

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

TADAS DAMBRAUSKAS

**α -C₂SH, KILCHOANITO BEI HIDROKSILEDGREVITO
SINTEZĖ IR JŲ FUNKCINĖS SAVYBĖS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologiniai mokslai, Chemijos inžinerija (T 005)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2015–2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo: Rozita Znamenskaitė (lietuvių kalba, leidykla „Technologija“)
Armandas Rumšas (anglų kalba, leidykla „Technologija“)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, T 005) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Virgilijus VALEIKA (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

Doc. dr. Zenonas VALANČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

Doc. dr. Ramūnas SKAUDŽIUS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Doc. dr. Andrei ROTARU (Krajevovs universitetas, Rumunija, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. gegužės 8 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. balandžio 8 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Pasak literatūros šaltinių, 2016 metais į atmosferą išmesta apie 49 Gt „šiltnamio dujų“, iš kurių apie 65 proc. sudaro anglies dioksidas (1). Pažymėtina, kad vien cemento gamybos metu išskiriamas CO₂ kiekis sudaro 4–6 proc. visos pasaulinės emisijos; be to, gaminant 1 toną šios medžiagos yra sunaudojama 4,7–6,3 GJ/t energijos (apie 3 proc. viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) (1–3). Dėl šių priežasčių cemento pramonei keliami vis didesni reikalavimai mažinti „šiltnamio dujų“ emisiją, tačiau mūsų dienomis pasiektas toks technologinis portlandcemenčio gamybos lygis, kad tolimesnės investicijos nebesuteikia norimo efekto (4–6). Pažymėtina, kad tokios technologijos kaip alternatyvaus kuro (biokuro), energijos ar priedų naudojimas, klinkerio sudėties keitimas nepadeda iš esmės spręsti portlandcemenčio gamybos problemų (1–7). Todėl visuotinai pripažįstama, kad iš esmės sumažinti energijos sunaudojimą ir CO₂ emisiją galima tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas (ADRM) (6, 7). Šiuo metu didžiausią praktinę vertę turi ir daugiausia dėmesio dėl to sulaukia kalcio-sulfoaluminatinis, *Celitement* ir *Solidia* cementai (6–11). Jei lyginsime su portlandcemenčiu, gaminant *Celitement* ir *Solidia* cementus išskiriamas CO₂ kiekis gali būti sumažintas 30–70 proc. Dažniausiai šie cementai gaminami trijų stadijų būdu (6–11): 1) didesnio bazingumo (CaO/SiO₂=1,5–2,0) kalcio hidrosilikatų arba kalcio silikatų hidroterminės sintezės; 2) gautų sintezės produktų bei kvarco mišinio (dažniausiai 1:1 pagal masę) mechanocheminio ir/arba terminio aktyvinimo; 3) gautos rišamosios medžiagos kietinimo vandens arba CO₂ terpėje. Žinoma, kad aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų stipruminės bei pagrindinės eksploatacinės savybės priklauso nuo hidroterminės sintezės metu gautų produktų mineralinės sudėties (11–12). Tačiau mokslinėje literatūroje pateikiami duomenys apie šių junginių sintezės sąlygas bei jų savybes yra neišsamūs, o dažnai ir prieštaringi.

Vandens terpėje kietėjančių aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamybos procesui svarbus dvibazis kalcio hidrosilikatas – α -C₂SH (9–12). Minėtas junginys, kaip gamtinis mineralas, nėra surastas, tačiau gali būti susintetintas hidroterminėmis sąlygomis (11–13). Literatūros duomenimis, α -C₂SH kristalizuojasi iš SiO₂ ir CaO komponentus turinčių žaliavų: kalkių ir kvarco; kalkių ir koloidinio silicio dioksido; CaO ir silicio rūgšties; dvibazių kalcio silikatų ir kt. Pažymėtina, kad 150–200 °C temperatūros intervale hidrotermiškai apdorojant CaO ir silicio rūgšties mišinį α -C₂SH susidaro per keletą valandų, o štai kristalizacija iš kvarco ir Ca(OH)₂ yra lėta (9–14).

Anglies dvideginio terpėje kietėjančio cemento gamybai yra svarbūs mažesnio bazingumo kalcio silikatai – rankinitas ir kilchoanitas (6, 8, 15). Duomenų apie kilchoanito (Ca₃Si₂O₇) sintezę nėra daug, ir jie visi byloja apie sudėtingą bei ekonominiu požiūriu nepatrauklų gamybos būdą. Ištirta, kad hidroterminėmis sintezės sąlygomis kilchoanitas su nedidelėmis kitų KHS

priemaišomis susidaro tik naudojant smulkiai maltą kvarcą (dalelių dydis 3–7 μm) ir esant dideliam slėgiui (50–100 MPa) bei temperatūrai (280–600 °C) (15–16).

Hidroksiledgrevitas ($\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$) yra gamtinis mineralas, priklausantis nesosilikatų (ortosilikatų) grupei, kuriai būdingas mažiausias polimerizacijos laipsnis, t. y. vyrauja izoliuoti silicio tetraedrai (Q0) (17).

Taigi reikia ne tik ieškoti žinomų junginių ekonomiškai patrauklių gamybos būdų, bet ir sintetinti naujus junginius, kuriuos būtų galima pritaikyti aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamyboje.

Darbo tikslas: sukurti aplinkai draugišką rišamosios medžiagos gavimo būdą, susidedantį iš hidroterminės kalcio silikatų ir/arba kalcio hidrosilikatų sintezės bei jų kietafazinio aktyvinimo esant žemai temperatūrai.

Darbo uždaviniai:

- 1) ištirti pradinių mišinių sudėties ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5-2,25$) ir hidroterminės sintezės parametrų įtaką kalcio silikatų bei kalcio hidrosilikatų susidarymo procesams;
- 2) nustatyti mechanocheminio bei terminio apdorojimo įtaką sintezės produktų struktūros patvarumui ir gautų darinių fizikinėms bei cheminėms savybėms;
- 3) ištirti rišamosios medžiagos bandinių, pagamintų iš sintetinių $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanito ir hidroksiledgrevito bei kvarco, hidratacijos mechanizmą ir stiprumines savybes.

Disertacijos ginamieji teiginiai:

- 1) kvarco ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanito arba hidroksiledgrevito mišinių terminio apdorojimo sąlygos turi lemiamą įtaką susidarantioms rišamosios medžiagos savybėms;
- 2) parinkus tinkamas hidroterminio apdorojimo sąlygas kalcio silikatai ir/arba kalcio hidrosilikatai gali būti susintetinti nestechiometrinės sudėties mišiniuose.

Mokslinio darbo naujumas:

- 1) pasiūlytas naujas bevandenio kalcio silikato – kilchoanito gamybos būdas hidroterminėmis sintezės sąlygomis;
- 2) pirmą kartą hidroterminėmis sintezės sąlygomis ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2,25$, 48 h, 200 °C) susintetintas dvibazis kalcio hidrosilikatas – hidroksiledgrevitas ($\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$), ištirtos jo fizikinės bei cheminės savybės, taip pat jis panaudotas aplinkai draugiškos rišamosios medžiagos gamyboje.

Praktinė vertė

Sukurtas aplinkai draugiškos rišamosios medžiagos gavimo būdas, apimantis pradinių junginių hidroterminę sintezę ir jų kietafazį aktyvinimą esant žemai temperatūrai. Gautos rišamosios medžiagos savybės atitinka standartų reikalavimus, keliamus belitiniais ir specialiems žematemperatūriams cementams. Ši rišamoji medžiaga daugeliu atvejų gali būti naudojama kaip alternatyva įprastiniam portlandcemenčiui. Tai aktualu keliais aspektais: 1) dėl 600–1000 °C žemesnės degimo temperatūros sumažėja cementų gamybos energijos sąnaudos; 2) dėl mažesnio CaCO₃ kiekio žaliavose ir mažesnių kuro sąnaudų sumažėja CO₂ emisija.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 7 mokslinės publikacijos: 6 leidiniuose su citavimo indeksu, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazę, ir 1 leidinyje, įtrauktame į *Scopus* duomenų bazę. Darbo rezultatai patentuoti 1 Lietuvos patentu ir pristatyti 6 tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, eksperimentinė dalis, tyrimų rezultatai bei jų aptarimas, išvados, 188 literatūros šaltinių sąrašas, mokslinių publikacijų sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 110 puslapiuose, įskaitant 14 lentelių ir 67 paveikslus.

Autoriaus ir bendraautorių mokslinis indėlis

Autorius susintetino ir apibūdino visus disertacijoje aprašytus dvibazius kalcio hidrosilikatus. Taip pat jis ištyrė pagamintos rišamosios medžiagos ankstyvosios hidratacijos ypatumus bei stiprumines savybes ir atliko termodinaminius skaičiavimus.

Kęstutis Baltakys konsultavo eksperimento eigos ir straipsnių rengimo klausimais, Anatolijus Eisinas – sintezės ir termodinaminių skaičiavimų klausimais, Raimundas Šiaučiūnas – apie kalcio silikatų susidarymo galimybes hidroterminės sintezės metu, Jelena Škamat ir Andrius Kudžma – mikrokalorimetrijos klausimais.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

Darbe naudotos šios medžiagos.

1) Kalcio oksidas, gautas degant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1 h; 550 °C), maltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame *Pulverisette 9* malūne ir persijotas per sietą. Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 2071 \text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,7 \%$.

2) Amorfinis silicio dioksidas – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, maltas 2,5 min 850 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame *Pulverisette 9* malūne. $S_{\text{pav.}} = 1291 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 5,19 %.

3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gautas degant $\text{Al}(\text{OH})_3$ (5 h; 475 °C), $S_a = 1291 \text{ m}^2/\text{kg}$, grynumas 99 %.

