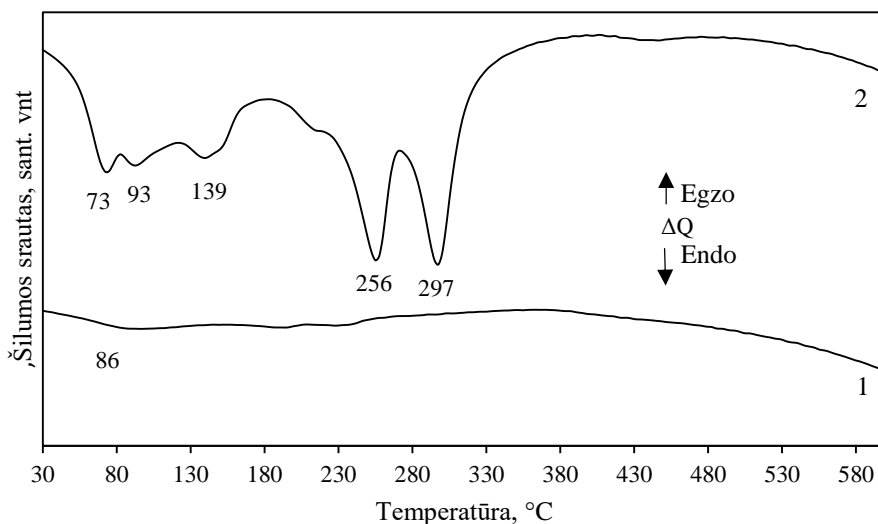
3.19 pav. Hidratacijos produktų DSK kreivės, kurių hidratacijos trukmė 3,5 h, hidratacijos temperatūra – 25 °C, čia: 1 kr – G70, 2 kr. – G70+ 20 % sintetinio priedo

Prailginus hidratacijos trukmę iki 7 h RSDA kreivėje (bandinyje su 20 % sintetinio priedo) identifiikuotas tarpinis hidratacijos produktas CAH₁₀. Taip pat matome, kad krotito difrakciniai maksimumai ženkliai skiriasi, lyginant su bandiniu be priedo. Po 7 h hidratacijos bandinyje be priedo vis dar neįidentifikuoti kristaliniai hidratacijos produktai (žr. 3.20 pav.).



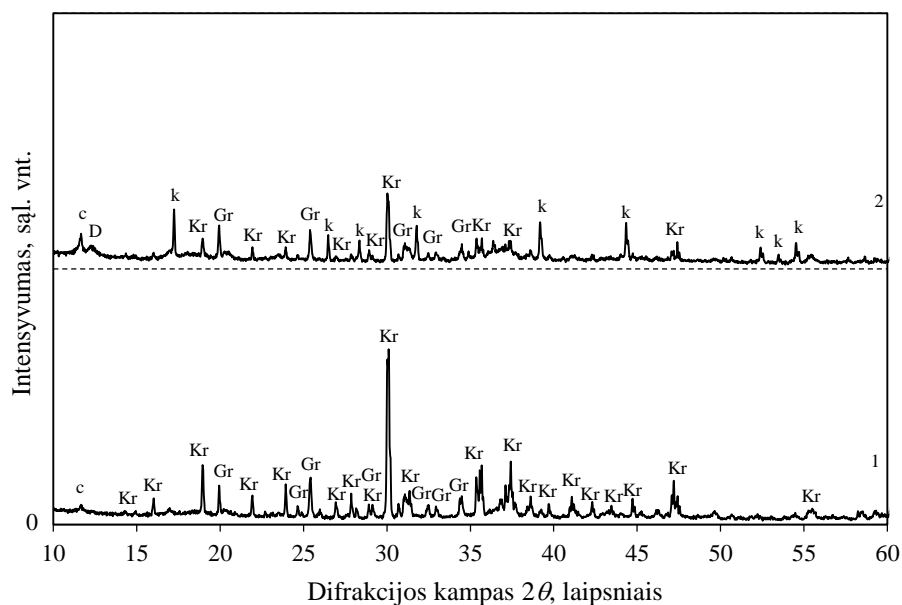
3.20 pav. Hidratacijos produktų RSDA kreivės, 1 kr. – G70, 2 kr. – G70 + 20 % sintetinio priedo, hidratacijos trukmė 7 h, 25 °C, čia: c – monokarboaliuminatas, Kr – krotitas, Gr – grositas, k – katoitas, D – CAH₁₀

DSK kreivėje matomi nežymūs pakitimai, kai hidratacijos trukmė 7 h. Bandinyje, kuriame yra sintetinio priedo nestabilių hidratų identifikuojantys endoterminiai virsmai yra intensyvesni lyginant su bandiniu, kuris buvo hidratuotas 3,5 h (žr. 3.19 pav., 2 kr.). tai parodo, kad cementas vis dar hidratuoja. Gryname bandinyje identifiкуotas tik vienas nežymus endoterminis virsmas, kuris apibūdina vandens dehidrataciją iš amorfinių hidratacijos produktų (žr. 3.19 pav., 2 kr.).



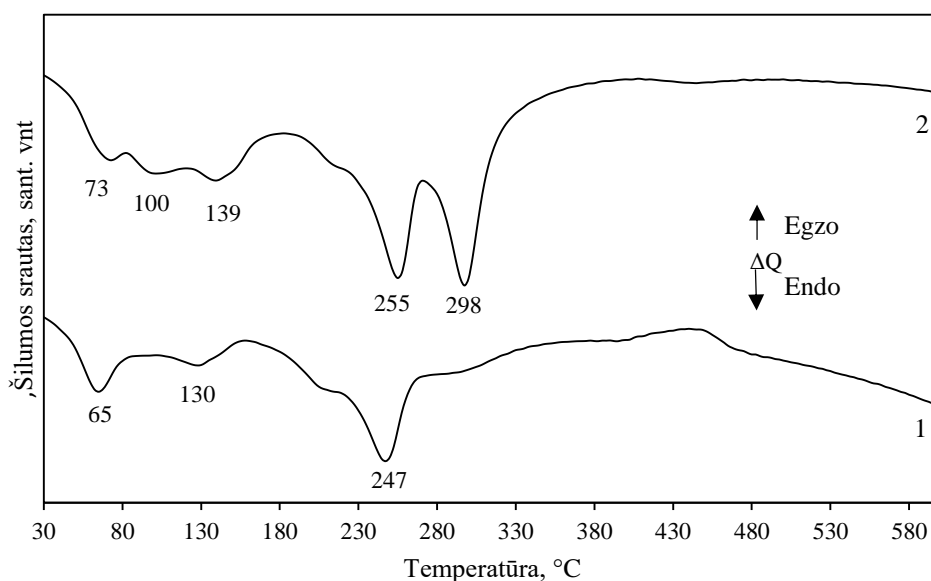
3.21 pav. Hidratacijos produktų DSK kreivės, kurių hidratacijos trukmė 7 h, hidratacijos temperatūra – 25 °C, čia: 1 kr – G70, 2 kr. – G70+ 20 % sintetinio priedo

Prailginus hidratacijos trukmę iki 10 h, bandinyje be priedo identifiкуotas kalcio monokarbo aluminatas (žr 3.20 pav., 1 kr.). Šis junginys patvirtina, kad grynuose cemento bandiniuose pagrindinė hidratacijos reakcija prasideda po 8 h. Bandiniuose, kuriuose yra sintetinio priedo identifiкуoti tiek pradinės medžiagos, tik hidratacijos produktai (žr. 3.30 pav., 2 kr.).