4) Kvarcinis smėlis. $\text{SiO}_2 > 95 \%$. Kvarcinis smėlis persijotas per sietą, kurio akučių skersmuo 0,4 mm.

Kalcio hidrosilikatų sintezė. Ruošiant pradinis mišinius pasverti reikiami komponentų kiekiai homogenizuoti 45 min. Pradinių mišinių sudėtys atitiko molinius santykius $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,5; 1,75$ arba $2,25$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0; 0,025$ arba $0,05$ (1 lentelė). Homogenizuoti pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišomuose suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C; 190 °C; 200 °C; 210 °C ir 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4 h; 8 h; 16 h; 24 h; 48 h; 72 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti acetonu, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių skersmuo 80 μm .

1 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis

Molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,5			1,75		2,25
Molinis santykis $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	0	0,025	0,05	0	0,025	0
CaO kiekis, %	57,35	56,95	56,58	61,07	59,74	66,86
SiO ₂ kiekis, %	42,65	41,33	40,00	38,93	37,16	33,14
Al ₂ O ₃ kiekis, %	0	1,72	3,42	0	3,09	0

Rentgenodifracinė analizė atlikta difraktometrais. 1) *DPOH-6*. Naudota: spinduliuotė – CuK_α , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodo įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 20 \text{ mA}$. Rentgenodifracinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$. 2) *Bruker AXS D8 Advance*. Naudota: spinduliuotė – CuK_α , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodo įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 40 \text{ mA}$. Rentgenodifracinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,001^\circ$.

Terminis stabilumas nustatytas taip:

1) Aukštatemperatūroje krosnyje *MTC-hightemp (Bruker AXS)*. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 50 °C/min, pusiausvyros temperatūros nusistovėjimo trukmė – 2 min, temperatūros intervalas – 25–1200 °C, atmosfera krosnyje – oras. Pasirinktų temperatūrų aplinkoje atlikta RSDA analizė (detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 1 s).

2) Aukštatemperatūroje krosnyje *Nabertherm Model L5/11*, temperatūros intervalas – 25–1200 °C, temperatūros didinimo greitis – 8 °C/min.

3) Vienalaikės terminės analizės aparatais: a) *Netzsch STA 409 PC Luxx*. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglio, inertinė medžiaga – Al₂O₃, atmosfera krosnyje – oras. b) *Linseis STA PT1000*. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

4) Diferencinė skenuojamąja kalorimetrija naudojant *Netzsch Polyma DSC 214*. Temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–600 °C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

FT-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presavimo formoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 cm⁻¹ iki 400 cm⁻¹.

Mikrokalorimetrinė analizė. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo patalpintos į *TAM AIR III* aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms 25 ± 0,1 °C temperatūros aplinkoje į ampulės supiltas distiliuotas vanduo (1,5 g) ir intensyviai sumaišyta. Matavimas vykdytas 72 h, pakartotiniai matavimai parodė, kad paklaida ±3 %.

Stiprio gniuždant nustatymas. Bandinių stipris gniuždant nustatytas presu *ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Machine, EL39-1501/01 Autotest250*. Iš RM suformuoti bandiniai (20×20×20 mm), kuriuose vandens ir kietųjų dalelių santykis $V/K = 0,35$. Pirmąją parą bandiniai kietinti formose virš vandens, paskui perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 2, 6, 13 ir 27 paras 20 ± 1 °C temperatūros aplinkoje. Bandinių hidratacija stabdyta naudojant acetoną, jie susmulkinti ir išdžiovinti 50 ± 5 °C temperatūros aplinkoje.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą *JEOL JSM-7600F*. Greitinimo įtampa (ETH) – 10 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (WD) – 8,6 mm, detektorius – SE.

Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM) atlikta naudojant prietaisą *Tecna G2F20 X-TWIN* su *Schottky-type* elektronų šaltiniu. Greitinimo įtampa (ETH) – 200 kV, detektorius – HAADF.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas. Bandinių savitojo paviršiaus plotas buvo nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *Kelvin 1042 Sorptometer (Costech Instruments)* naudojant azoto adsorbcijos izotermeį 77 K temperatūros aplinkoje.

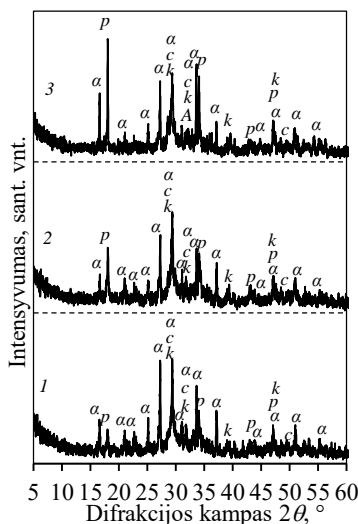
Termodinaminiai skaičiavimai. Skaičiavimams taikytas absoliučiujų entropijų metodas. Juo remiantis reakcijų standartinės Gibso energijos $\Delta_r G_T^0$ apskaičiuotos pagal lygtį: $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$ (1);

čia $\Delta_r H_T^0$ ir $\Delta_r S_T^0$ – reakcijos šilumos ir entropijos pokyčiai esant temperatūrai T .

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

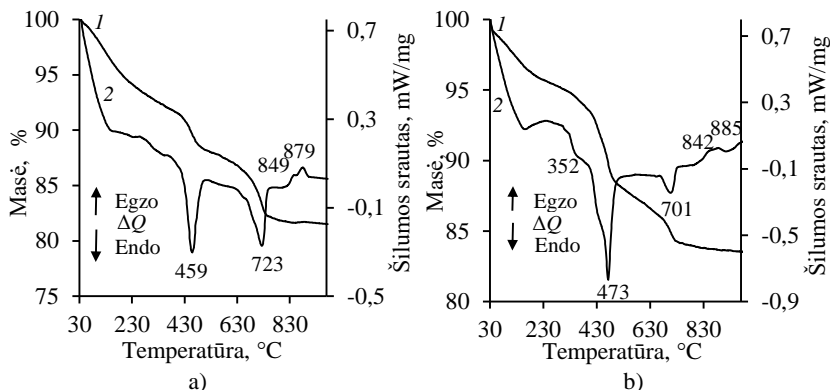
3.1. α -C₂SH kristalizacija 175 °C temperatūros aplinkoje

Nustatyta, kad 1,5CaO–SiO₂·*n*H₂O–H₂O sistemoje jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – α -C₂SH (PDF 04-009-6343) ir pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai C-S-H (PDF 00-033-0306 ir PDF 00-034-0002) (1 pav., 1 kr.). Be to, išplaukęs difrakcinis bukis 26–37° intervale gali būti priskirtas amorfinės struktūros junginiams. Pastebėta, kad šiomis sintezės sąlygomis nesureaguoja pradinis junginys – portlanditas (PDF 04-012-0489) bei identifikuotas kalcio karbonatas (PDF 04-012-0489).



1 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis CaO/(SiO₂+Al₂O₃) santykis lygus 1,5, o Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) lygus: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05. Sintezės esant 175 °C temperatūrai trukmė 4 h. Čia: c – C-S-H(I)/C-S-H(II); α – α -C₂SH; p – Ca(OH)₂; k – CaCO₃

RSDA duomenys patvirtinti VTA rezultatais. DSK kreivėje, esant ~459 °C temperatūrai, identifiukuotas endoterminis efektas, būdingas α -C₂SH ir Ca(OH)₂ skilimui (2 pav. a, 2 kr.). Aukštesnės temperatūros aplinkoje stebimi du egzoterminiai efektai, būdingi C-S-H(I) (849 °C) ir C-S-H(II) (879 °C) persikristalizavimui į volostonitą. O štai endoterminis efektas esant 723 °C temperatūrai gali būti priskiriamas kalcio karbonato skilimui.



2 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė esant 175 °C temperatūrai – 4 h. Pradinio mišinio molinis CaO/(SiO₂+Al₂O₃) santykis lygus 1,5, o Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) lygus: a) 0; b) 0,05

Nustatyta, kad γ -Al₂O₃ priedas keičia ne tik sintezės produktų seką, bet ir jų stabilumą sintezės metu. Kaip ir tikėtasi, mišiniuose, kai Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃)=0,025 arba 0,05, portlanditas reaguoja lėčiau, nes jam būdingų difracinių maksimumų intensyvumas didesnis. Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis dalis Al³⁺ jonų gali įsiterpti į susidariusių junginių struktūrą arba reaguoti su kalcio oksidu ir/arba silicio dioksidu. Todėl tikėtina, kad sintezės produktuose vyks hidrogrosuliarų (Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-3x}(OH)_{4x}) kristalizacija. Pažymėtina, kad pagrindinių difracinių atspindžių, priklausančių šiems junginiams, intensyvumas yra mažas, nes į pradinį mišinį γ -Al₂O₃ priedo įmaišyta tik 1,7 % ir 3,2 %. Dėl šių priežasčių neįmanoma identifikuoti konkrečių junginių, turinčių sudėtyje aliuminio jonų, todėl minėti junginiai pavadinti bendrai hidrogrosuliarais, kuriuose SiO₂ kiekis kinta nuo 0 iki 3 molių. Minėtų junginių kristalizacija patvirtinama DSK rezultatais, nes esant 352 °C temperatūrai identifikuotas endoterminis efektas, būdingas KHAS dehidratacijai (2 pav. a, 2 kr.).

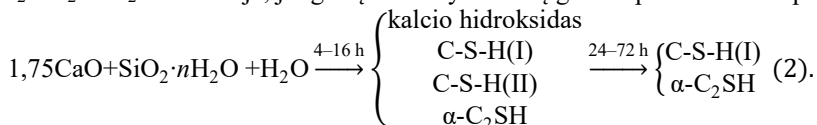
Iširta, kad portlanditas visiškai sureaguoja per 8 (Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃)=0)–24 (Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃)=0,025–0,05) sintezės valandas, o po 24 h C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalيزuoja į susidariusius patvairius junginius: α -C₂SH ir C-S-H(I). Šitie kalcio hidrosilikatai išlieka stabilūs iki 72 hidroterminio apdoravimo valandų.

Padidinus pradinio mišinio molinį CaO/SiO_2 santykį iki 1,75, sintezės produktuose po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bei C-S-H(II) ir vienbazis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Remiantis vienlaikės terminės ir kiekybinės rentgeno difrakcinės analizės rezultatais apskaičiuota, kad tarp sintezės produktų lieka didelis kiekis nesureagavusio portlandito (~7,5 %), o susidariusio tikslinio sintezės produkto kiekis lygus 15,09 % (2 lentelė). Ilginant sintezės trukmę iki 16 h visiškai sureagoja portlanditas, o C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalizuoja į susidariusius junginius – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir C-S-H(I). Apskaičiuota, kad didžiausia $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ išeiga gaunama po 24–48 sintezės valandų.

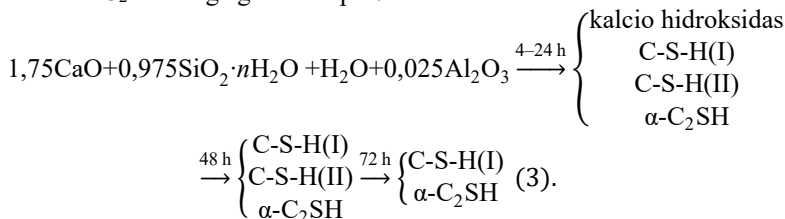
2 lentelė. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir CaCO_3 kiekis tarp sintezės produktų

$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ molinis santykis	Junginys	Kiekis, apskaičiuotas remiantis VTA metodu, %					
		Sintezės trukmė, h					
		4	8	16	24	48	72
0	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	15,09	–	49,35	63,44	62,91	59,32
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	7,19	–	1,42	0	0	0
	CaCO_3	14,59	–	9,55	2,96	3,11	3,32
0,025	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	8,97	30,93	38,32	45,74	62,91	65,66
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10,89	5,97	3,51	1,62	0	0
	CaCO_3	25,07	16,36	8,45	7,11	5,77	4,58
		Kiekis, apskaičiuotas remiantis KRSD metodu, %					
0	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	7,54	3,56	1,12	0	0	0
0,025	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	11,04	6,37	3,75	1,29	0	0

Apibendrinant hidroterminės sintezės rezultatus, gautus $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:

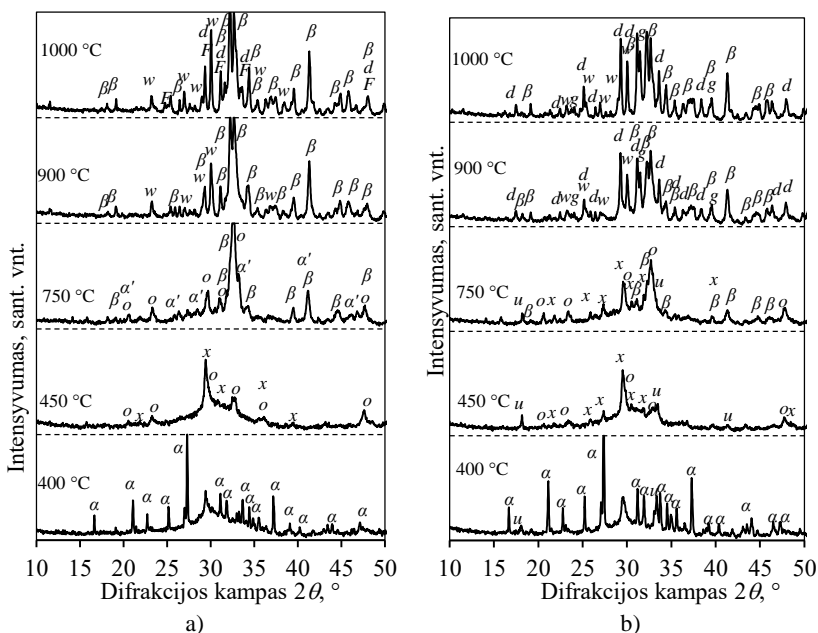


Iširta, kad sistemoje su aliuminio priedu ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0,025$) nesureagavusio portlandito kiekis ~1,5 karto didesnis, o susidariusio tikslinio sintezės produkto $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekis net ~1,7 karto mažesnis lyginant su gryna sistema (2 lentelė). Nustatyta, kad portlanditas sureagoja tik po 48 sintezės valandų, o maksimali $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ išeiga gaunama po 72 h.



3.2. α -C₂SH terminis stabilumas 100–1000 °C temperatūros intervale

Norint ištirti aliuminio jonų įtaką α -C₂SH terminiam stabilumui, sintezės produktai (CaO/(SiO₂+Al₂O₃)=1,5 ir Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0 arba 0,05; 175 °C; 24 h) apdoroti aukštatemperatūroje krosnyje. Nustatyta, kad α -C₂SH yra stabilus iki 400 °C temperatūros, o esant didesnei temperatūrai (450 °C) persikristalizuoja į bevandenius dikalcio silikatus: x -C₂S (PDF 00-055-0591) ir kalcio oliviną (PDF 04-006-8894) (3 pav., a). Pažymėtina, kad tarp gautų produktų vyrauja amorfinės struktūros junginiai, nes bandinio kristališkumas sumažėjo nuo 83,95 % (25 °C) iki 29,75 % (400 °C). Didinant degimo temperatūrą iki 750 °C, x -C₂S tampa metastabilus ir persikristalizuoja į kitus degimo produktus: α' -C₂S (PDF 00-036-0642) ir β -C₂S (PDF 00-033-0302). Ištirta, kad po terminio apdorojimo esant 900 °C temperatūrai tarp produktų vyrauja dikalcio silikatas – β -C₂S ir kalcio silikatas volastonitas (PDF 04-010-2581). Pažymėtina, kad esant aukštesnei temperatūrai (1000 °C), kartu su minėtais junginiais identifiukuoti kilchoanito (PDF 00-029-0370) bei C₈S₅ (PDF 00-029-0368) pėdsakai (3 pav., a).



3 pav. α -C₂SH (a) ir α -C₂SH-Al (b) degimo produktų RSDA kreivės. Čia: c – C-S-H(I)/C-S-H(II); α – α -C₂SH; o – kalcio olivinas; x – x -C₂S; u – kalcio aluminatas ir/arba kalcio aliosilikatas; β – β -C₂S; w – volastonitas; α' – α' -C₂S; d – kilchoanitas; F – C₈S₅; g – gelenitas

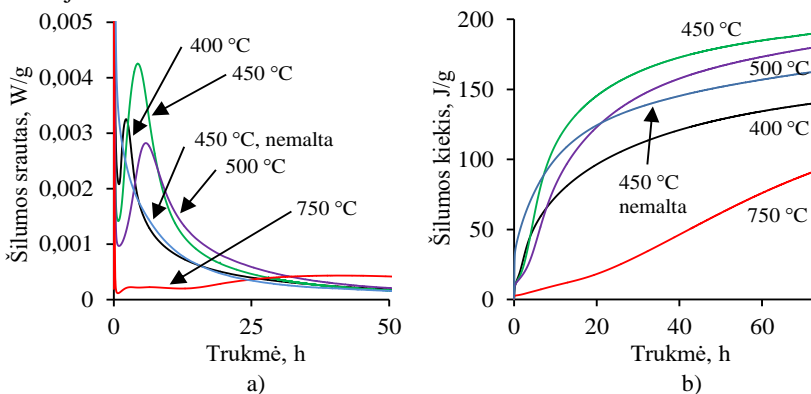
Išnagrinėta, kad γ -Al₂O₃ priedas keičia susidarančių junginių seką ir jų stabilumą terminio apdorojimo metu. Nustatyta, kad esant 400 °C temperatūrai

kalcio hidroaliumosilikatai persikristalizuoja į kalcio aluminatą (PDF 01-078-2975) ir/arba kalcio aliumosilikatą (PDF 00-055-0709), o esant 450 °C temperatūrai tarp produktų identifikuoti dikalcio silikatai: $x\text{-C}_2\text{S}$ ir kalcio olivinas (3 pav., *b*). Apskaičiuota, kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandinių kristališkumas (40,76 %) yra 1,37 karto didesnis nei grynų bandinių (29,75 %). Pastebėta, kad $x\text{-C}_2\text{S}$ ir kalcio olivinas persikristalizuoja į $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ir kilchoanitą tik esant 900 °C temperatūrai. Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis aliuminio jonus turintis junginys persikristalizuoja į gelenitą (3 pav., *b*).