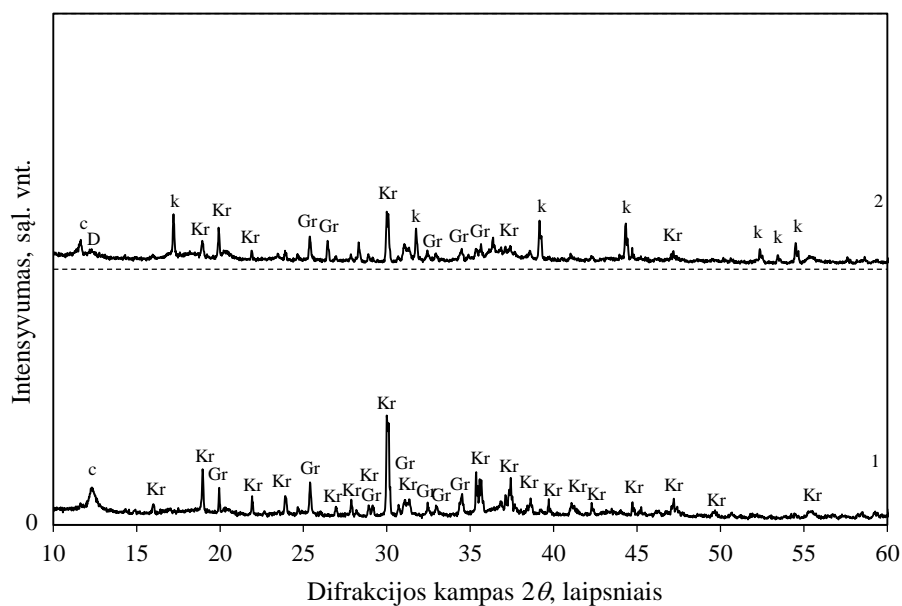
3.22 pav. Hidratacijos produktų RSDA kreivės, 1 kr. – G70, 2 kr. – G70 + 20 % sintetinio priedo, hidratacijos trukmė 10 h, 25 °C, čia: c – monokarboaliuminatas, Kr – krotitas, Gr – grositas, k – katoitas, c – monokarbo aliuminatas D – CAH₁₀

DSK analizė patvirtina RSDA duomenis. Bandinyje be priedo atsiranda trys endoterminiai virsmai, kurie parodo, kad hidratacijos reakcija prasidėjo (žr. 3.21 pav., 1 kr.). Endoterminis virsmas, esantis 65 °C temperatūroje apibūdina vandens atskilimą. 130 °C esantis efektas patvirtina, kad junginyje yra kalcio monokarboaliuminato, o petys esantis 247 °C temperatūroje parodo nestabilaus C₂AH₈ susidarymą hidratacijos metu. Bandinio, kuriame yra sintetinio priedo, DSK kreivė beveik nekinta, lyginant su 7 h hidratacija (žr. 3.21 pav., 2kr.).



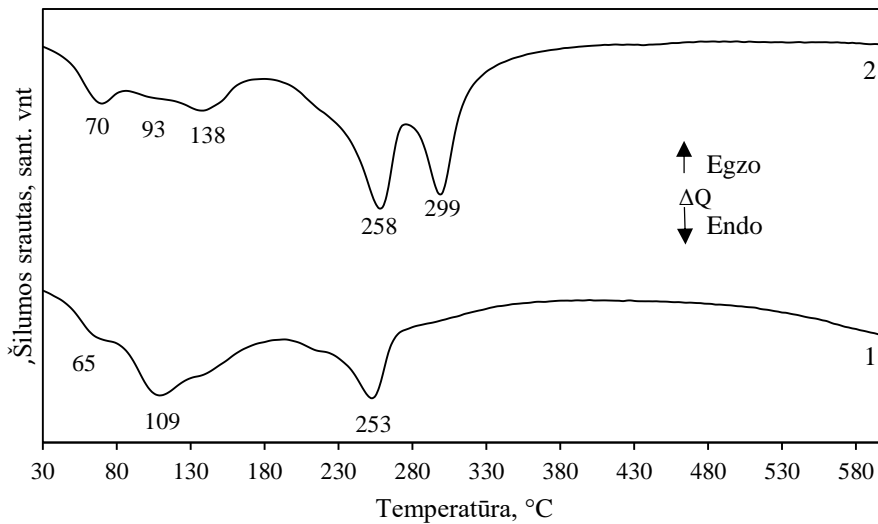
3.23 pav. Hidratacijos produktų DSK kreivės, kurių hidratacijos trukmė 10 h, hidratacijos temperatūra – 25 °C, čia: 1 kr. – G70, 2 kr. – G70+ 20 % sintetinio priedo

Kai hidratacijos trukmė 24 h, bandinyje be priedo matome, kad krotito difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėjo, lyginant su 10 h hidratacija. Tai parodo, kad vyksta hidratacijos reakcijos. Bandinyje, kuriame yra sintetinio priedo nepastebimi jokie žymūs pakitimai (žr. 3.22 pav, 2 kr.).



3.24 pav. Hidratacijos produktų RSDA kreivės, 1 kr. – G70, 2 kr. – G70 + 20 % sintetinio priedo, hidratacijos trukmė 24 h, 25 °C, čia: c – monokarboaliuminatas, Kr – krotitas, Gr – grositas, k – katoitas, c – monokarbo aliuminatas, D – CAH₁₀

DSK patvirtina RSDA gautus rezultatus. 65-109 °C temperatūroje esantis dupletas priskiriamas vandens pasišalymui, 253 °C temperatūroje esantis bukis identifikuoja nestabilus C₂AH₈ skilimą (žr. 3.23 pav., 1 kr.). Bandinio su sintetiniu priedu DSK kreivė išlieka nepakitusi (žr. 3.23 pav., 2 kr.).