3.3. Rišamosios medžiagos, pagamintos $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ arba $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ pagrindu, hidratacija

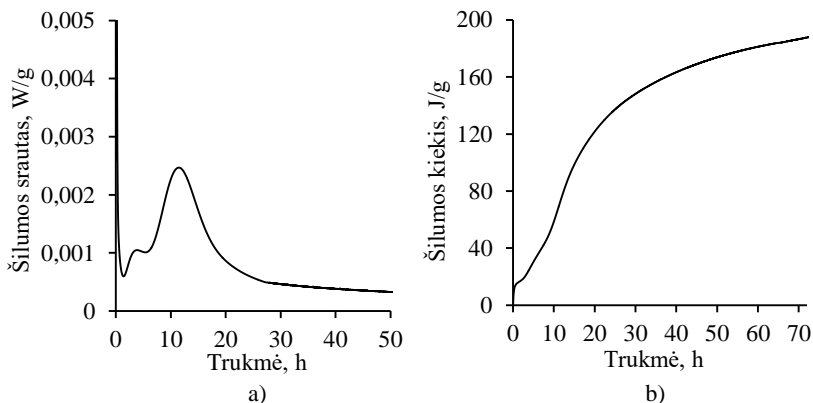
Siekiant gauti hidraulinę rišamąją medžiagą sintezės produktai ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ arba 0,05; 175 °C; 24 h) malti 5 min 950 aps/min dažniu vibraciniame malūne ir degti 100–750 °C temperatūros aplinkoje 1 h. Aktyvinimo efektyvumui patikrinti atliktas mikrokolorimetrijos eksperimentas.

Rišamosios medžiagos, pagamintos $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ pagrindu, bandinio šilumos išsiskyrimo kreivėse stebimos dvi egzoterminės reakcijos. Mikrokolorimetrijos rezultatai parodė, kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bandinių reaktyvumas priklauso nuo bandinių terminio apdorojimo temperatūros. Geriausi rezultatai gauti bandinį $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sumalus (5 min, 950 aps/min) ir termiškai apdorojus 450 °C temperatūros aplinkoje: antrosios egzoterminės reakcijos maksimumas (~4,25 mW/g) pasiekiamas po ~4,5 hidratacijos valandų, o bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 70 h yra lygus 188,92 J/g (4 pav.). Pažymėtina, kad bandinių malimas prieš terminį apdorojimą nulemia jų hidrataciją, nes tik maltų ir termiškai apdorotų bandinių išsiskyrusios šilumos srauto kreivėje stebimos dvi egzoterminės reakcijos.



4 pav. Išsiskyres iš rišamosios medžiagos, pagamintos $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ pagrindu, bandinių šilumos srautas (a) ir šilumos kiekis (b)

Nustatyta, kad Al_2O_3 priedas, naudojamas hidroterminės sintezės metu, keičia bandinių hidrataciją, nes $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandinyje (malta 5 min 950 aps/min, degta 450 °C aplinkoje) identifikuotos trys egzoterminės reakcijos: pirmoji po ~0,1 hidratacijos valandų (~0,02 W/g); antroji po ~4 h (~0,001 W/g); trečioji po ~12 h (0,0027 W/g) (5 pav., a). Tikėtina, kad antrosios egzoterminės reakcijos metu vyksta kalcio aluminatų ir/arba kalcio aliumosilikatų, o trečiosios metu – kalcio silikatų hidratacija. Pažymėtina, kad po 70 hidratacijos valandų bendro išsiskyrusio šilumos kiekio iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandinių vertės yra artimos atitinkamai: 188,92 J/g ir 186,52 J/g (4 pav., b ir 5 pav., b).

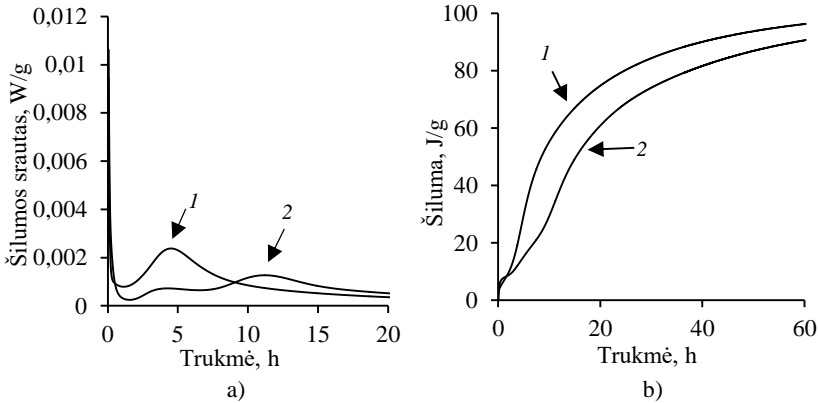


5 pav. Išsiskyres iš rišamosios medžiagos, pagamintos $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ pagrindu, bandinių šilumos srautas (a) ir šilumos kiekis (b)

3.4. Rišamosios medžiagos, pagamintos $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ arba $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ ir kvarco pagrindu, hidratacija

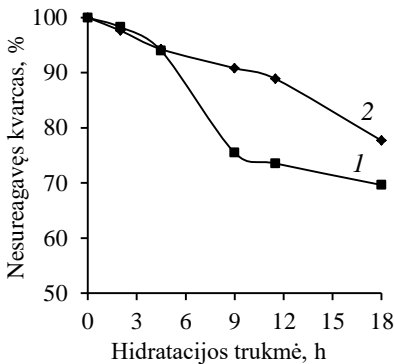
Kaip matyti iš 3.2 ir 3.3 poskyriuose pateiktų rezultatų, rišamosios medžiagos reaktyvumas priklauso nuo bandinio kristališkumo, todėl tolesniame etape sintezės produktai ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ arba 0,05; 175 °C; 24 h) sumaišyti su kvarciniu smėliu (1:1 pagal masę) ir vėliau malti (950 aps/min; 5 min) bei termiškai aktyvinti (450 °C).

Išnagrinėta, kad indukcinis periodas rišamosios medžiagos bandiniuose, pagamintuose $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ /kvarco pagrindu, trunka 1,5 h, o rišamosios medžiagos bandiniuose, pagamintuose $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ /kvarco pagrindu – trumpesnis ir trunka 40–50 min. O štai pagreitėjimo periodo metu iš antrojo bandinio išsiskyres šilumos kiekis yra du kartus mažesnis ir lygus 25,47 J/g. Pažymėtina, kad po 60 hidratacijos valandų išsiskyrusio šilumos kiekio skirtumas tarp minėtų bandinių yra nereikšmingas (90,53 J/g ir 96,27 J/g).



6 pav. Išsiskyres iš rišamosios medžiagos bandinių šilumos srautas (a) ir šilumos kiekis (b): 1 – α-C₂SH; 2 – α-C₂SH-Al

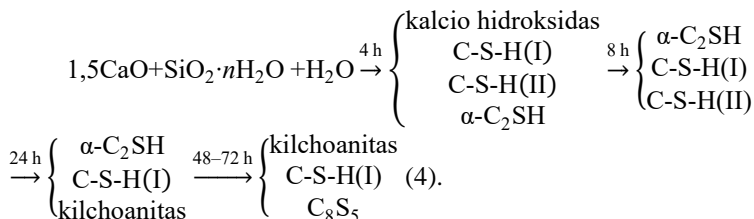
Vienas svarbiausių veiksnių, lemiančių mineralinę hidratacijos produktų sudėtį, yra pradinio mišinio komponentų tirpimo greitis. Siekiant įvertinti rišamosios medžiagos bandinių hidratacijos metu sureagavusio kvarco bei susidariusių produktų kiekius, bandinių hidratacija stabdyta po 0 h; 2 h; 4,5 h; 9 h; 11,5 h; 18 h. Nustatyta, kad po 4,5 hidratacijos valandų sureagavusio kvarco kiekis abiejuose rišamosios medžiagos bandiniuose yra lygus ~5 % (7 pav.). Ilginant hidratacijos trukmę iki 11,5–18 hidratacijos valandų rišamosios medžiagos bandiniuose, pagamintuose α-C₂SH/kvarco pagrindu, kvarcas reaguoja greičiau. Apskaičiuota, kad šiame bandinyje sureagavusio kvarco kiekis yra 28–30 %, t. y. 1,4 karto daugiau nei RM bandiniuose, pagamintuose α-C₂SH-Al/kvarco pagrindu.



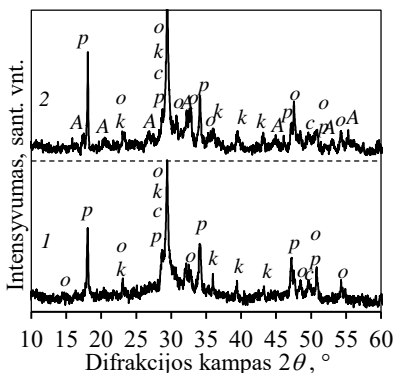
7 pav. Nesureagavusio kvarco kiekis rišamosios medžiagos, pagamintos iš α-C₂SH (1) ir α-C₂SH-Al (2), bandiniuose

3.5. Kalcio silikatų ir kalcio hidrosilikatų kristalizacija esant 200 °C temperatūrai

Norint paspartinti pradinių junginių sąveiką, hidroterminė sintezė atlikta mišiniuose, kurių sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0$, o izoterminio išlaikymo trukmė esant 200 °C temperatūrai buvo 4–72 h. Nustatyta, kad jau po 4 h hidroterminio apdorojimo susidaro $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai C-S-H. Ištirta, kad ilginant sintezės trukmę (8 h) visiškai sureaguoja portlanditas, o didžiausia $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ išeiga gaunama po 16 sintezės valandų. Pažymėtina, kad po 24 h minėtas junginys tampa metastabilus ir persikristalizuoja į kalcio silikatus.

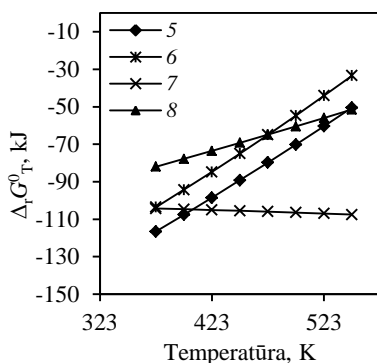
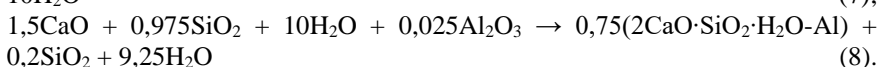
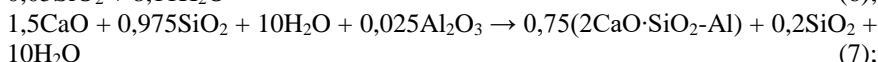
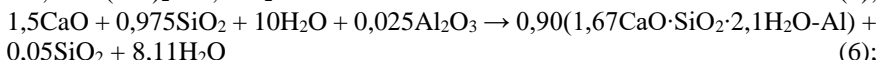
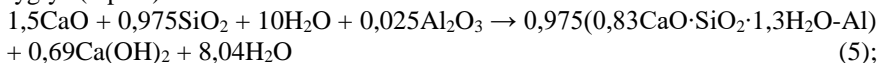


Nustatyta, kad junginių susidarymo seka mišiniuose, kurių molinis santykis lygus $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)=0,025$ arba 0,05, skiriasi nuo grynos sistemos. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės pradžioje (4–8 h) Al_2O_3 priedas stabdo kalcio hidrosilikatų susidarymą, tačiau skatina dikalcio silikato ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) bei grosuliarų, kurie išlieka stabilūs visomis eksperimentinėmis sąlygomis (8 pav.), susidarymą. Išnagrinėta, kad tik po 16 h sintezės tarp produktų identifikuotas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kuris ilginant sintezę persikristalizuoja į kalcio silikatus.



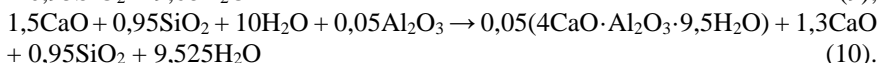
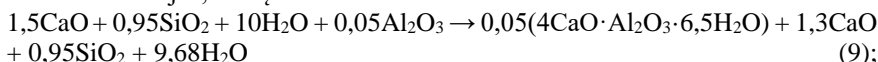
8 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis santykis $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ lygus 0,025 (1 kr.) ir 0,05 (2 kr.). Čia: c – C-S-H(I)/C-S-H(II); o – kalcio olivinas; A – hidrogrosuliaras; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas

Norint patvirtinti eksperimentinius rezultatus, buvo atlikti gautų junginių susidarymo reakcijų termodinaminiai skaičiavimai. Teorinių reakcijų tarp pradinių žaliavų termodinaminių parametrų vertės parodė, kad mišiniuose su moliniu santykiu $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,025$ dominuos reakcijos, kurių metu susidaro C-S-H(I) ir dikalcio silikatas su įsiterpusiais aliuminio jonais – (5) ir (7) lygtys (9 pav.).



9 pav. Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 5–8 reakcijų atveju

O štai mišiniuose su didesniu priedo kiekiu termodinamiškai labiausiai tikėtinos reakcijos, kurių metu susidaro kalcio aliumohidratai:

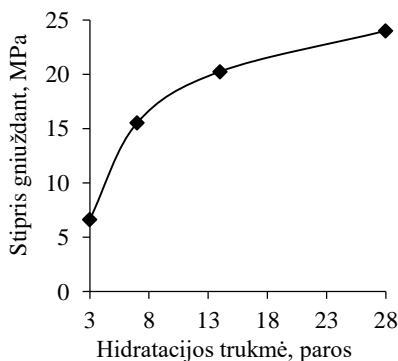


Pažymėtina, kad hidroterminio apdoravimo metu įvykus labiausiai tikėtinioms reakcijoms mišinyje liks didelis kiekis nesureagavusių pradinių žaliavų, todėl tarp sintezės produktų kristalizuosis ir C-S-H(I) su dikalcio silikatu.

Gibso energijos priklausomybė nuo molinio $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ santykio esant 200 °C temperatūrai parodė, kad reakcijų, kurių metu susidaro kalcio hidroaluminatai, spontaniškumas didėja didėjant minėtam santykiui. Apskaičiuota, kad kai molinis $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ santykis yra mažesnis nei 0,035, aliuminio jonai įsiterps į kalcio silikatų ir/arba kalcio hidrosilikatų struktūrą, kitu atveju kristalizuosis kalcio hidroaluminatai.

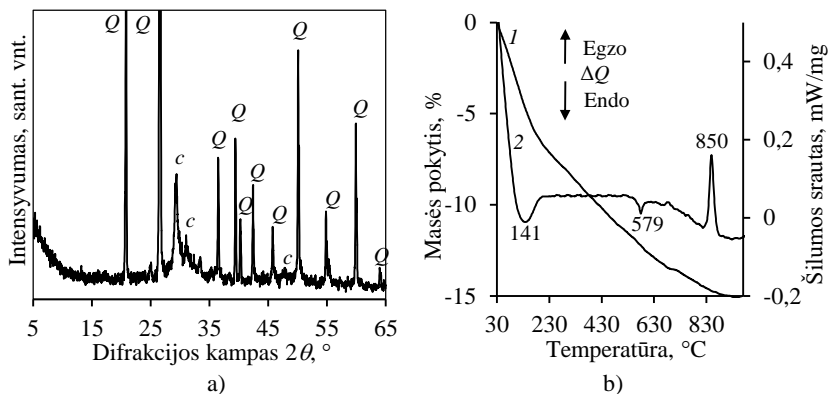
3.6. Rišamosios medžiagos stipruminės savybės naudojant α -C₂SH (C/S-1,5; 16 h; 200 °C)

Vienas svarbiausių veiksnių, lemiančių rišamųjų medžiagų panaudojimo sritis, yra hidratuoto cementinio akmens stipris gniuždant. Norint nustatyti minėtą parametą, rišamoji medžiaga pagaminta iš sintezės produkto ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1,5$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0$; 16 h; 200 °C) ir kvarcinio smėlio (1:1 pagal masę), malant ir degant 1 h 450 °C temperatūros aplinkoje. Ištirta, kad po 3 parų kietėjimo vandenyje rišamosios medžiagos stipris gniuždant yra lygus 6,7 MPa, o ilgėjant hidratacijos trukmei bandinių stiprumas nuosekliai didėja ir po 28 parų pasiekia 24 MPa (10 pav.). Pažymėtina, kad gautos stiprio gniuždant vertės atitinka belitiniamis ir specialiems žematemperatūriams cementams keliamus reikalavimus (BS EN 1971-1:2000 ir BS EN 14216-1:2004).



10 pav. RM bandinių gniuždomasis stipris

Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad po 28 rišamosios medžiagos kietėjimo parų susidaro pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai ir identifikuotos intensyvios difrakcinės smailės, būdingos nesureagavusiam kvarcui (11 pav., a). Šiuos rezultatus patvirtino VTA duomenys (11 pav., b). Pirmasis endoterminis efektas 50–150 °C temperatūros intervale būdingas pusiau kristalinių C-S-H dehidratacijos procesui. Esant aukštesnei temperatūrai (579 °C) stebimas kvarco modifikacijos virsmas iš α į β . Pažymėtina, kad egzoterminis efektas 850 °C temperatūros aplinkoje priklauso pusiau kristalinių C-S-H persikristalizavimui į volastonitą.



11 pav. Hidratacijos produktų RSDA (a) ir VTA (b, TGA (1 kr.) bei DSK (2 kr.)) kreivės, kai hidratacijos trukmė – 28 paros. Čia: *Q* – kvarcas, *c* – C-S-H

3.7. Kilchoanito hidroterminė sintezė ir panaudojimas rišamosios medžiagos gamybai

Norint susintetinti kilchoanitą hidroterminės sintezės būdu ir ištirti jo fizikines bei chemines savybes, sintezė atlikta mišinyje, kurio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$, o izoterminio išlaikymo trukmė 175–220 °C temperatūros intervale buvo 4–72 h.

Ištirta, kad 175 °C temperatūra yra per žema kilchoanito sintezei, nes net po 72 išlaikymo valandų tarp sintezės produktų vyrauja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (2 lentelė). Pastebėta, kad sintezės temperatūros didinimas (190–220 °C) skatina kalcio silikatų formavimąsi: esant 190 °C po 72 sintezės valandų identifikuoti kilchoanito ir C_8S_5 pėdsakai. O štai esant 200 °C temperatūrai kalcio hidrosilikatai tarp produktų vyrauja iki 16 h; po 24 h jie persikristalizuoja į kalcio silikatą – kilchoanitą, kurio grynumas po 48 h siekia net 96 %, nors po 72 h identifikuotas ir C_8S_5 . Pažymėtina, kad temperatūrą padidinus iki 210–220 °C kilchoanitas su C_8S_5 identifikuoti atitinkamai po 8 ir 4 sintezės valandų. Tęsiant sintezę iki 48–72 h, minėti junginiai pradeda persikristalizuoti į ksonotlitą (3 lentelė).