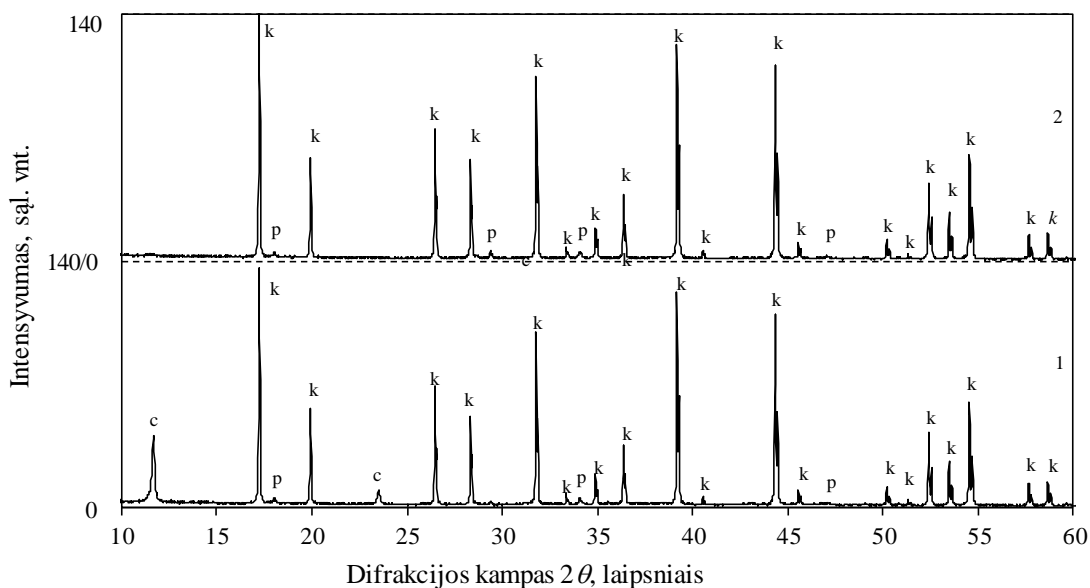


3.25 pav. Hidratacijos produktų DSK kreivės, kurių hidratacijos trukmė 24h, hidratacijos temperatūra – 25 °C, čia: 1 kr – G70, 2 kr. – G70+ 20 % sintetinio priedo

Taigi, gauti rezultatai patvirtina, kad sintetinis priedas ne tik skatina kalcio aluminatinio cemento hidrataciją, bet ir keičia hidratacijos procesą ir junginių susidarymo seką.

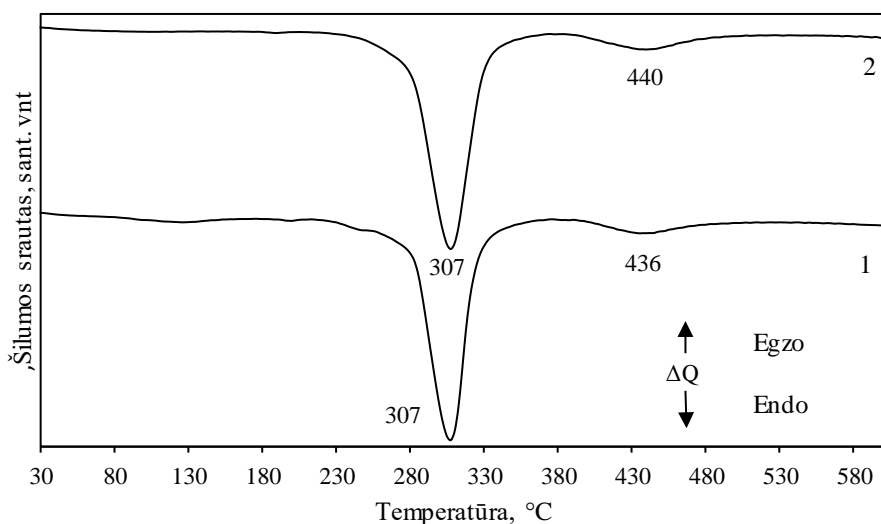
3.4 Susidarantys junginiai $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/A santykis lygus 2,8 esant 130 °C temperatūrai

Norint susintetinti gryną kalcio hidroaluminatą – katoitą, buvo pakeistas pradinių žaliavų santykis. Padidinus CaO kiekį hidroterminė sintezė buvo vykdoma tokiomis pat sąlygomis. Atlikus RSDA analizę pastebėta, kad sintezės produkte susidaro mažiau šalutinių produktų. Kai sintezės hidroterminės sintezės trukmė 1 h, identifikuoti katoitui būdingi difrakciniai maksimumai. Tačiau sistemoje yra ir monokarboaluminato bei nesureagavusio portlandito. Prailginus sintezę iki 4 h monokarbo aluminatas nebeidentifikuotas. Šioje sistemoje susidaro tik katoitas, ir lieka tik pėdsakai nesureagavusio portlandito (žr. 3.26 pav.).



3.26 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurio molinis santykis, $C/A = 2,8$, izoterminio išlaikymo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, trukmė h: 1 kr. – 1; 2 kr – 4. Čia: k – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, PDF Nr. 00 – 024 – 0217), c - kalcio aluminio karbonato hidroksido hidratas ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00 – 041 – 0219), p – portlanditas (CaOH_2 , PDF 00-001-1079)

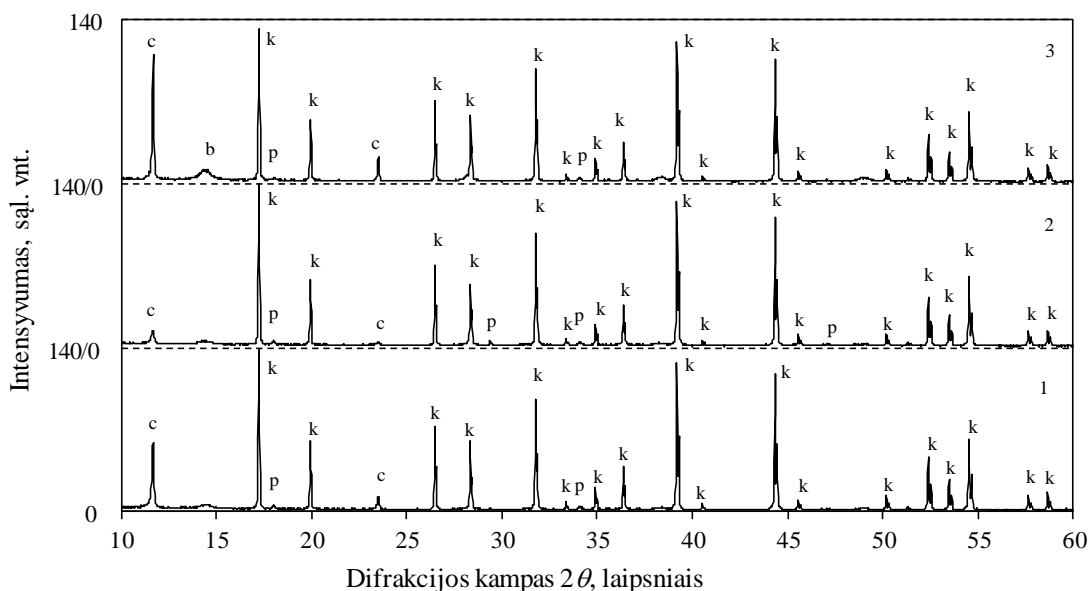
Atlikus DSK analizę identifikuoti du endoterminiai virsmai. Endoterminis virsmas esantis $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ būdingas katoito skilimui, o $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje esantis buktis priskiriamas portlandito dehidratacijai.