3 lentelė. Junginių kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis

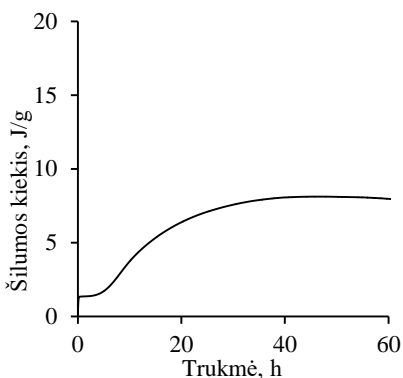
Sintezės sąlygos		Junginys							
Temperatūra, °C	Trukmė, h	portlanditas	C-S-H(I)	C-S-H(II)	α -C ₂ SH	kilchoanitas	C ₈ S ₅	skoititas	ksonotitas
		175	4	•	•	•	•		
8			•	•	•				
16			•	•	•				
24			•		•				
48			•		•				
72			•		•				
190	4	•	•	•	•				
	8		•	•	•				
	16		•	•	•				
	24		•		•	?			
	48		?		•	•	?		
	72		?			•	•	?	
200	4	•	•	•	•				
	8		•	•	•				
	16		•	•	•				
	24		?		•	•			
	48		?			•		?	
	72		?			•	•	?	
210	4		•		•				
	8		•		•	•	•	•	
	16		?			•	•	•	
	24		?			•	•	?	
	48		?			•	•	?	•
	72		?			•	•	?	•
220	4		•		?	•	•	•	
	8		•			•	•	•	
	16		?			•	•	•	
	24		?			•	•	?	
	48		?			•	•	?	•
	72		?			•	•	?	•

• – dominuojantis junginys

? – junginio pėdsakai

Nustatyta, kad sintetinis kilchoanitas išlieka stabilus plačiame temperatūros intervale (25–1120 °C), o padidinus degimo temperatūrą (~1200 °C) persikristalizuoja į rankinitą.

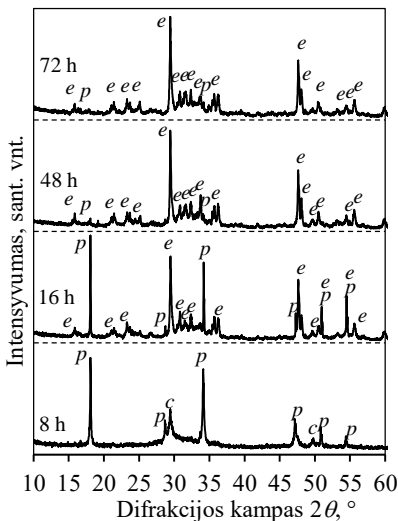
Ruošiant rišamosios medžiagos bandinius kilchoanitas (CaO/SiO₂ – 1,5; 48 h; 200 °C) sumaišytas su kvarciniu smėliu (1:1), maltas 5 min 950 aps/min ir degtas 450 °C temperatūros aplinkoje 1 h. Nustatyta, kad kilchoanitas po aktyvavimo išlieka patvarus ir nepasižymi hidrauliniu aktyvumu, nes po 72 hidratacijos valandų bendras išsiskyrusios šilumos kiekis lygus tik 7,97 J/g (12 pav.).



12 pav. Bendras iš rišamosios medžiagos bandinių išsiskyrusios šilumos kiekis

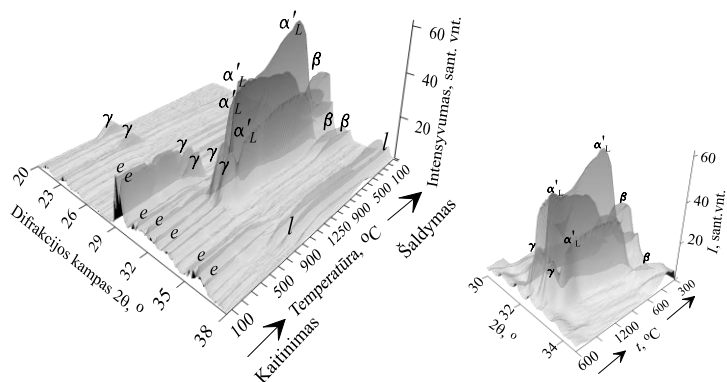
3.8. Hidroksiledgrevito hidroterminė sintezė ir savybės

Tiriant kalcio silikatų ir kalcio hidrosilikatų kristalizaciją mišinyje, kurio sudėtis atitiko molinį santykį CaO/SiO₂ = 2,25 (200 °C; 4–72 h), pirmą kartą susintetintas tik gamtoje rastas (2009) junginys – hidroksiledgrevitas. Minėtas kalcio hidrosilikatas identifikuojamas tik po 16 hidroterminio apdorojimo valandų (13 pav.). Remiantis instrumentinės analizės rezultatais apskaičiuota, kad po 48 sintezės valandų hidroksiledgrevito grynumas siekia 93,1 %. Pažymėtina, kad visomis tirtomis sąlygomis tarp sintezės produktų identifikuotas nedidelis kiekis (1,60 %) nesureagavusio portlandito.



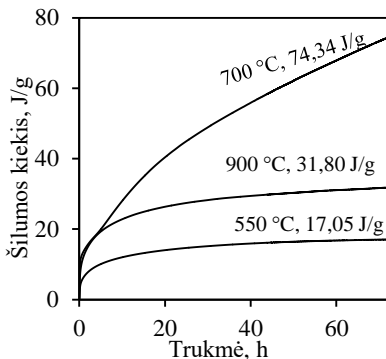
13 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės. Čia: *e* – hidroksiledgrevitas; *p* – portlanditas, *c* – C-S-H

Ištirta, kad terminio apdorojimo metu sintetinis hidroksiledgrevitas išlieka stabilus iki 675 °C, o štai esant aukštesnei temperatūrai persikristalizuoja į γ -C₂S (14 pav.). Didinant degimo temperatūrą (900 °C) gautasis junginys tampa metastabilus ir persikristalizuoja į α' -C₂S, o vėsinant (500 °C) – į β -C₂S.



14 pav. Hidroksiledgrevito RSDA kreivės 25–1200 °C temperatūros intervale. Čia: *e* – hidroksiledgrevitas; *l* – kalcio oksidas; γ – γ -2CaO·SiO₂; β – β -2CaO·SiO₂; α – α' -L-2CaO·SiO₂

Ištirta, kad hidroksiledgrevitą sumaišius su granito atsijomis (komponentų masės santykis 1:1) ir mechaniškai (950 aps/min; 5 min) bei termiškai apdorojus (450 °C; 700 °C; 900 °C), bandiniai pasižymi hidrauliniu aktyvumu. Nustatyta, kad didžiausiu išsiskyrusios šilumos kiekiu (74,34 J/g) po 72 hidratacijos valandų pasižymi bandinys, degtas esant 700 °C temperatūrai.



15 pav. Bendras iš rišamosios medžiagos bandinių išsiskyrusios šilumos kiekis

4. IŠVADOS

1. Ištirta, kad $\text{CaO-SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje ($\text{CaO/SiO}_2=1,5-1,75$) esant $175\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai po 8–16 hidroterminio apdorojimo valandų sureaguoja portlanditas, o $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dominuoja tarp produktų (53–64 %) iki 72 sintezės valandų. Esant aukštesnei temperatūrai ($200\text{ }^\circ\text{C}$) minėtas dvibazis kalcio hidrosilikatas tarp produktų vyrauja iki 16 h, o po 24 h persikristalizuoja į kilchoanitą, kurio grynumas po 48 h siekia net ~95 %.
2. Pirmą kartą hidroterminės sintezės sąlygomis ($\text{CaO/SiO}_2=2,25$; $200\text{ }^\circ\text{C}$) susintetintas hidroksiledgrevitas, kurio grynumas po 48 izoterminio išlaikymo valandų siekia 93,1 %. Šis junginys yra patvarus iki $675\text{ }^\circ\text{C}$, o esant aukštesnei temperatūrai ($800\text{ }^\circ\text{C}$) persikristalizuoja į $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.
3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ priedas turi pastebimą įtaką sintezės produktų susidarymo sekai bei jų patvarumui: hidroterminės sintezės pradžioje (4–8 h) šis priedas stabdo kalcio hidrosilikatų susidarymą, tačiau skatina kristalizaciją dikalcio silikato bei kalcio hidroaluminatų ir/arba kalcio hidroalumosilikatų, kurie išlieka stabilūs visomis eksperimentinėmis sąlygomis. Minėtų junginių kristalizacijos mechanizmas patvirtintas termodinaminiais skaičiavimais bei instrumentinės analizės rezultatais.
4. Ištirta, kad terminio apdorojimo sąlygomis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandiniai yra patvarūs iki $400\text{ }^\circ\text{C}$. Nors esant aukštesnei temperatūrai ($450\text{ }^\circ\text{C}$) $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandinių kristališkumas (40,76 %) yra 1,37 karto didesnis nei $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bandinių (29,75 %), abu bandiniai persikristalizuoja į $x\text{-C}_2\text{S}$ ir kalcio oliviną. Didinant degimo temperatūrą iki $750\text{ }^\circ\text{C}$, grynuose bandiniuose $x\text{-C}_2\text{S}$ tampa metastabilus ir persikristalizuoja į $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ ir $\beta\text{-C}_2\text{S}$, o esant $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai identifikuoti tik $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ir volastonitas. Tuo metu $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al}$ bandinyje esant $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai identifikuoti $\beta\text{-C}_2\text{S}$, kilchoanitas, gelenitas ir volastonitas.
5. Išnagrinėta, kad po mechanocheminio ir terminio aktyvavimo nestechiometrinės sudėties mišiniuose susintetinti kalcio silikatai ir/arba kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamyboje. Nustatyta, kad indukcinis periodas $\alpha\text{-C}_2\text{SH/kvarco}$ (1:1) bandiniuose trunka 1,5 h, o $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al/kvarco}$ (1:1) bandiniuose – 40–50 min. Išmatuota, kad po 60 hidratacijos valandų išsiskiria labai artimas šilumos kiekis iš minėtų bandinių ($\alpha\text{-C}_2\text{SH/kvarcas} - 96,27\text{ J/g}$; $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Al/kvarcas} - 90,53\text{ J/g}$).
6. Pasiūlytas aplinkai draugiškos rišamosios medžiagos, kurios stipris gniuždant po 28 hidratacijos parų (24 MPa) atitinka belitiniams ir specialiems žematemperatūriams cementams keliamus reikalavimus, sintezės būdas. Šis būdas susideda iš kalcio hidrosilikatų hidroterminės sintezės ir jų kietafazio aktyvavimo esant žemai temperatūrai.

5. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. OLIVIER, J.G.J., SHURE, K.M. and PETERS, J.A.H.W. Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions: 2017 Report. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2017.
2. BENHELAL, E., ZAHEDI, G., SHAMSAEI, E. and BAHADORI, A. Global Strategies and Potentials to Curb CO₂ Emissions in Cement Industry. *Journal of Cleaner Production*, 2013, vol. 51, pp. 142-161, ISSN 0959-6526.
3. Concrete CO₂ Fact Sheet. National Ready Mixed Concrete Association; 2012.NRMCA Publication Number 2PCO2.
4. MADDALENA, R., ROBERTS, J.J. and HAMILTON, A. Can Portland Cement be Replaced by Low-Carbon Alternative Materials? A Study on the Thermal Properties and Carbon Emissions of Innovative Cements. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 186, no. 10, pp. 933-942, ISBN 0959-6526.
5. PENG, J.H., et al. Modeling of Carbon Dioxide Measurement on Cement Plants. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 610-613, pp. 2120-2128, ISSN 1662-8985.
6. GARTNER, E. and HIRAO, H. A Review of Alternative Approaches to the Reduction of CO₂ Emissions Associated with the Manufacture of the Binder Phase in Concrete. *Cement and Concrete Research*, 2015 vol. 78, Part A. pp. 126-142, ISSN 0008-8846.
7. GARTNER, E. Industrially Interesting Approaches to “low-CO₂” Cements. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, no. 9, pp. 1489-149, ISSN 0008-8846.
8. SAHU, S. and DECRISTOFARO, N. Part One of a Two - Part Series Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement™ and Solidia Concrete™. *Solidia Cement*, 2013, pp. 1-12.
9. GARBEV, K., BEUCHLE, G. and SCHWEIKE, U. Hydration Behavior of Celitement®: Kinetics, Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties. 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, 2011, ISBN 978-84-7292-400-0.
10. STEMMERMANN, P., SCHWEIKE, U. and GARBEV K. Celitement – a Sustainable Prospect for the Cement Industry. *Cement International* 8, 2010, vol. 8, no. 5, pp. 52-66, ISSN 1610-6199.
11. GENDVILAS, R., SIAUCIUNAS, R. and BALTAKYS, K. Quantitative Thermal Analysis of α -C₂SH as a Precursor for Low-Energy Cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 121, no 1, pp. 155-162, ISSN 1388-6150.

12. SIAUCIUNAS, R., STANKEVICIUTE, M., GENDVILAS, R. and BALTAKYS, K. Heat Release during the Hydration of Calcinated α -C₂SH and its Mixture with Killalaite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, vol. 127, no. 1, pp. 163-171, ISSN 1388-6150.
13. ISHIDA, H., YAMAZAKI, S., SASAKI, K., OKADA, Y., MITSUDA, T. α -Dicalcium Silicate Hydrate – Preparation, Decomposed Phase and its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, pp. 1707-1712, ISSN 1551-2916.
14. LINK, T., BELLMANN, F., LUDWIG, H.M. and BEN HABA, M. Reactivity and Phase Composition of Ca₂SiO₄ Binders made by Annealing of Alpha-Dicalcium Silicate Hydrate. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 67, pp. 131-137, ISSN 0008-8846.
15. MITSUDA, T. Low-Temperature Synthesis of Kilchoanite from Quartz-Lime Mixtures by a New Method. *Mineralogical Journal*, 1972, vol. 7, no. 1, pp. 108-114, ISSN 1881-4174.
16. TAYLOR, H.F.W. The Crystal Structure of Kilchoanite, Ca₆(SiO₃)(Si₃O₁₀), with some Comments on Related Phases. *Mineralogical Magazine*, 1971, vol. 38, pp. 26-31, ISSN 0026-461X.
17. GALUSKIN, E. V., et al. Edgrewite Ca₉(SiO₄)₄F₂ - Hydroxyledegrewite Ca₉(SiO₄)₄(OH)₂, a New Series of Calcium Humite-Group Minerals from Altered Xenoliths in the Ignimbrite of Upper Chegem Caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. *American Mineralogist*, 2012, vol. 97, pp. 1998-2006, ISSN 0003-004X.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Dambrauskas, Tadas. The influence of aluminum additive on the alpha-C₂S hydrate formation process // Journal of thermal analysis and calorimetry. ISSN 1388-6150. 2015, vol. 121, iss. 1, p. 75-84.
2. Baltakys, Kęstutis; Dambrauskas, Tadas; Eisinas, Anatolijus; Šiaučiūnas, Raimundas. α-C₂SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO₂=1.5 and application as a precursor for binder material // Scientia Iranica C. ISSN 1026-3098. 2016, vol. 23, iss. 6, p. 2800-2810.
3. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Šiaučiūnas, Raimundas. A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions // Journal of thermal analysis and calorimetry. ISSN 1388-6150. 2017, vol. 127, iss. 1, p. 229-238.
4. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis; Škamat, Jelena; Kudžma, Andrius. Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. 2018, Vol. 131, iss. 1, p. 491-499.
5. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al³⁺ ions in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5 // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. 2018, Vol. 131, iss. 1, p. 501-512.
6. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis. Part 1: A study on the properties of synthetic hydroxyledegrewite // Journal of the American Ceramic Society. ISSN 0002-7820. 2018, vol. 101, iss. 8, p. 3710-3718.

Straipsniai kitose duomenų bazėse

1. Baltakys, Kęstutis; Dambrauskas, Tadas; Eisinas, Anatolijus. The synthesis of α-C₂S hydrate substituted with Al³⁺ ions in mixture with CaO/SiO₂ = 1.75 // Solid state phenomena: Powdered substances and particulate matter in industry and environmental. ISSN 1012-0394. 2016, vol. 244, p. 26-33.

Nacionalinėje patentų tarnyboje įregistruoti patentai

1. Šiaučiušas, Raimundas (išrad.); Baltakys, Kęstutis (išrad.); Eisinas, Anatolijus (išrad.); Dambrauskas, Tadas (išrad.). Bevandenių kalcio silikatų gamybos būdas ir tuo būdu gautas bevandenis kalcio silikatas = Anhydrous calcium silicate production method and thus obtained anhydrous calcium silicate // pareiškėjas: Kauno technologijos universitetas. LT 6284 B. 2016-05-25. 42 p.

Straipsniai konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al^{3+} ions in the mixtures with $CaO/SiO_2 = 1.5$ // Proceedings of international conference of thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16-23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia. 2016. ISBN 9785742254478. p. 199-201.
2. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis; Škamat, Jelena; Kudžma, Andrius. Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples // Proceedings of international conference of thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16-23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia. 2016. ISBN 9785742254478. p. 197-199.
3. Baltakys, Kestutis; Dambrauskas, Tadas. Kilchoanite, α - C_2SH and hydroxyledegrewite: hydrothermal synthesis and thermal stability // BaltSilica 2018: 8th international conference on silicate materials, May 30 – June 1, 2018, Riga, Latvia. Riga: RTU Publishing House. ISSN 2243-6057. 2018, II, p. 20-21.
4. Knabikaite, Inga; Palou, Martin T.; Baltakys, Kestutis; Dambrauskas, Tadas. Phase transformation in $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ system under hydrothermal conditions at 200 °C at the CaO/SiO_2 ratio 1.5 // BaltSilica 2018: 8th international conference on silicate materials, May 30 – June 1, 2018, Riga, Latvia. Riga: RTU Publishing House. ISSN 2243-6057. 2018, P31, p. 121-122.
5. Дамбраускас, Т.; Балтакис, К.; Шяучюнас, Р.; Мечай, А. Свойства вяжущего на основе αC_2SH и кварца // Сотрудничество - катализатор инновационного роста: сборник материалов 3-го Белорусско-Прибалтийского форума (Минск, 19-20 октября 2017 г.). Минск: Белорусский национальный технический университет, 2017. ISBN 9789855831304. p. 73-74.
6. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis. Microcalorimetric study on α - C_2SH and quartz samples // 18th international conference-school Advanced materials and technologies, 27-31 August 2016, Palanga,

- Lithuania. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2016, p. 125.
7. Dambrauskas, Tadas; Baltakys, Kęstutis. The effect of calcium-based compounds on the formation of calcium silicate hydrates // BaltSilica 2016: 7th Baltic conference on silicate materials, 26-27 May 2016, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 75.
 8. Baltakys, Kęstutis; Dambrauskas, Tadas; Eisinas, Anatolijus. The synthesis of α -C₂S hydrate substituted with Al³⁺ ions in mixture with CaO/SiO₂ = 1.75 // Particulate solids in science, industry and the environment 2015. Kosice: Technical University of Kosice, 2015. ISBN 9788055322032. p. 40.
 9. Baltakys, Kęstutis; Dambrauskas, Tadas; Eisinas, Anatolijus; Šiaučiūnas, Raimundas. A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions // 3rd Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry, CEEC-TAC3: 25-28 August 2015, Ljubljana, Slovenia. Rostock: Greifswald, 2015. ISBN 9783940237347. p. 295.

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas, pavardė: Tadas Dambrauskas

Tautybė: Lietuvis

Gimimo data: 1990 m. liepos 2 d.