3.27 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurių molinis santykis, $C/A = 2,8$, izoterminio išlaikymo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: 1kr. – 1; 2 kr. – 4;

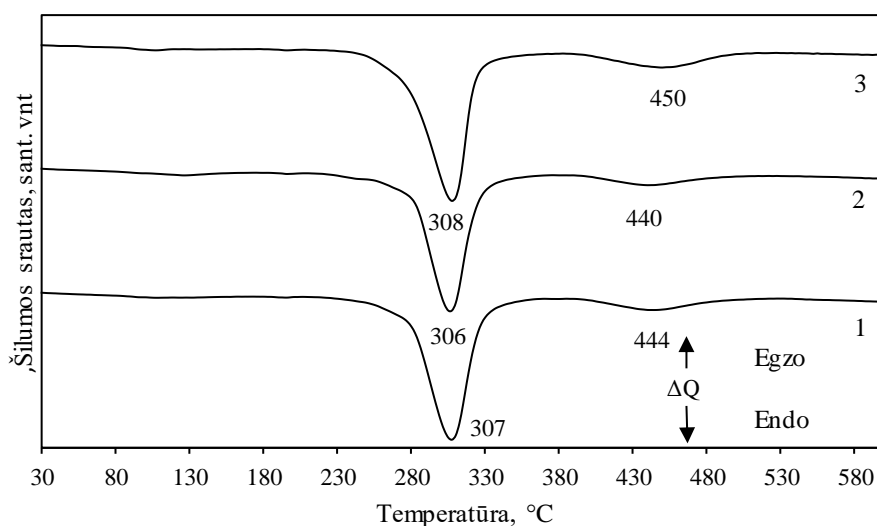
Prailginus sintezės trukmę iki 8 h pastebėta kad dalis katoito persikristalizuoja į $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, kuris tikėtina šioje temperatūroje yra nestabilus, nes po 16 h sintezės šiam junginiui būdingų

difrakcinių maksimumų intensyvumas sumažėja (žr. 3.28 pav.). Netikėti rezultatai gauti analizuojant susidarančius produktus 10-72 valandų izoterminio išlaikymo, nes difrakcinių maksimumų intensyvumas būdingų $C_4\bar{A}CH_{11}$ vėl padidėja (žr. 3.28 pav., 3 kr.).



3.28 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurio molinis santykis, $C/A = 2,8$, izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje, trukmė h: 1 kr. – 8; 2 kr – 16 h; 3 kr – 72 h. Čia: k – katoitas ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$, PDF Nr. 00 – 024 – 0217), c - kalcio aliuminio karbonato hidroksido hidratas ($Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$, PDF Nr. 00 – 041 – 0219), p – portlanditas, b – bemitas.

Ilgesniųjų sintezės produktų DSK kreivėse taip pat matom du endoterminiai efektai. Vienas jų, esantis 308 °C identifikuoja katoito skilimą, o sintezės metu susidaręs bemitas skyla 440-450 °C temperatūroje.



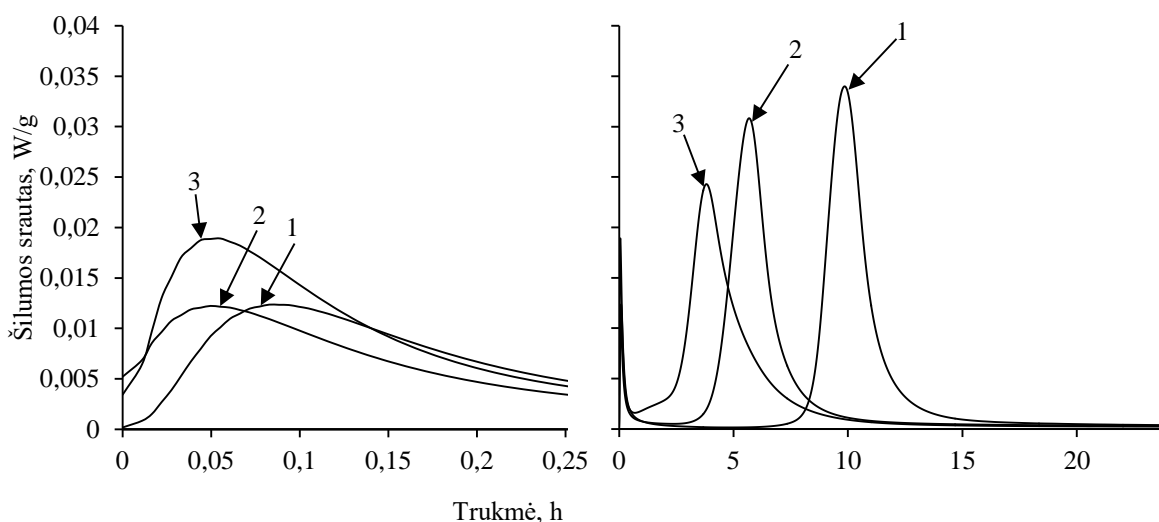
3.29 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurių molinis santykis, $C/A = 2,8$, izoterminio išlaikymo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 16; 2 kr. – 24; 3 kr. – 72.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad optimaliausia izoterminio išlaikymo trukmė katoito sintezei yra 4 valandos. Todėl sekančiame tyrimų etape, kurio metu norime įvertinti sintetinio katoito įtaką aluminatinio cemento hidratacijai, bus naudojamas sintetinis katoitas gautas po 4 valandų hidroterminės sintezės.

3.5 Sintetinio katoito įtaka aluminatinio cemento hidratacijai

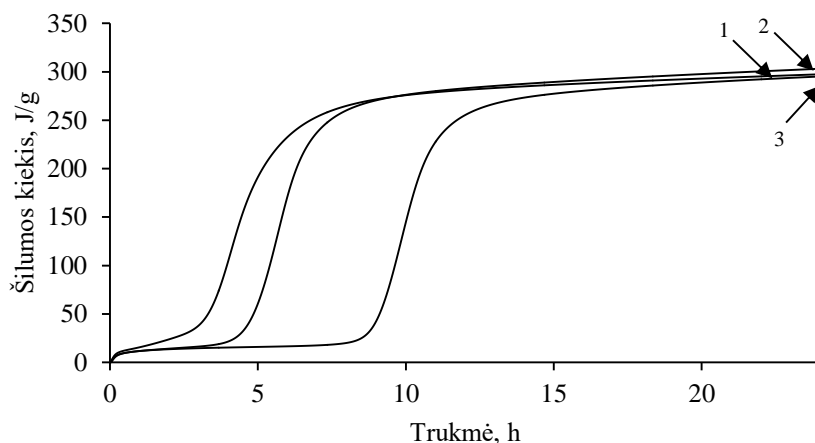
Nustatyta, kad sintetinis C_3AH_6 priedas turi įtakos aluminatinio cemento bandinių pradinei hidratacijai. Pirmojoje hidratacijos reakcijoje, matome, kad hidrateijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis didėja, didėjant priedo kiekiui. Pastebėta, kad esant 5 % sintetinio priedo, šilumos kiekis yra toks pat, bet jo maksimali vertė pasiekama anksčiau. Tačiau, kai priedo kiekis 25 % matomas žymus skirtumas tarp gryno bandinio ir bandinio su priedu, nes išsiskyrusios šilumos kiekis yra 1,5 karto (žr. 3.28 pav.).

Priedas taip pat turi teigiamos įtakos indukciniam periodui. Gryname bandinyje indukcinis periodas trunka iki 8 h. Į cementą pridėjus mažą kiekį sintetinio priedo pastebime, kad indukcinis periodas sutrumpėja iki 3 h. Didinant priedo kiekį cemento bandiniuose indukcinis periodas trumpėja. Kai priedo kiekis 25 % šis periodas trunka tik 1,45 h (žr. 3.2 lent.).



3.30 pav. Išsiskyres šilumos srauto kiekis aluminatinio cemento bandiniuose, kuriuose kalcio aliuminiokarbonato hidroksidohidrato įtaka aluminatinio priedo kiekis procentais: 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %

Šis sintetinis priedas taip pat neturi neigiamos įtakos bendram šilumos išsiskyrimui (žr. 3.29 pav., 3.2 lent.).



3.31 pav. Išsiskyres šilumos kiekis cemento bandiniuose, kuriuose kalcio sintetinto priedo kiekis procentais: 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %

Žemiau pateiktoje lentelėje matomas išsamus cemento bandinių be priedo ir su priedais šilumos kiekio išsiskyrimo palyginimas. Pateiktuose duomenyse matome, kad didėjant C_3AH_6 priedo kiekiui trumpėja indukcinis periodas ir didžiausias išsiskyrusios šilumos kiekis po 24 h hidratacijos nustatytas bandinyje kuriame priedo kiekis buvo 10 % (žr. 3.2 lent.).

3.2 lentelė. Aliuminatinio cemento bandinių su priedais šilumos išsiskyrimas

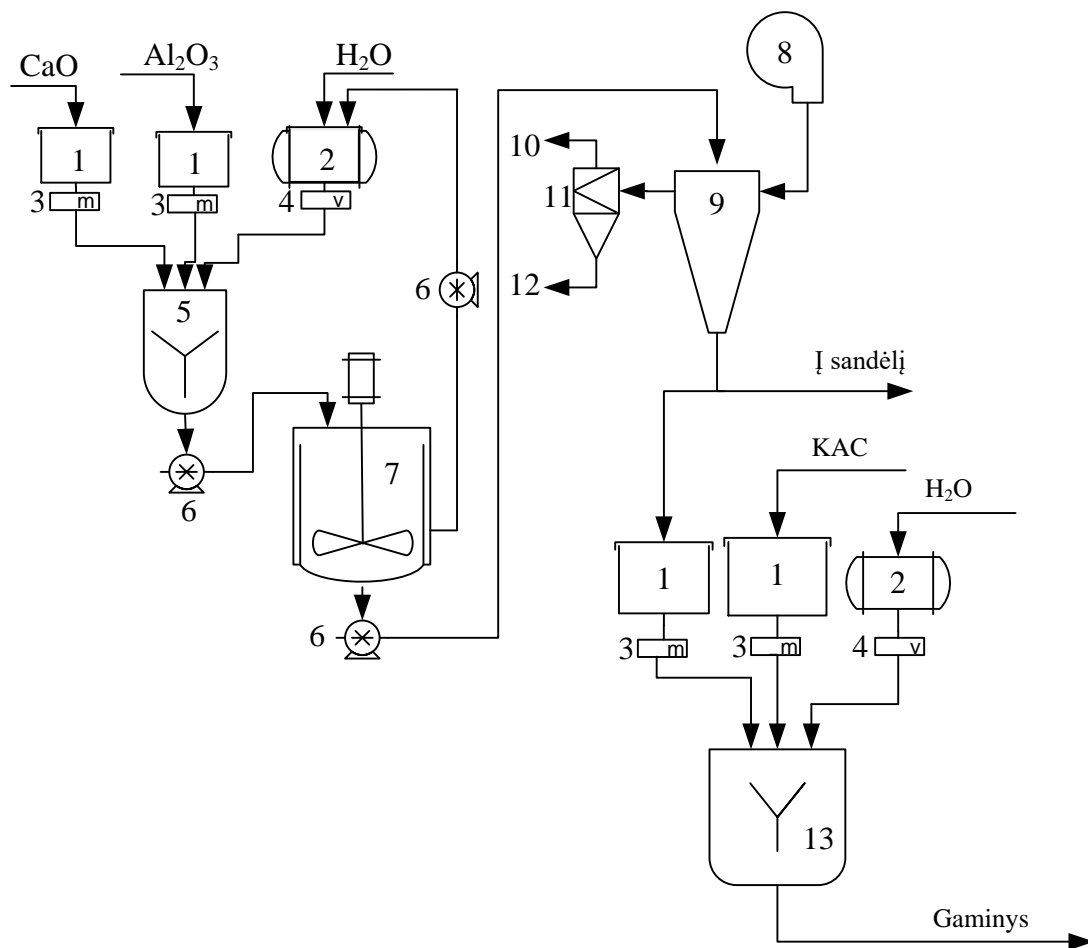
Priedo kiekis, %	1 stadija			2 stadija			Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis, J/g
	Pradžia, h	Pabaiga, h	Maksimali šilumos srauto vertė, W/g	Pradžia, h	Pabaiga, h	Maksimali šilumos srauto vertė, W/g	
0	0	0,25	0,012	8	15,6	0,033	335,6
5	0	0,25	0,012	2,9	9,7	0,029	347,98
10	0	0,25	0,013	2,5	8,2	0,029	354,34
15	0	0,25	0,014	2	8	0,028	346,06
20	0	0,25	0,016	1,9	7,4	0,025	335,58
25	0	0,25	0,019	1,45	7,3	0,023	329,55

3.6 Kalcio hidroaluminatų gamybos ir jų panaudojimo rekomendacijos

Kalcio hidroaluminatų sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant darbe gauti produktai su mažiausiu priemaišų kiekiu: CaO ir Al₂O₃ mišinys, kurio sudėtis, moliniu santykiu yra C/A = 1.714 ir 3, izoterminio išlaikymo nemaišant suspencijos, kurios V/K = 10, trukmė 4 h, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 130 °C.

Kalcio hidroaluminatų sintezės procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimas, žaliavų suspensijos supylimas į autoklavą, pakrovimo angos uždarymas, temperatūros pakėlimas iki izoterminės, izoterminis apdorojimas, garo perleidimas ar išleidimas iki aplinkos slėgio, iškrovimo angos atidarymas, iškrovimas. Visos stadijos sudaro darbo ciklą. Kadangi vienas ciklas užtrunka 10 h, tai vienu autoklavu per savaitę vidutiniškai būtų atlikta 16 ciklų. Vienam ciklui, kai C/A = 1,714 pradinųjų kietųjų žaliavų CaO = 127,8 kg ir Al₂O₃ = 122,2 kg ir 2500 kg vandens. Kai C/A santykis 2,8 CaO reikės 284,38 kg, o Al₂O₃ – 278,12 kg. Rekomenduojama kalcio hidroaluminato gamybos ir naudojimo principinė technologinė schema pateikta 3.32 paveiksle.

CaO ir Al₂O₃ laikomi žaliavų bunkeriuose (1). Iš šių bunkerių svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (5) (tūris – 4 m³, apsisukimų skaičius 164 min⁻¹), į kurį iš rezervuaro (2) įpilamas tūriniu dozatoriumi (4) reikiamas vandens kiekis. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu (6) tiekiamos į autoklavą (7) (tūris – 4,5 m³, darbinė temperatūra 130 ± 2 °C). Susintetinta medžiaga supilama į tarpinį rezervuarą, kuriame siurbliu (6) nudekantuojamas perteklinis vanduo. Gautas kalcio hidroaluminatas tiekiamas ir džiovinamas purštuvinėje džiovyklėje (9) (našumas – 2,3 m³/h, produkto drėgnis: 10-15 %), šildantysis agentas – oras, kuris tiekiamas ventiliatoriumi (8). Jame esantis koloriferis pašildo orą. Atidirbęs oras išvalomas ciklone (11), kuriame atskiriama produkto smulčiausia frakcija (12) ir oras (10). Dalis išdžiovinto kalcio hidroaluminato sandėliuojama. Kita dalis naudojama cemento gamybai, aluminatinis cementas ir kalcio hidro aluminatas laikomi bunkeriuose (1). Iš jų svoriniais dozatoriais (3) pasverti medžiagų kiekiai tiekiami į maišytuvą (13) tūris – 4 m³, apsisukimų skaičius 164 min⁻¹), į kurį iš rezervuaro (2) įpilamas tūriniu dozatoriumi (4) reikiamas vandens kiekis.



3.32 pav. Kalcio hidroaluminato gamybos ir jo panaudojimas aluminatinio cemento gamybai principinė shema. 1 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūrinis dozatorius; 5, 13 – maišytuvai, 6 – siurblys, 7 – autoklavas, 8 – ventiliatorius, 9 – purkštuvinė džiovykla, 10 – išvalytas oras, 11 - ciklonas, 12 – produkto smulkiausia frakcija, 13 – maišytuvai

3.7 Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbo vietoje ir aplinkoje gali pasireikšti fizinių, fizikinių, cheminių, biologinių, ergonominių ar psichosocialinių veiksnių sukelti pavojai. Tiriomojo darbo metu nustatyti fiziniai ir cheminiai veiksniai, kurie gali sukelti pavojų darbo vietoje.

Prieš pradėdant dirbti su cheminėmis medžiagomis ar jų mišiniais pirmiausia reikia:

- nustatyti pavojingus cheminius veiksnius,
- įvertinti jų keliamą riziką saugai ir sveikatai,
- numatyti ir įgyvendinti tinkamas prevencines priemones.


Pagrindinis informacijos šaltinis, kuris supaprastina šių užduočių įgyvendinimą – cheminių medžiagų saugos duomenų lapai. Saugos duomenų lapas (SDL) – nustatyto turinio informacija apie chemines medžiagas ir jų mišinius, kuriais remiantis galima imtis reikalingų priemonių, susijusių su žmonių sveikatos apsauga, sauga darbo vietoje ir aplinkos apsauga.

Atliekant tiriamąją dalį buvo naudojami šie reagentai: CaO, Al₂O₃ ir aliuminatinis cementas. Visi reagentai ir jų mišiniai apibūdinami specifinėmis pavojingumo ir atsargumo frazėmis pagal CLP reglamentą. CLP (angl. classification, labelling and packaging) – tai reglamentas (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo. Jungtinių Tautų sukurta sistema, kurios paskirtis – nustatyti pavojingas chemines medžiagas ir pranešti naudotojams apie jų keliamus pavojus. Ši sistema taip pat yra susijusi su REACH teisės aktais. Jis galioja nuo 2009 m sausio 20 d, ir juo vadovaujama visoje Europos Sąjungoje.

Darbe naudoto reagento CaO ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) pateiktas 3.3 lentelėje.


3.3 lentelė. CaO ženklinimas

Pavojingumo frazės	
H315	odos ėsdinimas/dirginimas
H318	smarkus akių pažeidimas/akių dirginimas
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus
Atsargumo frazės	
P261	Stengtis neįkvėpti dulkių
P280	Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.
P305+P351+P338	PATEKUS Į AKIS: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Toliau plauti akis.

P310	Skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.
Signalinis žodis	Pavojinga
Piktogramos	

Įvertinus pavojingumo klasę darbo metu reikalinga naudoti XX lentelėje pateiktas asmenines apsaugos priemonės


3.4. lentelė. AAP reikalingos dirbant su CaO

Akių/veido apsaugai	Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais
Odos apsauga	Mūvėti tinkamas pirštines. Tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštines patikrinintos pagal EN 374. Medžiagos rūšis – NBR (Nitrilinis kaučiukas).
Kvėpavimo organų apsauga	Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant: Dulkių susidarymas. Kietųjų dalelių filtro įtaisais (EN 143). P2 (filtruoja ne mažiau kaip 94 % ore esančių dalelių, spalvinis kodas: Balta).
(AAP) Asmeninių apsaugos priemonių ženklavimas	

Pagal (EB) Nr. 1272/2008 reglamentą Al_2O_3 nepriskirtas pavojingų medžiagų kategorijai. Tačiau naudojant šią medžiagą rekomenduojamos kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės. Vietose kur susidaro dulkės įmontuoti ištraukiamąją ventiliaciją. Akių ir veido apsaugai naudoti akių apsaugos įrangą, kuri išbandyta ir patvirtinta pagal Europos Sąjungos standartą (166(EU)). Rankų apsaugai – apsaugines pirštines.

3.5 lentelė. Cemento ženklavimas

Pavojingumo frazės	
H315	Dirgina odą
H318	Smarkiai pažeidžia akis

H317	Gali sukelti alerginę odos reakciją
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus
Atsargumo frazės	
P102	Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje
P280	Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones
P305+P351+P338+P310	Patekus į akis: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją
P302+P352+P333+P313	Patekus ant odos: Plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Jei sudirginama oda arba ją išberia: Kreiptis į gydytoją
P261+P304+P340+P312	Stengtis neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų. ĮKVĖPUS: Išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją
Signalinis žodis	Pavojus
Piktogramos	

Dirbant su cementu būtina naudoti asmenines apsaugos priemones, kurios aprašytos 3.4 lentelėje.

Atliekant tiriamąjį darbą buvo naudojamas autoklavas. LR ūkio ministro įsakyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“, nurodomas slėginių indų tikrinimo dažnumas. Taisyklėse taip pat nurodoma, kokiais atvejais darbas su slėginiu indu ir tolesnis indo naudojimas turi būti nedelsiant nutrauktas, t.y. jei slėgis inde pakyla daugiau už darbinį, sugenda bent vienas įtaisas ribojantis slėgį inde, pastebėta indo įtrūkimų, nesandarumų, sugedo temperatūros ar slėgio matavimo įtaisas ar visi įtaisai ir kt. Kadangi autoklave pasiekama 130 ° C

temperatūra, patartina dėvėti apsaugą nuo karščio, t.y. pirštines. Siekiant užtikrinti saugų darbą su slėginiais indais, į juos įmontuota termopora, kuri matuoja temperatūrą. Taip pat įrengta aušinimo sistema.

IŠVADOS

Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis apdorojant CaO ir Al₂O₃ mišinį 130 °C temperatūroje tiek sintetiniam monokarbo aluminatui tiek sintetiniui katoitui gauti, optimaliausia sintezės trukmė yra 4 h. Kai C/A 1,714 kartu su kalcio monokarboaluminatu susidarė ir katoitas, bei lieka nesureagavusio gipsito. Esant C/A santykiui 2,8 sintezės metu susidarė grynas katoitas.

Ištirta, kad termiškai neatspariausias yra kalcio monokarboaluminatas, kuris pilnai susikyla 150 °C temperatūroje, gipsito dehidracija įvyksta 240 °C temperatūroje, tuo tarpu majenito susidarymas, t.y. katoito perskristalizavimas identifikuotas 310 °C temperatūroje.

Pastebėta, kad sintetinio monokarboaluminato priedas skatina pradinę cemento bandinių hydrataciją, nes bandiniuose su 20 % priedu pradinės reakcijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis yra 1,5 didesnis, lyginant su grynu aliuminatinio cemento bandiniu.

Nustatyta, kad sintetinis monokarboaluminatas skatina antrąją aliuminatinio cemento hydratacijos stadiją trumpindamas indukcinį periodą: esant 5 % priedu minėtas periodas sutrumpėja nuo 8 h iki 4 h, o padidinus priedo kiekį 4 kartus indukcinis periodas sutrumpėja net iki 2 h.

Ištirta, kad sintetinis katoitas taip pat skatina aliuminatinio cemento hydrataciją. Didinant priedo kiekį, hydratacijos mechanizme stebima panaši tendencija kaip ir cemento hydratacijoje su sintetiniu kalcio monokarboaluminatu. Tačiau katoito priedas dar labiau sutrumpina indukcinį periodą: 5 % katoito indukcinį periodą sutrumpina iki 3 h, o kai šio priedo 25 % indukcinis periodas tęsiasi tik 1,45 h.

Literatūros sąrašas

1. PERTLIK, F. Bibliography of Hibschite, a Hydrogarnet of Grossular Type. *GeoLines*, 2003, vol. 15. pp. 113-119.
2. PÖLLMANN, H. Syntheses, Properties and Solid Solution of Ternary Lamellar Calcium Aluminate Hydroxi Salts (AFm-Phases) Containing SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- . *Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 2006, vol. 182, no. 2. pp. 173-181.
3. SURYAVANSHI, A., SCANTLEBURY, J. and LYON, S. Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements Rich in Tri-Calcium Aluminate. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26, no. 5. pp. 717-727.
4. YOUNG, J. Effect of Organic Compounds on the Interconversions of Calcium Aluminate Hydrates: Hydration of Tricalcium Aluminate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1970, vol. 53, no. 2. pp. 65-69.
5. LI, C., HIRABAYASHI, D. and SUZUKI, K. Synthesis of Higher Surface Area Mayenite by Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin*, 2011, vol. 46, no. 8. pp. 1307-1310.
6. KHAN, K., et al. Low Temperature Synthesis of Nano Porous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Ed.*, 2016, vol. 31, no. 6. pp. 1201-1205.
7. MAEDA, H., et al. Control of Chemical Composition of Hydrogrossular Prepared by Hydrothermal Reaction. *Materials Letters*, 2014, vol. 131. pp. 132-134.
8. EISINAS, A., DONELIENE, J., BALTAKYS, K. and URBUTIS, A. Hydrothermal Synthesis of Calcium Aluminium Hydrate-Based Adsorbent for the Removal of CO_2 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018. pp. 1-8.
9. MAEDA, H., et al. Control of Chemical Composition of Hydrogrossular Prepared by Hydrothermal Reaction. *Materials Letters*, 2014, vol. 131. pp. 132-134.
10. RÍOS, C.A., WILLIAMS, C.D. and FULLEN, M.A. Hydrothermal Synthesis of Hydrogarnet and Tobermorite at 175 C from Kaolinite and Metakaolinite in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System: A Comparative Study. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 43, no. 2. pp. 228-237.
11. ŠATAVA, V. and VEPŘEK, O. Thermal Decomposition of Ettringite Under Hydrothermal Conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, vol. 58, no. 7-8. pp. 357-359.
12. MELLER, N., KYRITSIS, K. and HALL, C. The Hydrothermal Decomposition of Calcium Monosulfoaluminate 14-Hydrate to Katoite Hydrogarnet and B-Anhydrite: An in-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, no. 10. pp. 2743-2747.
13. HEWLETT, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier, 2003.

14. PARROTT, L.J., GEIKER, M., GUTTERIDGE, W.A. and KILLOH, D. Monitoring Portland Cement Hydration: Comparison of Methods. *Cement and Concrete Research*, 1990, vol. 20, no. 6. pp. 919-926.
15. POWERS, T.C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 1958, vol. 41, no. 1. pp. 1-6.
16. KAKALI, G., TSIVILIS, S., AGGELI, E. and BATI, M. Hydration Products of C3A, C3S and Portland Cement in the Presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, no. 7. pp. 1073-1077.
17. DE ROJAS, M.S., LUXAN, M.P., FRÍAS, M. and GARCIA, N. The Influence of Different Additions on Portland Cement Hydration Heat. *Cement and Concrete Research*, 1993, vol. 23, no. 1. pp. 46-54.
18. PLANK, J. and HIRSCH, C. Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, no. 4. pp. 537-542.
19. MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B. and GLASSER, F.P. The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, no. 4. pp. 551-558.
20. BARNES, P. and BENSTED, J. *Structure and Performance of Cements*. CRC Press, 2014.
21. SOLTANMOHAMMADI, H., OSANLOO, M., REZAEI, B. and BAZZAZI, A.A. Achieving to some Outranking Relationships between Post Mining Land Uses through Mined Land Suitability Analysis. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 5, no. 4. pp. 535-546.
22. LI, G., et al. Study on the Resistance to Seawater Corrosion of the Cementitious Systems Containing Ordinary Portland Cement Or/and Calcium Aluminate Cement. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 157. pp. 852-859.
23. AYE, T., OGUCHI, C.T. and TAKAYA, Y. Evaluation of Sulfate Resistance of Portland and High Alumina Cement Mortars using Hardness Test. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, no. 6. pp. 1020-1026.
24. STEGEMANN, J.A. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. CRC Press, 2004 *Interactions between Wastes and Binders*, pp. 156-181.
25. SHANG, X., et al. Effect of Micro-Sized Alumina Powder on the Hydration Products of Calcium Aluminate Cement at 40 C. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 13. pp. 14391-14394.
26. RAMBO, D.A.S., et al. Tensile Strength of a Calcium-Aluminate Cementitious Composite Reinforced with Basalt Textile in a High-Temperature Environment. *Cement and Concrete Composites*, 2016, vol. 70. pp. 183-193.
27. XU, L., et al. Influence of Curing Temperatures on the Hydration of Calcium Aluminate Cement/Portland Cement/Calcium Sulfate Blends. *Cement and Concrete Composites*, 2017, vol. 80. pp. 298-306.

28. WANG, P., LI, N. and XU, L. Hydration Evolution and Compressive Strength of Calcium Sulphoaluminate Cement Constantly Cured Over the Temperature Range of 0 to 80° C. *Cement and Concrete Research*, 2017, vol. 100. pp. 203-213.
29. BORIS, R., et al. The Effect of Curing Temperature on the Properties of Different Types of Refractory Concrete. *Materiały Ceramiczne*, 2013, vol. 65, no. 3. pp. 267--271.
30. PACEWSKA, B., NOWACKA, M., ALEKNEVIČIUS, M. and ANTONOVIČ, V. Early Hydration of Calcium Aluminate Cement Blended with Spent FCC Catalyst at Two Temperatures. *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57. pp. 844-850.
31. ANTONOVIČ, V., KERIENĚ, J., BORIS, R. and ALEKNEVIČIUS, M. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57. pp. 99-106.
32. PIASTA, J., SAWICZ, Z. and RUDZINSKI, L. Changes in the Structure of Hardened Cement Paste due to High Temperature. *Matériaux Et Construction*, 1984, vol. 17, no. 4. pp. 291-296.
33. UKRAINCZYK, N., et al. Dehydration of a Layered Double hydroxide—C₂AH₈. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 464, no. 1-2. pp. 7-15.
34. KORITNIG, S. and SÜSSE, P. Meixnerit, mg 6 Al 2 (OH) 18· 4H 2 O, Ein Neues Magnesium-Aluminium-Hydroxid-Mineral. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 1975, vol. 22, no. 1. pp. 79-87.
35. LUZ, A. and PANDOLFELLI, V. CaCO₃ Addition Effect on the Hydration and Mechanical Strength Evolution of Calcium Aluminate Cement for Endodontic Applications. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no. 2. pp. 1417-1425.
36. FENTIMAN, C.H. Hydration of Carbo-Aluminous Cement at Different Temperatures. *Cement and Concrete Research*, 1985, vol. 15, no. 4. pp. 622-630.
37. EL HAFIANE, Y., et al. Substitution of Aluminous Cement by Calcium Carbonates in Presence of Carboxylic Acid. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 154. pp. 711-720.
38. ADAMS, M.P. and IDEKER, J.H. Influence of Aggregate Type on Conversion and Strength in Calcium Aluminate Cement Concrete. *Cement and Concrete Research*, 2017, vol. 100. pp. 284-296.
39. TOLKACHEVA, A., et al. Synthesis of Dense Ceramics of Single-Phase Mayenite (Ca₁₂ Al₁₄ O₃₂) O. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 6. pp. 907-911.
40. GU, P., BEAUDOIN, J.J., QUINN, E.G. and MYERS, R.E. Early Strength Development and Hydration of Ordinary Portland Cement/Calcium Aluminate Cement Pastes. *Advanced Cement Based Materials*, 1997, vol. 6, no. 2. pp. 53-58.
41. KLAUS, S. *Quantification of CA Hydration and Influence of its Particle Fineness during Early Hydration of Calcium Aluminate Cement: Quantifizierung Des Hydratationsverhaltens Von CA Und Einfluss Der Partikelgröße Von CA Auf Die Frühe Hydratation Von Ca*(TRUNCATED), 2015.

42. ALT, C., WONG, L. and PARR, C. Measuring Castable Rheology by Exothermic Profile. *Refract.Appl.News*, 2003, vol. 8, no. 2. pp. 15-18.
43. FRIAS, M., GOÑI, S., GARCÍA, R. and de La Villa, R Vigil. Seawater Effect on Durability of Ternary Cements. Synergy of Chloride and Sulphate Ions. *Composites Part B: Engineering*, 2013, vol. 46. pp. 173-178.
44. GOÑI, S., FRIAS, M., de la Villa, R Vigil and GARCÍA, R. Sodium Chloride Effect on Durability of Ternary Blended Cement. Microstructural Characterization and Strength. *Composites Part B: Engineering*, 2013, vol. 54. pp. 163-168.
45. ÇULLU, M. and ARSLAN, M. The Effects of Chemical Attacks on Physical and Mechanical Properties of Concrete Produced Under Cold Weather Conditions. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 57. pp. 53-60.
46. FRÍAS, M., et al. Carbonation-Induced Mineralogical Changes in Coal Mining Waste Blended Cement Pastes and their Influence on Mechanical and Microporosity Properties. *Minerals*, 2018, vol. 8, no. 4. pp. 169.
47. MAITRA, S., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, N. and ROYCHOUDHURY, A. Dehydration Kinetics of Calcium Aluminate Cement Hydrate Under Non-Isothermal Conditions. *Ceramics International*, 2005, vol. 31, no. 3. pp. 371-374.
48. MARTINOVIC, S., et al. Implementation of Image Analysis on Thermal Shock and Cavitation Resistance Testing of Refractory Concrete. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, no. 16. pp. 3303-3309.
49. MARTINOVIC, S., et al. Cavitation Resistance of Refractory Concrete: Influence of Sintering Temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, no. 1. pp. 7-14.
50. LI, C., HIRABAYASHI, D. and SUZUKI, K. Synthesis of Higher Surface Area Mayenite by Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin*, 2011, vol. 46, no. 8. pp. 1307-1310.
51. SCHMITT, N., et al. Coupling between Kinetics of Dehydration, Physical and Mechanical Behaviour for High Alumina Castable. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, no. 10. pp. 1597-1607.
52. KUZEL, H. Über Die Orientierte Entwässerung Von Tricalciumaluminathydrat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie Monatshefte*, 1969. pp. 397-404.
53. RICHARD, N. *Structure Et Proprietes Elastiques Des Phases Cimentieres Base De Mono-Aluminate De Calcium*, 1996.
54. JEEVARATNAM, J., GLASSER, F. and GLASSER, L.D. Anion Substitution and Structure of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 3. *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, vol. 47, no. 2. pp. 105-106.
55. KIM, S., et al. Simple and Efficient Fabrication of Room Temperature Stable Electride: Melt-Solidification and Glass Ceramics. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 5. pp. 1370-1371.

56. KIM, S., et al. Simple and Efficient Fabrication of Room Temperature Stable Electride: Melt-Solidification and Glass Ceramics. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 5. pp. 1370-1371.
57. POLFUS, J.M., et al. Nitrogen and Hydrogen Defect Equilibria in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: A Combined Experimental and Computational Study. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 31. pp. 15828-15835.
58. HAYASHI, K. Heavy Doping of H^- Ion in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, vol. 184, no. 6. pp. 1428-1432.
59. KIM, S.W., et al. Metallic State in a Lime– Alumina Compound with Nanoporous Structure. *Nano Letters*, 2007, vol. 7, no. 5. pp. 1138-1143.
60. EUFINGER, J., SCHMIDT, A., LERCH, M. and JANEK, J. Novel Anion Conductors– conductivity, Thermodynamic Stability and Hydration of Anion-Substituted Mayenite-Type Cage Compounds $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{X}$ (X= O, OH, Cl, F, CN, S, N). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, no. 10. pp. 6844-6857.