Gimimo vieta: Raseiniai

Išsilavinimas:

2009–2013 Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos bakalauras

2013–2015 Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos magistras

2015–2019 doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete

Kontaktai: el. paštas: tadas.dambrauskas@ktu.lt

SUMMARY

Relevance of the work

According to scholarly literature, in 2016, the global greenhouse gas emission reached about 49 Gt, and it still continues to grow, while the largest part (~65 %) of the greenhouse gas emitted through human activities is carbon dioxide. In fact, the cement industry accounts for approximately 4–6 % of global CO₂ emissions. This gas is released during limestone calcination and fuel combustion. Also, while manufacturing cement, a considerable quantity of energy (4.7–6.3 GJ/t) is used. For these reasons, the cement industry and the scientific community have been looking for alternative approaches in order to reduce the harmful effects on the environment. Seeking these goals, the cement industry not only uses alternative fuels, various additives and waste but also focuses on the development of new production technologies. However, the application of the above mentioned technologies can only partially reduce the negative effects on the environment. Thus it is generally recognized that, in order to reduce CO₂ emission and energy consumption, a new technologies for the development of environmentally friendly cementitious materials (EFCM) should be created and applied worldwide. The main feature of EFCM (“Celitement”, “Solidia cement”, “Calcium sulfoaluminate cement”, “Magnesia-based cements,” etc.) is that the energy consumption and the CO₂ emissions associated with cement production can be reduced within the range of 30–70 %. One of the most attractive ways to obtain EFCM is the production in a three-step process: 1) hydrothermal synthesis of higher basicity calcium silicate hydrate or calcium silicate (CaO/SiO₂ ratio from 1.25 to 2.0); 2) mechanochemical or thermal treatment of hydrothermal products together with siliceous raw materials such as sand, blast-furnace slag, glass, etc. or silica (usually 1:1); 3) cement curing in the water or CO₂ atmosphere. It is known that the properties of environmentally friendly cementitious materials depend on the mineral composition of products obtained during hydrothermal treatment. For these reasons, the synthesis, structure and chemistry of the above mentioned compounds have been studied by many scientists, yet their opinions seem to differ.

Recently, the synthesis and properties of dibasic calcium silicate hydrate – α -C₂SH – have regained interest because on its basis a new hydraulic cementitious material has been created. The synthesis of α -C₂SH is possible from lime and quartz/amorphous silica/silica acid mixtures or from dibasic calcium silicate (C₂S) polymorphs. According to several sources, α -C₂SH forms quite easily under hydrothermal conditions from CaO and silicic acid as the starting materials in the temperature range of 150–200 °C. Crystallization from quartz is very slow with the best results being obtained while using C₂S polymorphs as the starting material.

Kilchoanite, a polymorph of rankinite, can be used for the manufacturing of carbonatable calcium silicate cements. This compound could be prepared from

mixtures of lime and quartz at 280–600 °C temperature and at 50–100 MPa pressure. In addition, by using the rapid heating method, γ -dicalcium silicate was formed as an initial product from mixtures of lime and silica acid, and it was replaced by kilchoanite and a small amount of $8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ at 220–250 °C temperature.

Hydroxyledegrewite is the hydroxyl analogue of edgrewite, approved in 2012. Hydroxyledegrewite belongs to the nesosilicates or orthosilicates group; these silicates possess the lowest degree of polymerization possible, namely C-S-H phases with isolated silicon tetrahedra (Q0). Due to the similarities of the structures of hydroxyledegrewite and $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, it may be possible to use it in alternative cementitious materials.

As a matter of fact, in the context of reducing environmental issues, economically attractive technologies for the synthesis of calcium silicates and/or calcium silicates hydrates, which can be used for the production of EFCM, are in great demand.

The aim of this work is to create an innovative preparation technique for the production of an environmentally friendly cementitious material which will combine the hydrothermal synthesis of calcium silicates and/or calcium silicates hydrates and their solid-state sintering at a low temperature.

The goals of this work are:

- 1) to investigate the influence of primary mixtures composition ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5\text{--}2.25$) and hydrothermal synthesis parameters on the formation processes of calcium silicates and calcium silicates hydrates;
- 2) to determine the effect of mechanochemical and thermal activation on the stability of synthesis products and their derivative physical and chemical properties;
- 3) to investigate the hydration mechanism and strength properties of binding materials prepared by using synthetic $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanite, hydroxyledegrewite and quartz.

Statements presented for defense:

- 1) the thermal activation conditions of quartz and $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanite or hydroxyledegrewite samples have a critical influence on the properties of created binding materials;
- 2) the developed conditions of hydrothermal treatment allow producing calcium silicates and/or calcium silicates hydrates from a non-stoichiometric initial mixture.

Scientific novelty of the research:

- 1) a new methodology for the formation of anhydrous calcium silicate – kilchoanite – under hydrothermal conditions was developed.
- 2) for the first time, a dibasic calcium silicate hydrate, hydroxyledegrewite ($\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$), was synthesized under hydrothermal conditions ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.25$; 48 h; 200 °C), its physical and chemical properties were investigated, and this compound was used for the production of an environmentally friendly cementitious material.

Practical significance of the scientific research:

An innovative preparation technique for the production of environmentally friendly cementitious materials which combines the hydrothermal synthesis of precursors and their solid-state sintering at a low temperature is developed. The properties of the created materials correspond to the requirements of belite and special low-heat cements. The obtained environmentally friendly cementitious materials can be used as an alternative for the ordinary Portland cement. The preparation technique of the above mentioned materials requires a 600–1000 °C lower calcination temperature as well as a lower quantity of calcium carbonate, which leads to lower CO₂ emissions.

Approval and publication of research results:

The results of the dissertation were published in 6 scientific publications included in the Clarivate Analytics Web of Science database: 4 of them were published in the *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 1 in *Scientia Iranica C* and 1 in the *Journal of the American Ceramic Society*. In addition, the results were presented in one scientific publication included in the Scopus database (*Solid State Phenomena*), and one patent was registered at the National Patent Office.

The results were presented in 7 conferences, 6 of which were international: “BaltSilica 2018” (2018, Latvia), “International Conference of Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)” (2016, Russia), “18th international Conference-School Advanced Materials and Technologies” (2016, Lithuania), “BaltSilica 2016” (2016, Lithuania), “Particulate Solids in Science, Industry and the Environment 2015” (2015, Slovakia), “3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry” (2015, Slovenia).

Structure and contents of the dissertation:

The dissertation consists of the introduction, literature overview, experimental part, results and discussion, conclusions and the list of references and publications on the dissertation topic. The list of references features 188 bibliographic sources. The main results are discussed on 110 pages and illustrated in 14 tables and 67 figures.

The contribution of the author and co-authors:

The author synthesized and described all the dibasic calcium silicate hydrates which are mentioned in the thesis, examined the peculiarities of early hydration of the obtained environmentally friendly cementitious material, determined the compressive strength of the binder material and performed thermodynamic calculations. Kęstutis Baltakys advised on the progress of the experiment and the preparation of the manuscripts. Anatolijus Eisinas consulted on the synthesis and thermodynamic calculations. Raimundas Šiaučiušas advised on the hydrothermal synthesis of calcium silicates. Jelena Škamat and Andrius Kudžma consulted on microcalorimetry technique.

CONCLUSIONS

1. It was determined that at 175 °C temperature in a CaO–SiO₂·nH₂O–H₂O (CaO/SiO₂=1.5–1.75) system after 8–16 hours of hydrothermal synthesis, portlandite had fully reacted, and α-C₂SH was dominating (53–64 %) in the products by prolonging its duration till 72 h. Meanwhile, at a higher temperature (200 °C), the latter compound was found to be stable till 16 h, while, after 24 h, it got recrystallized to kilchoanite (after 48 h, the purity exceeded 95 %).
2. For the first time, hydroxyledegrewite was synthesized under hydrothermal conditions (CaO/SiO₂=2.25, 200 °C); its purity after 48 h exceeded 93.1 %. It was determined that this compound is stable till 675 °C, and at 800 °C temperature it fully recrystallizes to γ-C₂S.
3. γ-Al₂O₃ exerted significant influence on the formation mechanism and stability of the synthesis products. At the beginning of the synthesis (4–8 h), the additive retarded the formation of calcium silicate hydrates; however, it stimulated the crystallization of dicalcium silicate and calcium aluminat silicate hydrates and/or calcium aluminat hydrates which remained stable under all experimental conditions. The formation of the presently mentioned compounds was supported by thermodynamic calculations and data of instrumental analysis.
4. It was determined that α-C₂SH and α-C₂SH–Al samples are stable till 400 °C. Despite the fact that, at a higher temperature of calcination (450 °C), the crystallinity of the α-C₂SH–Al sample (40.76 %) was 1.37 times higher than that of the α-C₂SH sample (29.75 %), both samples were fully recrystallized to x-C₂S and calcium olivine. In a pure system, x-C₂S recrystallized to α'-C₂S and β-C₂S at 750 °C temperature, while at 900 °C only β-C₂S and wollastonite were identified. Meanwhile, in the α-

C₂SH-Al sample, β-C₂S, kilchoanite, gehlenite and wollastonite were formed at 900 °C.

5. It was estimated that synthetic calcium silicates and/or calcium silicates hydrates formed in non-stoichiometric mixtures; after mechanochemical and thermal activation, they can be used for the manufacturing of environmentally friendly cementitious materials. It was examined that the induction period lasted 1.5 h in the α-C₂SH/quartz sample, while, in the α-C₂SH-Al/quartz sample, it was shortened to 40–50 min. It should be underlined that, after 60 hours, the total heat (90.53 J/g) of the α-C₂SH/quartz sample was not significantly different from that of α-C₂SH-Al/quartz (96.27 J/g).
6. The preparation technique for the production of a binder material whose strength values (24 MPa after 28 hydration days) match the requirements set upon belite and special low-heat cements was developed. This method combines the hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates and their solid-state sintering at a low temperature.

UDK 666.965(043.3)

SL344. 2019-03-20, 2,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas