

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Tadas Dambrauskas

**α -C₂S HIDRATO SUSIDARYMAS
NESTECIOMETRINĖS SUDĖTIES CaO/SiO₂
MIŠINIUOSE**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Prof. Dr. Kęstutis Baltakys

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. Dr. Rimvydas Kaminskas

α -C₂S HIDRATO SUSIDARYMAS
NESTECHIOMETRINĖS SUDĖTIES CaO/SiO₂
MIŠINIUOSE

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Tadas Dambrauskas

Konsultantas

Lietuvių kalbos

Lekt. Dr. Virginija Stankevičienė

Vadovas

Prof. Dr. Kęstutis Baltakys

Recenzentas

Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tadas Dambrauskas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

α -C₂S hidrato susidarymas nestechiometrinės sudėties CaO/SiO₂ mišiniuose

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. birželio mėn. 02 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Tado Dambrausko** baigiamasis darbas tema „ α -C₂S hidrato susidarymas nestechiometrinės sudėties CaO/SiO₂ mišiniuose“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, 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

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Tadui Dambrauskui**

1. Darbo tema: α -C₂S hidrato susidarymas nestechiometrinės sudėties CaO/SiO₂ mišiniuose
2. Darbo tikslas: ištirti α -C₂S hidrato kristalizaciją nestechiometrinės sudėties mišiniuose, sandaros ypatybes ir pasiūlyti perspektyvias taikymo sritis.

Darbo uždaviniai:

1. Termodinaminiais skaičiavimais įvertinti reakcijų vyksmo, kai pradinio mišinio molinis C/S santykis kinta nuo 1 iki 2, spontaniškumą.
 2. Ištirti žaliavų cheminės prigimties, aktyvumo, mišinių sudėties bei hidroterminės sintezės parametrų įtaką α -C₂S hidrato susidarymui ir patvarumui.
 3. Nustatyti bei termodinaminiais skaičiavimais pagrįsti adsorbuoto vandens įtaką α -C₂S hidrato struktūrai.
 4. Ištirti rišamosios medžiagos hidratacijos mechanizmą ir stiprumines savybes.
3. Darbo sudėtinės dalys:
- 3.1. Įvadas;
 - 3.2. Literatūrinių duomenų analizė;
 - 3.3. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika;
 - 3.4. Rezultatai ir jų aptarimas;
 - 3.5. Išvados;
 - 3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. birželio 04 d.

Vadovas: Prof. Kęstutis Baltakys
(vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

Užduotį gavau: Tadas Dambrauskas
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

Turinys

Paveikslų sąrašas	6
Lentelių sąrašas.....	7
Santrauka	8
Summary.....	9
Santrumpos	10
Įvadas.....	11
1. Literatūrinių duomenų analizė.....	13
1.1. Kalcio hidrosilikatų apibūdinimas ir klasifikacija	13
1.2. α -C ₂ S hidrato ir jam giminingų junginių susidarymo ir stabilumo sąlygos.....	15
1.3. α -C ₂ S hidrato ir jam giminingų junginių kristalų gardelės struktūra	18
1.4. Hidrosilikatinių cementų apibūdinimas	20
2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika.....	26
2.1. Naudotos medžiagos	26
2.2. Tyrimų metodika.....	27
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	33
3.1. Reakcijų vyksmo Ca(OH) ₂ -SiO ₂ -H ₂ O sistemoje, kai C/S santykis lygus 1–2, spontaniškumo įvertinimas	33
3.2. Žaliavų prigimties ir jų molinio C/S santykio įtaka α -C ₂ S hidrato kristalizacijai 175 °C temperatūroje	36
3.3. Žaliavų prigimties ir jų molinio C/S santykio įtaka α -C ₂ S hidrato kristalizacijai 200 °C temperatūroje	51
3.4. Adsorbuoto vandens įtaka α -C ₂ S hidrato kristalų gardelės struktūrai	66
3.5. Hidrosilikatinio cemento rišamosios savybės	74
3.6. Hidrosilikatinio cemento gamybos technologinės rekomendacijos.....	80
Išvados.....	82
Bibliografinių nuorodų sąrašas	83

Paveikslų sąrašas

1.1 pav.	Kalcio hidrosilikatų susidarymo hidroterminės sintezės metu priklausomybė nuo temperatūros ir molinio C/S santykio	13 psl.
1.2 pav.	α -C ₂ S hidrato kristalų gardelės struktūra	18 psl.
1.3 pav.	α – C ₂ S hidrato SEM nuotrauka	18 psl.
1.4 pav.	Hilebrandito SEM nuotrauka	19 psl.
1.5 pav.	Hilebrandito kristalų gardelės struktūra	19 psl.
1.6 pav.	Kilchoanito kristalų gardelės struktūra	20 psl.
1.7 pav.	Kilchoanito (globulės) ir ksonotlito (plaušeliai) SEM nuotrauka (x5000)	20 psl.
1.8 pav.	KS hidratacijos mikrokalometrinės analizės kreivė: 1 – pradinis hidratacijos periodas; 2 – indukcinis periodas; 3 – pagreitinėjimo periodas; 4 – sulėtėjimo periodas; 5 – lėtasis periodas	23 psl.
2.1 pav.	Kalcio oksido granulimetrinė sudėtis	26 psl.
2.2 pav.	Amorfinio silicio dioksido granulimetrinė sudėtis	26 psl.
2.3 pav.	Ca(OH) ₂ priklausančios smailės ($d = 0,262$ nm) intensyvumo priklausomybė nuo koncentracijos	28 psl.
2.4 pav.	Gradavimo grafikas apskaičiuoti Ca(OH) ₂ kiekiui mišinyje	28 psl.
3.1 pav.	Gibso energijos priklausomybė nuo C/S santykio esant skirtingoms temperatūroms: a – 100 °C, b – 125 °C, c – 150 °C, d – 175 °C, e – 200 °C, f – 225 °C	34 psl.
3.2 pav.	Ca(OH) ₂ (a) ir SiO ₂ (b) tirpumai vandenyje esant skirtingam C/S santykiui	35 psl.
3.3 pav.	Kvarco, amorfinio SiO ₂ (a) ir Ca(OH) ₂ (b) tirpumo priklausomybė nuo temperatūros	36 psl.
3.4 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16	37 psl.
3.5 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 8 valandos	39 psl.
3.6 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72	40 psl.
3.7 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTG (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 24 valandos	40 psl.
3.8 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos	41 psl.
3.9 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos	42 psl.
3.10 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 48; 3 – 72	43 psl.
3.11 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos	44 psl.
3.12 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: a: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; b: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72	45 psl.
3.13 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 4 valandos	46 psl.
3.14 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 4 valandos	47 psl.
3.15 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 8 valandos	47 psl.
3.16 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 16 valandų	48 psl.
3.17 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 24 valandos	48 psl.
3.18 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos	49 psl.
3.19 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos	49 psl.
3.20 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos	50 psl.
3.21 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 16; 2 – 24; 3 – 72	51 psl.
3.22 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 16; 3 – 72	52 psl.
3.23 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje, h: 1 – 16; 2 – 24	53 psl.
3.24 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 72 valandos	54 psl.
3.25 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės	55 psl.

	200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 –24; 3 – 72	
3.26 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos	55 psl.
3.27 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; 6 – 72	57 psl.
3.28 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 4 valandos	57 psl.
3.29 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 8 valandos	58 psl.
3.30 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 8 valandos	59 psl.
3.31 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 16 valandų	59 psl.
3.32 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 16 valandų	60 psl.
3.33 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.), DTGA (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos	60 psl.
3.34 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos	62 psl.
3.35 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos	62 psl.
3.36 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos	63 psl.
3.37 pav.	Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 72 valandos	63 psl.
3.38 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos	64 psl.
3.39 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 –24; 3 – 72	65 psl.
3.40 pav.	Sintezės produktų RSDA kreivės (a) ir FT-IR spektrai (b) kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75, o hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 16 h: 1 – kai p/p_0 santykis lygus 0; 2 – santykis $p/p_0=1$	66 psl.
3.41 pav.	Sintezės produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai molinis C/S santykis lygus 1,75, o sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 16 valandų, kai p/p_0 santykis lygus: a – 0; b – 0,56; c – 0,877; d – 1	67 psl.
3.42 pav.	Atvirų porų spindulio r_K priklausomybė nuo vandens garų slėgio p/p_0 (a – atviros poros, b – poros kuriose įvykusi vandens garų kondensacija)	69 psl.
3.43 pav.	Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 12 ir 13 reakcijoms	70 psl.
3.44 pav.	Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 14 ir 15 reakcijoms	70 psl.
3.45 pav.	Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros: a – 16–17 reakcijoms; b – 18–21 reakcijoms	72 psl.
3.46 pav.	Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 22–25 reakcijoms	73 psl.
3.47 pav.	RM bandinių RSDA kreivės: 1 – po sumaišymo, 2 – po malimo, 3 – po degimo	75 psl.
3.48 pav.	RM bandinių TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės: a – po malimo, b – po degimo	76 psl.
3.49 pav.	Išsiskyręs šilumos srautas (a) ir išsiskyrusios šilumos kiekis (b) iš RM bandinių	77 psl.
3.50 pav.	Hidratacijos produktų RSDA kreivės: 1 – po 1,8 h , 2 – po 12 h	78 psl.
3.51 pav.	RM bandinių gniuždomasis stipris	78 psl.
3.52 pav.	Hidratacijos produktų po 28 hidratacijos parų RSDA kreivė	79 psl.
3.53 pav.	Hidratacijos produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai hidratacijos trukmė 28 paros	79 psl.
3.54 pav.	α -C ₂ S hidrato (a) ir RM gamybos (b) principinė schema	81 psl.

Lentelių sąrašas

2.1 lent.	Santykinis H ₂ O garų slėgis ore virš H ₂ SO ₄ tirpalų	31 psl.
2.2 lent.	Termodinaminių parametrų vertės esant 25 °C (1 atm).	32 psl.
3.1 lent.	α -C ₂ S hidrato ir portlandito kiekis sintezės produktuose	38 psl.
3.2 lent.	Sintezės produktų būdingųjų absorbcijos juostų charakteristikos	53 psl.
3.3 lent.	Sintezės produktų būdingųjų absorbcijos juostų charakteristikos	61 psl.
3.4 lent.	Reakcijos vykstančios 30–230 °C temperatūros intervale, šilumos kiekio ir masės nuostolių priklausomybė nuo vandens garų slėgio	68 psl.
3.5 lent.	Reakcijos vykstančios 390–510 °C temperatūros intervale, šilumos kiekio ir masės nuostolių priklausomybė nuo vandens garų slėgio	68 psl.
3.6 lent.	12–15 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros	71 psl.
3.7 lent.	16–21 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros	72 psl.
3.8 lent.	22–25 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros	73 psl.

Santrauka

Šiame darbe ištirta α -C₂S hidrato susidarymo ypatumai hidroterminės sintezės metu (4–72 h; 175–200 °C) iš nestechiometrinės sudėties CaO/Ca(OH)₂ ir SiO₂·nH₂O mišinių (molinis CaO/SiO₂ = 1,5–1,75). Nustatyta, kad nemaišomoje Ca(OH)₂–SiO₂·nH₂O–H₂O suspensijoje, kalcio komponentą turintis junginys – portlanditas – reaguoja lėtai. Ištirta, kad 175 °C temperatūroje, jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – α -C₂S hidratas ir C-S-H(II) bei vienbазis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Nustatyta, kad po 48 h sintezės valandų pilnai sureaguoja portlanditas, o C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalizuoja į susidariusius patvarius junginius – α -C₂S hidratą ir C-S-H(I). Pažymėtina, kad sintezę vykdant aukštesnėje temperatūroje (200 °C) po 8 apdoravimo valandų sintezės produktuose dominuoja α -C₂S hidratas su pusiau kristaliniais KHS. Ištirta, kad po 24 izoterminio išlaikymo valandų C-S-H(II) tampa metastabilus ir sintezės produktuose su minėtais KHS identifikuotas ksonotlitas.

Nustatyta, kad CaO ir SiO₂·nH₂O suspensijoje kai mišinio molinis santykis C/S = 1,5–1,75, 175 °C temperatūroje po 8-72 h, o 200 °C temperatūroje po 8-24 h sintezės produktuose dominuoja α -C₂S hidratas. Kai sintezės trukmė trumpesnė sintezės produktuose dominuoja pusiau kristaliniai KHS, o kai ilgesnė – kilchoanitas ir C₈S₅.

Darbe ištirta vandens garų įtaka α -C₂S hidrato struktūrai esant skirtingam vandens garų slėgiui bei atlikti termodinaminiai skaičiavimai hipotetinėms reakcijoms tarp α -C₂S hidrato ir vandens. Ištirta, kad esant 25 °C temperatūrai vandens garų slėgis (p/p_0) virš α -C₂S hidrato bandinio turi įtakos adsorbuoto vandens kiekiui pastarajame junginyje. Nustatyta, kai p/p_0 kinta nuo 0,355 iki 0,87, α -C₂S hidrato bandiniuose vyksta fizikinė vandens adsorbcija, o esant didesniai vandens garų slėgiui ($p/p_0 > 0,87$) vyksta vandens garų kondensaciją medžiagos porose.

Mechaninių savybių nustatymui išamoji medžiaga buvo paruošta intensyviai malant ir išdegu 450 °C temperatūroje 1 h, α -C₂S hidrato (C/S = 1,5; 16 h, 200 °C) ir kvarcinio smėlio mišinio (1:1 pagal masę). Ištirtas išamosios medžiagos hidratacijos mechanizmas ir stipruminės savybės.

Summary

The parameters of α -C₂S hydrate hydrothermal synthesis (4–72 h; 175–200 °C) from a non-stoichiometric composition (the molar ratio $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5\text{--}1.75$) of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mixture in unstirred suspension were determined and a sequence of intermediary compounds formation was examined and explained. It was determined that in unstirred $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O--H}_2\text{O}$ suspensions, calcium containing compound – portlandite – reacted slowly. It was estimated, within 4 hours of isothermal curing at 175 °C α -C₂S hydrate, C-S-H(II) and a low base semi-crystalline C-S-H(I) type calcium silicate hydrate were formed. Within 48 h of hydrothermal synthesis, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was fully reacted and semi-crystalline C-S-H(II) recrystallizes into stable compounds – α -C₂S hydrate and C-S-H(I). It was estimated, within only after 8 h of isothermal curing at 200 °C α -C₂S hydrate start to dominate in the products together with C-S-H(I) and C-S-H(II). It should be underlined that after 24 h of isothermal curing C-S-H(II) becomes metastable and together with mentioned compounds xonotlite was formed.

It was estimated that in the mixture (CaO and $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) with $C/S = 1.5\text{--}1.75$, in the synthesis products α -C₂S hydrate dominates at 175 °C after 8–72 h as at 200 °C – after 8–24 h. When duration of hydrothermal treatment was shorter – C-S-H(I) and C-S-H(II), as longer – kilchoanite and C_8S_5 , prevail in the products.

In this work, a study of water vapour sorption by α -C₂S hydrate in a different humidity was done, and the stability of mentioned calcium silicate hydrate structure dependence on the partial pressure of water vapour was examined. Also, the theoretical calculations of hypothetical reactions parameters between water and α -C₂S hydrate are presented. It was determined that at 25 °C temperature, the water vapour pressure (p/p_0) over α -C₂S hydrate influences the quantity of adsorbed water in the samples. Moreover, at lower p/p_0 pressures (0.355 to 0.87), monolayer of adsorbate is formed, which can be characterized by the heat of physical adsorption. Meanwhile, by increasing p/p_0 , the layer of adsorbate grows, i.e. polymolecular layer is formed and the heat flow of the process is increased, in which value approximates towards the heat flow of water vapour condensation.

The binder material (BM) was prepared by intensive milling and burning of synthetic α -C₂S hydrate ($C/S = 1.5$; 16 h, 200 °C) and quartz mixture (1:1 by mass). It was estimated that the heat evolution and compressive strength properties are characteristic to created binder material.

Santrumpos

C/S – CaO ir SiO₂ molinis santykis

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

K – kietoji medžiaga

KDSK – kiekybinė diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

KHS – kalcio hidrosilikatai

KRSDA – kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

KS – kalcio silikatai

OPC – portlandcementis

p – dalinis adsorbcijos garų slėgis virš adsorbento

p_0 – adsorbcijos sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpalo, esant adsorbcijos temperatūrai

RM – rišamoji medžiaga pagaminta iš 50 % α -C₂S hidrato ir 50 % kvarcinio smėlio

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

S_{BET} – savitojo paviršiaus plotas, nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu

$S_{\text{pav.}}$ – savitojo paviršiaus plotas

TGA – termogravimetrinė analizė

V/C – vandens ir rišamosios masės santykis

VTA – vienalaikė terminė analizė

Ivadas

Kalcio hidrosilikatai – tai silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x , y , p – molių skaičius). Yra žinoma daugiau nei keturiasdešimt kalcio hidrosilikatų, kurių CaO ir SiO_2 molinis santykis kinta nuo 0,44 iki 3,0. Gamtoje šie junginiai susidaro vykstant hidrošiluminiams pokyčiams kalcio karbonatinėse uolienose ir dažnai užpildo smulkaus grūdėtumo bazinių magminių uolienų gyslas. Pramoniniuose gaminiuose KHS susidaro kietėjant cemento akmeniui, garinant silikatinės plytas ar dujų silikatą ir nulemia jų eksploatacines savybes. 2010 m. Karlsruės technologijos universiteto mokslininkai paskelbė, kad dvibazis KHS $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas, jį sumalus su smėliu, pasižymi hidraulinėmis savybėmis. Šio junginio pagrindu jie pasiūlė naują alternatyvią rišamąją medžiagą „Celitement“, kurioje CSH fazė gaunama jau gamybos, o ne cementinio akmens kietėjimo metu. Ji yra chemiškai atspari, dėl mažo kapiliarinių porų kiekio sunkiai karbonizuojasi, o kitos savybės yra artimos portlandcemenčiui.

$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas, kaip gamtinis mineralas, nėra surastas. Jį galima gauti hidroterminės sintezės metu ar kietinant portlandcementį garu. $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacija, yra sudėtingas ir ilgai trunkantis procesas, kadangi pradiniai junginiai sunkiai tirpsta ir/arba mažas jų reakingumas, o susidaręs $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas retai gaunamas grynas ir yra nepatvarus. Žinoma, kad pastarasis dvibazis kalcio hidrosilikatas susidaro per tarpinį junginį – C-S-H(II) ir išlieka stabilus sistemoje, esant net mažiems nesureagavusio pradinio junginio, turinčio CaO komponentą, kiekiams. Esant SiO_2 pertekliui, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas persikristalizuoja į mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatus. Be to, literatūroje pateikiami duomenys apie $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato hidroterminės sintezės sąlygas nestechiometrinės sudėties mišiniuose, priedų įtaką jai ir jų savybes, yra neišsamūs, o dažnai ir prieštaringi.

Darbo tikslas: ištirti $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizaciją nestechiometrinės sudėties mišiniuose, sandaros ypatybes ir pasiūlyti perspektyvias taikymo sritis.

Darbo uždaviniai:

1. Termodinaminiais skaičiavimais įvertinti reakcijų vyksmo, kai pradinio mišinio molinis C/S santykis kinta nuo 1 iki 2, spontaniškumą.
2. Ištirti žaliavų cheminės prigimties, aktyvumo, mišinių sudėties bei hidroterminės sintezės parametrų įtaką $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato susidarymui ir patvarumui.
3. Nustatyti bei termodinaminiais skaičiavimais pagrįsti adsorbuoto vandens įtaką $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato struktūrai.

4. Ištirti rišamosios medžiagos hidratacijos mechanizmą ir stiprumines savybes.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Magistrinio darbo tema paskelbtos trys mokslinės publikacijos leidiniuose su citavimo indeksu ir įtrauktuose į Thomson Reuters Web of Science duomenų bazę: „Romanian journal of materials“ ir dvi „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry“ bei viena – kitame referuojamame leidinyje, įtrauktame į tarptautines duomenų bases: „Cheminė technologija“. Darbe atlikti tyrimų rezultatai paskelbti trejose tarptautinėse ir dvejose studentų konferencijose. Pagal ES Socialinio fondo agentūros, Švietimo ir mokslo ministerijos bei LMT paramos sutartį (Nr. VP1-3,1-ŠMM-01-V-02-002) dalyvauta dvejose mokslinėse praktikose „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“. 2014 metais pateikta paraiška Lietuvos patentui gauti „Bevandenių kalcio silikatų gamybos būdas ir tuo būdu gautas bevandenis kalcio silikatas“, registracijos Nr. 2014 131.

Darbo apimtis

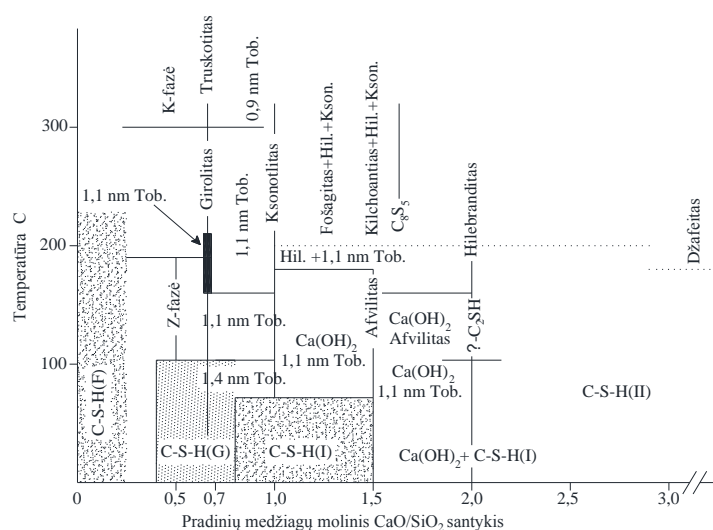
Magistrinį darbą sudaro: įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 144 bibliografinių nuorodų sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 90 puslapiuose, įskaitant 10 lentelių ir 66 paveikslus.

1. Literatūrinių duomenų analizė

1.1. Kalcio hidrosilikatų apibūdinimas ir klasifikacija

Junginiai, susidarantys sočiųjų vandens garų aplinkoje $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje yra daugelio mokslinių darbų objektas, nes jie yra taikomi rišamųjų medžiagų pramonėje, kaip adsorbentai, ir kitose srityse. Kalcio hidrosilikatai – tai silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x , y , p – molių skaičius) [1, 2]. Kalcio hidrosilikatai skiriasi bazingumu ir mineralų amorfinės bei kristalinės dalies santykiu. Yra žinoma daugiau nei keturiasdešimt KHS, kurių CaO ir SiO_2 molinis santykis kinta nuo 0,44 iki 3,0 [1, 3, 4]. Daugelis šių junginių randami gamtoje dažniausiai kartu su vulkaninėmis kalcio uolienomis, o kiti susidaro kietinant gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO_2 mišinius laboratorijoje [5-11].

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje priklausomai nuo C/S molinio santykio ir sintezės parametrų galima susintetinti įvairius KHS grupės junginius (1.1 pav.) [12].



1.1 pav. Kalcio hidrosilikatų susidarymo hidroterminės sintezės metu priklausomybė nuo temperatūros ir molinio C/S santykio

Kalcio hidrosilikatų sintezei įtakos turi reakcijų trukmė, temperatūra, pradinio mišinio sudėtis, jo komponentų dispersiškumas ir prigimtis, priedai, vandens/kietųjų medžiagų santykis, maišymo intensyvumas ir kt. [13, 14]. KHS įvairovė ir gausus jų kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių cheminių elementų kiekis apsunkina struktūros ir savybių tyrimą. Pažymėtina, kad ne visų kalcio hidrosilikatų kristalų struktūros yra ištirtos bei aiškios, o jų klasifikacija nuolat tobulinama. Šiuo metu, mokslininkai naudoja H. F. W. Taylor ir R. M. Roy klasifikaciją [2, 15], kuri yra nuolat atnaujinama (1996 metais papildė W. Kraus ir G. Nolze [16]; 2008 metais - I. G. Richardson [17]). Pagal šią klasifikaciją KHS skirstomi į: dženito, girolito, tobermorito,

volastonito, γ -Ca₂SiO₄ ir kitų KHS bei kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarantių KHS grupės.

Dženito grupei priklauso: C-S-H(II), dženitas, metadžėnitas. Šios grupės junginių struktūra artima blogai išsikristalinusiems KHS.

Girolito grupei priklauso: fedoritas, girolitas, K-fazė, reiritas, truskotitas, Z-fazė. Šie KHS yra mažo bazingumo, kurių molinis C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 0,71 [17-23]. Vis plačiau domimasi girolitu [22-29], nes jis gali būti panaudotas kaip adsorbentas valant sunkiaisiais metalais užterštus vandenius.

Tobermorito grupei priklauso: C-S-H(I) ($C/S \leq 1,5$), 0,9 nm klinotobermoritas, klinotobermoritas, oelitas, 0,93 nm tobermoritas, 1,1 nm tobermoritas, 1,13 nm tobermoritas, 1,4 nm tobermoritas, [1, 25, 30]. Tobermoritai yra pagrindiniai junginiai, susidarantys pramoniniuose silikatinuose gaminiuose [25, 30-34]. Tobermorito gelis susidaro natūraliomis sąlygomis kietėjant portlandcemenčiui [1].

Volastonito grupei priklauso: fogašitas, hilebranditas, ksonotlitas, nekoitas, okenitas, pektolitas, volastonitas. Didžiausią praktinę reikšmę turi ksonotlitas (6CaO·6SiO₂·H₂O) ir hilebranditas (2CaO·SiO₂·H₂O). Ksonotlitas suteikia autoklaviniams dirbiniams stiprumą bei naudojamas kaip termoizoliacinė medžiaga arba kaip pluoštinis priedas statybinėms medžiagoms. Hilebranditas naudojamas belitinio cemento sintezei [1, 17, 35].

γ -Ca₂SiO₄ grupę sudaro: kalcio chondrotitas, kilchoanitas. Apie šios grupės kalcio hidrosilikatų susidarymą yra mažai duomenų.

Kiti KHS: 0,315 nm-fazė, afvilitas, α -C₂S hidratas, C₃S hidratas, delaitas, džafaitas, fazė Y, kilaitas, kupidinas, poldervartitas, rozengagnitas, suolunitas, tileitas. Daugelis šių junginių neturi praktinio pritaikomumo. Pramoniniuose gaminiuose susidaro tik α -C₂S hidratas, kuris gali būti naudojamas silikatinių cementų gamyboje.

Kiti hidroterminėmis sąlygomis susidarantys mineralai: bišulitas, fukalitas, kotoito hidrogranatas, skoititas, stratlingitas, rustamitas.

Pažymėtina, kad literatūroje pateikiami duomenys apie atskirų kalcio hidrosilikatų susidarymo sąlygas, sudėtį, savybes ir struktūrą yra neišsamūs, o dažnai ir prieštaringi. Žinoma, kad nuo KHS mineralinės sudėties priklauso jų panaudojimo galimybės ir gaminių savybės. Rišamųjų medžiagų chemijoje yra svarbūs dvibaziai kalcio hidrosilikatai: hilebranditas, α -C₂SH ir γ -C₂S hidratas [36-38].

1.2. α -C₂S hidrato ir jam giminingų junginių susidarymo ir stabilumo sąlygos

α -C₂S hidratas atrastas 1929 metais apdorojant portlandcemenčio skiedinį garu [39, 40]. Nuo to laiko α -C₂S hidrato sintezė buvo vykdoma hidroterminėmis sąlygomis iš kalcio oksido ir silicio dioksido arba iš kalcio silikatų [41]. L. Heller (1952) [39] tirtomis hidroterminės sintezės sąlygomis (100-200° C; iki 7 parų) nustatė, kad pradinis sintezės produktas yra kalcio hidrosilikatas (I) (C-S-H(I)), o ilginant sintezę susidaro α -C₂S hidratas ir galiausiai hilebranditas ir/arba afvilitas.

G. L. Kalousek ir kt. (1952) [42] tyrė silicio dioksido formų (kvarco ir silicio rūgšties), maišymo ir hidroterminės sintezės sąlygų įtaką α -, β - ir γ - tipo dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymui. α -C₂S hidratas buvo susintetintas iš kalkių ir kvarco mišinio suspensijos, kurios C/S molinis santykis lygus 1,8-2,4. Pažymėtina, kad visų junginių RSDA spektruose identifikuoti daugelis arba visi kristaliniam Ca(OH)₂ priklausantys difrakciniai maksimumai.

Daug tyrimų atlikta tiriant α -C₂S hidrato sintezę stochiometrinės sudėties mišiniuose [2, 43, 44]. Pastarasis KHS gali būti susintetintas iš kalkių ir kvarco [2, 45] arba iš kalkių ir koloidinio silicio dioksido mišinio [46]. Literatūros duomenimis [47, 48], α -C₂S hidratas gali būti lengvai susintetintas iš CaO ir silicio rūgšties mišinio 150-200 °C temperatūros intervale, tačiau kristalizacija iš kvarco ir Ca(OH)₂ yra lėta. Geriausi rezultatai gauti kai pradinės sintezės žaliavos buvo C₂S polimorfinės atmainos [27, 49]. H. F. W. Taylor [41] nustatė, kad hidroterminės sintezės metu α -C₂S hidrato kristalizaciją skatina kristalizacijos centrų buvimas.

Žinoma, kad α -C₂S hidratas susidaro per tarpinį junginį – C-S-H(II) ir išlieka stabilus sistemoje, esant net mažiems nsureagavusio pradinio junginio, turinčio CaO komponentą, kiekiam [39, 42]. Esant SiO₂ pertekliui, α -C₂S hidratas persikristalizuoja į mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatus. Susidarančio α -C₂S hidrato kiekis priklauso nuo SiO₂ komponentą turinčių žaliavų prigimties ir aktyvumo [50]. Teigiama, kad α -C₂S hidratas susidaro 120 °C temperatūroje ir išliak stabilus esant padidintam slėgiui (400 bar) [51]. Tie patys autoriai daro išvadą, kad slėgio didinimas pirmajame hidroterminio apdorojimo etape skatina α -C₂S hidrato susidarymą, bei stabdo jo persikristalizavimą į patvaresnius junginius hilebranditą ir dženitą [52]. α -C₂S hidratas kambario sąlygomis išlieka stabilus, kadangi jis neaktyvus hidratacijai, tačiau jis lėtai karbonizuoja [53].

Gendvilas ir kt. autoriai tyrė α -C₂S hidrato susidarymą stochiometrinės sudėties kalcio oksido ir amorfinio silicio dioksido mišiniuose (C/S – 2) [54-57]. Autoriai nustatė, kad α -C₂S hidratą sintetinti 150 °C temperatūroje yra neefektyvu, kadangi net po 16 hidroterminio išlaikymo valandų lieka didelis kiekis nsureagavusio portlandito. Be to autoriai nustatė, kad hidroterminio apdorojimo temperatūra turi įtakos sintezės produktų mineralinei sudėčiai, nes 175

°C temperatūroje po 16 h sintezės produktuose vyrauja α -C₂S hidratas su portlanditu, o 200 °C temperatūroje produktuose identifikuoti α -C₂S hidratas, hilebranditas bei portlandito pėdsakai. Autoriai teigia, kad maišomose suspensijose pradinės žaliavos reaguoja greičiau.

Šiaučiūnas ir kt. tirdami Lietuvos uolienu panaudojimą KHS sintezei nustatė, kad α -C₂S hidratas gali būti susintetintas iš gamtinių uolienu mišinių, kuriuose molinis C/S santykis lygus 2 [55, 58]. Autoriai teigia, kad α -C₂S hidrato hidroterminė sintezė 175 °C ir 200 °C temperatūrose, opokos ir kreidos mergelio mišiniuose yra ekonomiškai neefektyvi, nes pradinės žaliavos reaguoja lėtai, o susidariusio α -C₂S hidrato kiekis didėja lėtai. Tuo tarpu maišomose suspensijos 200 °C temperatūroje, jau po 2 hidroterminio apdorojimo valandų identifikuotas α -C₂S hidratas, o po 4-8 h nesureagavusio portlandito lieka ~2 %. Pažymėtina, kad autoriai ištyrė α -C₂S hidrato susidarymą hidroterminės sintezės metu, maišomose suspensijose 200 °C temperatūroje, klinčių ir kvarcinio smėlio mišinyje. Nustatė, kad pradinės žaliavos reaguoja lėtai, todėl panaudojo Na₂O priedą, kuris paspartino kvarco tirpimą. Ištyrė, kad mišiniuose priedu, α -C₂S hidratas vyraujančiu junginiu tampa jau po 8 h hidroterminio apdorojimo.

Taigi, α -C₂S hidrato kristalizacija iš įvairių pradinių žaliavų (kurių molinis santykis C/S = 2) yra sudėtingas ir ilgai trunkantis procesas, kadangi pradiniai junginiai sunkiai tirpsta ir/arba mažas jų reakingumas, o susidaręs α -C₂S hidratas retai gaunamas grynas ir yra nepatvarus.

Hilebranditas $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (β -C₂S hidratas) atrastas 1908 metais [59, 60] tačiau jo sintezės sąlygos yra mažai ištirtos, nes pastarąjį KHS sunku susintetinti gryną [2, 59] ir tik 20 amžiaus pabaigoje, buvo atrastos jo panaudojimo galimybės: silikatinių cementų gamyboje [61, 62]. Žinoma, kad hilebranditas, degamas 500 °C temperatūroje, pereina į bevandenį β -C₂S – vieną iš dviejų svarbiausių portlandcemenčio mineralų. Ištirta, kad tokiu būdu gautas β -C₂S hidratuojasi daug greičiau – kambario temperatūroje jo hidratacija baigiasi per 28 paras, tuo tarpu tradiciniu būdu gauto β -C₂S hidratacijos laipsnis net po 50 parų tesiekia 40 % [61].

Literatūros duomenimis hilebranditas pirmą kartą susintetintas 1941 metais iš CaO ir silikagelio mišinio hidroterminės sintezės metu 300 °C temperatūroje [63]. Šie autoriai teigia, kad susintetino hilebrandito ir ksonotlito mišinį. Vėliau 1951 metais Taylor ir Heller tirdami KHS susidarymą nestechiometriniuose (C/S–1,5) mišiniuose iš kalcio hidroksido ir silikagelio nustatė, kad hilebranditas susidaro 180-200 °C temperatūroje [64].

Siekiant susintetinti gryną hilebranditą atlikta nemažai tyrimų. Daugelio mokslinių tyrimų rezultatai yra prieštaringi. Hu ir kiti autoriai [7] teigia, kad hilebranditą galima susintetinti hidroterminėmis sąlygomis, 200 °C temperatūroje iš Ca(OH)₂ ir kvarco mišinio per 12 dienų. Tačiau hilebranditas žymiai greičiau gali būti susintetintas hidroterminės sintezės metu iš stochiometrinio CaO ir SiO₂ mišinio: [59] darbe teigiama, kad 200 °C temperatūroje

hilebranditas susidaro per 7 paras, [65] – 250 °C temperatūroje – per 4 paras, o [7] – 220 °C temperatūroje susintetinamas tik per 1 parą.

Mokslininkų atlikti hilebrandito sintezės tyrimai parodė, kad pastarojo KHS kristalizacija vyksta hidroterminėmis sąlygomis įvairiose kalcio ir silicio komponentus turinčių žaliavų mišiniuose: kalcio komponentą turinčios žaliavos: C_3S [66]; CaO [7, 59, 66] ar $Ca(OH)_2$ [7, 63, 64], silicio komponentą turinčios žaliavos: amorfinis SiO_2 [7, 59, 66], kvarcas [62, 67] arba silikagelis [64, 66]. Pažymėtina, kad hilebranditas gaunamas hidroterminio apdorojimo metu iš kitų KHS. Žinoma, kad $\alpha-C_2SH$ aukštesnėje nei 140 °C temperatūroje o afvilitas 160±10 °C temperatūroje persikristalizuoja į hilebranditą [6, 64]. Ištirta, kad ilgai apdorojant fošagitą 200 °C temperatūroje, jis persikristalizuoja į ksonotlitą ir hilebranditą [68].

Susintetintas hilebranditas yra stabilus plačiame temperatūrų intervale ilgą laiką. Jo persikristalizavimo į kitus KHS temperatūros įvairiuose literatūros šaltiniuose nurodomos skirtingos: vieni autoriai teigia, kad jis yra stabilus 140 °C temperatūroje [69], kiti kad 140-180 °C temperatūros intervale [70, 71], ar 150–210 °C [6] ir 150–250 °C temperatūros intervaluose [72, 73]. Hu ir kiti autoriai [7] teigia, kad autoklave esant temperatūrai iki 350 °C hilebranditas išlieka stabilus. Šioje temperatūroje tik po paros atsirado pirmos delailito kristalų užuomazgos, net ir po dvejų parų didžioji masės dalis buvo hilebranditas. Hilebranditas į delailitą persikristalizavo tik 400 °C temperatūroje.

Kilchoanitas ($Ca_3Si_2O_7$) kalcio silikatas priklausantis kalcio hidrosilikatų grupei [2, 15-17]. Kilchoanitas sunkiai susintetinamas grynas ir gamtoje randamas tik su rankinitu. Pirmą kartą susintetintas 1959 metais [74] o gamtoje rastas 1961 metais Škotijoje [75]. Literatūros duomenų apie kilchoanito sintezę yra mažai. Mitsuda su bendraautoriais tyrė kilchoanito sintezę esant 500-1000 atm slėgiui iš smulkiadispersio kvarco (dalelių dydis iki 28 μm) ir kalcio oksido mišinio [74, 76]. Autoriai nustatė, kad kilchoanitas su volostonito ir ksonotlito priemaišomis susidaro 280-600 °C temperatūros intervale, tik tada kai sintezei naudojamas kvarcas, kurio dalelių dydis buvo 3-7 μm , visais kitais atvejais gauti mišiniai su kitais kalcio hidrosilikatais.

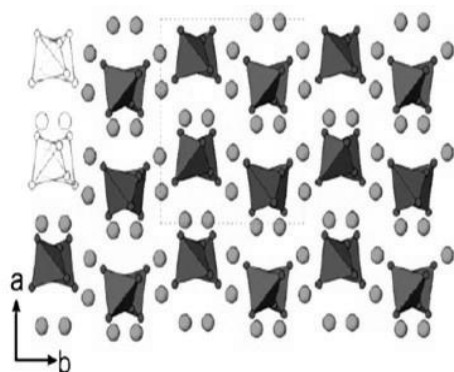
Pavieniuose straipsniuose minima apie kilchoanito susidarymą hidroterminės sintezės metu iš įvairių kalcio hidrosilikatų, tačiau gaunamas nedidelis kiekis kilchoanito mišiniuose su kitais KS ar KHS. Méducin ir kt. [59] tirdami kalcio hidrosilikatų kristalizaciją hidroterminės sintezės metu susintetino $\alpha-C_2S$ hidrato, C-S-H, džafaito, ksonotlito ir kilchoanito mišinį. Sintezei buvo naudojamas trikalčio silikato ir kvarco mišinys kurio C/S santykis lygus 1,5, o hidroterminio apdorojimo trukmė 200 °C temperatūroje, 600 atm. slėgyje buvo 4 paras.

Keliuose literatūros šaltiniuose minima, kad kilchoanitas gali būti susintetintas hidroterminės sintezės metu iš $\beta-C_2S$. Black ir kiti teigia [18], kad sintetinat $\alpha-C_2S$ hidratą, hidroterminėje

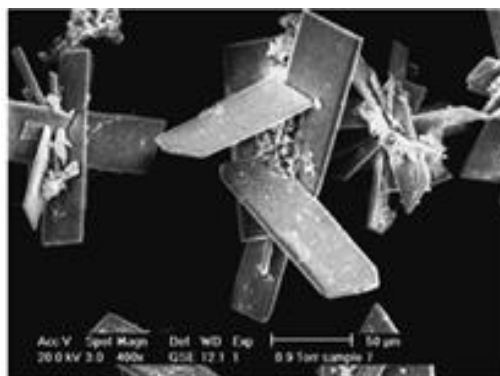
aplinkoje 200 °C temperatūroje, iš mechaniškai-chemiškai suaktyvinto β -C₂S, po 7 hidroterminio apdoravimo dienų identifikuotas α -C₂S hidratas su kilchoanito ir kalcito pėdsakais. Yanagisawa ir kiti teigia [7, 77], kad kilchoanitas ir kalcio chondroditas susintetintas iš β -C₂S hidroterminės sintezės metu, aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje. Tie patys autoriai teigia, kad kilchoanitas ir kalcio chondroditas susiformuoja iš Ca₈Si₅O₁₈, o 350 °C temperatūroje po 1 paros Ca₈Si₅O₁₈ visiškai suskyla į kilchoanitą ir kalcio chondroditą.

1.3. α -C₂S hidrato ir jam giminingų junginių kristalų gardelės struktūra

α -C₂S hidratas kaip gamtinis mineralas nėra surastas. Jam būdingas pats mažiausias polimerizacijos laipsnis, t. y. struktūroje vyrauja izoliuoti silikatiniai tetraedrai (1.2 pav.) [49]. Šis junginys pagal struktūrą priskiriamas ortosilikatams, ir pirmą kartą buvo aprašytas Heller darbe [39]. But ir Raškovič patikslino α -C₂S hidrato struktūrą ir pateikė šią formulę – (C₁₀S₅H₆) [78]. 1993 metais Yano [49], o 1994 metais Marsh [79] patikslino α -C₂S hidrato struktūrą ir pateikė šią struktūrinę formulę: Ca₂(SiO₃OH)(OH).



1.2 pav. α -C₂S hidrato kristalų gardelės struktūra



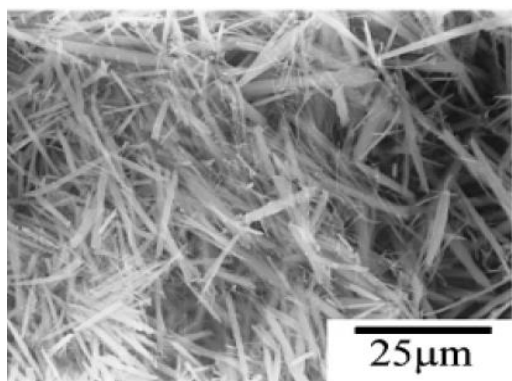
1.3 pav. α -C₂S hidrato SEM nuotrauka

α -C₂S hidrato kristalai yra ortorombiniai, o gardelės parametrai: a = 9,476 Å, b = 9,198 Å, c = 10,648 Å [59]. α -C₂S hidrato kristalai priskiriami P2₁2₁2₁ simetrijos klasei [79] kurie kristalinsi į dideles (200 × 50 × 10 μm) stačiakampes plokšteles (1.3 pav.) [80]. Pastarojo KHS struktūroje silicis, susijungęs su trimis deguonies atomais ir viena hidroksilo grupe, sudaro [HSiO₄]³⁻ anjonines grupes [68]. Dvi vandens molekulės su hidroksilo grupėmis suformuoja vandenilinių ryšių tinklą, kuris išlaiko ne tik izoliuotus tetraedrus, bet kartu ir sutvirtina visą struktūrą (1.2 pav.) [49].

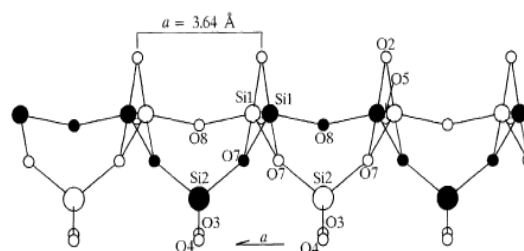
Hilebranditas (Ca₂SiO₃(OH)₂) gamtinis mineralas, kurį galima susintetinti hidroterminėje aplinkoje bei susidaro kietėjant portlandcemenčiui [81]. Hilebrandito struktūra pirmą kartą aprašyta 1953 vėliau 1976 ir 1986 metais, tačiau aprašyta struktūra buvo netiksli, nes nepavykdavo gauti švaraus junginio [82-84]. Ištyrus hilebrandito sintezę ir susintetinus gryną

medžiagą jo struktūra buvo patikslinta [7, 65, 81]. Hilebranditas priklauso inosilikatų grupei, kurie atsižvelgiant į polimerizacijos laipsnį gali būti skirstomi į du pogrupius: su viena grandine (visi tetraedrai Q2) ir su dviem grandinėm (tetraedrai 2/3 Q2 ir 1/3 Q3) [68]. Hilebranditas priklauso pirmajam pogrupiui, t.y. visi SiO₄ tetraedrai yra Q2 [65].

Hilebrandito kristalai yra ortorombiniai, kurių gardelės parametrai: $a = 3,639 \text{ \AA}$, $b = 16,311 \text{ \AA}$ ir $c = 11,829 \text{ \AA}$. Hilebrandito kristalai priklauso Cmc21 simetrijos klasei, [59, 81, 82] kurie kristalinasi į netvarkingai išsidėsčiusius adatėlių formos kristalus (1.4 pav) [7].



1.4 pav. Hilebrandito SEM nuotrauka

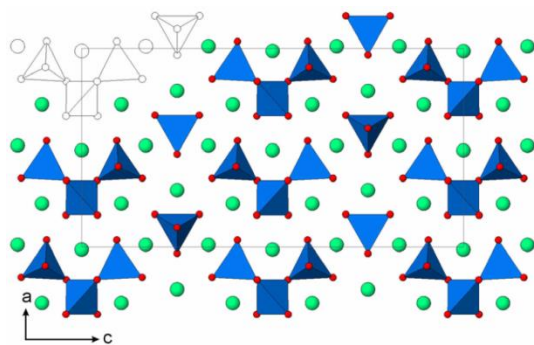


1.5 pav. Hilebrandito kristalų gardelės struktūra

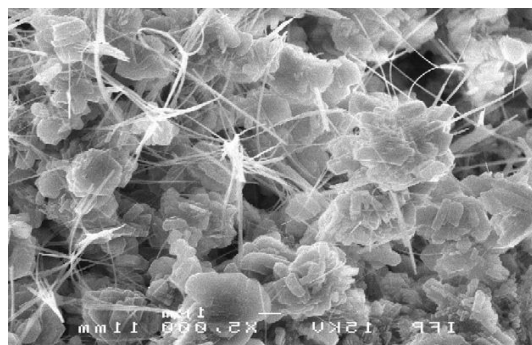
Hilebrandito kristalų struktūra susideda iš CaO poliedrų trimačio tinklo ir vieno Si₃O₈ dioktaedro išsidėsčiusio struktūrinėse tuštumos lygiagrečiai a ašies atžvilgiu (1.5 pav.). Hilebrandito struktūroje vyrauja grandinės sudarytos iš dviejų tipų Si atomų (Si(1), Si(2)), kiekvienas iš jų yra pusiau okupuotas. Hilebrandito grandines sudaro tarpusavyje susijungę Si(1)O₄ tetraedrai, o jas tarpusavyje jungia Si(2)O₄ tetraedrai. Tokio tipo grandinės randamos fošagite, volastonite, tobermorite ir kituose KHS. Hilebrandito struktūroje kalcio jonai aptinkami trejose nepriklausomose pozicijose, o jų koordinacinis skaičius yra 6 ir 7. Ca-(O,OH) poliedrai jungiasi dvejomis bendromis kraštinėmis su kitais dvejais Ca poliedrais suformuodami kolonas, lygiagrečias (100) plokštumai. Į Ca-(O,OH) poliedrų karkasą įsiterpia SiO₄ grandinės, kurios sustiprina ryšius tarp plokštumų [7, 10, 64, 65, 81].

Gamtinis **Ca₃Si₂O₇** kristalinasi į rankinitą ir **kilchoanitą** [85]. Kilchoanitas kalcio silikatas, tačiau pagal Richardson klasifikaciją priskiriamas kalcio hidrosilikatams [17]. Roy ir kt. nustatė, kad priklausomai nuo sintezės sąlygų kilchoanito struktūroje gali būti viena molekulė vandens [86, 87], tačiau vėlesni tyrimai parodė, kad kilchoanitas yra bevandenis [59, 68, 85]. Kadangi, gamtinis kilchoanitas visada randamas su rankinitu Roy ir kt. teigė, kad kilchoanitas yra sudarytas iš tų pačių struktūrinių elementų ([Si₂O₇]⁻⁶) kaip ir rankinitas [87, 88]. Taylor [89] patikslino kilchoanito struktūrą, ir nustatė, kad kilchoanitas sudarytas iš izoliuotų [SiO₄]⁻⁴ ir

[Si₃O₁₀]⁻⁸ grupių (1.6 pav.), kurių santykis 1:1 o struktūrinė formulė gali būti užrašyta: Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀) [59, 68, 85].



1.6 pav. Kilchoanito kristalų gardelės struktūra



1.7 pav. Kilchoanito (globulės) ir ksonotlito (plaušeliai) SEM nuotrauka (x5000)

Kilchoanitas – priklauso sorosilikatų grupei, kurio molinis CaO/SiO₂ santykis lygus 1,5 [68]. Kilchoanito kristalai yra ortorombiniai, o gardelės parametrai: a = 11,433 Å, b = 5,08 Å, c = 22,017 Å [85, 89, 90]. Kilchoanito kristalai priklauso Ima2 simetrijos klasei kurie yra globulių formos (1.7 pav.) [59].

1.4. Hidrosilikatinių cementų apibūdinimas

Pasaulyje per metus 1 žmogui sunaudojama apie 1 m³ betono, t.y. beveik 10 kartų daugiau, negu visų kitų dirbtinių medžiagų, kartu paėmus. Didžiosios dalies konstrukcinių betonų rišamoji medžiaga yra cementas, kurio gamyba siekia daugiau nei 3,4 milijardų tonų per metus ir tikėtina, kad iki 2050 metų gali padidėti iki 4,4 milijardų tonų [91-93]. Pažymėtina kad, jo gamyba susijusi su milžiniškomis energetinėmis sąnaudomis ir didele CO₂ emisija. Gaminant 1 toną cemento yra sunaudojama 4,7–6,3 GJ/t energijos (apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) [93-96] ir į atmosferą išskiriama 0,89-1,1 tona CO₂ [97-100], o tai sudaro 5–7 % visos pasaulinės CO₂ emisijos [97, 98, 101-105].

Didėjant cemento gamybos apimčiai – didėja CO₂ emisijos kiekis. Pažymėtina, kad 1990 metais išskiriamų CO₂ dujų kiekis siekė 576 mln. tonų, 2010 m – 1,88 mlrd. tonų, todėl 2050 m pasaulinių dujų emisija gali viršyti 2,5 mlrd. tonų. Pažymėtina, kad kuriant naujas gamybos technologijas, naudojant biokurą/atsinaujinančius energijos šaltinius, pakeičiant dalį klinkerio ir t.t. [106], iki 2050 metų cemento gamybos metu išskiriamas CO₂ kiekis gali būti sumažintas iki 1,55 mlrd. tonų

Žinoma, kad CO₂ dujos turi įtakos pasaulinio atšilimo procesui [102, 107], todėl didėja susidomėjimas alternatyviomis rišamosiomis medžiagomis, kurios galėtų pakeisti portlandcementą. Siekiama sukurti tokias alternatyvias RM, kurių stipruminės savybės būtų

analogiškas portlandcemenčio, tačiau gamybos metu išsiskirtų mažiau CO₂. Daugelis alternatyvių RM stipruminėmis savybėmis neprilygsta portlandcemenčiui, bei nepakankamai ištirta jų bei hidratacijos/kietinimo produktų susidarymas [108]. Todėl pastaraisiais metais didžiulis dėmesys skiriamas naujų technologijų pritaikymui cementinėse sistemose. Priklausomai nuo vyraujančio komponento alternatyviosios rišamosios medžiagos yra klasifikuojamos [109]:

1. Magnio oksichloridiniai cementai;
2. Belitiniai cementai;
3. Sulfatiniai šlako cementai;
4. Aliuminatiniai cementai;
5. Kalcio sulfoaluminatiniai cementai;
6. Kalcio aluminatiniai cementai;
7. Kalcio fosfatiniai cementai;
8. Portlandito/brusitiniai rišikliai.

Cementai savo sudėtyje turintys didelį kiekį C₂S vadinami *belitiniais cementais*. Palyginus su portlandcemenčiu belitinio cemento gamybos metu sutaupoma iki 20 % energijos, nes C₂S susidarymo šiluma 1336 kJ/kg, o tuo tarpu C₃S – 1848 kJ/kg. Pažymėtina, kad belitinio cemento gamybos metu išsiskiriančio CO₂ kiekis yra mažesnis nei OPC, nes sunaudojama mažiau CaCO₃. Deja, pradinėse kietėjimo stadijose šių rišamųjų medžiagų stipris yra mažesnis [110, 111].

Pramonėje naudojami trys pagrindiniai belitinio cemento gamybos būdai [112]:

Pirmasis: belitinio cemento gamyba kietafazio sukepimo būdu. Belitas susidaro 1350°C temperatūroje, kai pradinių komponentų sudėtis atitinka šį molinį santykį: CaO/SiO₂ = 2. Šis belito gamybos būdas yra labai sudėtingas ne tik dėl aukštos temperatūros bet ir dėl greito aušinimo, kuris yra būtinas norint gauti tinkamą belito atmainą. Įvairius priedų panaudojimas leidžia sumažinti belito susidarymo temperatūra iki 1150 °C.

Antrasis: gamyba zolių – gelių būdu. Šio gamybos metu belitas susidaro žemesnėje temperatūroje. Pradiniai tirpūs pradiniai kalcio ir silicio komponentai (pvz.: kalcio nitratas ir SiO₂ gelis) reikiamaiais kiekiais ištirpinami skystoje, dažniausiai vandeninėje terpėje ir gerai išmaišomi. Perteklinis tirpiklis pašalinamas džiovinat, o gautas gelis degamas, po 1 valandos degami 750 °C temperatūroje susidaro belitas. Šiuo gamybos būdu pagamintas belitas pasižymi dideliu savitojo paviršiaus plotu (S_{BET}: 7,43–12,94 m²/g.).

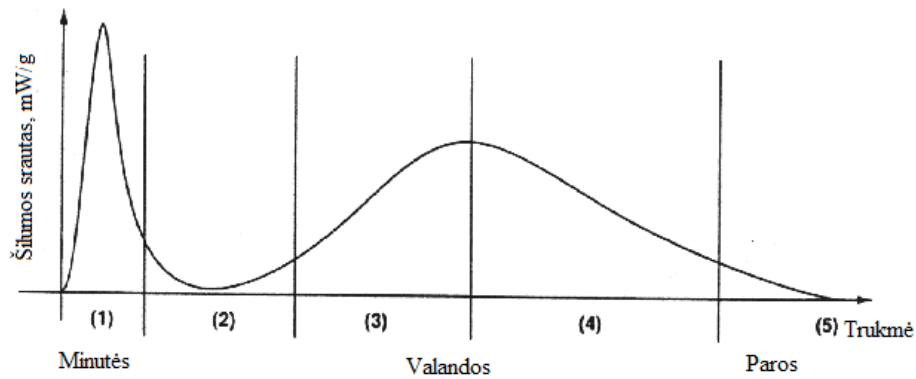
Trečiasis: belito gamyba dvistadijiniu būdu. Šis gamybos būdas susideda iš dviejų etapų/stadijų: hidroterminės sintezės bei susidariusio dikalcio hidrosilikato dehidratacijos, t.y. tarpinio produktų terminio apdorojimo, kuriu metu susidaro belitinis cementas. Hidroterminės sintezės temperatūra tiesiogiai įtakoja antrosios stadijos temperatūrą t.y. temperatūrą, kurioje

susidaro belitas. Todėl tarpinių produktų apdorojimo temperatūra kinta plačiame intervale: kai hidroterminė sintezė vykdoma 100 °C temperatūroje, belitas susidaro termiškai apdorojant tarpinius junginius 800–1300 °C, temperatūroje, o kai hidroterminė sintezė vykdoma 200–250 °C temperatūroje, tarpinio produkto skilimas vyksta 600 °C, kurio metu susidaro belitas.

Cementų rišimasis ir kietėjimas yra sudėtingas cemento miltelių ir vandens sąveikos rezultatas, kurio metu skirtingo dydžio dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus. Žinoma, kad susidarę hidratai sąveikauja vieni su kitais ir kartu kinta galutinė jų sudėtis [3]. Cemento komponentų ir vandens sąveika vyksta dėl hidratacijos, todėl šis procesas vadinamas – cemento hidratacija, o susidarę junginiai – hidratacijos produktais. Žinoma, kad cementų hidratacijai turi įtakos šie veiksniai [3]:

1. Cemento mineralinė sudėtis;
2. Į cemento mineralus įsiterpę jonai;
3. Cemento dalelių dispersiškumas ir granulimetrinė sudėtis;
4. Vandens – cemento santykis (V/C);
5. Aplinkos temperatūra;
6. Priedai, skirti cemento tešlos savybėms koreguoti;
7. Priedai, skirti daliai cemento pakeisti.

Cementų hidrataciją sudaro seka įvairių egzoterminių reakcijų, kurias aprašyti klasikinėmis cheminėmis lygtimis yra labai sunku [1, 3, 113]. Cemento hidratacijos metu susidaro amorfiniai KHS, kurių bazingumas hidratacijos metu kinta. Su minėtais junginiais, priklausomai nuo cemento rūšies, hidratacijos produktuose identifikuojami kristalinės struktūros junginiai: portlanditas, kalcio sulfohidroaluminatas, etringitas, kvarcas ir kt [1, 3]. Kadangi cementų hidratacija yra egzoterminio pobūdžio, todėl hidratacijos metu vykstančias reakcijas galima pavaizduoti, kaip išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybę nuo hidratacijos trukmės. Šiam hidratacijos tyrimo metodui plačiai naudojama mikrokalorimetrinė analizė. Šios analizės kreivėse stebimas išsiskyrusios šilumos srautas hidratacijos metu. Portlandcemenčio didžiąją dalį sudaro kalcio silikatai (70–80 %), kurių hidratacijos, eigą ir mechanizmą tyrė daugelis mokslininkų. Pažymėtina, kad daugelis hidratacijos reakcijų nėra iki galo ištirtos, o pateikti modeliai prieštarauja vienas kitam. Cemento hidratacijos periodai plačiai aprašyti [1, 113-120] literatūros šaltiniuose. KS hidratacijos metu šilumos srauto kreivėje stebimi penki periodai: pradinis, indukcinis, pagreitėjimo, sulėtėjimo ir lėtasis (1.8 pav.).



1.8 pav. KS hydratacijos mikrokalometrinės analizės kreivė: 1 – pradinis hydratacijos periodas; 2 – indukcinis periodas; 3 – pagreitinėjimo periodas; 4 – sulėtėjimo periodas; 5 – lėtasis periodas

Pradinis hydratacijos periodas (*angl. dissolution period*). Šiuo periodu tirpalas prisotinamas Ca^{2+} , SiO_4^{-4} , OH^- jonų. Iš persotinto tirpalo kristalინasi portlanditas, bei nedidelis kiekis (1–5 %), kalcio silikato gelio, kuris padengia cemento daleles ir trukdo vandeniui patekti į gilesnius cemento dalelių sluoksnius. Po kelių minučių hydratacijos cemento grūdeliai yra padengti hydratacijos produktų sluoksniu. Šiame etape reakcija sustoja ir išsiskiriančios šilumos kiekis smarkiai sumažėja.

Indukcinis periodas (*angl. induction period*). Šis periodas trunka keletą valandų, per kurias cementas turi būti transportuojamas į eksploatacijos vietą. Antrojo periodo (1–4 val.) metu didėja pusiau kristalinių ilgapluoščių KHS (C-S-H gelio) sluoksnis ir baigiasi pradinis periodas, susijęs su masės mainais per pusiau pralaidžią produktų plėvelę link vidinių cemento dalelių sluoksnių. Šis periodas pasižymi itin mažu šilumos srautu.

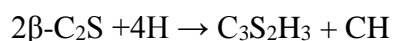
Pagreitinėjimo periodas (*angl. acceleration period*). Šio periodo metų suspensija praranda savo plastiškumą ir virsta cemento akmeniu, kuris daugiau negali būti transportuojamas ar perkeliamas. Pagreitinėjimo periodo pradžią gali paaikškinti pirminio kalcio hidrosilikato kristalų sluoksnio (plėvelės) augimas. Augant pastarajam sluoksniui didėja plėvelės paviršiaus įtempimas ir vandens osmosinis slėgis plėvelėje, todėl plėvelė sutrūkinėja ir prasideda reakcija tarp gilesnių cemento dalelių sluoksnių. Pažymėtina, kad intensyvi cemento dalelių hydratacija pagreitinėjimo periodo metu yra susijusi su C-S-H fazės ir portlandito susidarymu. Formuojantis kalcio hidrosilikatams kalcio jonų koncentracija vandenyje mažėja, o dėl susidariusių šarminių hidroksidų vandens pH tampa 13–14.

Sulėtėjimo periodas (*angl. deceleration period*). Šio periodo metu cemento akmuo sukietėja. KHS kristalai auga nuo cemento dalelių paviršiaus link porų. Jie susipina, todėl pradeda mažėti cemento akmens poringumas ir didėja jo stiprumas. Šio periodo metu baigiasi cemento akmens rišimasis, tačiau cemento akmuo nepasižymi didesniu stiprumu, kuris priklauso

nuo susidariusių kalcio hidrosilikatų. Kadangi pasunkėja vandens difuzija link nehidratuotų cemento dalelių branduolių, sulėtėja kietėjimo ir hidratacijos procesai. Pažymėtina, kad cemento akmens porų tūris mažėja, ilgėjant laikui ir mažėjant V/K santykiui. Šio periodo metu, hidratacijos reakcijos didele dalimi priklauso nuo vandens difuzijos.

Lėtasis periodas (angl. slow reaction period). Šiame periode cemento hidratacijos reakcija priklauso nuo difuzijos proceso. Hidratuotą cemento akmenį sudaro trumpapluoščiai KHS, portlanditas ir nehidratuoto cemento dalelių branduoliai. Tokia cemento akmens struktūra yra vadinama Jungo mikrobetonu. Nustatyta, kad dėl hidratų persikristalizavimo procesų ir tolimesnės cemento dalelių branduolių hidratacijos, cemento akmens stiprumas toliau didėja. Žinoma, kad didžiausią įtaką cemento akmens stiprumo didėjimui turi pusiau KHS kristalizacija, o naujausi moksliniai tyrimai parodė, kad 60–65% visų kalcio hidrosilikatų sudaro Teiloro gelį, o kiti sudaro kompleksinius junginius [3].

Žinoma, kad įprastiniu būdu gauto β -C₂S hidratacija yra lėta, nes per 28 paras hidratuojasi 30–50 % pastarojo KS, o pilnai hidratuotis pastarasis KS gali tik po 5–6 metų. β -C₂S dar vadinamas belitu, kuris yra kietojo tirpalo pavidalu, su įsiterpusiais kalio, natrio, aliuminio ir geležies ir kt. jonais. Tokios priemaišos didina kristalų defektus o tuo pačiu jo aktyvumą hidratacijos metu. Be to hidrataciją greitina CaCl₂ bei karbonatai, kurie skatina kristalizacijos centrų susidarymą. β -C₂S hidratacijos metu susidaro pusiau kristaliniai C-S-H ir kalcio hidroksidas [1, 3, 113-116]. β -C₂S hidratacija gali būti išreikšta:



Pilnai hidratuotame β -C₂S susidaro apie 60 % C-S-H ir apie 30 % kalcio hidroksido. Pažymėtina, kad molinis C/S santykis kalcio hidrosilikatuose priklauso nuo V/C santykio, hidratacijos temperatūros, cemento mišinio amžiaus ir KS prigimties [121].

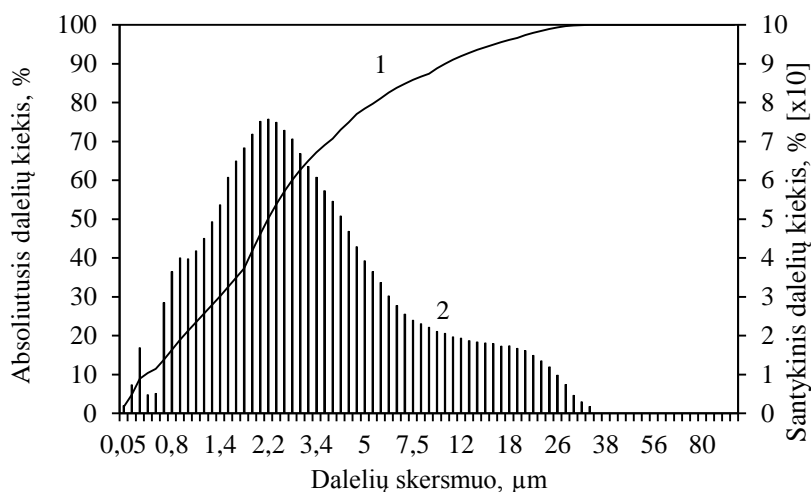
Daugelis mokslininkų tyrė β -C₂S pagaminto iš KHS aktyvacijos ir hidratacijos mechanizmą [108-112, 117-120, 122-125]. Autoriai [124, 125] teigia, kad β -C₂S hidratacija vyksta greičiau be stabilizatorių, tačiau autoriai neištyrė hidratacijos metu vykstančių reakcijų. Iširta, kad β -C₂S pagaminto iš hilebrandito esant 25 °C temperatūrai, kai V/C santykis 1 ir 0,5, hidratacija baigiasi atitinkamai po 14 ir 28 kietinimo parų [77, 126, 127]. Be to, Ishida ir kt. [123] nustatė, kad hidratacijos greitis priklauso nuo aplinkos temperatūros, nes 80 °C temperatūroje β -C₂S hidratacija baigėsi po 1 paros, o 40 °C temperatūroje – 14 parų. Taigi, belitinio cemento pagaminto iš KHS hidratacija vyksta 10–20 kartų greičiau, nei gauto įprastiniu būdu.

Apibendrinant literatūrinių duomenų analizę, galima teigti, kad sočiųjų vandens garų aplinkoje $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratą galima gauti hidroterminės sintezės metu ar kietinant portlandcementį garu. $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacija, yra sudėtingas ir ilgai trunkantis procesas, kadangi pradiniai junginiai sunkiai tirpsta ir/arba mažas jų reaktingumas, o susidaręs $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas retai gaunamas grynas ir yra nepatvarus. Žinoma, kad pastarasis dvibazis kalcio hidrosilikatas susidaro per tarpinį junginį – C-S-H(II) ir išlieka stabilus sistemoje, esant net mažiems nesureagavusio pradinio junginio, turinčio CaO komponentą, kiekiams. Esant SiO_2 pertekliui, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas persikristalيزuoja į mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatus. Be to, mokslinėje literatūroje pateikiami duomenys apie $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato hidroterminės sintezės sąlygas nestechiometrinės sudėties mišiniuose, priedų įtaką jai ir jų savybes, yra neišsamūs, o dažnai ir prieštaringi. Todėl, norint įvertinti $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato taikymo galimybes hidrosilikatinių cementų gamyboje, reikia ištirti jo kristalizaciją nestechiometrinės sudėties mišiniuose bei procesus vykstančius tiek hidrosilikatinio cemento gamybos tiek hidratacijos/kietėjimo metu.

2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

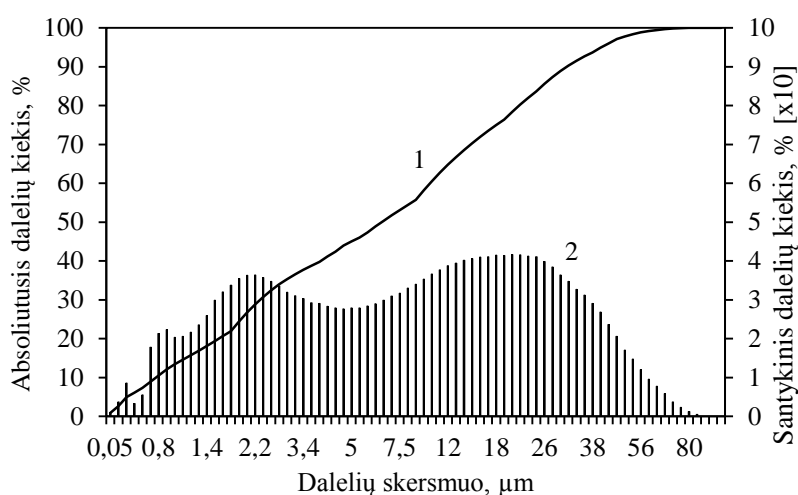
2.1. Naudotos medžiagos

Kalcio oksidas („Reaktiv“, Sankt Peterburgas). Reagentinis $\text{Ca}(\text{OH})_2$, papildomai 1 h degtas 550 °C temperatūroje, maltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80 μm . Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 2071 \text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,7 \%$. Kalcio oksido granulimetrinė sudėtis pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Kalcio oksido granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutūs dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

Amorfinis silicio dioksidas („Reaktiv“, Sankt Peterburgas). Reagentinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2,5 min 850 aps/min greičiu maltas vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80 μm . $S_{\text{pav.}} = 1291 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 5,19 %. Amorfinio silicio dioksido granulimetrinė sudėtis pateikta 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Amorfinio silicio dioksido granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutūs dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

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

Kalcio hidroksidas („Reaktiv“, Sankt Peterburgas). Reagentinis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm . Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 1806 \text{ m}^2/\text{kg}$, grynumas – 99,00 %.

2.2. Tyrimų metodika

$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato sintezė. Ruošiant pradinis mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 3 porcelianinius malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 45 min (49 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F“.

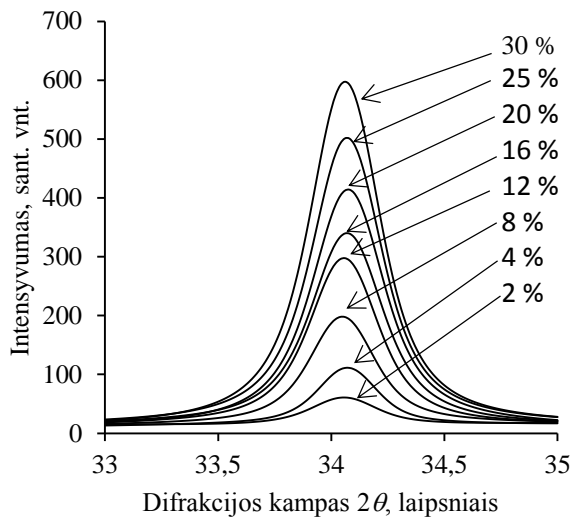
Pradinių mišinių sudėtys atitiko molinius santykius $C/S = 1,5$ ir $1,75$. Homogenizuoti pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C ir 200 °C o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 16; 24; 48; 72 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 50 °C temperatūroje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm .

Rišamoji medžiaga paruošta iš $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato ($C/S = 1,5$; 16 h, 200 °C) ir kvarcinio smėlio (1:1 pagal masę). Paruoštas mišinys homogenizuotas 30 min (34 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F“. Homogenizuota RM malta vibraciniame malūne 950 aps/min greičiu 5 min ir degta 1 valandą 450 °C temperatūroje.

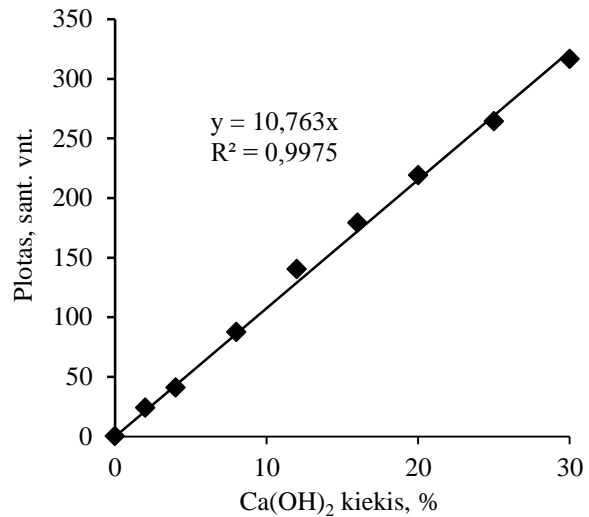
Granulimetrinė sudėtis nustatyta sausuoju būdu, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,01 μm iki 500 μm , nešiklis – oras.

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru DPOH-6. Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 20 \text{ mA}$. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

Kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Portlandito KRSDA atlikti paruošti bandiniai iš SiO_2 ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mišinio, kuriuose $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis sudarė 0–30 %. Gradavimo grafikui sudaryti atlikta RSDA analizė, ir apskaičiuotas pagrindinės $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priklausančios smailės ($d=0,262 \text{ nm}$) esančios 33–35° intervale plotas (2.3 pav.). Iš gautų rezultatų sudarytas gradavimo grafikas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekiui apskaičiuoti tiriamajame mišinyje (2.4 pav.).



2.3 pav. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priklausančios smailės ($d = 0,262 \text{ nm}$) intensyvumo priklausomybė nuo koncentracijos



2.4 pav. Gradavimo grafikas apskaičiuoti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekiui mišinyje

Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti Netzsch STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, etalonas tuščias Pt/Rh tiglio, inertinė medžiaga – Al_2O_3 , atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

FT-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 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 $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, į ampulės supiltas distiliuotas vanduo 1,5 g ir intensyviai sumaišyta. Matavimas vykdytas 72 h, pakartotiniai matavimai parodė, kad paklaida $\pm 3 \%$.

Mikrokalorimetrinė analizė laboratorinėmis sąlygomis. Bandinių hidratacija stabdyta po 1,8 ir 12 hidratacijos valandų naudojant acetoną. Bandiniai sutrinti su acetonu į miltelius ir džiovinti $24 \text{ h } 50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Išdžiovinti bandiniai persijoti per sietą, kurio akučių dydis $80 \mu\text{m}$.

Stiprio gniuždant nustatymas. Bandinių stipris gniuždant nustatytas presu „ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Maschine, EL39-1501/01 Autotest250“. Iš RM buvo suformuoti bandiniai ($20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$), kuriuose vandens ir kietų dalelių santykis $V/K = 0,35$. Pirmąją parą bandiniai kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 2, 6, 13 ir 27 paras $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Bandinių hidratacija stabdyta naudojant acetoną, susmulkinta ir išdžiovinta $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Aktyvaus CaO nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g kalcio oksido, kuris subertas į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpiltas 150 cm³ distiliuoto vandens ir įmesta 5–10 stiklinių karoliukų. Kolbutė per asbesto tinklelį kaitinta 5 minutes. Į ataušintą suspensiją įlašinta 2–3 lašai fenolftaleino tirpalo ir, nuolat maišant, titruota 1 N HCl, kol dingo rausva spalva. Aktyvaus CaO kiekis (X) bandinyje apskaičiuotas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 100} \% ; \quad (2.1)$$

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

Kaitmenų nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g amorfinio silicio dioksido, kuris subertas į iškaitintą tiglį. Jame medžiaga 90 min kaitinta iki pastovios masės 1000 °C temperatūroje. Ataušintas tiglis pasvertas ir apskaičiuoti kaitmenys pagal formulę:

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \% ; \quad (2.2)$$

Čia: m – pradinė bandinio masė, g; m₁ – bandinio masė po kaitinimo, g.

Suminis porų tūris ir jų pasiskirstymas pagal spindulius. Suminis porų tūris ir pasiskirstymas pagal spindulius apskaičiuotas pagal koreliuotą Kelvino lygtį ir C. Orr bei J.M. Dalla Valle schemą [128] naudojant H₂O desorbcijos izoterma esant 373 K. Kelvino lygtis aprašo tam tikro spindulio kapiliare esančio adsorbato garų slėgio depresiją:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k} ; \quad (2.3)$$

čia: p ir p₀ – adsorbtyvo garų parcialinis ir sočiųjų garų slėgiai adsorbcijos temperatūroje, mm Hg; γ – skysto adsorbtyvo (H₂O) paviršiaus įtempimas esant 298 K, erg/cm² (γ=71,97 erg/cm²); V_m – skysto adsorbtyvo (H₂O) molinis tūris, cm³/mol (V_m=18 cm³/mol); θ – paviršiaus drėkinimo adsorbatu kampas (priimta, kad kampas yra 0°, todėl cos θ=1); R – universalioji dujų konstanta (R=8,134·10⁷ erg/(deg·mol)); T – skysto vandens virimo temperatūra (T = 373 K); r_k – Kelvino spindulys, Å.

Kelvino lygtis (2.3) yra pertvarkoma/suprastinama:

$$r_k = \frac{4,146}{\lg \frac{p_0}{p}} ; \quad (2.4)$$

Kelvino spindulys dar nėra tikrasis porų spindulys, kuriame kondensuosis adsorbato. H₂O adsorbcijos – desorbcijos metu adsorbento porų sienelės dengia adsorbato sluoksnis – t. Todėl tikrasis poros spindulys yra lygus $r_p = r_K + t$.

Teoriškai t vertė įvertina adsorbuoto sluoksnio storį ant porų sienelių visame santykinų slėgių intervale. Ši vertė yra tokia pat kaip adsorbuoto sluoksnio storis medžiagos paviršiuje.

Adsorbuoto sluoksnio storis t apskaičiuojamas pagal šia lygtį:

$$t = \frac{V_a}{V_m} \cdot \tau; \quad (2.5)$$

čia: V_m – adsorbuotų dujų tūris, mm³/g (t.y. adsorbtyvo dujų tūris, kurį adsorbavo gramas adsorbento); τ – monomolekulinio adsorbento storis, mm.

Adsorbuoto sluoksnio storis (t) buvo apskaičiuotas naudojant Halsey lygtį:

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{2,303 \lg p_0/p} \right]^{1/3}; \quad (2.6)$$

čia: 3,54 koeficientas yra lygus vienos molekulinės/monomolekuliniam azoto storiui (vienos azoto molekulės storis yra lygus 3,54 Å).

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas, BET lygtis

Sintetinio α -C₂S hidrato bandinių savitojo paviršiaus plotas buvo nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *KELVIN 1042 Sorptometer (Costech Instruments)* panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitojo paviršiaus plotas skaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N₂ adsorbcijos izotermės duomenis 0,05 < p/p₀ < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}; \quad (2.7)$$

čia: X – N₂ adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p₀, g; X_m – N₂ adsorbuota masė monomolekuliniame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N₂ adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliniame sluoksnyje.

Koordinatėse $\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} - \frac{p}{p_0}$ BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas abscisių ašiai

lygus $S = \text{tg} \alpha = \frac{C-1}{X_m \cdot C}$, ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis yra $I = \frac{1}{X_m \cdot C}$. Šie

santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms nustatyti: $X_m = \frac{1}{S+I}$ ir $C = \frac{1}{I \cdot X_m}$

Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma 0,05 – 0,35 santykinio slėgio (p/p_0) ribose. Bendras bandinio paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_M \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a}; \quad (2.8)$$

čia: N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m^2 (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20} m^2$); M_a – adsorbato molekulinė masė, g.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m}; \quad (2.9)$$

čia: m – α - C_2S hidrato bandinio masė, g.

Vandens garų adsorbicija. α - C_2S hidrato milteliai, išdžiovinti 100 °C temperatūroje iki pastovios masės, buvo supilti į eksikatorių virš sieros rūgšties skirtingos koncentracijos tirpalų. Keičiant sieros rūgšties tirpalų koncentracijas, pakinta ir vandens garų daliniai slėgiai p/p_0 (p – dalinis adsorbtyvo garų slėgis virš adsorbento; p_0 – adsorbtyvo sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpalo, esant adsorbicijos temperatūrai) (2.1 lent.). Norint nustatyti adsorbuoto vandens (adsorbato) įtaką α - C_2S hidrato kristalų gardelės struktūrai, bandiniai prisotinti vandens garų ir išlaikyti 96 valandas eksikatoriuje, esant skirtingam p/p_0 santykiui.

2.1 lentelė. Santykinis H_2O garų slėgis ore virš H_2SO_4 tirpalų

Eil. Nr.	H_2O garų santykinis slėgis 20 °C temperatūroje p/p_0	H_2SO_4 tirpalų koncentracija c , %
1	0,355	50
2	0,56	40
3	0,753	30
4	0,877	20
5	1	0

Termodinaminiai skaičiavimai. Skaičiavimams naudotas absoliučiuųjų entropijų metodas [129, 130]. Juo remiantis reakcijų standartinės Gibbso energijos $\Delta_r G_T^0$ apskaičiuotos pagal lygtį:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0; \quad (2.10)$$

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

Reakcijos šilumos ir entropijos pokyčiai apskaičiuoti pagal lygtis:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{279}^T \Delta_r C_p dT; \quad (2.11)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{279}^T \Delta_r C_p \frac{1}{T} dT ; \quad (2.12)$$

čia $\Delta_r H_{298}^0$ – standartinis reakcijos šilumos pokytis, J/mol; $\Delta_r S_{298}^0$ – standartinis entropijos pokytis reakcijai, J/mol;

Be to, skaičiavimams naudota medžiagų ir produktų susidarymo šilumos ($\Delta H_{298}^{o,f}$), entropijos ($S_{298}^{o,f}$), specifinės molinės šilumos talpos (C_p) pateiktos 2.2 lentelėje [130-132].

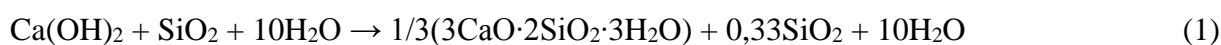
2.2 lentelė. Termodinaminių parametrų vertės esant 25 °C (1 atm)

Medžiaga	$\Delta H_{298}^{o,f}$, kJ/mol	$S_{298}^{o,f}$, J/(mol·K)	C_p , J/(mol·K)
Vanduo	-285,83	69,95	75,30
Vandens garai	-241,81	188,72	33,61
Amorfinis SiO ₂	-910,94	41,84	44,49
Kalcio hidroksidas	-985,12	83,39	87,49
Kalcio oksidas	-635,09	38,07	42,02
α -C ₂ S hidratas	-2634,92	122,38	111,80
Volastonitas	-1585,12	82,06	85,29
β -C ₂ S	-2252,5	127,7	128,63
γ -C ₂ S	-2256,69	120,58	108,65
3CaO·2SiO ₂	-3826,82	211,01	200,99
Afvilitas	-4853,82	289,70	303,55
Fošagitas	-6032,43	295,07	309,38
Hilebranditas	-2662,48	179,71	177,46
Ksonotlitas	-10022,15	573,74	628,64
C-S-H(I)	-1916	80	-
C-S-H(II)	-2723	140	-
Tobermoritas 1,1 nm	-10680,92	692,55	764,91
Tobermoritas 1,4 nm	-12175,15	874,57	973,53
Truskotitas	-16854,62	927,68	1034,10
Girolitas	-4917,99	309,32	325,9

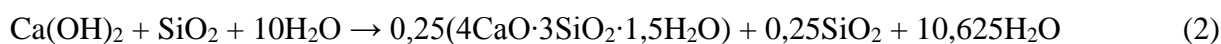
3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Reakcijų vyksmo $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/S santykis lygus 1–2, spontaniškumo įvertinimas

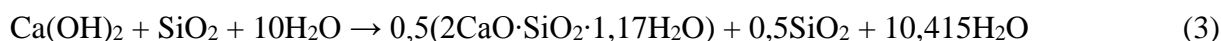
Norint įvertinti pagrindinių sintezės veiksnių – temperatūros ir molinio C/S santykio – įtaką $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato susidarymui, buvo atlikti $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato susidarymo reakcijų termodinaminiai skaičiavimai (Gibso energijos priklausomybė nuo molinio C/S santykio ir temperatūros). Pažymėtina, kad hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje priklausomai nuo sintezės temperatūros bei trukmės gali vykti įvairių KHS kristalizacija pagal 1–11 reakcijų lygtis (priimta, kad molinis C/S santykis 1, o vandens perteklius):



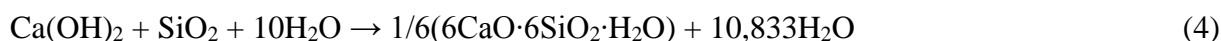
Afvilitas



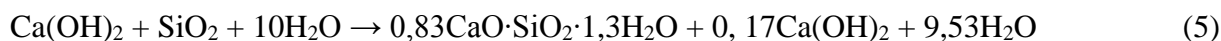
Fošagitas



Hilebranditas



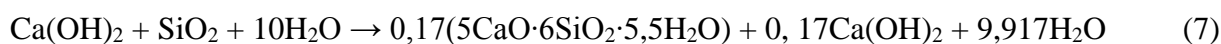
Ksonotlitas



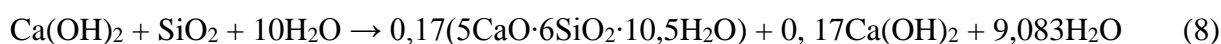
C-S-H(I)



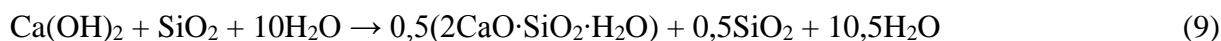
C-S-H(II)



Tobermoritas 1,1 nm



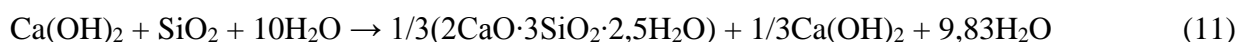
Tobermoritas 1,4 nm



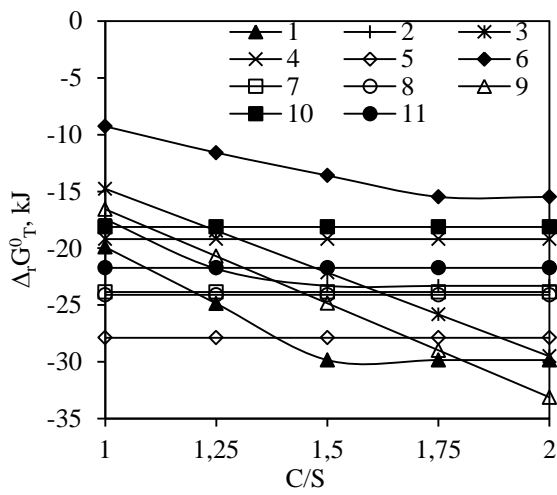
$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas



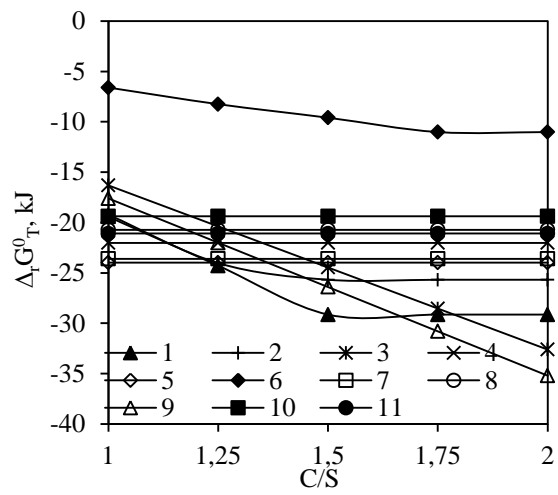
Truskotitas



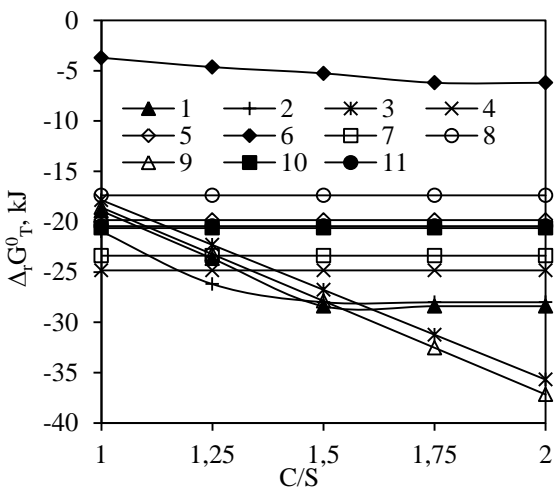
Girolitas



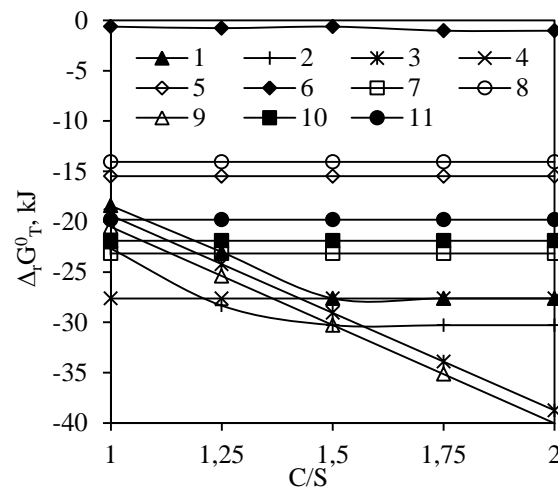
a



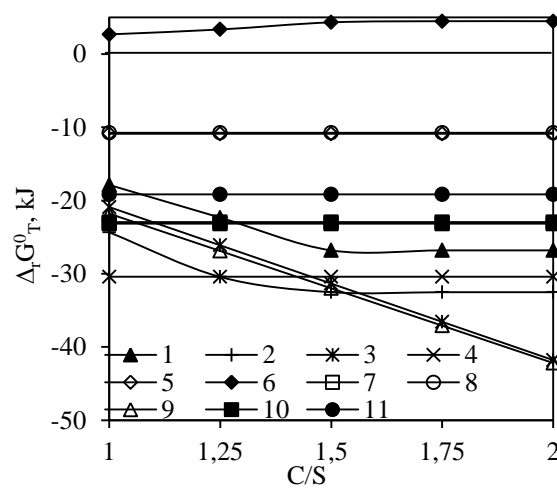
b



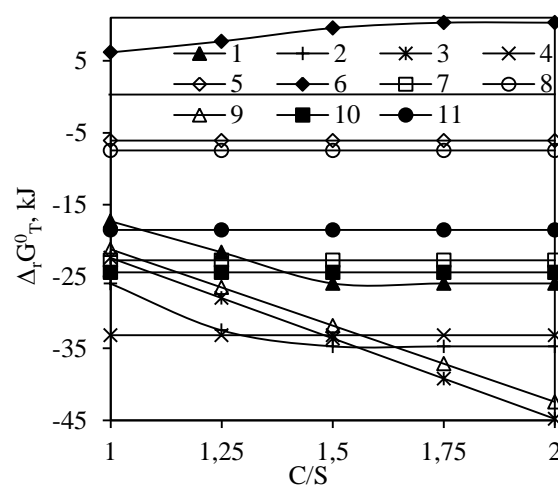
c



d



e



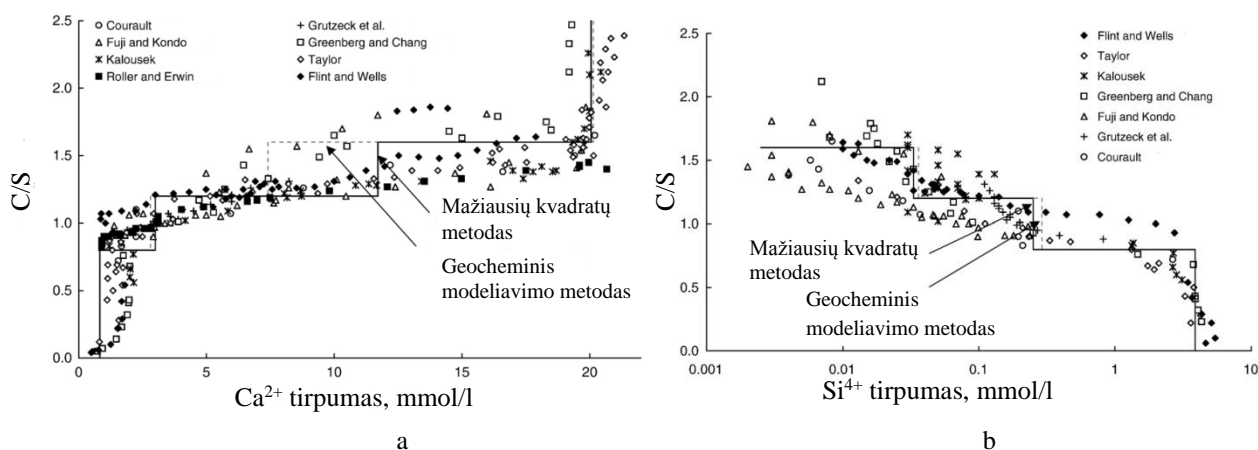
f

3.1 pav. Gibbso energijos priklausomybė nuo C/S santykio esant skirtingoms temperatūroms: a – 100 °C, b – 125 °C, c – 150 °C, d – 175 °C, e – 200 °C, f – 225 °C

Reakcijų spontaniškumo įvertinimui panaudotas absoliučiuųjų entropijų metodas (2 skyrius). Chemijos inžinerijoje priimta laikyti, kad reakcijos spontaniškumą galima patikimai vertinti, jei $\Delta_r G_T^0$ vertės $> \pm 20$ kJ/mol. 1–11 reakcijų termodinaminių parametrų vertės pateiktos $\Delta_r G_T^0 = f(C/S)$ priklausomybėse (3.1 pav.).

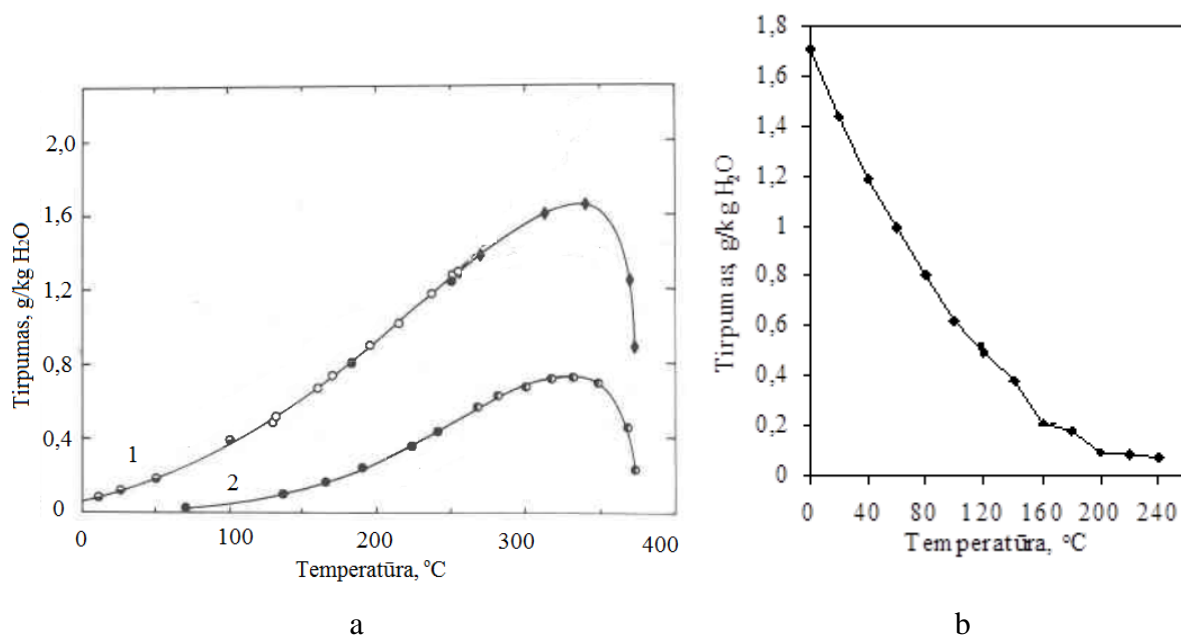
Analizuojant $\Delta_r G_T^0$ skaičiavimų rezultatus nustatyta, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ sistemoje 1–11 reakcijų spontaniškumas kinta nuo temperatūros ir pradinio mišinio C/S santykio vertės (3.1 pav.). Ištirta, kad didėjant temperatūrai nuo 100 iki 250 °C bei moliniui C/S santykiui didėja ir $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato susidarymo galimybė. Labiausiai tikėtina $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacija, esant C/S santykiui didesniai nei 1,5, nes Gibbso energijos vertės yra mažesnės nei kitų reakcijų. Žemesnėje temperatūroje nei 150 °C visų reakcijų $\Delta_r G_T^0$ vertės yra artimos. Pažymėtina, kad didesnėje nei 200 °C temperatūroje dominuojantis KHS turėtų būti hilebranditas, nes jo susidarymo reakcijos (3 r-ja) $\Delta_r G_T^0$ vertės tampa mažesnės nei kitų reakcijų (3.1 pav., f).

Pažymėtina, kad termodinaminių skaičiavimų neužtenka parinkti palankiausioms sintezės sąlygoms, nes jie neleidžia įvertinti mišinio komponentų tirpumo. Žinoma kad, mišinio komponentų tirpumas yra vienas iš svarbiausių veiksnių, nulemiančių sintezės produktų mineralinę sudėtį. Daugelyje mokslinių šaltinių teigiama, kad priklausomai nuo C/S molinio santykio ir reakcijos temperatūros skiriasi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir SiO_2 koncentracijos skystojoje terpėje, todėl pateikti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir SiO_2 tirpumai (3.2 ir 3.3 pav). Blanc ir kt. [130] apibendrinę daugelio autorių teorinius ir eksperimentinius rezultatus nustatė, kad kai molinis C/S santykis lygus ~1,5 susidaro palankiausios sąlygos tirpti SiO_2 ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (komponentų tirpumai išreikšti per Ca^{2+} ir Si^{4+} koncentracijas skystojoje terpėje) (3.2 pav.).



3.2 pav. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) ir SiO_2 (b) tirpumai vandenyje esant skirtingam C/S santykiui

Eksperimentiškai nustatyti $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kvarco ir amorfinio SiO_2 tirpimai vandenyje esant skirtingoms temperatūroms parodė, kad didėjant temperatūrai mažėja portlandito tirpumas, o kvarco ir amorfinio SiO_2 didėja (3.3 pav.) [133-137].



3.3 pav. Kvarco, amorfinio SiO_2 (a) ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b) tirpumo priklausomybė nuo temperatūros.

Čia: 1 – amorfinis SiO_2 , 2 – kvarcas

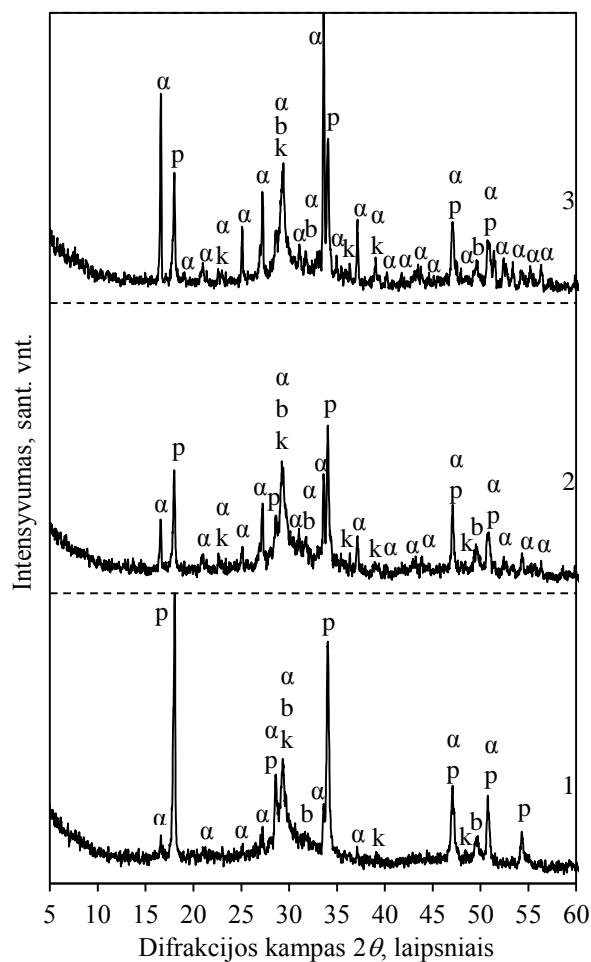
Įvertinus termodinامينius skaičiavimus ir komponentų tirpumus nustatyta, kad teoriškai palankiausios sąlygos $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacijai yra: molinis C/S santykis lygus 1,5–1,75, o sintezės temperatūra 175–200 °C. Todėl, sekančiuose darbo etapuose, eksperimentiniai tyrimai atlikti minėtomis palankiausiomis $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato susidarymo sąlygomis.

3.2. Žaliavų prigimties ir jų molinio C/S santykio įtaka $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacijai 175 °C temperatūroje

Nustatyta, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai mišinio molinis santykis C/S lygus 1,5, 175 °C temperatūroje, jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas, nes RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,422; 0,326; 0,266; 0,241 nm ir pusiau kristaliniai C-S-H(I) ir/arba C-S-H(II) (d – 0,303; 0,280; 0,184 nm) (3.4 pav., 1 kr.).

Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis nesureaguoja pradinis kalcio komponentą turintis junginys – portlanditas, nes RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių d – 0,493; 0,262; 0,193 nm. Remiantis KRSDA (2.2. skyrius, 2.4 pav.) apskaičiuota, kad

šio junginio nesureaguoja net 23,88 % (3.1 lent.). Įdomu tai, kad kartu su minėtais junginiais, visomis tirtomis sąlygomis identifikuotas kalcio karbonatas ($d - 0,303; 0,228; 0,186$ nm), susidaręs dėl sąveikos su aplinkoje esančiu CO_2 (3.4 pav., 1 kr.).



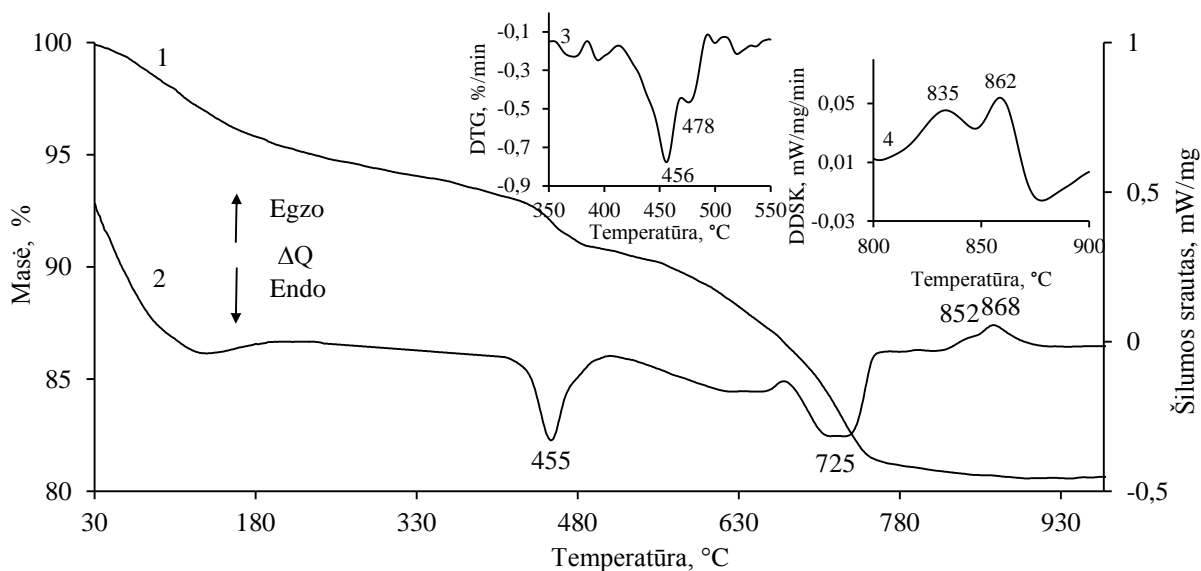
3.4 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16. Čia: b – C-S-H; α – α -C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas

Ištirta, kad po 8 hidroterminio apdorojimo valandų α -C₂S hidrato difrakcinių maksimumų intensyvumai padidėja ~ 3 kartus, kas leidžia teigti, kad didėja pastarojo junginio kiekis bei struktūros tvarkumas (3.4 pav., 2 kr.). Tačiau, minėtomis sintezės sąlygomis portlanditas nesureaguoja, nes RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi intensyvūs difrakciniai maksimumai. Be to, sintezės produktuose išlieka pusiau kristaliniai C-S-H tipo kalcio hidrosilikatai bei užfiksuoti difrakciniai maksimumai būdingi kalcio karbonatui (3.4 pav., 2 kr.).

3.1 lentelė. α -C₂S hidrato ir portlandito kiekis sintezės produktuose

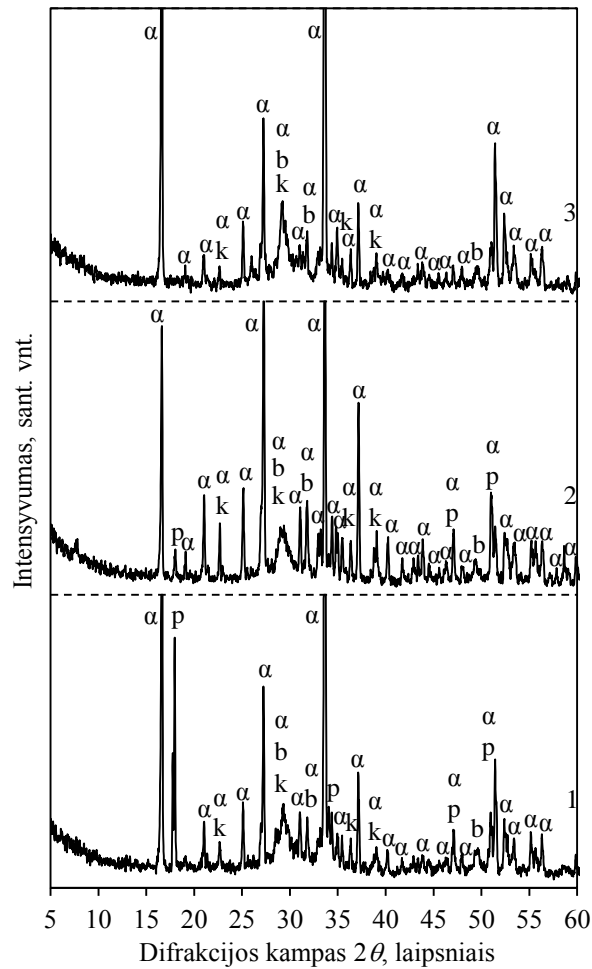
Sintezės trukmė, h	Remiantis TGA duomenimis			Remiantis KRSDA duomenimis
	α -C ₂ S hidrato kiekis, %	Kalcio karbonato kiekis, %	Portlandito kiekis, %	
4	-	-	-	23,88
8	6,10	12,4	11,88	12,30
16	-	-	-	7,56
24	47,71	6,41	2,67	2,47
48	43,21	3,89	-	-
72	34,3	3,24	-	-

RSDA duomenis patvirtino VTA rezultatai. Po 8 izoterminio išlaikymo valandų DSK kreivėje ~455 °C temperatūroje identifikuotas endoterminis efektas būdingas α -C₂S hidrato bei portlandito skilimui (3.5 pav., 2 kr.). Pažymėtina, kad α -C₂S hidratui ir portlanditui būdingas skilimo temperatūras pavyko identifikuoti tik remiantis diferencinės termogravimetrinės analizės (DTGA) duomenimis (3.5 pav., 3 kr.). Nustatyta, kad portlandito skilimas ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, I reakcija) vyksta 409–467 °C temperatūros intervale, kuriame tiriamoji medžiaga netenka 1,85 masės %. Tuo tarpu, α -C₂S hidrato skilimas ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, II reakcija) vyksta aukštesnės temperatūros intervale – 467–492 °C, o masės nuostoliai lygūs 0,58 masės %. Remiantis paminėtomis I-ąja ir II-ąja skilimo reakcijomis bei masės nuostoliais apskaičiuota, kad sintezės produktuose susidaro 11,88 % portlandito ir nedidelis kiekis (6,1 %) α -C₂S hidrato (3.1 lent.). Šie rezultatai gerai sutampa su KRSDA duomenimis (3.1 lent., 12,3 %). Aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai: ~ 852 °C temperatūroje būdingas C-S-H(I) ir ~ 868 °C temperatūroje – C-S-H(II) (3.5 pav., 2 ir 4 kr.). Endoterminis efektas ~ 730 °C temperatūroje byloja apie kalcio karbonato skilimą ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) (3.5 pav., 2 kr.). Remiantis DTGA kreivės rezultatais nustatyta, kad karbonato skilimas vyksta 681–754 °C temperatūros intervale, o TGA duomenimis (5,44 % masės) apskaičiuota, kad sintezės produktuose susidarė 12,4 % kalcio karbonato (3.5 pav., 1 kr.).

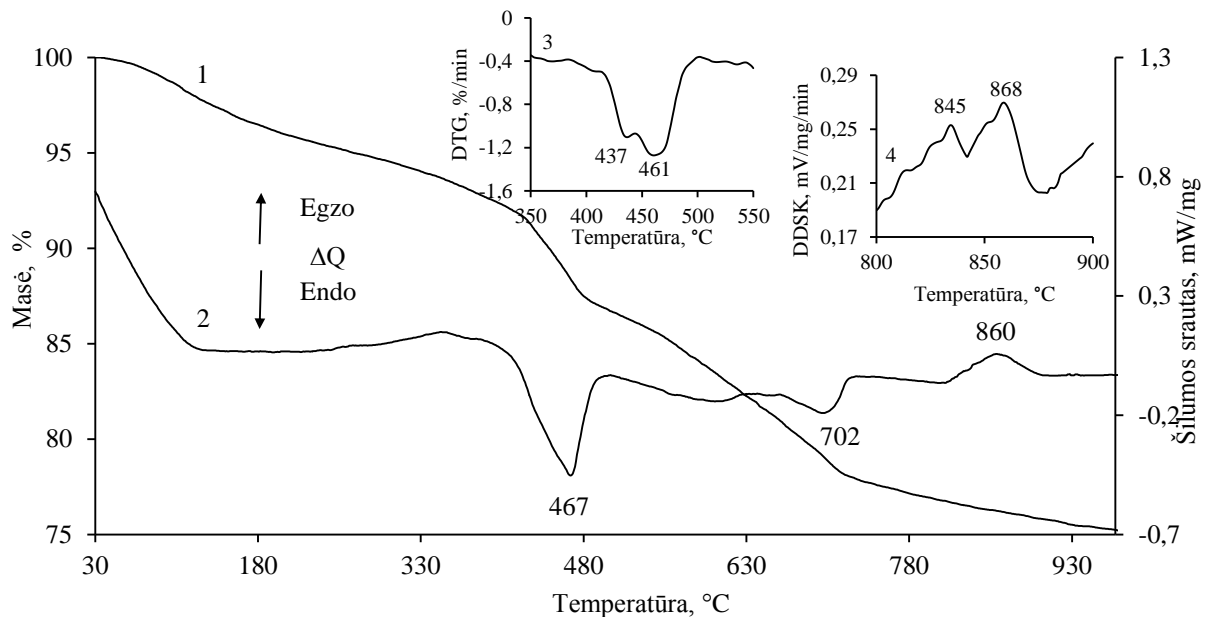


3.5 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 8 valandas

Ilginant sintezę iki 16–24 hidroterminio apdorojimo valandų RSDA kreivėje didesnių pokyčių nepastebėta: išauga α -C₂S hidratui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai, bei ženkliai sumažėja portlandito pagrindinio difrakcinio maksimumo ($d = 0,262$ nm) intensyvumas (3.4 pav., 3 kr., 3.6 pav., 1 kr.). Iš KRSDA rezultatų apskaičiuota, kad produktuose lieka tik 2,47 % portlandito (3.1 lent.). Įdomu tai, kad α -C₂S hidratas gali kristalizuotis įvairiose kristalų formose/kristalografinėse sistemose (orientacija turėtų vykti 002 ir 004 kristalo plokštumų atžvilgiu [39, 79, 80]), nes pastebėta, kad ženkliai padidėja šiam junginiui priklausančių difrakcinių smailių kurių $d = 0,532$ nm (1052 sant. vnt.) ir 0,266 nm (1698 sant. vnt.) intensyvumai, lyginant su duomenų bazės PDF-4 vertėmis (atitinkamai 30 sant. vnt. ir 13 sant. vnt.). Pažymėtina, kad jų intensyvumas ženkliai didesnis nei pagrindinės difrakcinės smailės, kurios $d = 0,327$ nm (366 sant. vnt.) (3.6 pav.). Tačiau, kai kurie autoriai [138] teigia, kad RSDA kreivėje gauti minėtų difrakcinių maksimumų intensyvumų skirtumai gaunami ar labai priklauso nuo bandinių paruošimo metodikos ar difraktometre naudojamos optinės sistemos ypatumų.



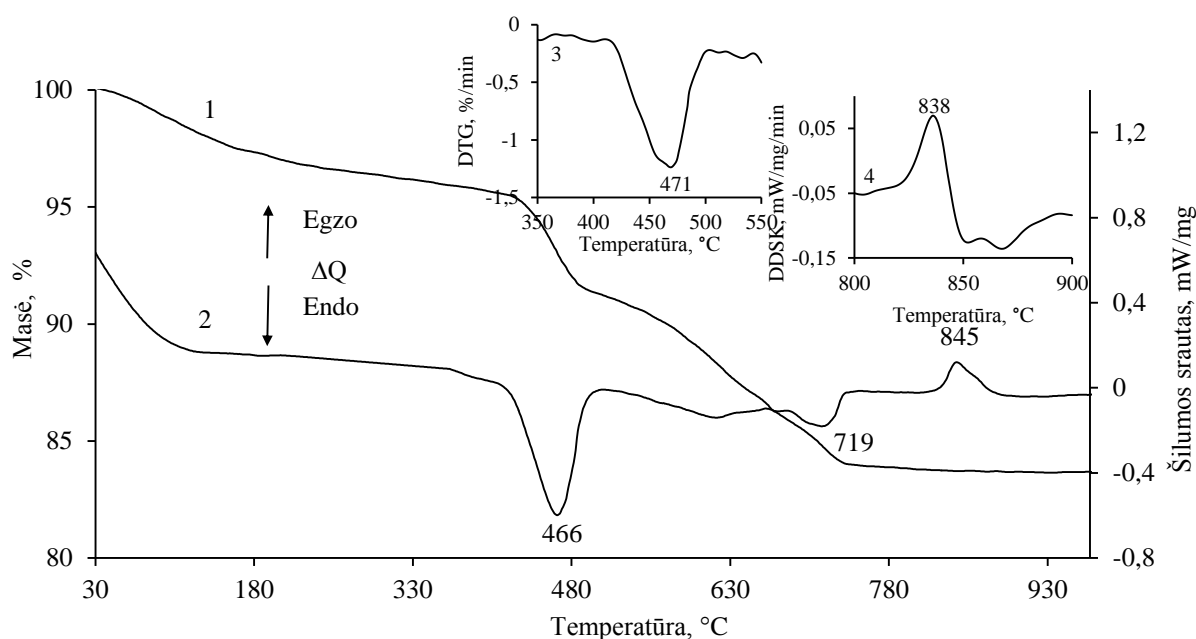
3.6 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α-C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas



3.7 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTG (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 24 valandos

Remiantis DTGA duomenimis nustatyta, kad ilgėjant sintezės trukmei, tiek portlandito (410–440 °C), tiek α -C₂S hidrato (440–493 °C) skilimas vyksta žemesnėje temperatūroje (3.7 pav., 3 kr.). Kaip ir tikėtasi, portlanditui būdingi masės nuostoliai sumažėja nuo 1,85 iki 0,65 masės %, o α -C₂S hidratui – padidėja nuo 0,58 iki 4,52 (3.5 pav., 1 ir 3 kr.; 3.7 pav., 1 ir 3 kr.). Apskaičiuota, kad nesureaguoja 2,67 % portlandito, bei susidaro 47,71 % α -C₂S hidrato. Pažymėtina, kad sintezės produktų karbonizacija ženkliai sumažėja nuo 12,4 % iki 6,41 %.

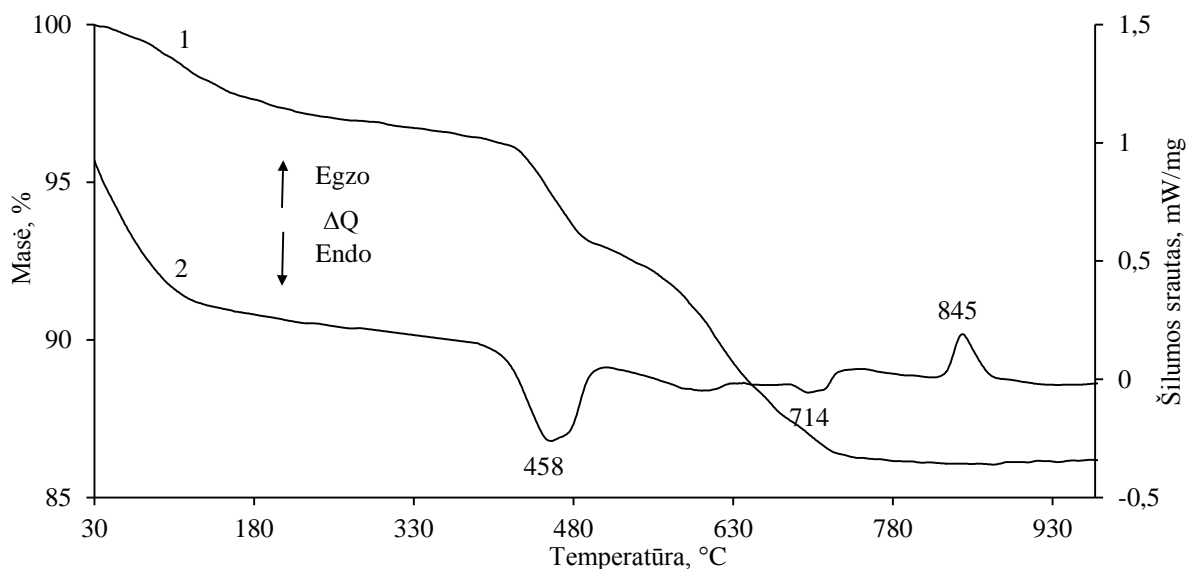
Išnagrinėta, kad po 48 hidroterminio išlaikymo valandų sureaguoja portlanditas, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (3.6 pav., 2 kr.), o VTA kreivėje – endoterminis virsmas (3.8 pav., 2 ir 3 kr.). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į susidariusius junginius, nes 860–870 °C temperatūroje DSK kreivėje nepastebėtas egzoterminis efektas. Kaip ir tikėtasi, padidėja C-S-H(I) persikristalizavimo į volostonitą reakcijos šiluma nuo 9,8 J/g iki 18,87 J/g (3.7 pav., 2–3 kr., 3.8 pav., 2–3 kr.). Tuo tarpu, susidariusių karbonatų kiekis sumažėja beveik 2 kartus, nuo 6,41 iki 3,89 % (1 lentelė).



3.8 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DTGA (3 kr.), DDSK (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos

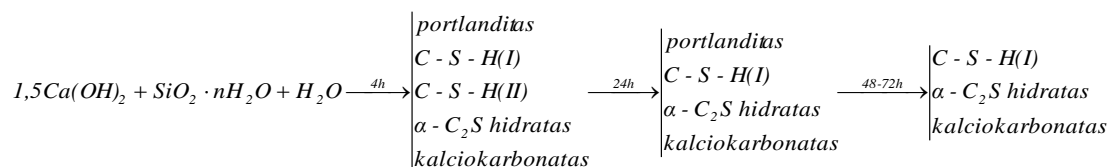
Išnagrinėta, kad po 72 izoterminio išlaikymo valandų beveik du kartus sumažėja α -C₂S hidratui būdingų bazinių atspindžių intensyvumas (3.6 pav., 3 kr.). Pažymėtina, kad ženkliai sumažėja pastarojo KHS skilimo reakcijos šiluma, t. y. nuo 102 J/g iki 71,44 J/g (3.8 pav., 2 kr.; 3.9 pav., 2 kr.), o masės nuostoliai – nuo 4,52 iki 3,25 %. Apskaičiuota, kad po 72 hidroterminio apdoravimo valandų α -C₂S hidrato sintezės produktuose yra 34 %. Tikėtina, kad pailginus

sintezės trukmę, pastarasis junginys persikristalizuotų į kitus kalcio hidrosilikatus, kurių stochiometrinė sudėtis atitinka pradinio mišinio C/S molinį santykį, kuris yra lygus 1,5.



3.9 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos

Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje 175 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S – 1,5, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:

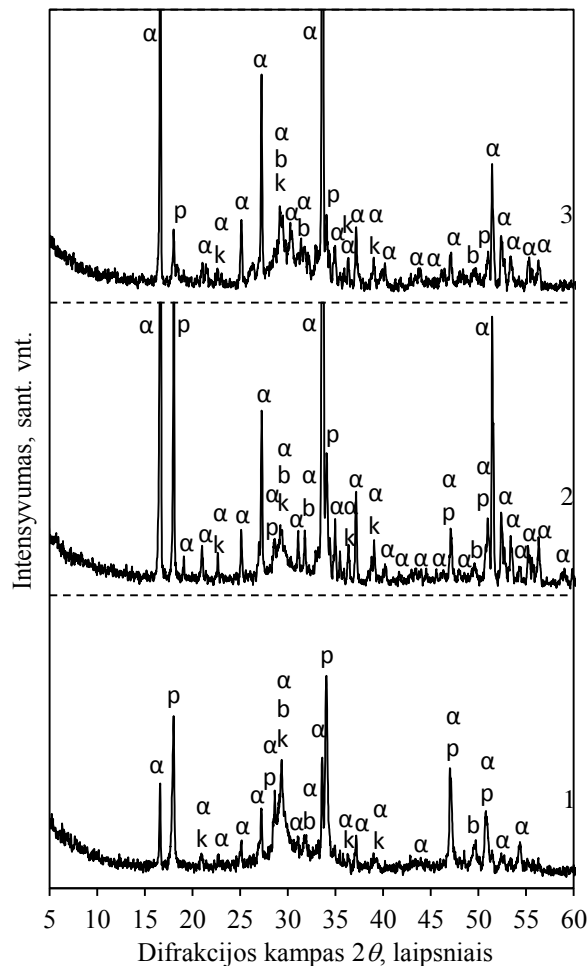


Taigi, 175 °C temperatūroje jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas ir C-S-H(II) bei vienbazis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Ištirta, kad kalcio hidroksidas sureaguoja per 48 sintezės valandas, o C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalizuoja į tirtomis sąlygomis patvarius junginius – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratą ir C-S-H(I).

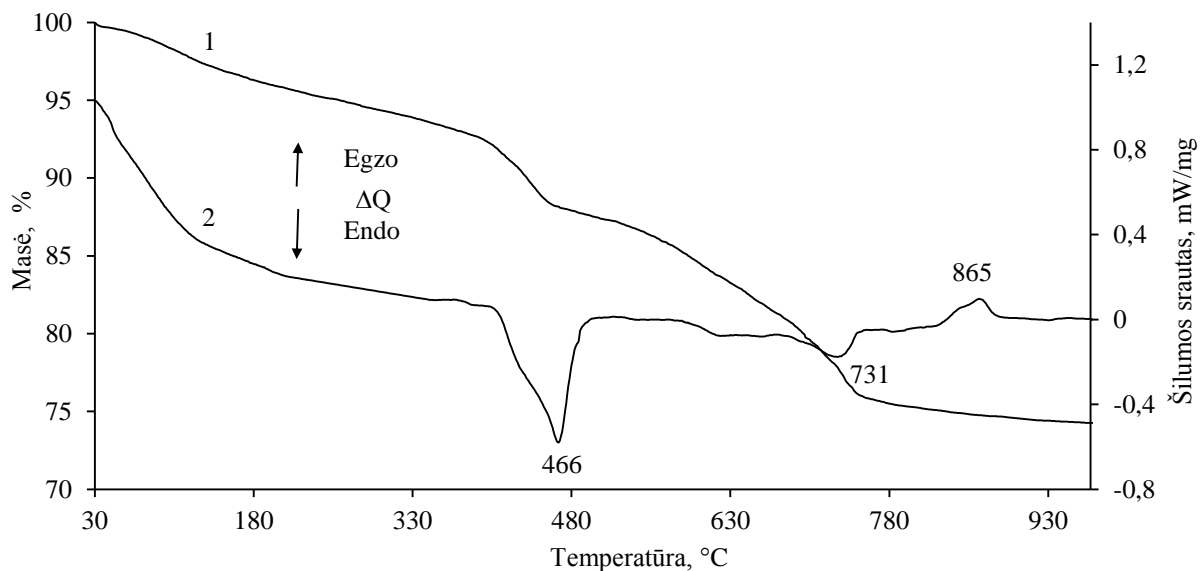
Remiantis $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato chemine sudėtimi bei atliktais termodinaminiais skaičiavimais (3.1 skyrius), tikėtina, kad minėto junginio susidarymo sparta bei kiekis tiriamoje sistemoje turėtų pakisti naudojant didesnio bazingumo mišinį.

Nustatyta, kad mišiniuose kurių C/S santykis 1,75, po 4 h sintezės RSDA kreivėje identifikuoti tik portlanditas ir pusiau kristaliniai C-S-H tipo kalcio hidrosilikatai. Pažymėtina, kad $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas susidaro tik po 8 izoterminio išlaikymo valandų bei išlieka patvarus visomis

tirtomis sąlygomis (3.10 pav.). Remiantis VTA rezultatais apskaičiuota, kad maksimali α -C₂S hidrato išėiga tiek po 48, tiek po 72 hidroterminio apdorojimo valandų yra lygi ~ 50 % (3.11 pav). Tačiau, portlanditas nesureaguoja net per 72 sintezės valandas, nes remiantis KRSDA duomenimis apskaičiuota, kad jo kiekis lygus 1,85 %. Ištirta, kad produktų karbonizacija vyksta sparčiau lyginant su duomenimis gautais apdorojant mažesnio bazingumo mišinį.

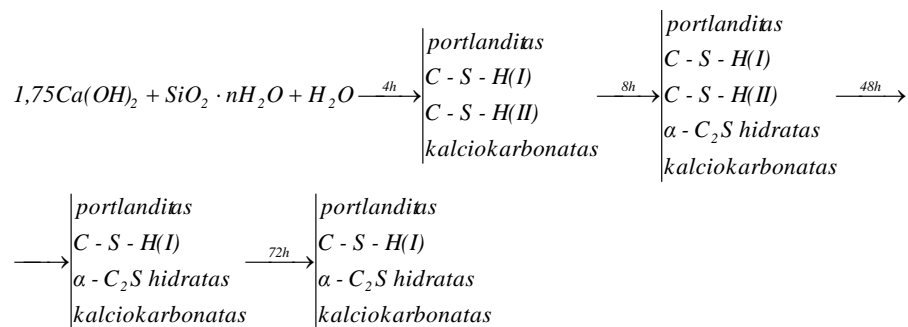


3.10 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 48; 3 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α -C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas



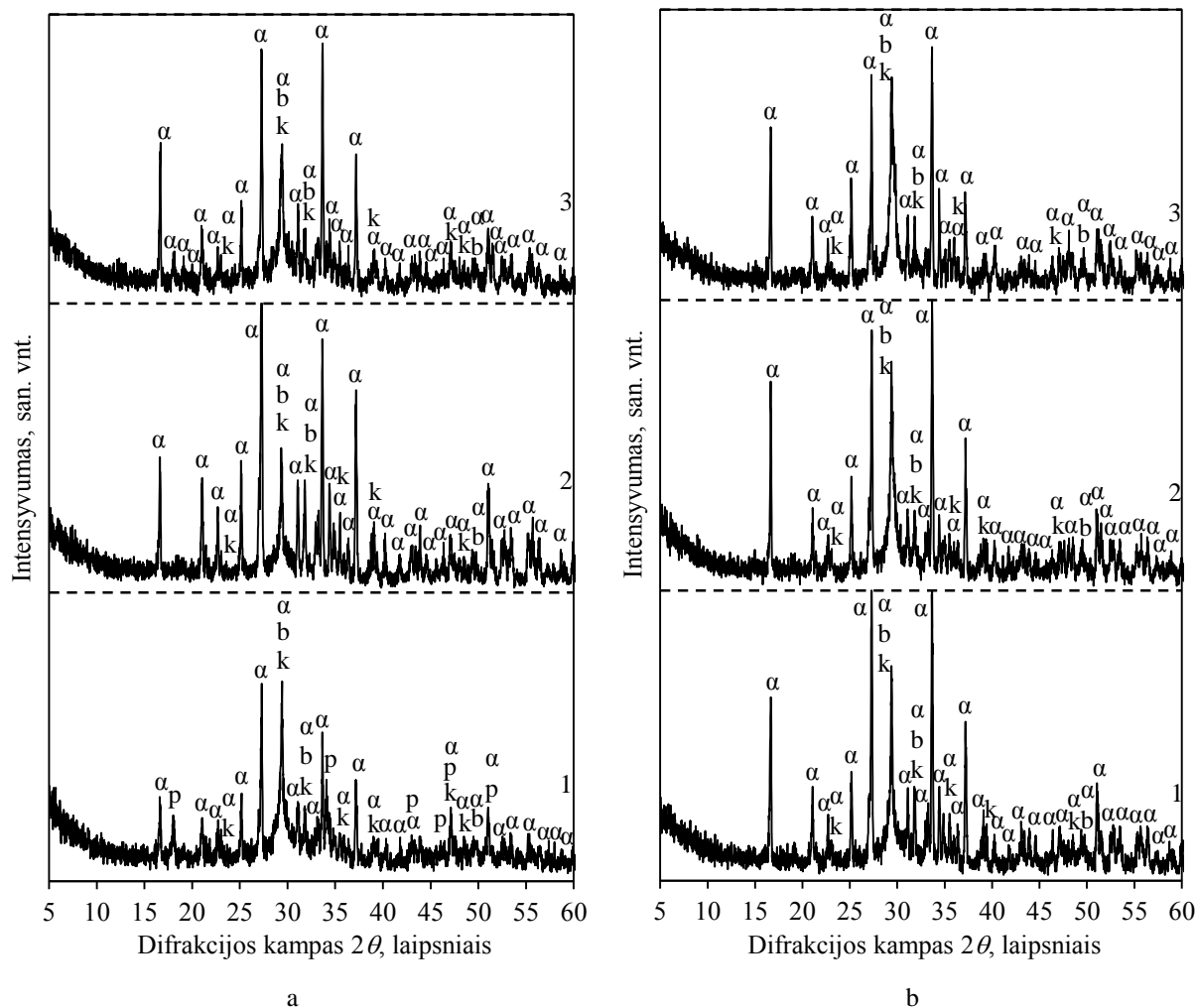
3.11 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos

Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje 175 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S – 1,75, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:



Sekančiame tyrimų etape, norint paspartinti pradinių junginių sąveiką, sumažinti tarpinių sintezės junginių kiekį bei sutrumpinti sintezės trukmę, naudotas reaktingesnis kalcio komponentą turintis junginys – kalcio oksidas.

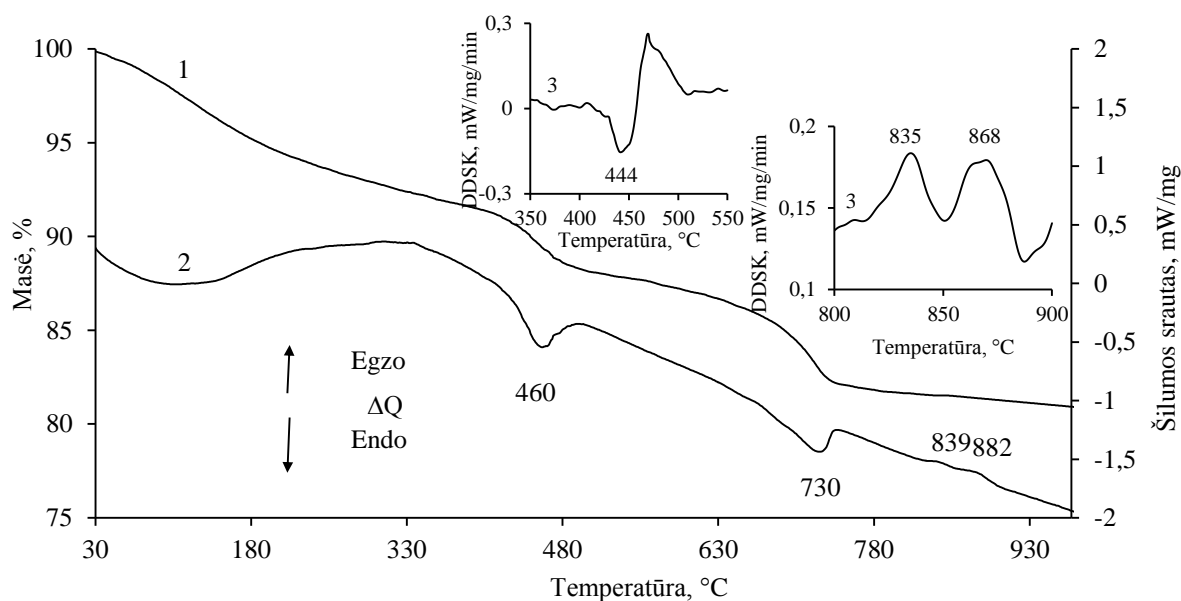
Nustatyta, kad $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai mišinio molinis santykis C/S lygus 1,5, 175 °C temperatūroje, jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas ir pusiau kristaliniai C-S-H(I) ir/arba C-S-H(II) kalcio hidrosilikatai. Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis lieka nesureagavusio – portlandito, nes RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai. Be to, produktuose aptikti kalcio karbonato pėdsakai (3.12 pav., a, 1 kr.).



3.12 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: a: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; b: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α -C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas

RSDA duomenis patvirtino VTA rezultatai. DSK kreivėje, ~ 460 °C temperatūroje identifikuotas endoterminis virsmas būdingas pagrindinio sintezės produkto – α -C₂S hidrato dehidratacijai (3.13 pav., 2–3 kr.). Aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai: ~ 839 °C temperatūroje būdingas C-S-H(I) ir ~ 882 °C temperatūroje – C-S-H(II) (9 pav., 2–3 kr.). Endoterminis efektas ~ 730 °C temperatūroje byloja apie kalcio karbonato skilimą (3.13 pav. 2 kr.). Remiantis DTGA kreivės rezultatais nustatyta, kad karbonato skilimas vyksta 649–748 °C temperatūros intervale. Iš TGA kreivės apskaičiuota, kad jame sintezės produktai netenka ~ 4,12 masės %, o tai rodo, kad sintezės produktuose susidarė 9,4 % kalcio karbonato (3.13 pav., 1 kr.).

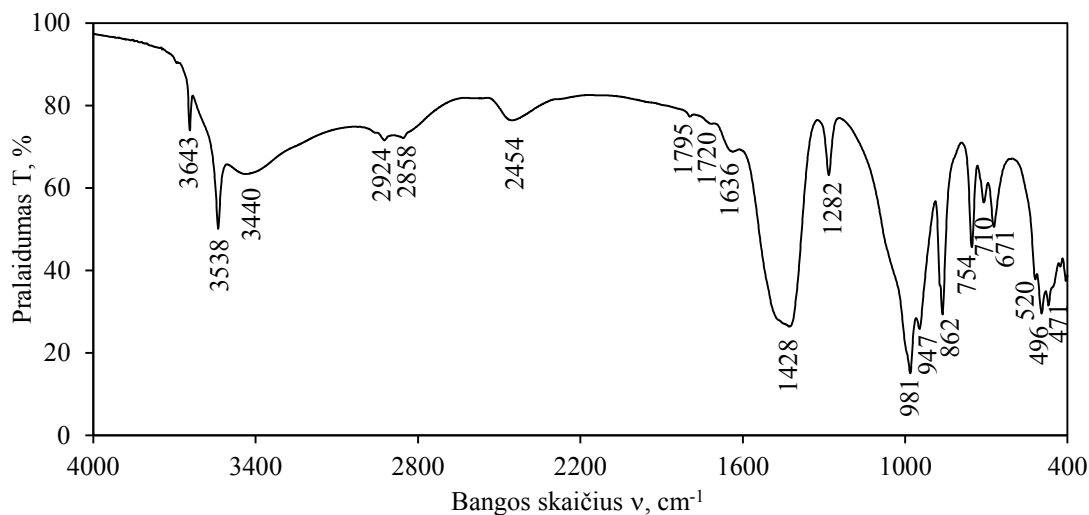
Kaip jau minėta, portlandito skilimas vyksta tame pačiame temperatūros intervale kaip ir α - C_2S hidrato dehidratacija. Tačiau, po 4 izoterminio išlaikymo valandų, pastarojo dvibazio kalcio hidrosilikato dehidratacijos procesas vyksta intensyviai ir plačiame temperatūros intervale, bei uždengia portlandito skilimo endoterminį efektą (3.13 pav., 2 kr.). Pažymėtina, kad ir DSK kreivės išvestinėje stebimas tik vienas endoterminis efektas, todėl nepavyko išskirti šių dviejų terminių virsmų (3.13 pav., 3 kr.).



3.13 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 4 valandos

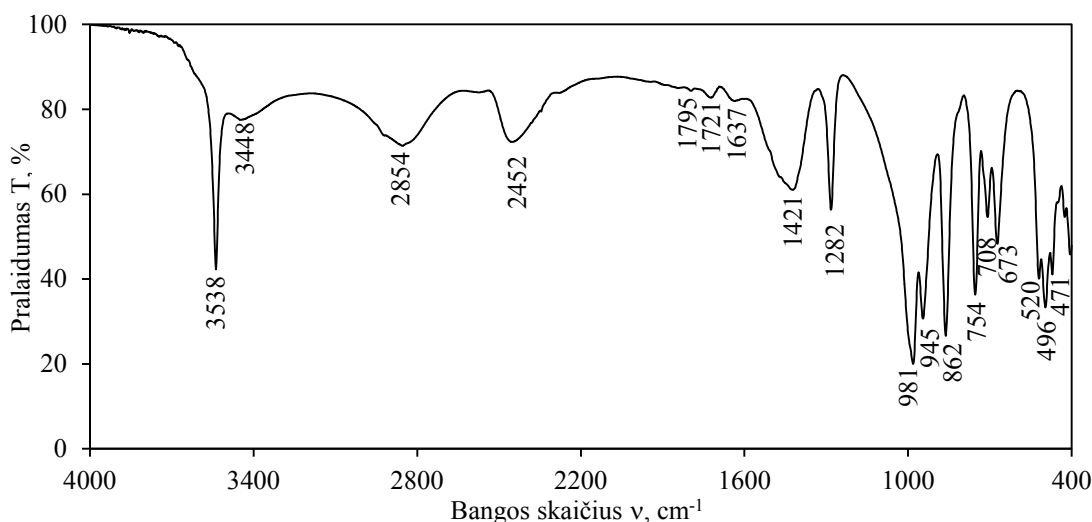
Sintezės produktų po 4 hidroterminių valandų FT-IR spektras pateiktas 3.14 paveiksle. Deformacinių virpesių srityje $\delta(\text{Si-O-Si})$ ir $\delta(\text{O-Si-O})$ spektras rodo intensyvią tripletą ~ 471 , ~ 496 , ir $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$. Valentinių virpesių srityje identifikuotos trys absorbcijos juostos: viena esanti $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ dažniui būdinga $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ virpesiams ir dvi esančios 947 ir 981 cm^{-1} dažniui būdingos simetriniams valentiniams $\nu(\text{O-Si-})$ ryšių virpesiams. Be to, valentiniai $\nu(\text{Si-O(H)})$ virpesiai identifikuoti 754 cm^{-1} dažnių srityje, o deformaciniai $\delta(\text{OH(Si)})$ 1282 cm^{-1} srityje. Dvibazių kalcio hidrosilikatų spektras valentinių $\nu(\text{OH}^-)$ ir $\nu(\text{H}_2\text{O})$ virpesių srityje yra kompleksiškas, nes identifikuojamos 8 siauros absorbcijos juostos. Absorbcijos juostos 3538 ir 3643 cm^{-1} gaunamos dėl aiškios OH^- pozicijos tiriamųjų junginių kristalų gardelės struktūroje, jos sujungtos tik su Ca atomais ir neveikiamos vandenilio tiltelio jungčių. Virpesiai žemųjų dažnių srityje $\nu(\text{OH}^-)$ ir $\nu(\text{H}_2\text{O})$ valentiniai virpesiai nuo 1700 iki 3300 cm^{-1} srityje atsiranda dėl molekulinio vandens, kurio protonai dalyvauja stipresnėse vandenilinėse jungtyse. Juostų plotis rodo, kad struktūrinis vanduo yra silpnai sujungtas. Nustatyta, kad sintezės produktų kristalinėje struktūroje yra nedideli kiekiai ne tik adsorbcinio bet ir kristalizacinio vandens, nes spektre

identifikuotos jam būdingos absorbcijos juostos 1636 (deformaciniam $\delta(\text{H}_2\text{O})$) ir 3440 cm^{-1} (valentiniams $\nu(\text{OH}^-)$) dažnių srityje. Be to, absorbcijos juosta esanti 671 cm^{-1} dažniui būdinga hidroksi grupės $\nu(\text{OH}^-)$ virpesiams. Pažymėtina, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis spektre stebimi $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ virpesiai 862 ir 1428 cm^{-1} spektro srityje, nes neįmanoma sintezės produktų apsaugoti nuo atmosferoje esančio CO_2 prisijungimo.



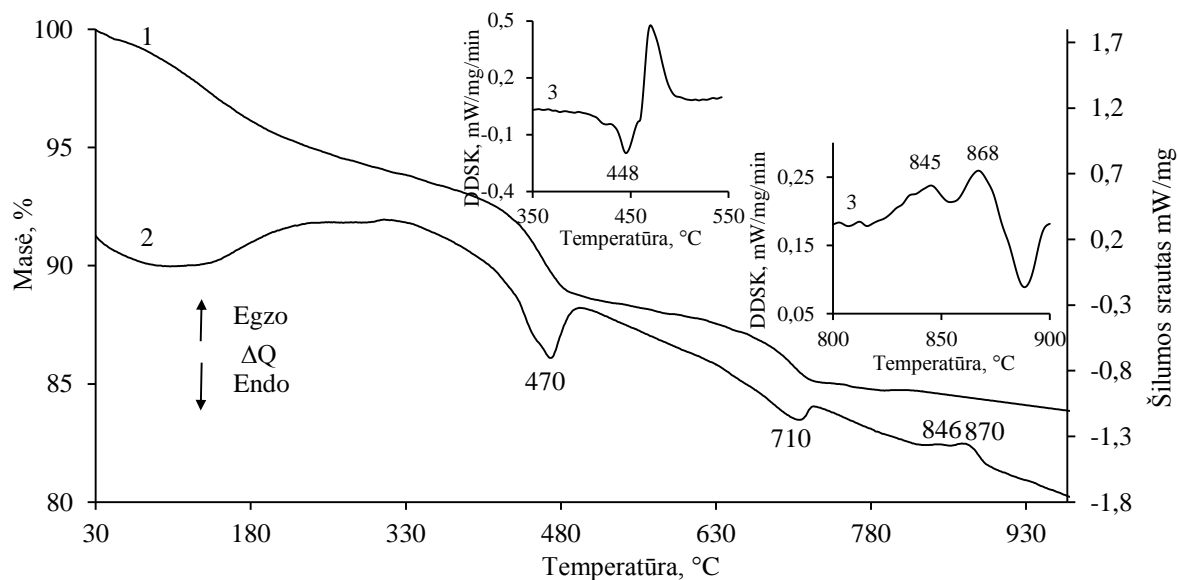
3.14 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 4 valandos

Tęsiant sintezę (8 h) pilnai sureaguoja $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (3.12 pav., 2 kr.), o FT-IR spektre – absorbcijos juosta esanti 3643 cm^{-1} dažnių srityje (3.15 pav.). Sintezės produktuose vyrauja $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas kartu su pusiau kristaliniais C-S-H (3.12 pav., a, 2 kr.).



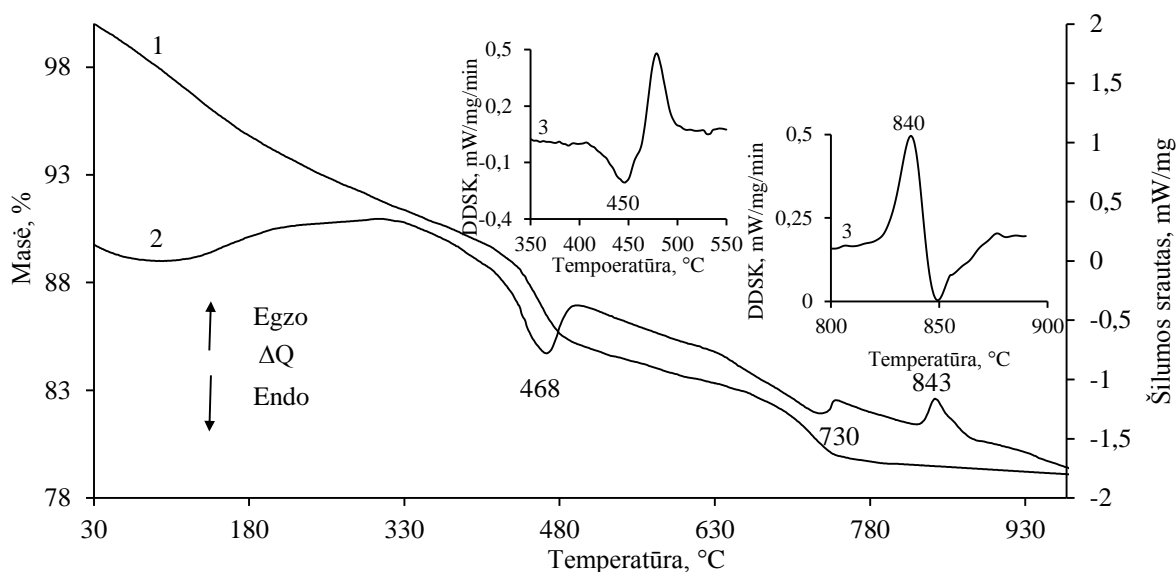
3.15 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 8 valandos

Pailginus sintezę iki 16 valandų RSDA kreivėje pokyčių nepastebėta. Analizuojant VTA duomenis, nustatyta, kad susidaro daugiau C-S-H(I) ir C-S-H(II), nes DSK kreivėje apskaičiuota jų persikristalizavimo į volostonitą proceso šiluma padidėja nuo 5,03 J/g iki 16,86 J/g (3.13 pav., 2–3 kr., 3.16 pav., 2–3 kr.). Kalcio karbonato susidaro apie 4,9 % (3.16 pav., 1 kr.).



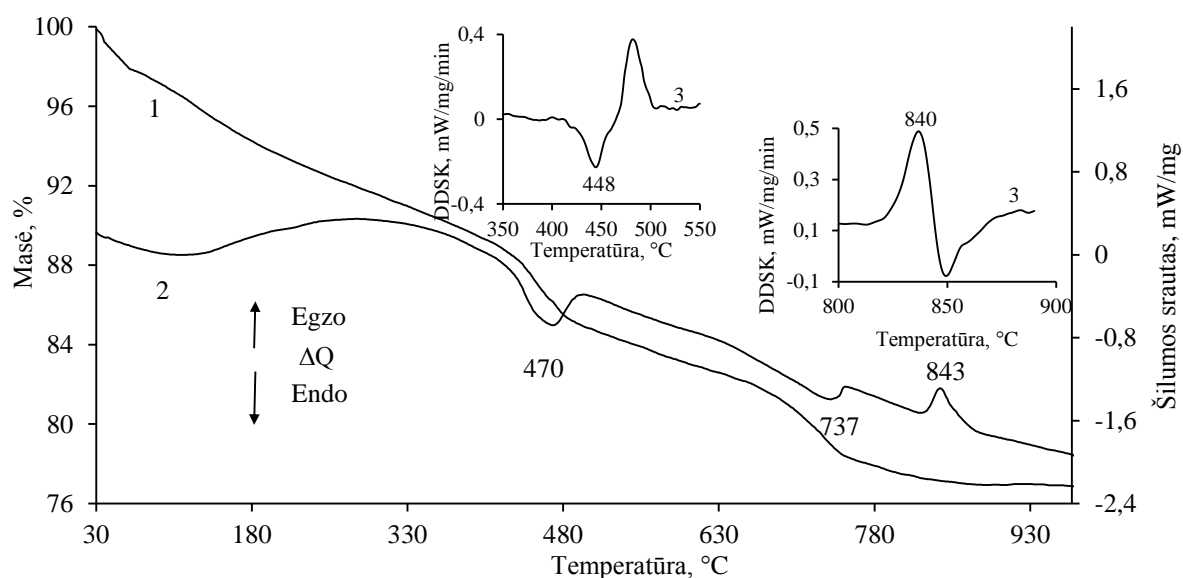
3.16 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 16 valandų

Po 24 izoterminio išlaikymo valandų C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalizuoja į susidariusius junginius (3.17 pav., 2–3 kr.). Kaip ir tikėtasi, C-S-H(I) persikristalizavimo į volostonitą proceso šilumos kiekis ženkliai padidėja (25,26 J/g) (3.17 pav., 2–3 kr.).

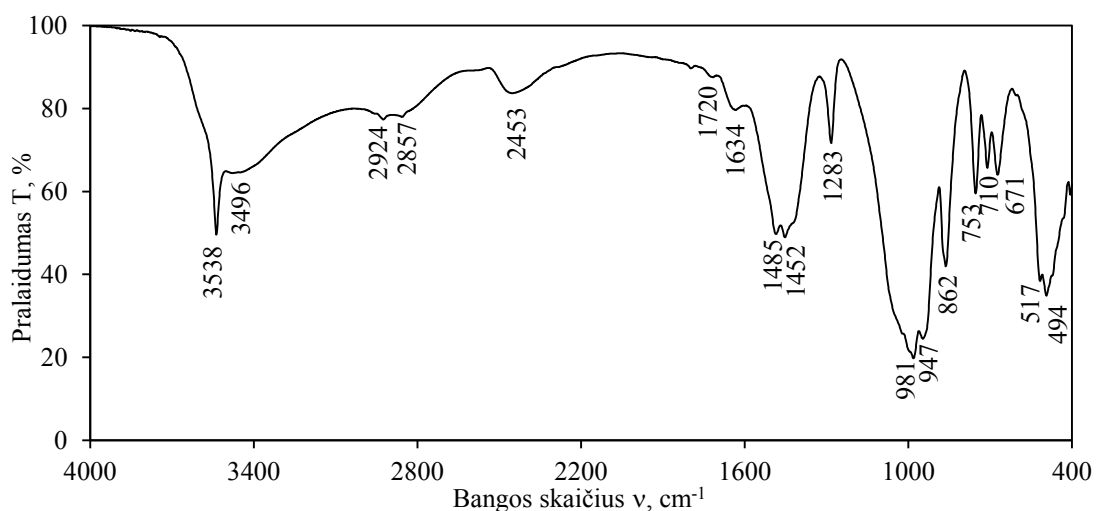


3.17 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 24 valandos

Po 48 izoterminio išlaikymo valandų nustatyta, kad sumažėja α -C₂S hidrato dehidratacijos proceso šiluma nuo 85,55 J/g iki 64,71 J/g (3.17 pav., 2 ir 3 kr., 3.18 pav., 2 ir 3 kr.), tačiau bazinių atspindžių RSDA kreivėje intensyvumas (3.12 pav., b, 1 ir 2 kr.) kinta mažai. Apskaičiuota, kad sintezės produktuose po 72 h α -C₂S hidrato sumažėja nuo 53,46 % iki 43,38 %. Šiuos duomenis patvirtino FT-IR rezultatai: deformacinių $\delta(\text{Si-O-Si})$ ir $\delta(\text{O-Si-O})$ virpesių srityje išnyksta tripletas ir lieka dubletas ~ 493 ir ~ 517 cm⁻¹. Be to, pakinta absorbcijos juostų 900–1100 cm⁻¹ spektro srityje multiplietiškumas. 1452–1485 cm⁻¹ spektro srityje susidaro dubletas. Pastebėta, kad (OH⁻) ir (H₂O) virpesiams priskiriamų absorbcijos juostų kinta tik intensyvumas. Tikėtina, kad pailginus sintezę, pastarasis junginys persikristalizuotų į kitus kalcio hidrosilikatus.

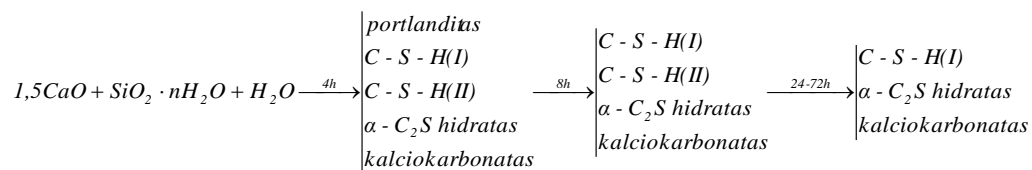


3.18 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 48 valandos



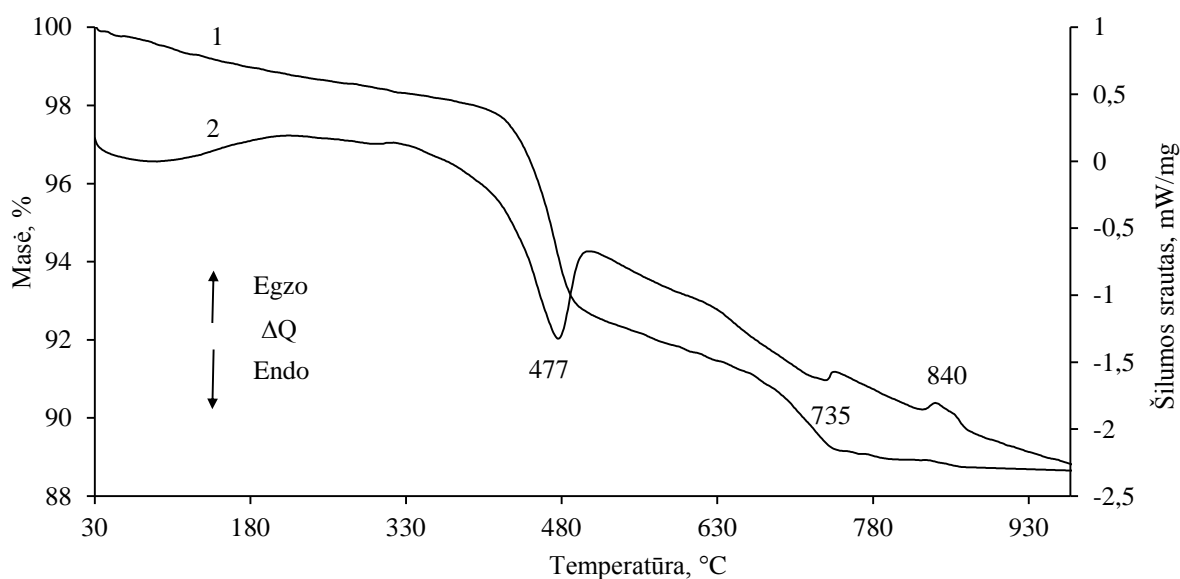
3.19 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos

Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus hidroterminės sintezės metu $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje 175 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S – 1,5, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:

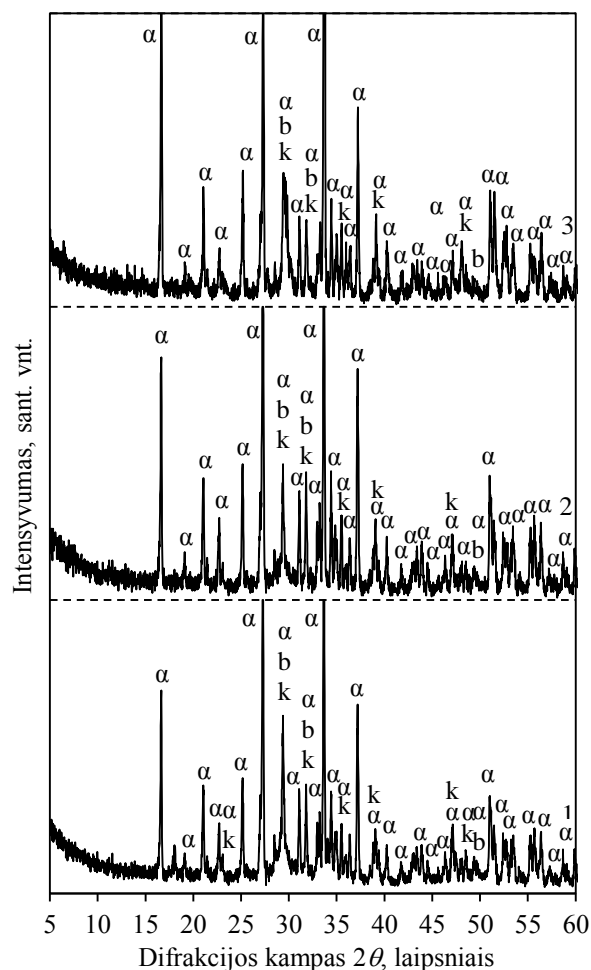


Iširta, kad po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas ir C-S-H(II) bei vienbазis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis portlanditas pilnai sureaguoja per 8 h sintezės. Tuo tarpu, po 24 izoterminio išlaikymo valandų C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalizuoja į susidariusius patvarius junginius – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratą ir C-S-H(I). Apskaičiuota, kad didžiausia $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato išeiga gaunama po 16-48 hidroterminio apdorojimo valandų, kuri yra lygi ~53%.

Nustatyta, kad mišiniuose kurių C/S santykis 1,75, pradinis kalcio komponentą turintis junginys sureaguoja po 16 hidroterminio apdorojimo valandų, o po 24 h C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į kitus sintezės produktus (3.21 pav.). Nustatyta, kad $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas išlieka stabilus plačiame intervale 4–72 h. Remiantis masės nuostoliais $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato dehidratacijos intervale apskaičiuota, kad didžiausia išeiga gaunama po 16–48 hidroterminio apdorojimo valandų, yra lygi ~64 %, o po 72 h $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato stabilumas neženkliai sumažėja ir išeiga ~59 % (3.20 pav.).



3.20 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos



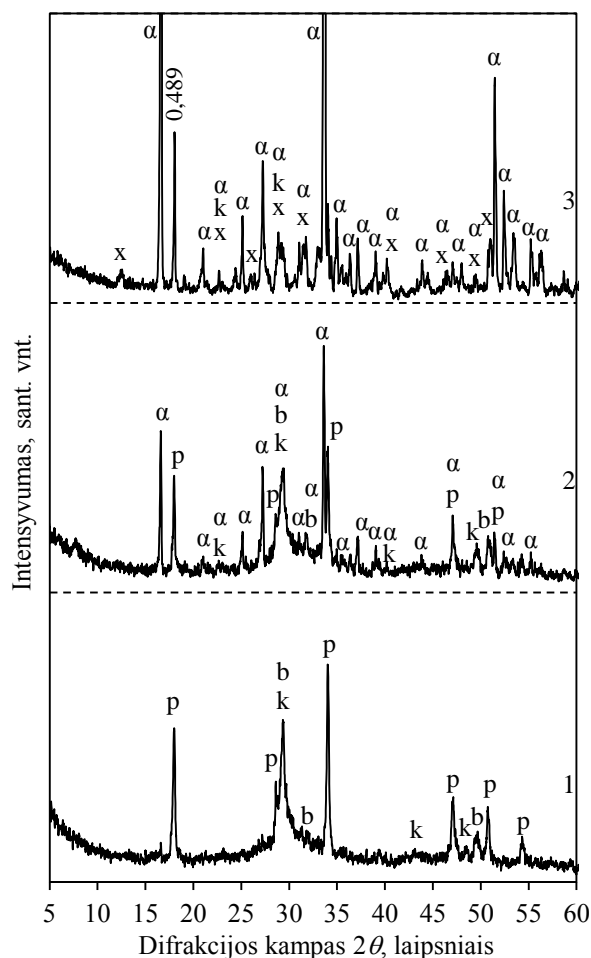
3.21 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75. Sintezės 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 16; 2 – 24; 3 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α-C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas

Žinoma [13, 14], kad tiek vienbazių, tiek dvibazių KHS susidarymas vyksta kur kas intensyviau aukštesnėje temperatūroje. Be to, atlikti termodinaminiai skaičiavimai (3.1. skyrius) patvirtino, kad 200 °C temperatūroje α-C₂S hidrato susidarymo galimybė ženkliai išauga. Todėl sekančiame tyrimų etape ištirta minėto junginio susidarymo sparta bei kiekis 200 °C temperatūroje skirtingo bazingumo CaO/Ca(OH)₂-SiO₂·nH₂O-H₂O mišiniuose.

3.3. Žaliavų prigimties ir jų molinio C/S santykio įtaka α-C₂S hidrato kristalizacijai 200 °C temperatūroje

Nustatyta, kad Ca(OH)₂-SiO₂·nH₂O-H₂O mišinyje, kurio molinis santykis C/S lygus 1,5, 200 °C temperatūroje, pradinis junginys turintis kalcio komponentą – portlanditas – sintezės pradžioje reaguoja lėtai, kadangi RSDA kreivėje identifikuotos jam būdingos didelio

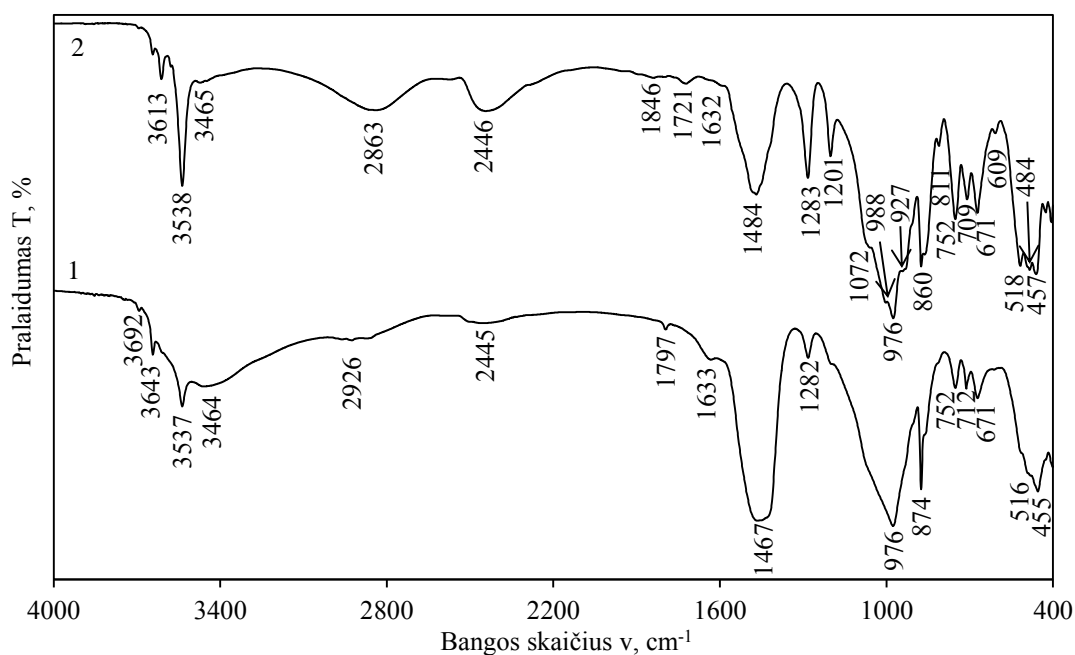
intensyvumo difrakcinės smailės (3.22 pav.). Be to, identifikuoti pusiau kristaliniai C-S-H tipo kalcio hidrosilikatai bei kalcio karbonato pėdsakai.



3.22 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 16; 3 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α-C₂S hidratas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas; x – ksonotlitas

Išnagrinėta, kad net per 16 h sintezės Ca(OH)₂ nesureaguoja, nes RSDA kreivėje identifikuoti intensyvūs šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (3.22 pav., 2 kr.), o FT-IR spektre – absorbcijos juosta esanti 3644 cm⁻¹ dažnių srityje (3.23 pav., 2 kr.). Sintezės produktuose vyrauja α-C₂S hidratas kartu su pusiau kristaliniais C-S-H tipo kalcio hidrosilikatais (3.22 pav.).

Netikėti rezultatai gauti po 24 hidroterminio apdorojimo valandų, nes kartu su minėtais junginiais identifikuotas ir ksonotlitas (6CaO·6SiO₂·(OH)₂). α-C₂S hidratui ir ksonotlitui būdingų absorbcijos juostų charakteristikos (3.23 pav.) ir jų palyginimas su kitų autorių duomenimis pateikta 3.2 lentelėje. Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis C-S-H(II) tampa metastabilus bei persikristalيزuoja į susidariusius junginius.

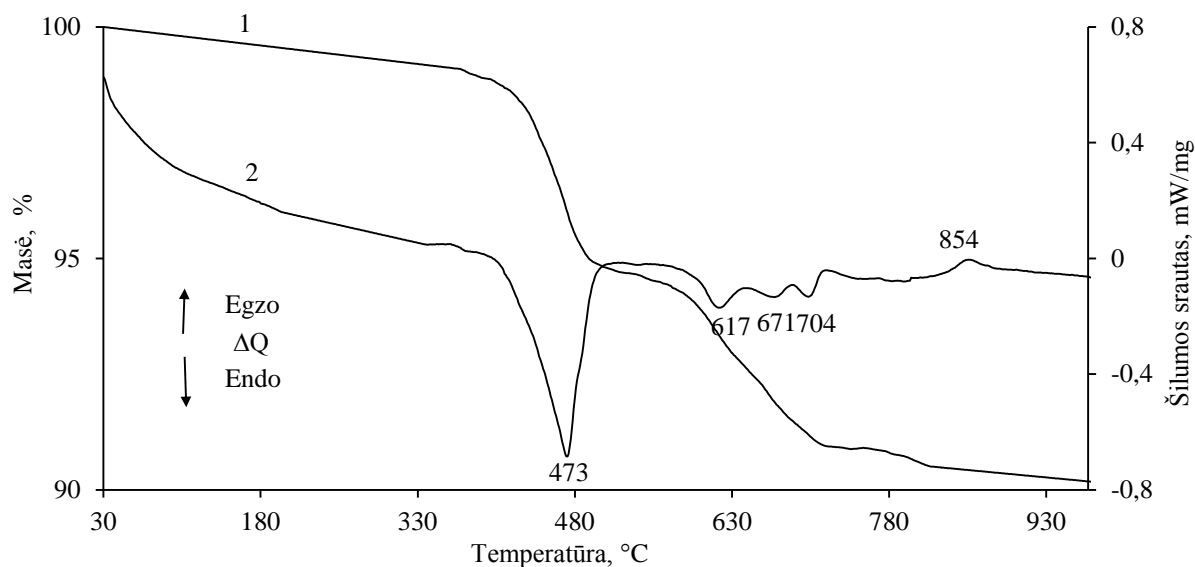


3.23 pav. Sintezės produktu FT-IR kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje, h: 1 – 16; 2 – 24

3.2 lentelė. Sintezės produktu būdingųjų absorbcijos juostų charakteristikos

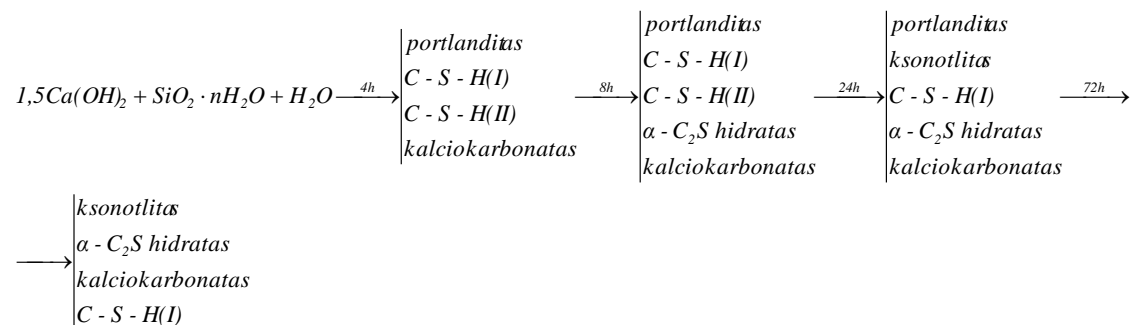
Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}			
	α -C ₂ S hidratas		Ksonotlitas	
	Identifikuotos	Iš literatūros šaltinio [47]	Identifikuotos	Iš literatūros šaltinio [139]
$\delta(\text{Si-O-Si})$	455		457	413
$\delta(\text{O-Si-O})$	516		481	454
			518	474
				536
$\nu(\text{OH}^-)$	–	678 713	609	606
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	712	747 754	671 709 752	669 710 738
$\nu_s(\text{O-SiO}^-)$	976		927 976	921 969
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	–		988 1072 1201	1005 1066 1198
$\delta(\text{OH}(\text{Si}))$	1282	1278	–	
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1633		–	
	1720			
	1797			
	2446	1715		
$\nu(\text{OH}^-)$	2863	2380	3613	3612
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	2925	2780		
	3464	3537		
	3538			

Ilginant sintezę iki 72 hidroterminio apdorojimo valandų apskaičiuota, kad sintezės produktuose susidaro ~ 44,4 % α -C₂S hidrato (3.24 pav.). Pažymėtina, kad su pastaruoju junginiu sintezės produktuose identifikuoti: ksonotlitas, C-S-H(I) ir kalcio karbonatas (3.22 pav., 3 kr.; 3.24 pav.).



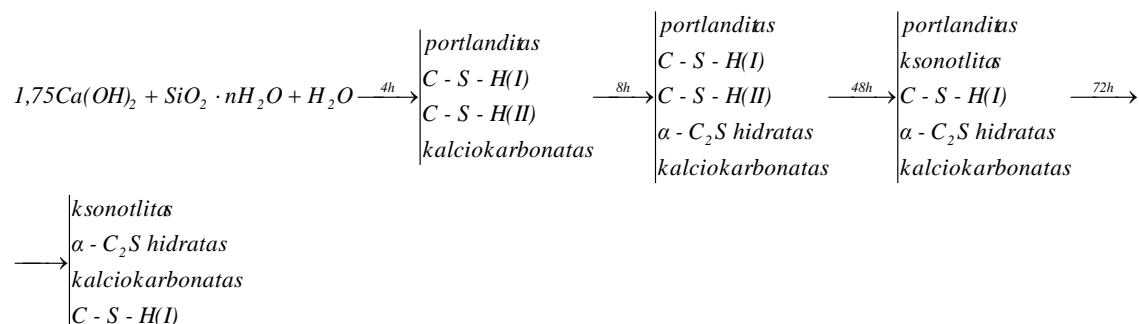
3.24 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 72 valandos

Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje 200 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S – 1,5, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:



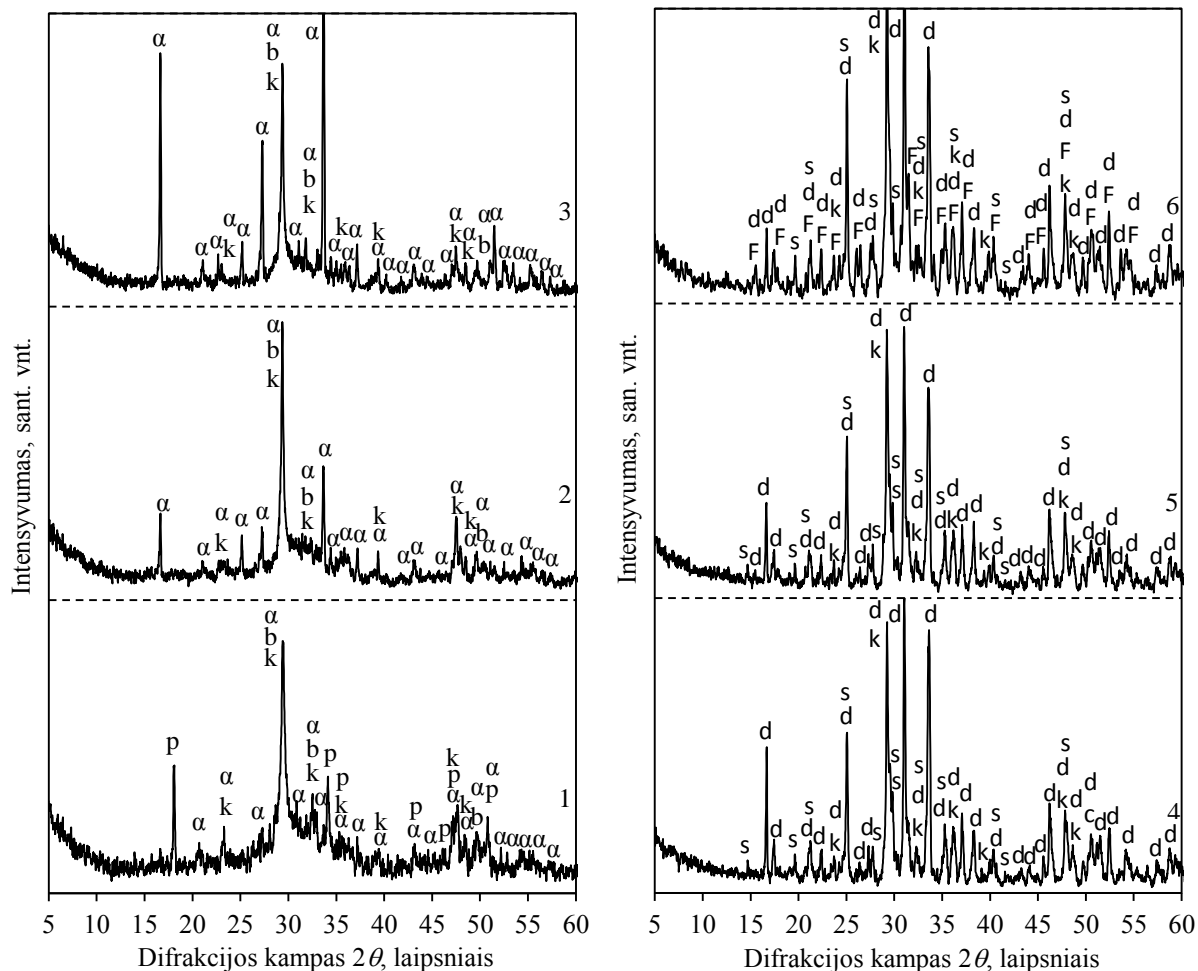
Padidinus pradinio mišinio molinį C/S santykį iki 1,75, sintezės produkte po 8–24 sintezės valandų identifikuotos mažo intensyvumo α -C₂S hidratui priklausančios difrakcinės smailės (3.25 pav.). Be to, po 24 hidroterminio apdorojimo valandų RSDA kreivėje identifikuotas ksonotlitas, kuris išlieka stabilus net po 72 valandų. Iširta, kad po 48 h C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalizuoja į kitus sintezės produktus (3.25, 3.26 pav.), o pradinis kalcio komponentą turintis junginys sureaguoja tik po 72 hidroterminio apdorojimo valandų (3.25 pav.).

Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje 200 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S – 1,75, junginių susidarymo seką galima pavaizduoti taip:

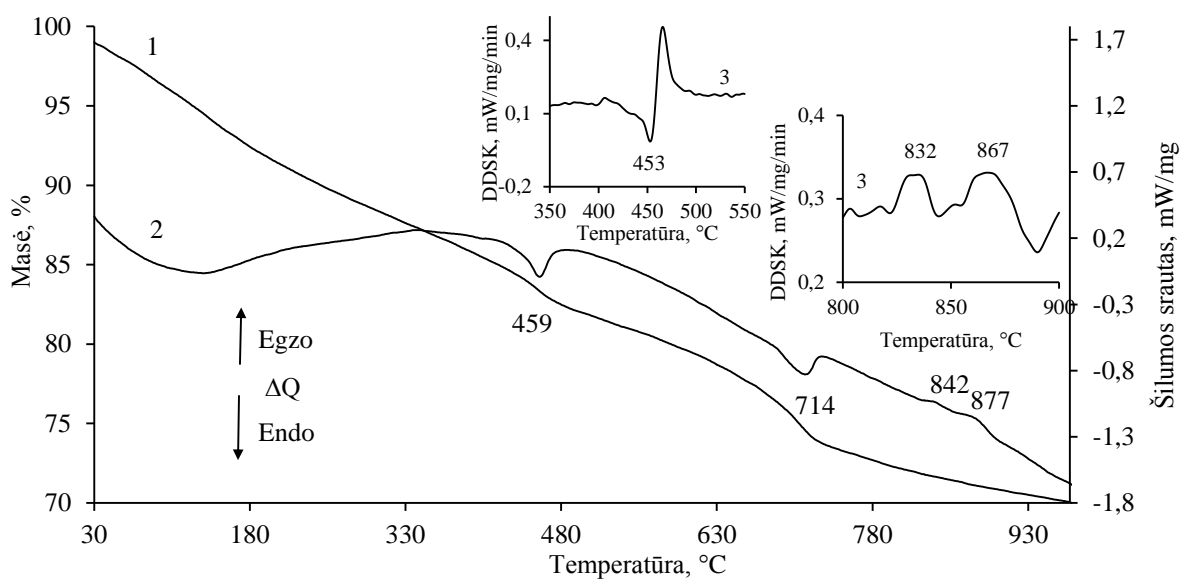


Nustatyta, kad $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai mišinio molinis santykis C/S lygus 1,5, 200 °C temperatūroje, po 4 izoterminio išlaikymo valandų susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas, pusiau kristaliniai C-S-H tipo kalcio hidrosilikatai bei portlanditas (3.27 pav., 1 kr.). Be to, produktuose susidaro kalcio karbonato, dėl sąveikos su aplinkoje esančiu CO_2 , pėdsakai (3.27 pav., 1 kr.).

Šiuos duomenis patvirtino VTA rezultatai. DSK kreivėje, ~ 459 °C temperatūroje identifikuotas endoterminis virsmas būdingas – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato dehidratacijai (3.28 pav., 2 ir 3 kr.). Aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai: ~ 842 °C temperatūroje būdingas C-S-H(I) ir ~ 877 °C temperatūroje – C-S-H(II) (3.28 pav., 2 ir 3 kr.). Endoterminis efektas ~ 714 °C temperatūroje byloja apie kalcio karbonato skilimą (3.28 pav. 2 kr.). Iš TGA kreivės apskaičiuota, kad sintezės produktuose susidarė 7,3 % kalcio karbonato (3.28 pav., 1 kr.).

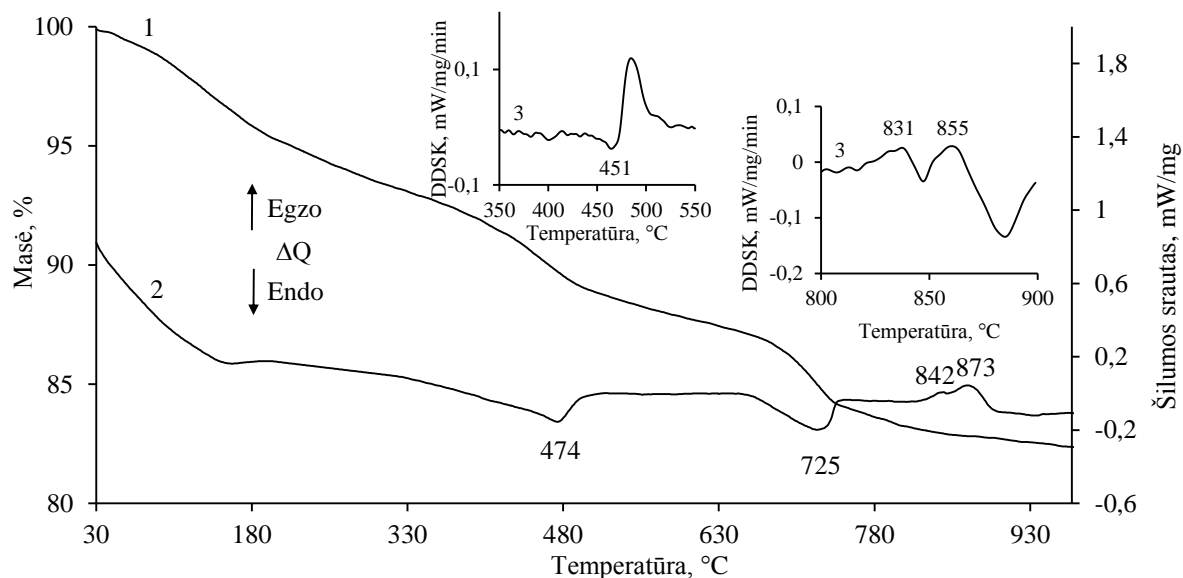


3.27 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5. Sintezės 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; 6 – 72. Čia: b – C-S-H; α – α -C₂S hidratas; d – kilchoanitas; p – portlanditas; k – kalcio karbonatas; s – skoititas



3.28 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 4 valandos

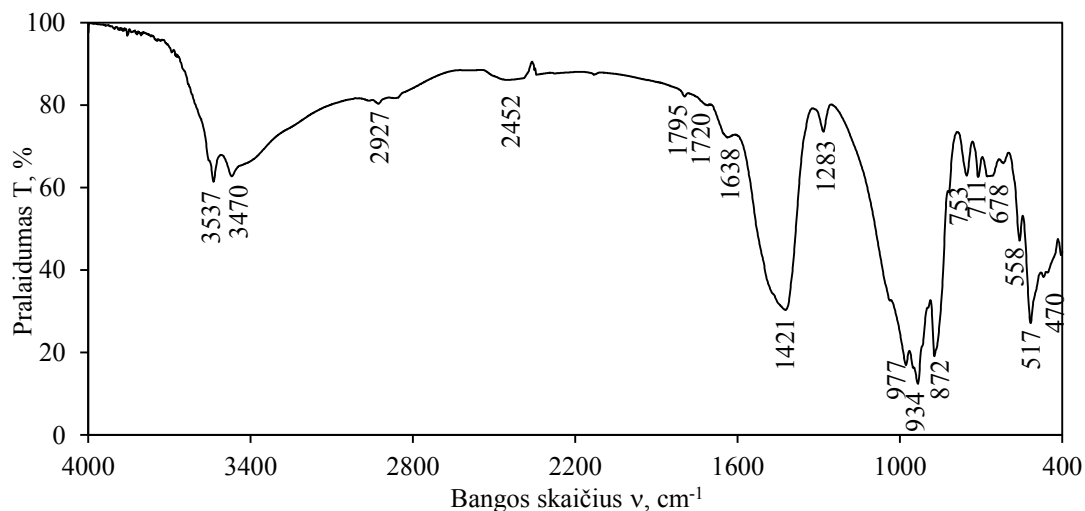
Tęsiant sintezę (8 h) pilnai sureaguoja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei keletą kartų išauga difrakcinių maksimumų priklausančių $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratui intensyvumas (3.27 pav., a, 2 kr.). Tai liudija DSK duomenys: $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratui būdinga dehidratacijos šiluma padidėja 2,6 karto (nuo 22,54 J/g iki 58,55 J/g) (3.28 pav., 2 kr., 3.29 pav., 2 kr.).



3.29 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 8 valandas

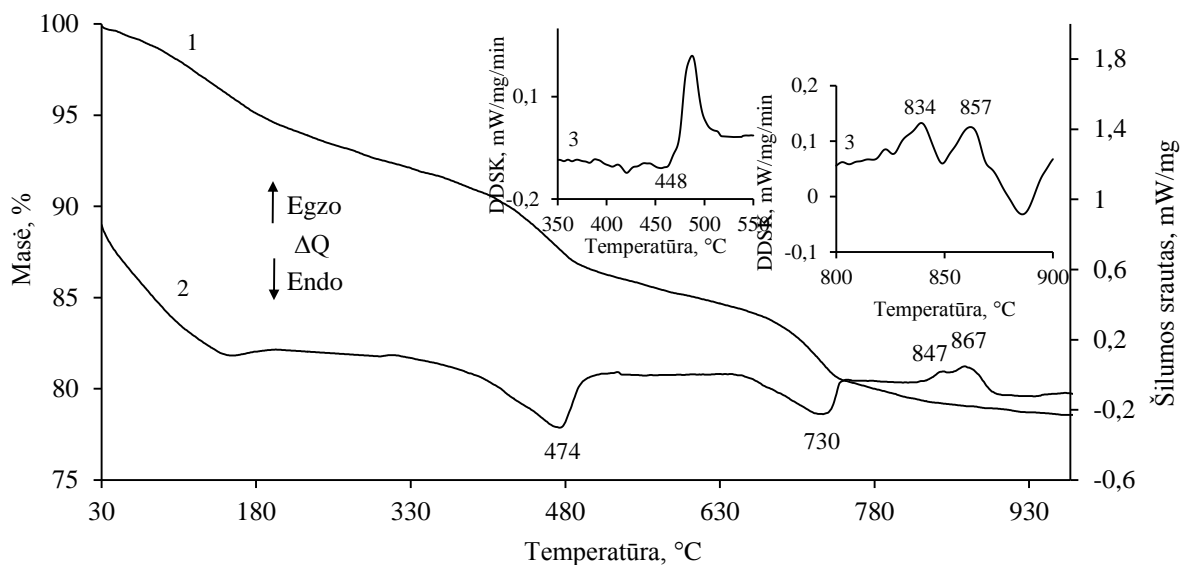
Sintezės produktų po 8 hidroterminių valandų FT-IR spektre deformacinių virpesių srityje $\delta(\text{Si-O-Si})$ ir $\delta(\text{O-Si-O})$ identifiukuotas intensyvus tripletas ~ 470 , ~ 517 , ir $\sim 558 \text{ cm}^{-1}$ (3.30 pav.). Absorbcijos juosta esanti 711 cm^{-1} dažniui būdinga $\nu_s(\text{O-Si-O})$ virpesiams. $900\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ srityje identifiukuotos absorbcijos juostos esant 934 ir 977 cm^{-1} dažniui būdingos simetriniams valentiniams $\nu(\text{O-Si-})$ ryšių virpesiams. Be to, valentiniai $\nu(\text{Si-O(H)})$ virpesiai identifiukuoti 753 cm^{-1} dažnių srityje, o deformaciniai $\delta(\text{OH(Si)})$ 1283 cm^{-1} srityje. FT-IR spektras $\nu(\text{OH}^-)$ ir $\nu(\text{H}_2\text{O})$ valentinių virpesių srityje yra kompleksiškas, nes identifiukuojamos 7 siauros absorbcijos juostos. Absorbcijos juosta 3537 cm^{-1} gaunamos dėl aiškios OH^- pozicijos tiriamųjų junginių kristalų gardelės struktūroje, jos sujungtos tik su Ca atomais ir neveikiamos vandenilio tiltelio jungčių. Virpesiai žemųjų dažnių srityje $\nu(\text{OH}^-)$ ir $\nu(\text{H}_2\text{O})$ valentiniai virpesiai nuo 1700 iki 3300 cm^{-1} srityje atsiranda dėl molekulinio vandens, kurio protonai dalyvauja stipresnėse vandenilinėse jungtyse. Juostų plotis rodo, kad struktūrinis vanduo yra silpnai sujungtas. Nustatyta, kad sintezės produktų kristalinėje struktūroje yra nedideli kiekiai ne tik adsorbcinio bet ir kristalizacinio vandens, nes spektre identifiukuotos jam būdingos absorbcijos juostos 1638 (deformaciniams $\delta(\text{H}_2\text{O})$) ir 3470 cm^{-1} (valentiniams $\nu(\text{OH}^-)$) dažnių srityje. Be to absorbcijos

juosta esanti 678 cm^{-1} dažniui būdinga hidroksi grupės $\nu(\text{OH}^-)$ virpesiams. Pažymėtina, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis spektre stebimi $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ virpesiai 872 ir 1421 cm^{-1} spektro srityje, nes neįmanoma sintezės produktų apsaugoti nuo atmosferoje esančio CO_2 prisijungimo.

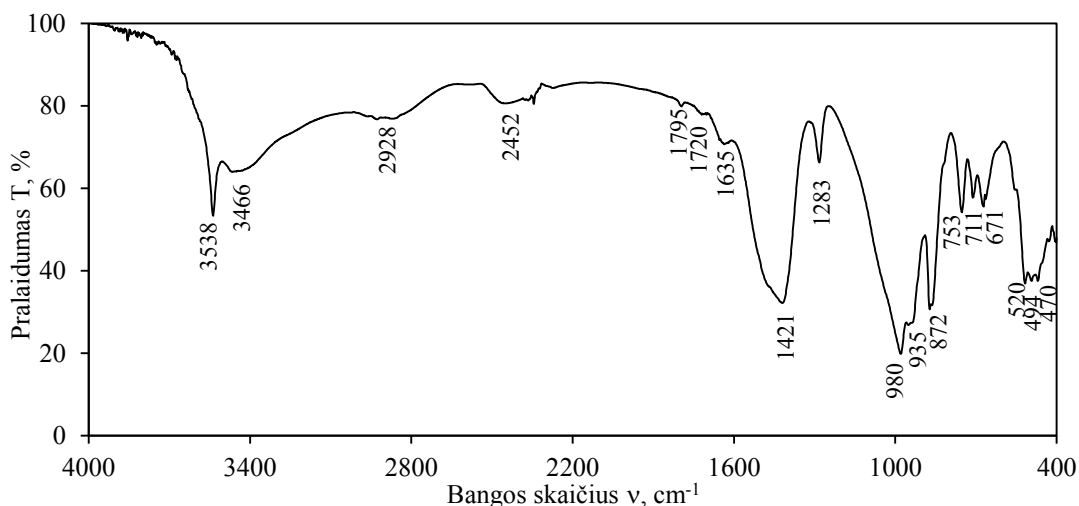


3.30 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 8 valandos

Po 16 hidroterminio apdorojimo valandų išauga $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratui priklausančių difrakcinių maksimumų intensyvumai (3.27 pav., 3 kr.). Atlikus VTA ir FT-IR analizes esminių pokyčių nepastebėta (3.31–3.32 pav.). Pažymėtina, kad dvigubai išaugo $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato dehidratacijos šiluma (3.31 pav., 2 kr.). Sintezės produktų karbonizacija vyksta intensyviai – susidariusio kalcio karbonato kiekis yra lygus $\sim 8,5\%$ (3.31 pav., 2 kr.).

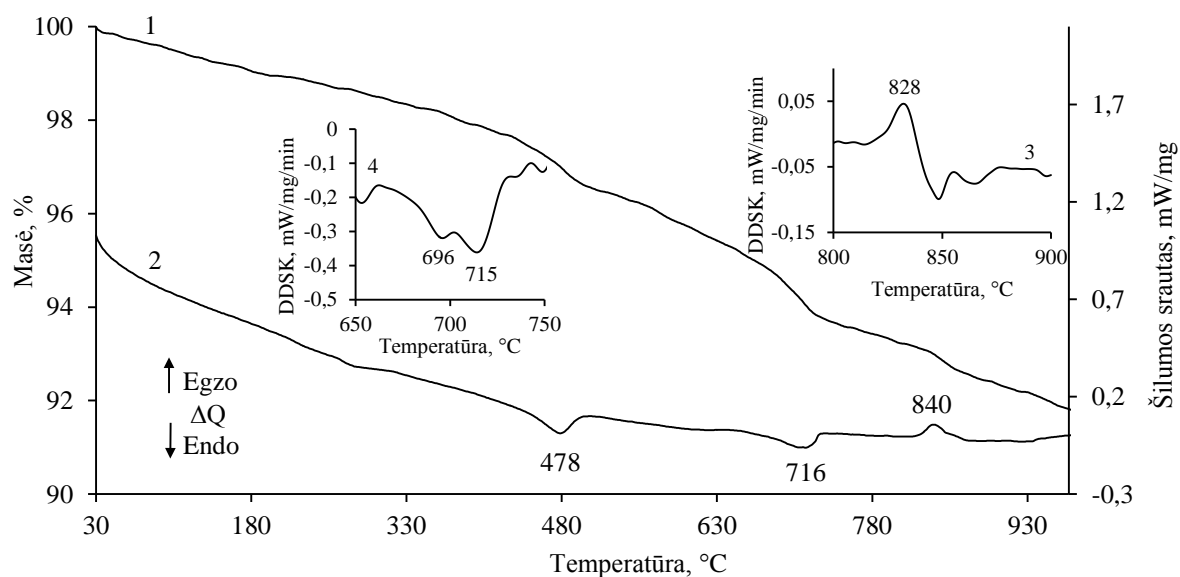


3.31 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 16 valandų



3.32 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 16 valandų

Po 24 h gauti netikėti rezultatai: α -C₂S hidratas persikristalizuoja į bevandenį kalcio hidrosilikatą – kilchoanitą Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀) (d – 0,355; 0,304; 0,288; 0,267) (3.27 pav., 4 kr.). Pažymėtina, kad sintezės metu, dėl aplinkoje esančio CO₂, susidarė skoititas, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,451; 0,308; 0,298; 0189. RSDA rezultatus patvirtino ir VTA duomenys. DSK kreivėje neidentifikuotas endoterminis efektas 70–150 °C temperatūros intervale būdingas KHS dehidratacijai. α -C₂S hidrato dehidratacijos proceso šiluma sumažėjo nuo 94,03 J/g iki 16,97 J/g (3.33 pav., 2 kr.), nors RSDA kreivėje jau nebepavyko identifikuoti pastarajam junginiui būdingų difrakcinių maksimumų. Nustatyta, kad skoitito skilimas vyksta 696 °C temperatūroje, o kalcio karbonato – 715 °C (3.33 pav.). Be to, C-S-H(II) persikristalizuoja į susidariusius junginius (3.33 pav., 2 ir 3 kr.).

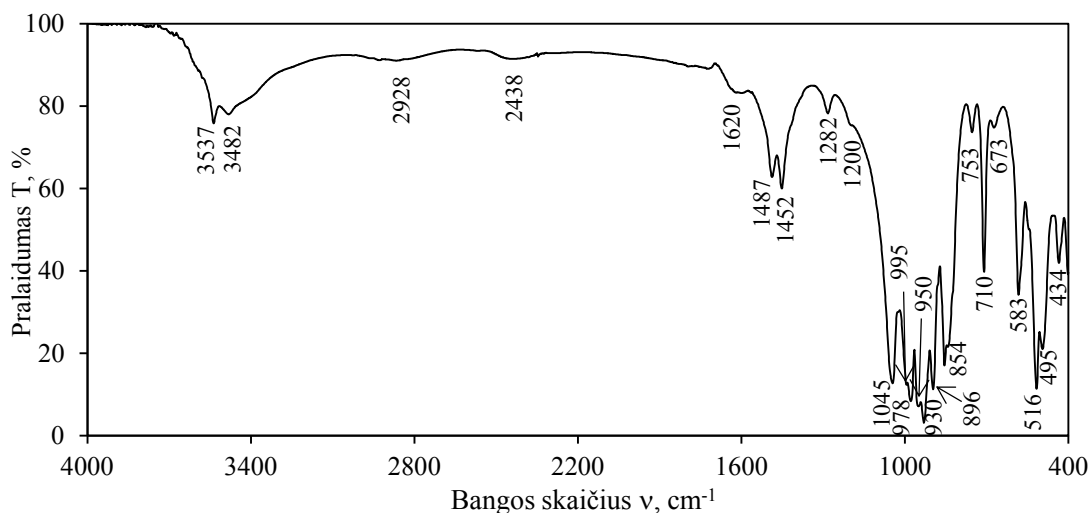


3.33 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.), DTGA (4 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos

Nustatyta, kad FT-IR spektre sumažėja absorbcijos juostų susijusių su OH⁻ ir H₂O virpesiais intensyvumai (3.34 pav., 3.3 lent.). Identifikuotos mažo intensyvumo absorbcijos juostos 1620 (deformaciniams δ(H₂O)) ir 3482 cm⁻¹ (valentiniams ν(OH⁻)) dažnių srityje priklausančios kristalizaciniui vandeniui. Pažymėtina, kad plati absorbcijos juosta 3000–3600 cm⁻¹ dažnių srityje bei absorbcijos juostos 1700 iki 3300 cm⁻¹ srityje gali būti priskirtos adsorbciniui vandeniui. Deformacinių δ(Si-O-Si) ir δ(O-Si-O) virpesių srityje identifikuotos dvi absorbcijos juostos esant ~434, ~583 cm⁻¹ dažniui ir dubletas esant ~495, ~516 cm⁻¹ dažniui. 890–1000 cm⁻¹ dažnių srityje stebimos penkios absorbcijos juostos priklausančios simetriniams valentiniams ν_s(O-SiO-) ryšių virpesiams: ~896, ~930, ~950 (petys), ~978, ~995 (petys) cm⁻¹. Identifikuotos dvi absorbcijos juostos būdingos ν_{as}(Si-O-Si) valentiniams asimetriniams virpesiams: absorbcijos juosta ~1045 cm⁻¹ dažnių srityje parodo, kad [SiO₄]⁴⁻ tetraedrai išsidėstę linija, o ~1200 cm⁻¹ dažniui, kad yra ir sluoksninių tetraedrų. Ženkliai išauga absorbcijos juostos priklausančios valentiniams simetriniams ν_s(Si-O-Si) virpesiams esančios ~710 cm⁻¹ dažnių srityje intensyvumas. Iširta, kad absorbcijos juostų priklausančių ν(CO₃²⁻) virpesiams 1400-1500 cm⁻¹ dažnių srityje susidaro dubletas, o absorbcijos juosta 854 cm⁻¹ dažnių srityje nepakinta. Pažymėtina, kad pastarasis dubletas ~1452, ~1487 cm⁻¹ patvirtina skoitito ir kalcio karbonato susidarymą.

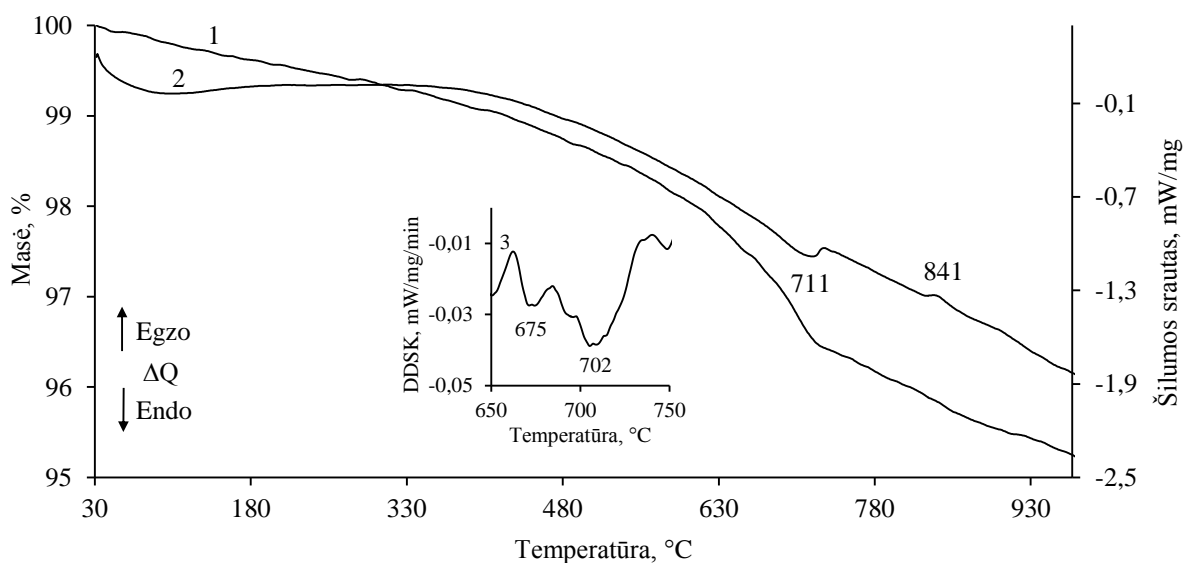
3.3 lentelė. Sintezės produktų būdingųjų absorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν, cm ⁻¹	
	kilchoanitas	α-C ₂ S hidratas
δ(Si-O-Si) δ(O-Si-O)	435	516
	495	
	516	
	583	
ν _s (Si-O-Si)	710	710
ν _s (O-SiO-)	896	977
	930	
	977	
ν _{as} (Si-O-Si)	1045	–
	1200	
δ(OH(Si))	–	1282
δ(H ₂ O)	–	1620
ν(OH ⁻) ν(H ₂ O)	–	2434
		2928
		3482
		3537

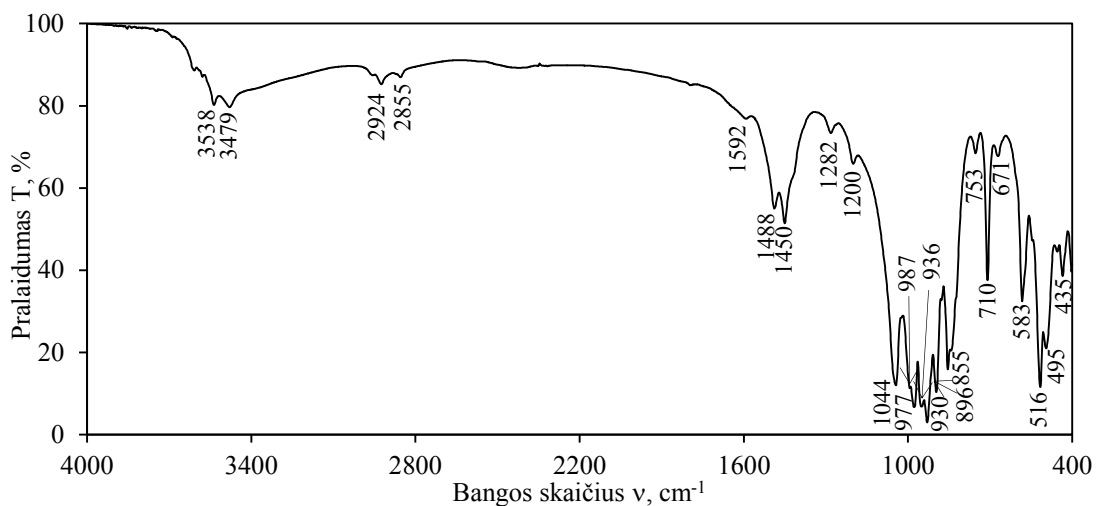


3.34 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos

Išnagrinėta, kad po 48 hidroterminio apdorojimo valandų α -C₂S hidratas persikristalizuoja į susidariusius sintezės junginius, nes neidentifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (3.27 pav., 5 kr.) ir terminis virsmas 400–500 °C temperatūroje (3.35 pav.). Pažymėtina, kad sintezės produktuose identifikuotas kilchoanitas kartu su skoitito ir kalcio karbonato pėdsakais (3.27 pav., 5 kr.). Atlikus sintezės produkto FT-IR analizę esminių pokyčių nepastebėta (3.36 pav.).

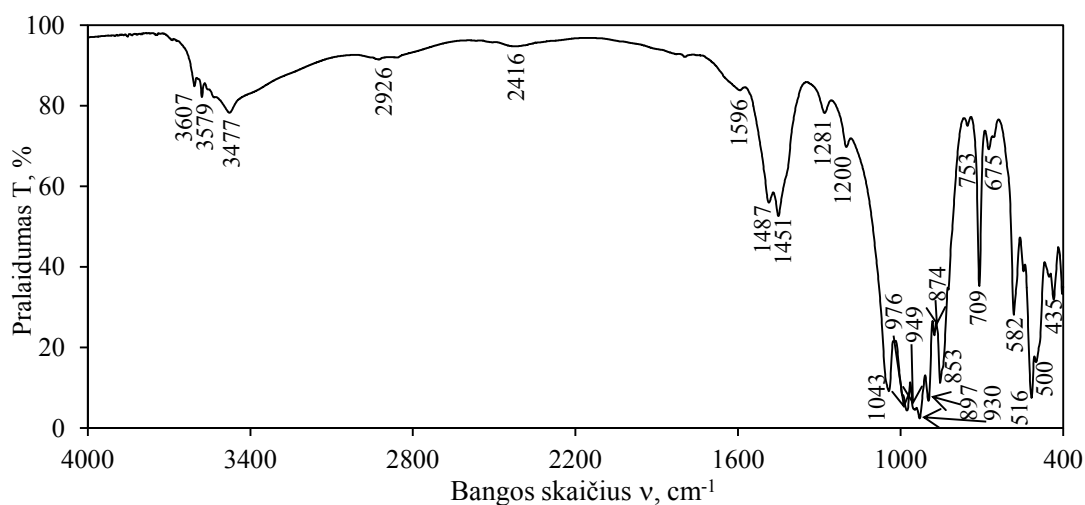


3.35 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos



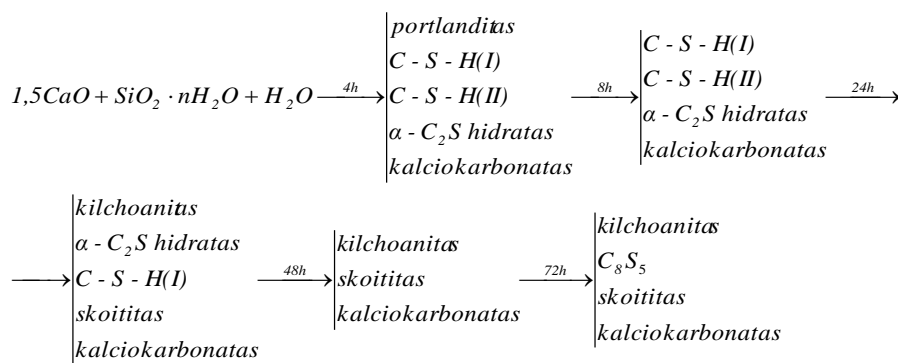
3.36 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos

Sintezę tęsiant 72 valandas nustatyta, kad kilchoanitas tampa metastabilus, nes RSDA kreivėje identifikuotas naujas junginys: C_8S_5 kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,361; 0,305; 0,284; 0,269 (3.27 pav., 6 kr.). Pastebėta, kad sintezės produktų FT-IR spektre pakinta absorbcijos juostų multiplietiškumas, tačiau neidentifikuota naujų smalių priklausančių C_8S_5 (3.36–3.37 pav.).

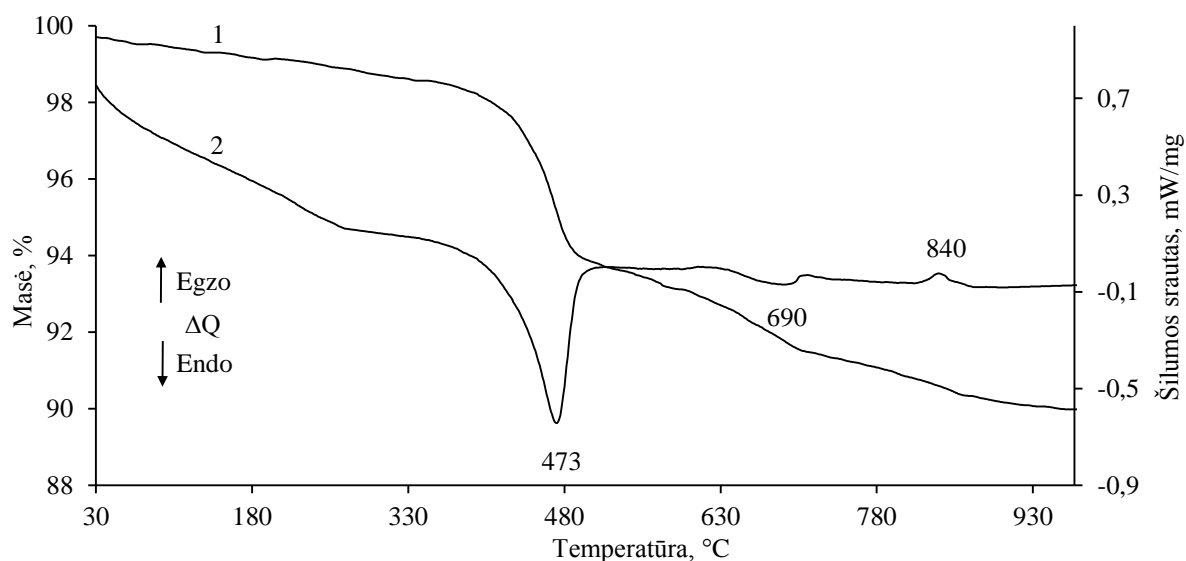


3.37 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 72 valandos

Junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu $CaO-SiO_2 \cdot nH_2O-H_2O$ sistemoje 200 °C temperatūroje, iš mišinių kurių C/S–1,5 galima pavaizduoti taip:



Ištirta, kad mišiniuose kurių C/S santykis 1,75 po 4 h identifikuoti dvibaziai KHS: α -C₂S hidratas ir C-S-H(II) bei vienbазis C-S-H(I) tipo KHS (3.39 pav., 1 kr.). Pažymėtina, kad portlanditas sureaguoja po 16 hidroterminio apdorojimo valandų (3.39 pav., 2 kr.), o po 24 h – C-S-H(II) tampa metastabilus ir persikristalيزuoja į susidariusius junginius (3.38 pav.). Tuo tarpu, sintezės produktuose dominuoja α -C₂S hidratas kartu su kilchoanitu. Ilginant sintezę iki 48 valandų C-S-H(I) tampa metastabilus ir persikristalيزuoja į susidariusius junginius: α -C₂S hidratą ir kilchoanitą. Nustatyta, kad po 72 valandų α -C₂S hidratas persikristalيزuoja į kilchoanitą ir C₈S₅. Pažymėtina, kad po 48 ir 72 sintezės valandų identifikuotas nedidelis kiekis sikoitito, kuris susidarė sintezės produktams sąveikaujant su aplinkoje esančiu CO₂.



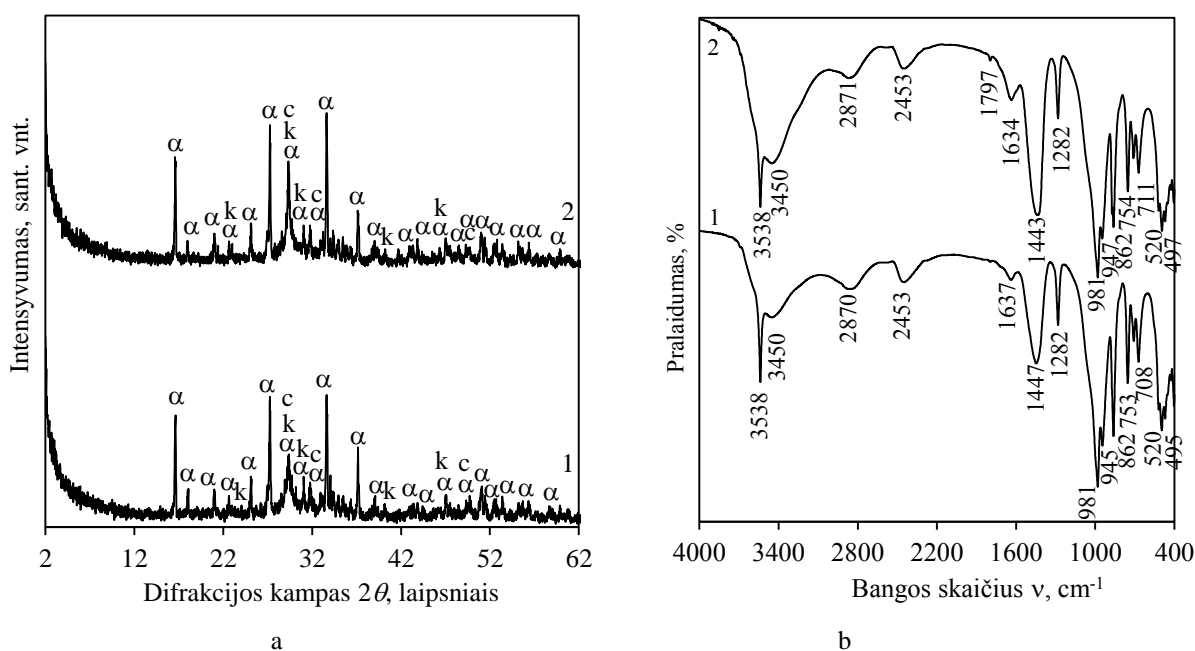
3.38 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.), DSK (2 kr.), DDSK (3 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos

lėtai ir gaunama didžiausia α -C₂S hidrato išėiga tik po 48-72 sintezės valandų. Tuo tarpu CaO–SiO₂–H₂O sistemoje, pradinės žaliavos sureaguoja per 8-16 sintezės valandas, o maksimali α -C₂S hidrato išėiga gaunama po 16 sintezės valandų 200 °C temperatūroje, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S lygus 1,75.

3.4. Adsorbuoto vandens įtaka α -C₂S hidrato kristalų gardelės struktūrai

Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad adsorbuoti vandens garai neturi įtakos tiriamosios medžiagos mineralinei sudėčiai, nes α -C₂S hidrato difrakcinių maksimumų intensyvumai nekinta, bandinius prisotinus vandens garais ir išlaikius 96 valandas eksikatoriuje, esant skirtingam p/p_0 santykiui (3.40 pav., a).

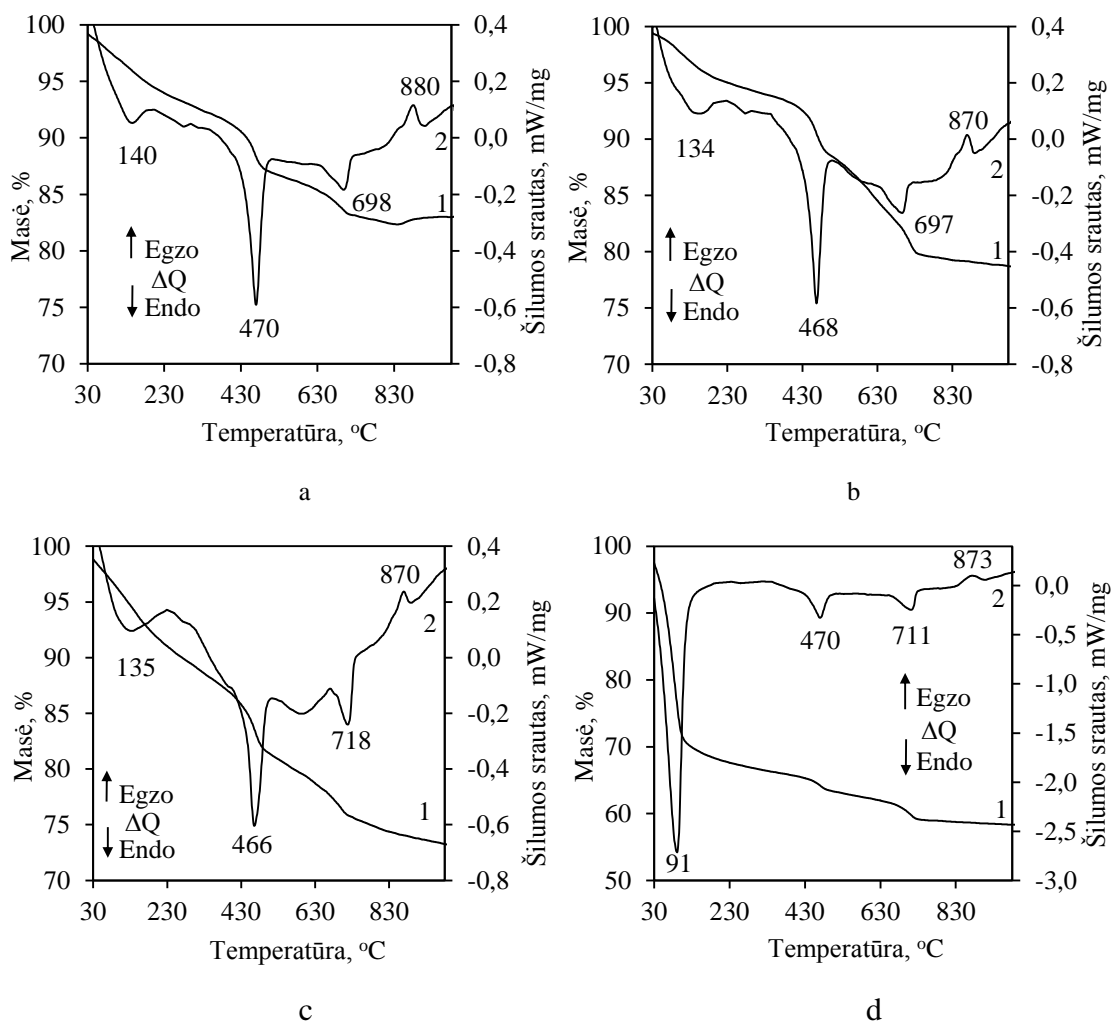
FT-IR bei VTA analizės patvirtino, kad sintezės produktas adsorbuoja vandens garus, kai p/p_0 kinta nuo 0,355 iki 1 (3.40 pav., b; 3.41 pav.). Iširta, kad FT-IR spektro absorbcijos juostų esančių 1634, 3450, 3538 cm⁻¹ dažnių srityje intensyvumai išauga, kai p/p_0 didėja (3.40 pav., b). Pastarosios absorbcijos juostos gali būti priskirtos chemisorbuotam vandeniui. Be to didėja 1282, 1443, 2453 bei 2871 cm⁻¹ dažnių srityje esančių absorbcijos juostų intensyvumai. Tikėtina, kad ši vandens garų dalis buvo adsorbuota pagal fizikinei absorbcijai artimą mechanizmą. Pažymėtina, kad padidėja absorbcijos juostos priklausančios $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ vibraciniams virpesiams intensyvumas, šie rezultatai sutampa su RSDA duomenimis, bei patvirtina, kad vyksta intensyvesnė sintezės produktų karbonizacija.



3.40 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės (a) ir FT-IR spektrai (b) kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75, o hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 16 h: 1 – kai p/p_0 santykis lygus 0; 2 – santykis $p/p_0=1$.

Čia: c – C-S-H(I); α – α -C₂S hidratas; k – kalcio karbonatas

DSK kreivėje identifikuotas endoterminis efektas 30–230 °C temperatūroje apibūdina kristalinacinio vandens pasišalinimą. Pastebėta, kad didinant vandens garų slėgį (p/p_0) intervale nuo 0,355 iki 0,87 proceso šiluminis efektas (ΔQ_T), lėtai didėja nuo 1,1 iki 17,4 J/g (apskaičiuota pagal liestinių metodą) (3.41 pav., 2 kr., 3.4 lent.). Tai gali būti susieta su adsorbuoto H₂O kiekio didėjimu tiriamajame bandinyje. Tuo tarpu, esant didesniai vandens garų slėgiui nei 0,9, proceso šiluminis efektas didėja šuoliu ir yra lygus 426,0 J/g. Pažymėtina, kad masės nuostoliai šiame temperatūros intervale padidėja nuo 4,4 iki 29,9 % (3.41 pav., 1 kr., 3.4 lent.).



3.41 pav. Sintezės produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai molinis C/S santykis lygus 1,75, o sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 16 valandų, kai p/p_0 santykis lygus: a – 0; b – 0,56; c – 0,877; d – 1

3.4 lentelė. Reakcijos vykstančios 30–230 °C temperatūros intervale, šilumos kiekio ir masės nuostolių priklausomybė nuo vandens garų slėgio

°C	50	110	170	230	30–230		
p/p_0	$m_{in}, \%$				$\Delta m_r = m_r - m_{in}$	$q_{in}, J/g$	$\Delta q_r = q_r - q_{in}, J/g$
1	3,9	26,5	28,8	29,9	25,5	531,0	426
0,877	1,2	4,2	6,0	7,2	2,8	122,4	17,4
0,753	1,0	3,0	4,4	5,6	1,2	120,3	15,3
0,56	0,8	2,8	4,5	5,7	1,3	117,5	12,5
0,355	0,5	2,3	4,0	5,3	0,9	106,1	1,1
0	0,3	1,9	3,5	4,4	-	105,0	-

Antrasis endoterminis efektas 390–510 °C temperatūroje, priskiriamas α -C₂S dehidratacijai (3.41 pav.). Nustatyta, kad pastarojo proceso šiluminis efektas bei masės nuostoliai kinta, keičiant vandens garų slėgį, kai: $p/p_0 = 0,35$ – $0,877$, Δm kinta nuo 0,29 iki 1,36 % , o Δq_r : $3,45 \div 17,49 J/g$; $p/p_0 > 0,9$ tiek Δm , tiek Δq_r sumažėja beveik 2 kartus (3.5 lentelė).

3.5 lentelė. Reakcijos vykstančios 390–510 °C temperatūros intervale, šilumos kiekio ir masės nuostolių priklausomybė nuo vandens garų slėgio

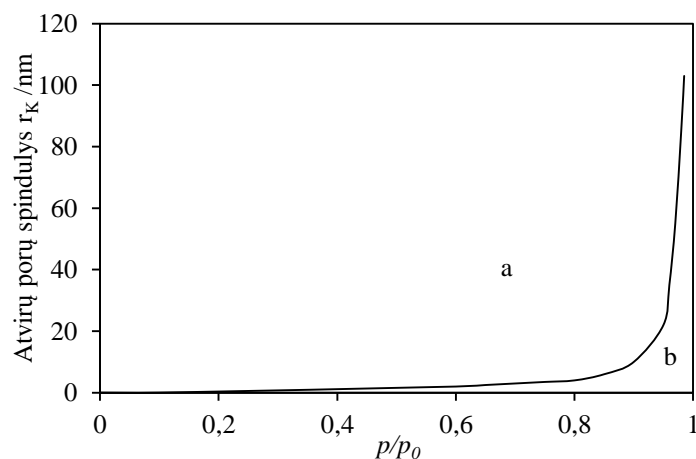
°C	410	430	450	470	490	510	390–510		
p/p_0	$m_{in}, \%$						$\Delta m_r = m_r - m_{in}$	$q_{in}, J/g$	$\Delta q_r = q_r - q_{in}, J/g$
1	0,2	0,5	0,87	1,6	2,26	2,43	-2,45	39,78	-39,13
0,877	0,25	0,61	1,25	2,39	3,21	3,52	-1,36	61,42	-17,49
0,753	0,28	0,67	1,35	2,59	3,45	3,78	-1,1	67,88	-11,03
0,56	0,29	0,72	1,43	2,96	4,03	4,28	-0,60	73,64	-5,27
0,355	0,32	0,75	1,49	3,02	4,24	4,59	-0,29	75,46	-3,45
0	0,3	0,81	1,53	3,04	4,35	4,88	-	78,91	-

Be to, identifikuoti du šiluminiai efektai ~698 ir ~880 °C temperatūroje, atitinkamai būdingi kalcio karbonato skilimui bei pusiau kristalinio C-S-H(I) persikristalizavimui į volostonitą (3.41 pav., 2 kreivė)

Žinoma [140, 141], kad H₂O garų adsorbicija ant paviršių gali vykti polimolekulinės kondensacijos būdu. Šiuo atveju esant žemiems p/p_0 slėgiams, formuojasi adsorbato monosluoksnis, kuriam būdinga fizikinės adsorbicijos šiluma (8,4 kJ). Didinant p/p_0 , adsorbato sluoksnis didėja, t. y. formuojasi polimolekulinis adsorbato sluoksnis, o proceso šiluma didėja ir jos vertės artėja link vandens garų kondensacinės šilumos.

Vandens garų kondensacijos į α -C₂S hidrato poras termodinaminė tikimybė buvo apskaičiuota naudojant Kelvino lygtį (2 skyrius).

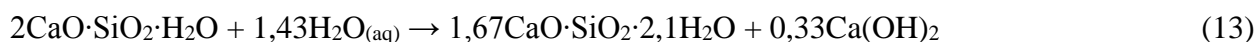
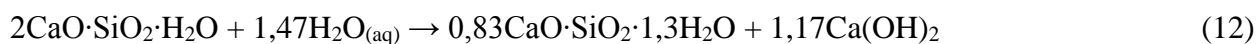
Apskaičiuotos vertės parodė, kad esant aplinkos drėgmei, virš 90 % vyraujančių porų (8–10 nm), bus užpildyta vandeniu, nes jose vyks kapiliarinė kondensacija (3.42 pav.). Šie rezultatai sutampa su BET vertėmis – apskaičiuotas specifinis savitasis paviršius $S_{BET} = 23,6 \text{ m}^2/\text{g}$, dominuojančių porų spindulys $r_p = 8 \text{ nm}$ ir suminis porų tūris $\Sigma V_p = 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ rodo, kad $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas yra mezoporis.



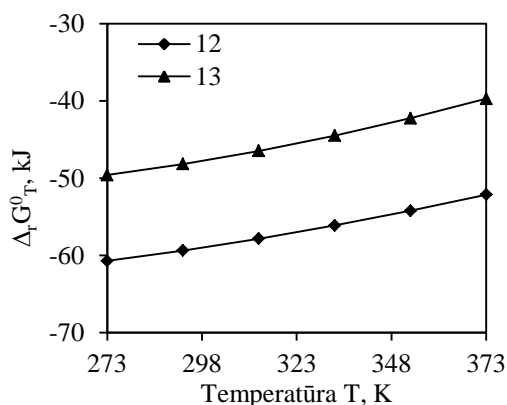
3.42 pav. Atvirų porų spindulio r_K priklausomybė nuo vandens garų slėgio p/p_0 (a – atviros poros, b – poros kuriose įvykusi vandens garų kondensacija)

Taigi, duomenys apskaičiuoti naudojant Kelvino lygtį rodo, kad staigus šilumos srauto pokytis kai, $p/p_0 > 0,9$ gali būti susijęs su vandens garų kondensacija pradinės medžiagos porose. Eksperimentinė $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato savitojo paviršiaus (S_{BET}) vertė turėtų svyruoti $\sim 20\text{--}30 \text{ m}^2/\text{g}$ intervale, o dominuojančių porų spindulys $\sim 20 \text{ nm}$ ($r_K \sim 10 \text{ nm}$). Pažymėtina, kad sintezės produktų su mažesnėmis poromis ir savituoju paviršiumi, vandens garų kondensacija turėtų vykti esant mažesniai p/p_0 santykiui, t.y. kai porų spindulys sumažėja iki 5 nm , vandens garų kondensacija vyksta (baigiasi) iki $p/p_0 > 0,6$. Proceso mechanizmui įvertinti buvo atlikti termodinaminiai skaičiavimai hipotetinėms sąveikos reakcijoms.

Teorinių reakcijų tarp $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato ir vandens termodinaminių parametrų vertės pateiktos 3.6 lentelėje ir $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ priklausomybėje (3.43 pav.). Tyrimai parodė, kad žemesnėje nei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje vyksta vandens garų kondensacija bandinio paviršiuje bei susidaro heterogeninė sistema, kuri gali būti aprašyta šiomis reakcijomis:

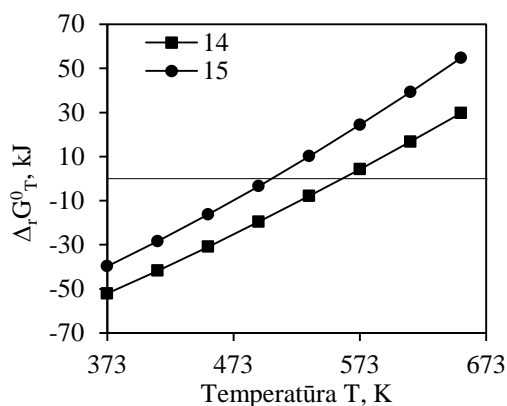
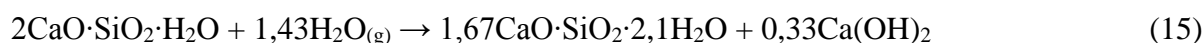
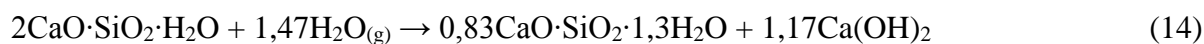


Skaičiavimų rezultatai parodė, kad 12 reakcija, kurios metu susidaro C-S-H(I), dominuos 273–373 K temperatūros intervale, nes pastarosios reakcijos laisvosios Gibbso energijos vertė ($\Delta_r G_T^0 = -52,13 \text{ kJ}$) yra ženkliai mažesnė nei antrosios reakcijos ($\Delta_r G_T^0 = -39,72 \text{ kJ}$) (3.43 pav., 3.6 lent.).



3.43 pav. Gibbso energijos priklausomybė nuo temperatūros 12 ir 13 reakcijoms

Aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje, pradiniai komponentai turėtų sąveikauti pagal šias reakcijas:



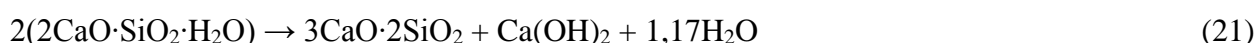
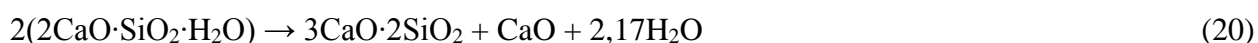
3.44 pav. Gibbso energijos priklausomybė nuo temperatūros 14 ir 15 reakcijoms

Apskaičiuotų termodinaminių parametų vertės parodė, kad sąveikos tarp $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidrato ir vandens termodinaminė tikimybė mažėja didėjant temperatūrai, bei vandeniui pereinant iš skystosios fazės į dujinę (3.44 pav.) (3.6 lent.).

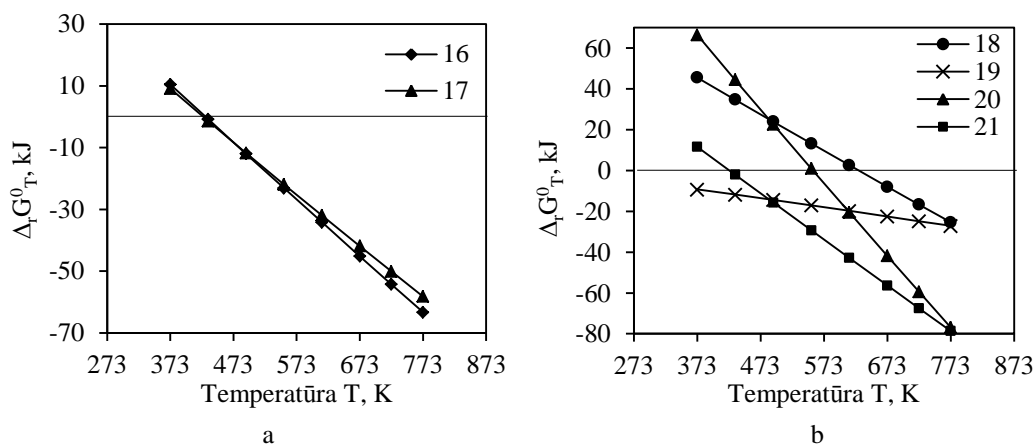
3.6 lentelė. 12–15 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros

Reakc.	T, K	273	298	323	373	423	473	503	523
12	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-77,57	-81,10	-84,79	-92,62	-	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J	-61,77	-74,14	-86,03	-108,53	-	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-60,71	-59,01	-57,01	-52,13	-	-	-	-
13	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-66,78	-72,03	-77,53	-89,16	-	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J	-62,96	-81,39	-99,10	-132,53	-	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-49,59	-47,78	-45,52	-39,72	-	-	-	-
14	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-	-146,68	-152,66	-158,93	-162,82	-165,48
	$\Delta_r S_T^0$, J	-	-	-	-253,49	-268,52	-282,53	-290,52	-295,67
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-	-52,13	-39,07	-25,29	-16,69	-10,83
15	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-	-141,55	-151,58	-162,02	-168,47	-172,85
	$\Delta_r S_T^0$, J	-	-	-	-273,03	-298,23	-321,57	-334,79	-343,32
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-	-39,71	-25,42	-9,92	-0,07	6,71

Taigi, vandens garų adsorbcijos metu, įvykus labiausiai tikėtina (prognozuojamai) dvyliktai reakcijai, turėtų skirtis susidariusių junginių terminio skilimo parametrai. Pažymėtina, kad 13 reakcija taip pat gali įtakoti terminio skilimo procesą, tačiau šios reakcijos termodinaminė tikimybė yra mažesnė. Todėl, įvertinta ne tik pagrindinio sintezės produkto (α -C₂S hidrato) skilimo reakcijos, bet ir junginių susidarančių hipotetinių skilimo reakcijų metu (12–15 r-jos.), termodinaminiai parametrai. Pažymėtina, kad pastarieji junginiai gali persikristalizuoti/suskilti į skirtingus junginius turinčius kalcio ir silicio komponentų:



Reakcijų termodinaminių parametru vertės (3.45 pav., 3.7 lentelė) parodė, kad 16–21 reakcijų vyksmo metu neigiamos $\Delta_r G_T^0$ reikšmės bus pasiektos tik didesnėje nei 250 °C temperatūroje. Pažymėtina, kad didinant temperatūrą labiausiai didėja 20 ir 21 reakcijų termodinaminė tikimybė, o 16–19 reakcijų tikimybė yra daug mažesnė, nors apskaičiuotos $\Delta_r G_T^0$ reikšmės neigiamos, kas rodo galimas šių reakcijų produktų priemaišas reakcijos pabaigoje.

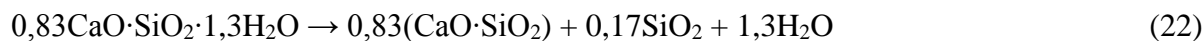


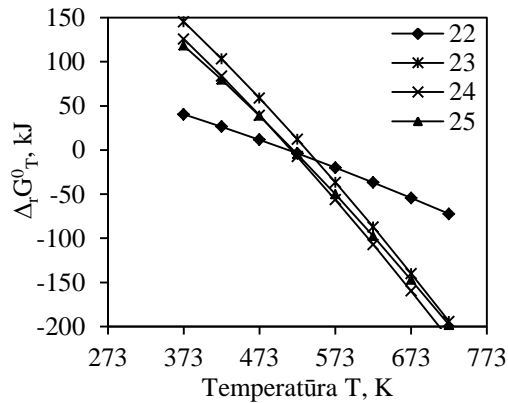
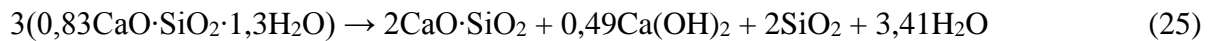
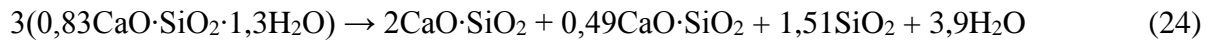
3.45 pav. Gibbso energijos priklausomybė nuo temperatūros: a – 16–17 reakcijoms; b – 18–21 reakcijoms

3.7 lentelė. 16–21 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros

Reakcija	T, K	373	423	473	523	573	623	673	723
16	$\Delta_r H_T^0$, kJ	80,49	80,31	79,99	79,54	78,98	78,31	77,52	76,63
	$\Delta_r S_T^0$, J	187,76	187,29	186,57	185,69	184,66	183,54	182,33	181,05
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	10,46	1,08	-8,26	-17,57	-26,83	-36,04	-48,18	-54,27
17	$\Delta_r H_T^0$, kJ	74,92	73,94	72,93	71,90	70,86	69,81	68,75	67,68
	$\Delta_r S_T^0$, J	176,49	174,02	171,77	169,70	167,79	166,03	164,39	162,87
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	9,09	0,33	-8,31	-16,85	-25,29	-33,63	-41,89	-50,07
18	$\Delta_r H_T^0$, kJ	112,85	112,74	112,50	112,13	111,61	110,95	110,14	109,19
	$\Delta_r S_T^0$, J	180,37	180,10	179,57	178,82	177,88	176,78	175,53	174,17
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	45,57	36,56	27,56	18,60	9,68	0,82	-7,99	-16,73
19	$\Delta_r H_T^0$, kJ	56,47	63,70	70,35	76,10	80,78	84,24	86,41	87,21
	$\Delta_r S_T^0$, J	40,00	41,82	43,31	44,47	45,32	45,91	46,24	46,36
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-9,27	-11,32	-13,45	-15,65	-17,89	-20,17	-22,48	-24,80
20	$\Delta_r H_T^0$, kJ	203,39	202,75	201,92	200,85	199,53	197,96	196,12	194,00
	$\Delta_r S_T^0$, J	367,11	365,51	363,64	361,50	359,11	356,48	353,64	350,61
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	66,46	48,14	29,91	11,78	-6,23	-24,12	-41,88	-59,49
21	$\Delta_r H_T^0$, kJ	96,19	96,38	96,45	96,33	96,00	95,44	94,62	93,54
	$\Delta_r S_T^0$, J	226,74	227,24	227,38	227,15	226,55	225,61	224,35	222,80
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	11,61	0,26	-11,10	-22,47	-33,81	-45,12	-56,37	-67,55

Analogiški skaičiavimai atlikti hipotetinio produkto – $0,83\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ skilimo reakcijoms (3.46 pav., 3.8 lent.). Šiuo atveju atsižvelgiant į gautas $\Delta_r G_T^0$ vertes, termodinamiškai labiausiai tikėtinos 23–25 reakcijos. Įdomu tai, kad aukštesnėje nei 400 °C temperatūroje pastarųjų reakcijų $\Delta_r G_T^0$ vertės yra daug neigiamesnės lyginant su $\Delta_r G_T^0$ būdinga $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ skilimo reakcijoms. Todėl $0,83\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ skilimo reakcijas galima vertinti, kaip negrįžtamas, kadangi Gibbso izotermos lygtyje $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$, konstantos K reikšmė yra labai didelė: pavyzdžiui, 25 reakcijos esant 400 °C temperatūrai K vertė lygi $2,6 \cdot 10^{11}$.



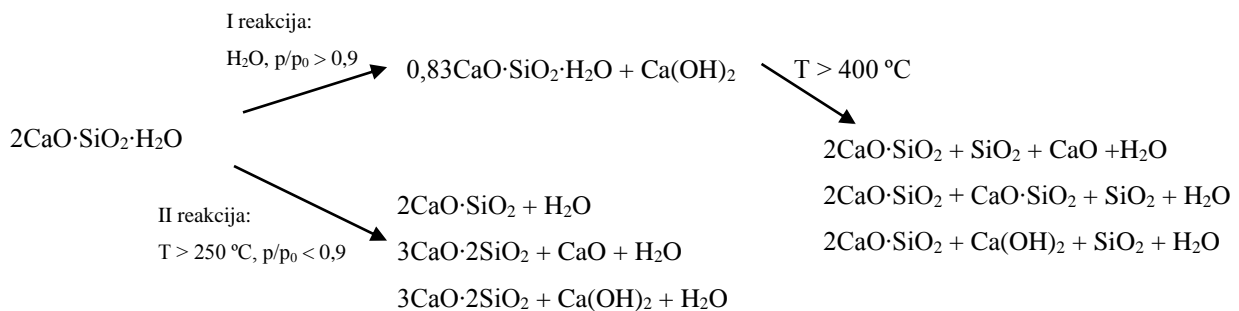


3.46 pav. Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 22–25 reakcijoms

3.8 lentelė. 22–25 reakcijų termodinaminių savybių priklausomybės nuo temperatūros

Reakcija	T, K	373	423	473	523	573	623	673	723
22	$\Delta_r H_T^0$, kJ	140,76	147,61	154,70	161,99	169,45	177,05	184,79	192,66
	$\Delta_r S_T^0$, J	269,31	286,53	302,37	317,02	330,63	343,36	355,31	366,58
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	40,31	26,41	11,68	-3,81	-20,01	-36,86	-54,33	-72,38
23	$\Delta_r H_T^0$, kJ	448,31	468,78	489,99	511,83	534,25	557,19	580,63	604,54
	$\Delta_r S_T^0$, J	812,54	864,02	911,40	955,29	996,21	1034,59	1070,77	1105,04
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	145,23	103,30	58,90	12,22	-36,58	-87,36	-140,00	-194,40
24	$\Delta_r H_T^0$, kJ	429,11	449,58	470,78	492,61	515,00	537,90	561,27	585,10
	$\Delta_r S_T^0$, J	813,46	864,92	912,29	956,15	997,02	1035,33	1071,41	1105,56
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	125,69	83,72	39,27	-7,45	-56,30	-107,11	-159,79	-214,22
25	$\Delta_r H_T^0$, kJ	395,78	416,66	438,31	460,62	483,52	506,95	530,89	555,31
	$\Delta_r S_T^0$, J	743,76	796,26	844,63	889,45	931,26	970,46	1007,42	1042,42
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	118,36	79,84	38,80	-4,56	-50,09	-97,64	-147,10	-198,35

Teoriškai galima α -C₂S hidrato skilimo seką galima pavaizduoti taip:

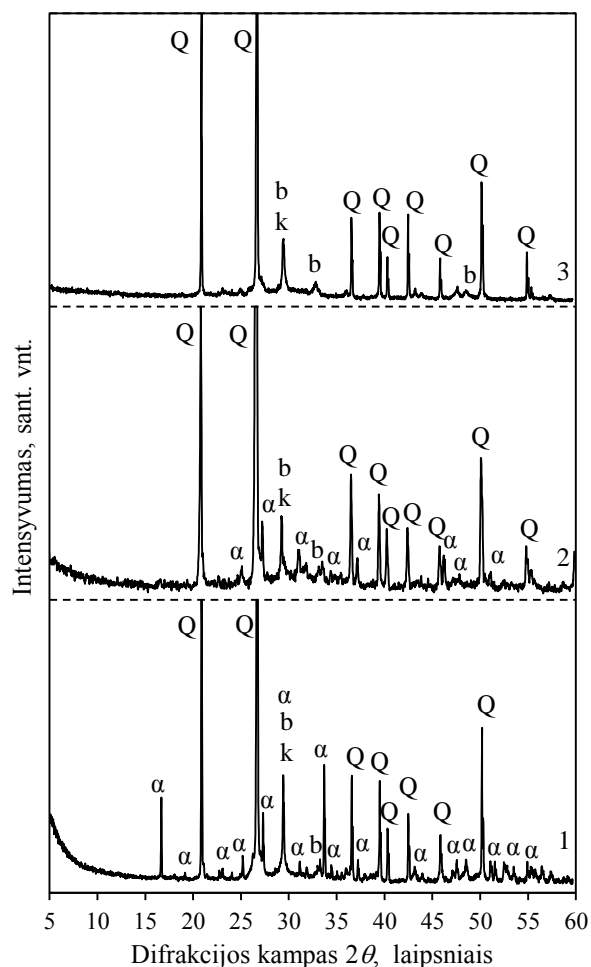


Teoriniai reakcijų tarp vandens ir α -C₂S hidrato parametrų skaičiavimai parodė, kad α -C₂S hidrato reakcija su kondensuotais vandens garais termodinamiškai labiau tikėtina ($\Delta_r G_T^0 = -52,13$ kJ), nei su adsorbuotais ($\Delta_r G_T^0 = -10,83$ kJ). Šias teorines prielaidas patvirtino ir DSK bei RSDA analizės rezultatai. Remiantis tyrimų rezultatais, pageidautinas procesas vykstantis pagal I reakciją, kurios tikimybę galima valdyti sintezės metu mažinant pradinio junginio porų skersmenį arba didinant savitąjį paviršiaus plotą.

3.5. Hidrosilikatinio cemento rišamosios savybės

Žinoma [142-144], kad sintetinis α -C₂S hidratas nepasižymi hidrauliniu aktyvumu, nes OH⁻ grupės yra sujungtos su silicio jonais. Norint suteikti hidraulinių savybių, α -C₂S hidratas turi būti aktyvuotas, pavyzdžiui: malant su SiO₂ komponentą turinčiu junginiu ir vėliau termiškai apdorojamas. Tokiu būdu yra nutraukiami OH⁻ ryšiai ir gaunami aktyvūs centrai išsidėstę susidariusio kalcio silikato paviršiuje. Aktyvacijos mechanizmui bei rišamosioms savybėms tirti naudotas sintezės produktas susintetintas iš mažesnio bazingumo mišinio (C/S-1,5) po 16 hidroterminio apdorojimo valandų 200 °C temperatūroje ir kvarcinio smėlio (junginių masės santykis lygus 1:1). Sumaišytos pradinės žaliavos maltos 5 min 950 aps/min dažniu vibraciniame malūne („Pulverisette 9“) ir degtos 450 °C temperatūroje 1 valandą. Sumaltų RM badinių vidutinis dalelių dydis 10,11; 10,21 μm (nustatyta CILAS LD 1090 granuliometru).

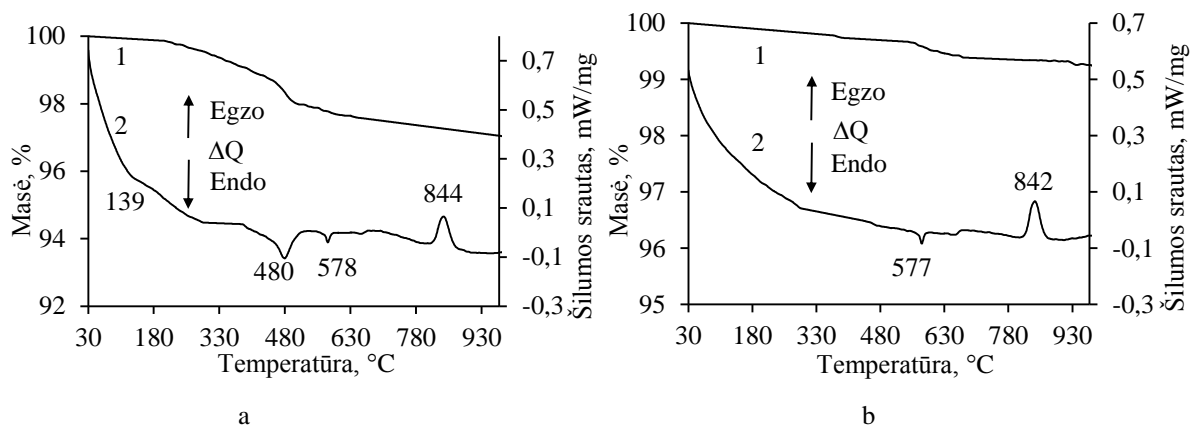
Ištirta, kad malimo metu yra dalinai suardoma sintezės produkto ir kvarco struktūra, nes sumažėja jiems būdingų difrakcijos smailių intensyvumai (3.47 pav., 1 ir 2 kr.). Šiuos rezultatus patvirtino VTA duomenys. Ištirta, kad sintezės produktai netenka dalies struktūrinio vandens, nes masės nuostoliai 30–950 °C temperatūros intervale yra lygūs 2,98 %, o α -C₂S hidrato dehidratacijos intervale 0,73 % (3.31 pav., 3.48 pav., a). Pažymėtina C-S-H(II) visiškai suyra, nes neidentifikuotas jam būdingas egzoterminis efektas ~867 °C. Nors, jau malimo metu dalinai suardoma pradinių komponentų struktūra, tačiau joje lieka didelis kiekis kristalizacinio/struktūrinio vandens, todėl mišinys termiškai apdorotas 450 °C temperatūroje 1 h.



3.47 pav. RM bandinių RSDA kreivės: 1 – po sumaišymo, 2 – po malimo, 3 – po degimo.

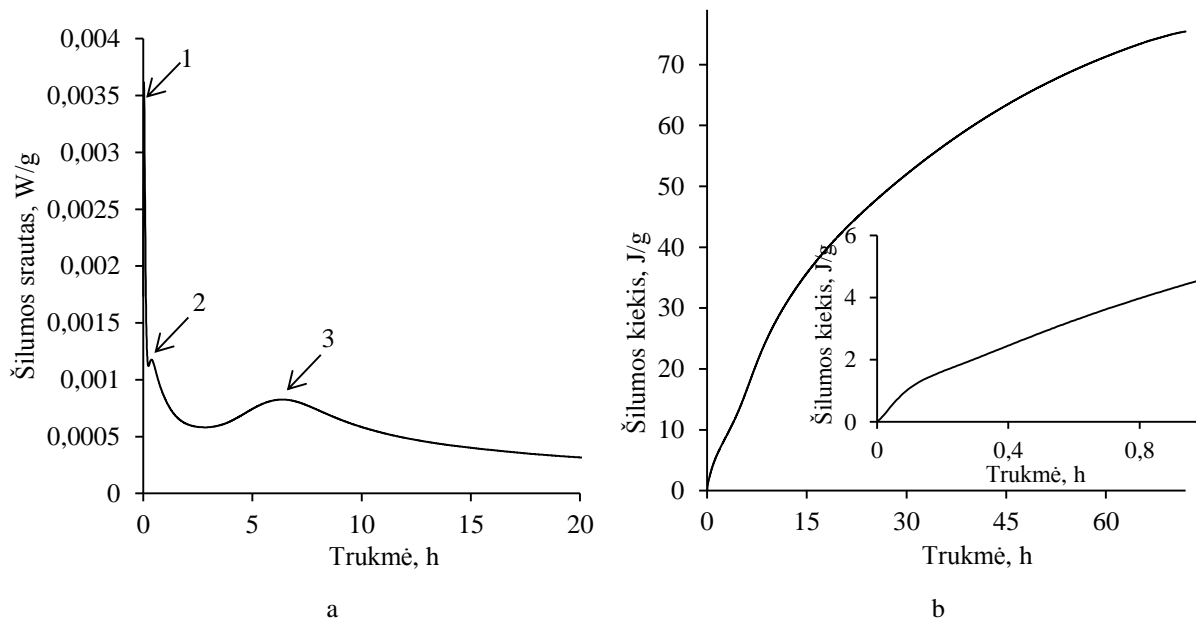
Čia: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, b – C-S-H, α – α -C₂S hidratas

Nustatyta, kad terminio apdorojimo metu suyra α -C₂S hidratas, nes neidentifikuoti jam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų (3.47 pav., 3 kr.), o VTA kreivėje – endoterminis virsmas (3.48 pav., b, 2 kr.). Pastebėta, kad pagrindinės smailės būdingos kvarcui intensyvumas sumažėja nuo 697 sant. vnt. iki 547 sant. vnt. (3.47 pav., 2 ir 3 kr.), o C-S-H(I) persikristalizavimo į volostonitą proceso šiluma padidėja nuo 14,03 J/g iki 16,66 J/g (3.48 pav., 2 kr.). Todėl, galima daryti prielaidą, kad dalis kvarco reaguoja su kalcio jonais susidarant kalcio hidrosilikatui C-S-H(I).



3.48 pav. RM bandinių TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės: a – po malimo, b – po degimo

Kadangi hidratacijos metu išskiriama šiluma, todėl jos metu vykstančias reakcijas galima pavaizduoti, kaip išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybę nuo hidratacijos trukmės. Iš RM bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto vertės (W/g), perskaičiuotos pagal sintezės produkto kiekį tiriamajame mišinyje ir pateiktos 3.49 paveiksle. Ištirta, kad mikrokalorimetrijos kreivės skiriasi nuo įprastinio cemento hidratacijos kreivių, nes identifikuotos trys egzoterminės reakcijos (3.49 pav., a) [1, 113, 114, 116, 121]. Pažymėtina, kad įprastinio cemento hidratacijos metu, pirmoji hidratacijos smailė gaunama dėl cemento dalelių drėkinimo, sudedamųjų dalių tirpimo, bei pirminių hidratacijos produktų susidarymo ant cemento dalelių [1, 113, 114, 116, 121]. Nustatyta, kad RM bandinių pirmoji ir antroji hidratacijos stadijos yra susijusios su Ca^{2+} ir SiO_4^{4-} jonų tirpimu iš pirmtako bei RM medžiagos drėkinimu. Pirmasis periodas trunka apie 1–2 minutes, o antrasis nuo 0,2 iki 0,5 h, išsiskyrusios šilumos srautas atitinkamai yra lygus 0,0036 W/g ir 0,0012 W/g (3.49 pav., a). Šilumos kiekis išsiskyręs po pirmųjų periodų yra lygus tik 2,85 J/g (3.49 pav., b). Po pradinių reakcijų, mikrokalorimetrijos kreivėje stebima sekanti trečioji hidratacijos stadija – indukcinis periodas, po kurio seka ketvirtoji stadija – pagreitėjimo periodas (greitėjančios reakcijos periodas) (3.49 pav.). Pastaroji stadija portlandcemyje siejama su apsauginio hidratų sluoksnio suardymu, užuomazgų susidarymu ir kristalų augimu [1, 113, 114, 116, 121]. Išnagrinėta, kad indukcinis periodas RM bandiniuose trunka apie 1 valandą ir baigiasi po 3 hidratacijos valandų (3.49 pav., a). Po pastarojo periodo prasideda pagreitėjimo periodas, kuris baigiasi po ~6 hidratacijos valandų, kai pasiekiamas trečiosios egzoterminės reakcijos maksimumas. Trečioji egzoterminė hidratacijos reakcija prasideda po 3 h, o baigiasi po 12 hidratacijos valandų (3.49 pav., a), kurios metu išsiskyręs šilumos kiekis lygus 31,01 J/g (3.49 pav., b). Nustatyta, kad po 72 hidratacijos valandų, bendras išsiskyrusios šilumos kiekis lygus 75,45 J/g (3.49 pav., b).



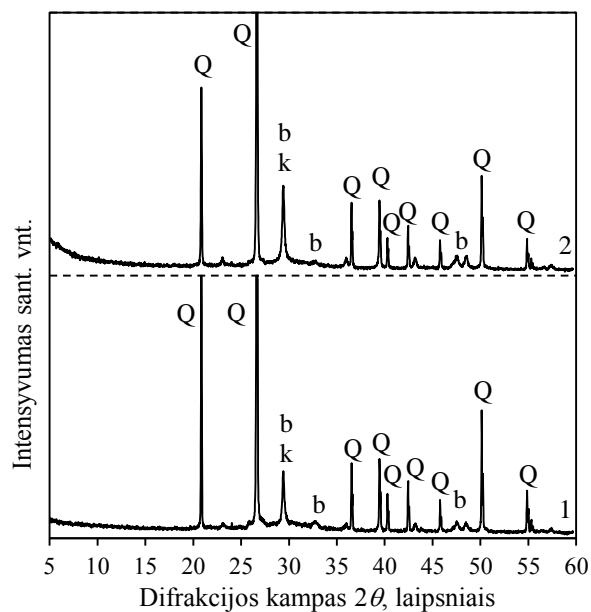
3.49 pav. Išsiskyres šilumos srautas (a) ir išsiskyrusios šilumos kiekis (b) iš RM bandinių

Taigi teorinė hidratacijos reakcija vykstanti tarp RM ir vandens gali būti užrašyta taip:



čia: $C_{1,5}S_1$ – sintezės produktas po malimo ir degimo; Q – kvarcas, $C_{1,5}S_{(1+y)}H$ – hidratacijos produktas, ΔH – išsiskyrusi šiluma, x – kvarco molinis kiekis rišamojoje medžiagoje, y – sureagavusio kvarco molinis kiekis hidratuoto cemento akmenyje.

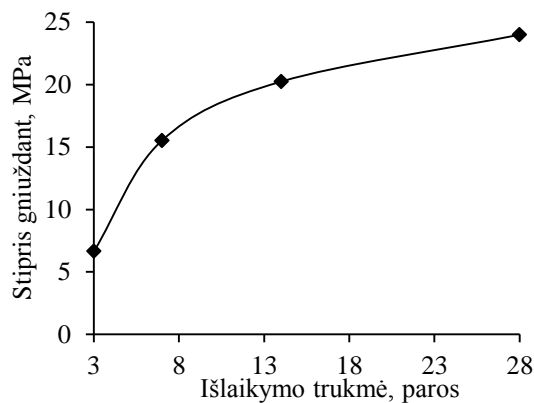
Vienas svarbiausių veiksnių lemiančių mineralinę hidratacijos produktų sudėtį yra pradinio mišinio komponentų tirpimo greitis. Norint įvertinti RM bandinių hidratacijos metu sureagavusio kvarco kiekį buvo atlikti hidratacijos eksperimentai laboratorinėmis sąlygomis termostate, stabdant reakcijas po 1,8 ir 12 h. Pasirinktos hidratacijos stabdymo trukmės sutampa su antrosios ir trečiosios egzoterminių reakcijų pabaiga. Kvarco kiekis apskaičiuotas naudojant pagrindinį difrakcinį atspindį ($d = 0,334$ nm). Priimta, kad kvarco kiekis RM bandiniuose prieš hidrataciją yra lygus 100 % (3.47 pav., 3 kr.). Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad po 1,8 hidratacijos valandų sureaguoja tik 4–5 % kvarco, tačiau ilginant hidrataciją iki 12 h sureagavusio kvarco kiekis padidėja iki 33 % (3.47 pav., 3 kr., 3.50 pav.).



3.50 pav. Hidratacijos produktų RSDA kreivės: 1 – po 1,8 h , 2 – po 12 h.

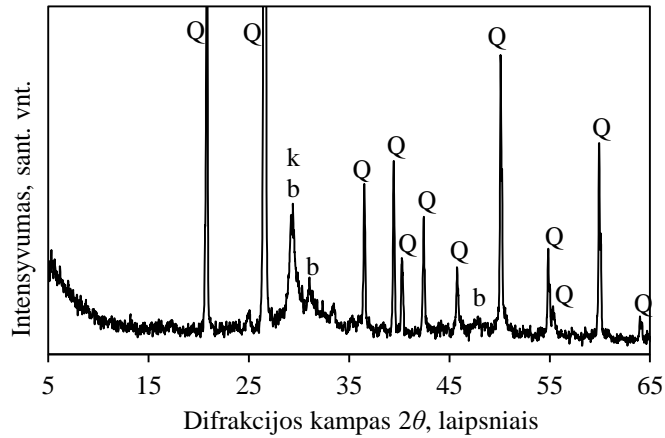
Čia: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, b – C-S-H

Siekiant įvertinti RM bandinių mechanines savybes, nustatytos bandinių gniuždomojo stiprio savybės (3.51 pav.). Po trijų hidratacijos parų stipris gniuždant RM bandiniuose lygus 6,7 MPa. Kaip ir tikėtasi, stiprumo didėjimo tendencija pastebėta po 7–28 hidratacijos parų: gniuždomasis stipris padidėjo atitinkamai iki 15,5 ir 24,0 MPa (3.51 pav).

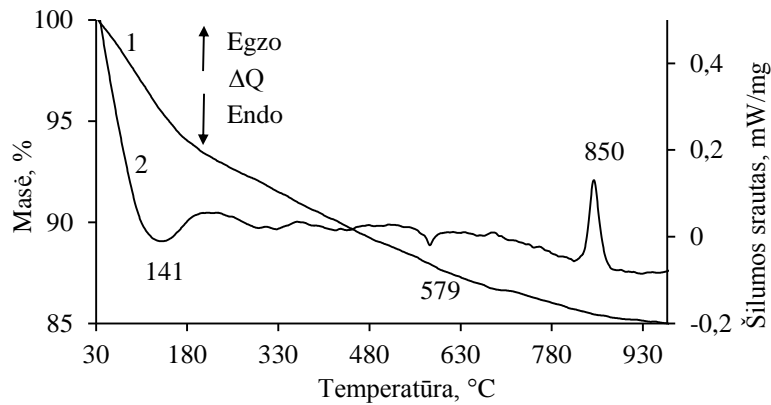


3.51 pav. RM bandinių gniuždomasis stipris

Atlikus hidratacijos produktų po 28 hidratacijos parų RSDA kreivėje identifikuoti pusiau kristaliniams C-S-H tipo kalcio hidrosilikatams (d – 0,303; 0,280; 0,184 nm) bei kvarcui (d – 0,426; 0,335; 0,182; 0,154 nm) būdingos difrakcijos smailės (3.52 pav.).



3.52 pav. Hidratacijos produktų po 28 hidratacijos parų RSDA kreivė. Čia: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, b – C-S-H



3.53 pav. Hidratacijos produktų TGA (1 kr.) ir DSK (2 kr.) kreivės, kai hidratacijos trukmė 28 paros

RSDA rezultatus patvirtino VTA rezultatai (3.53 pav.). Pirmasis endoterminis efektas 50–150 °C temperatūros intervale priskiriamas pusiau kristalinių C-S-H dehidratacijos procesui. Sekantis endoterminis efektas 579 °C temperatūroje priklauso kvarco modifikacijos virsmui iš α į β . Pažymėtina, kad egzoterminis efektas 850 °C temperatūroje priklauso pusiau kristalinių C-S-H persikristalizavimui į volastonitą.

Taigi, α -C₂S hidratas susintetintas hidroterminės sintezės metu iš nestechiometrinių mišinių, jį aktyvavus (malant-degant) gali būti naudojamas alternatyvių hidrosilikatinių cementų gamyboje.

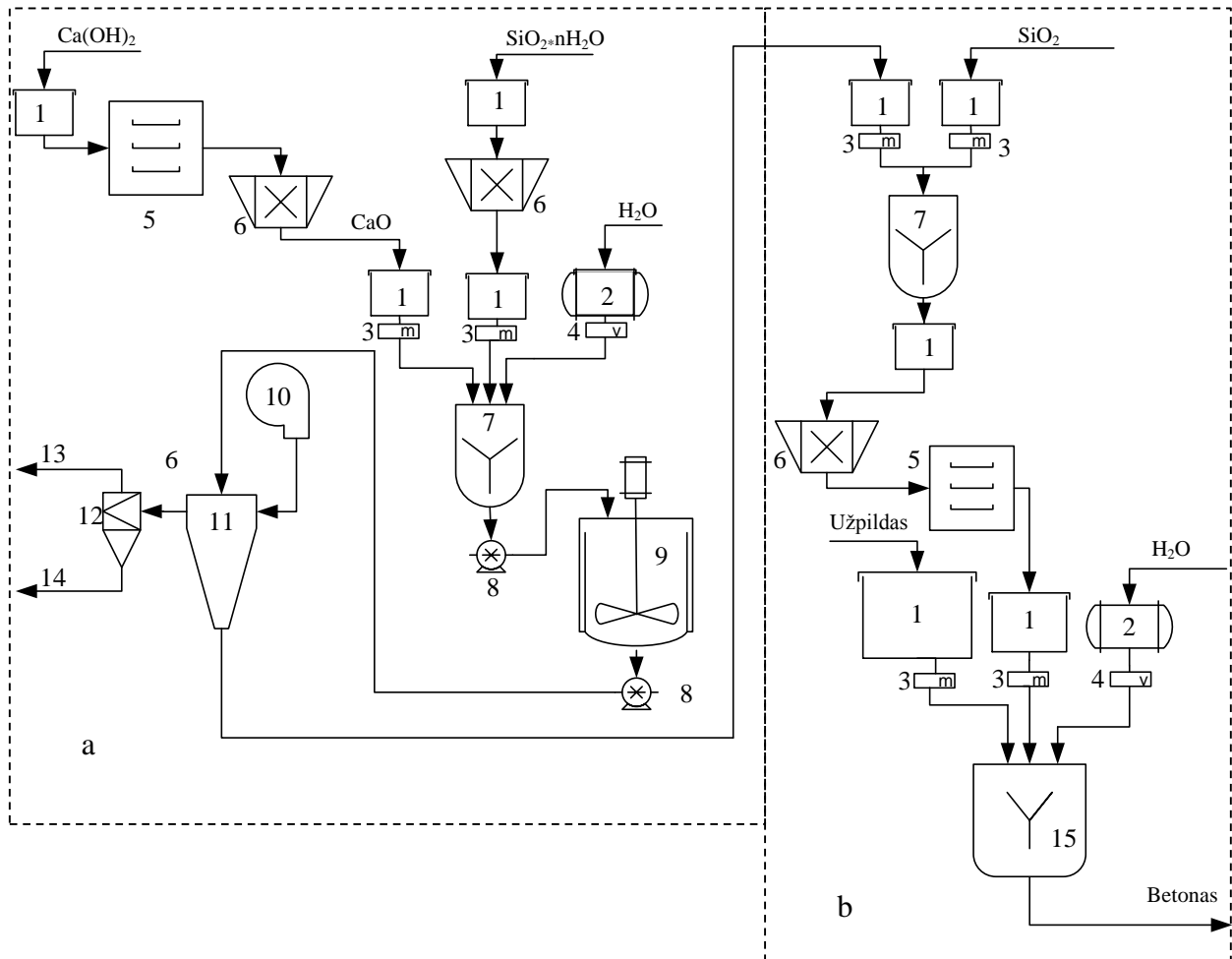
3.6. Hidrosilikatinio cemento gamybos technologinės rekomendacijos

Pradinio mišinio sudėtis ir α -C₂S hidrato sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas kurioms esant darbe sureaguoja pradinės žaliavos bei susidaro didžiausias kiekis pastarojo KHS: amorfinio SiO₂ ir kalcio oksido mišinys, kurio sudėtis, moliniu santykiu yra CaO/SiO₂ = 1,5 arba 1,75, izoterminio išlaikymo nemaišomose suspensijose, kurios V/K = 10, trukmė 16 h, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C.

α -C₂S hidrato sintezė 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 darbo ciklas užtrunka 24 h, tai vienu autoklavu atliekama vidutiniškai 360 ciklų per metus. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 250 kg (CaO = 83,15 kg, SiO₂·nH₂O = 166,85 kg) ir 2500 kg H₂O.

Rišamosios medžiagos gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų sumaišymas ir malimas, žaliavų degimas, gauto produkto sumaišymas su vandeniu ir užpildais, gaminių formavimas. Visos stadijos sudaro darbo ciklą. RM gamybos ciklas vykdomas lygiagrečiai α -C₂S hidrato sintezei. RM gamybos vienas darbo ciklas užtrunka 4 h. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 500 kg (α -C₂S hidrato = 250 kg, SiO₂ = 250 kg) ir 175 kg H₂O.

Rekomenduojama RM gamybos ir naudojimo principinė technologinė schema pateikta 3.54 paveiksle. α -C₂S hidrato sintezės technologinė schema pateikta 3.54 paveikslo a dalyje. Kalcio hidroksidas ir amorfinis SiO₂·nH₂O laikomi žaliavų bunkeriuose (1). Iš bunkerio kalcio hidroksidas tiekimas į krosnį (5), kurioje degamas 1 h 550 °C temperatūroje, o po degimo į malūną, kur malamas 30 s 650 aps/min greičiu (6). Paruoštas CaO laikomas bunkeryje (1). SiO₂·nH₂O iš bunkerio (1) tiekiamas į malūną malti 2,5 min 900 aps/min greičiu (6) o sumaltas tiekiamas į tarpinį bunkerį (1). Svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (7) (tūris – 4 m³, apsisukimų skaičius 164 min⁻¹), į kurį iš rezervuaro (2) įpilamas tūriniu dozatoriumi (4) reikiamas vandens kiekis. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu (8) tiekiamos į autoklavą (9) (tūris – 4,5 m³, darbinė temperatūra 175 ± 2 °C). Susintetinta medžiaga siurbliu (8) tiekama į purkštuvinę džiovyklą (11) (našumas – 2,3 m³/h, produkto drėgnis: 1–8 %, šildantysis agentas – oras, kuris tiekiamas ventiliatoriumi (10), kuriame esantis kaloriferis pašildo orą). Gaunamos 0,75 – 1,00 mm skersmens α -C₂S hidrato dalelės, kurių drėgnis 1,5–2 %. Atidirbęs oras išvalomas ciklone (12), kuriame atskiriama produkto smulkiausia frakcija (14) ir švaraus oro srautas (13).



3.54 pav. α - C_2S hidrato sintezės (a) ir RM gamybos (b) principinė schema. Čia: 1 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5 – krosnys; 6 – malūnai; 7, 15 – maišytuvai; 8 – siurbliai; 9 – autoklavas; 10 – ventilatorius; 11 – purkštuvinė džiovykla; 12 – ciklonas; 13 – išvalytas oras; 14 – produkto smulčiausia frakcija; 14 – adsorberis.

Rišamosios medžiagos gamybos procesas pavaizduotas 3.51 paveikslo b dalyje. α - C_2S hidratas ir kvarcinis smėlis laikomi žaliavų bunkeriuose (1). Iš šių bunkerių svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (7). Sumaišytos medžiagos tiekiamos į tarpinį bunkerį (1) iš jo į malūną kur pradinės medžiagos malamos 5 min 950 aps/min greičiu. Sumaltos medžiaga tiekiamas į krosnį (5), kurioje degama 1 valandą 450 °C temperatūroje. Paruošta rišamoji medžiaga iškraunama į tarpinį bunkerį (1), kur saugoma nuo drėgmės. RM ir užpildai iš bunkerių (1) svoriniais dozatoriais (3) tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (15) (tūris – 4 m³, apsisukimų skaičius 164 min⁻¹), į kurį iš rezervuaro (2) įpilamas tūriniu dozatoriumi (4) reikiamas vandens kiekis. Gautas betonas tiekiamas į kietinimo formas ar statybų aikštes.

Išvados

1. Nustatyta, kad α -C₂S hidrato susidarymo reakcijų spontaniškumas kintant temperatūrai (175–200 °C) bei moliniam C/S santykiui (1,5–2,0) didėja, nes apskaičiuotos Gibbso energijos vertės yra gerokai mažesnės nei kitų tirtų reakcijų.
2. Ištirta, kad Ca(OH)₂ kaip žaliava, turinti kalcio komponentą, yra nerekomenduotina α -C₂S hidrato kristalizacijai, nes 175 °C temperatūroje, pradiniai junginiai sureaguoja tik po 48-72 sintezės valandų, o 200 °C temperatūroje – po 24–48 h.
3. Ištirta, kad CaO–SiO₂·nH₂O–H₂O sistemoje, kai pradinio mišinio molinis CaO/SiO₂ = 1,5–1,75, 175 °C temperatūroje pradiniai junginiai sureaguoja per 8–16 sintezės valandas, o maksimali α -C₂S hidrato išeiga (53–64 %) gaunama po 16–24 izoterminio išlaikymo valandų. Tuo tarpu, 200 °C minėtas dvibazis kalcio hidrosilikatas produktuose vyrauja iki 16 valandų, o po 24 h – persikristalizuoja į kilchoanitą, kurio grynumas po 48 h siekia net 96 %, nors po 72 valandų identifikuotas ir C₈S₅.
4. Apskaičiuoti teorinių reakcijų, tarp vandens garų ir α -C₂S hidrato parametrai parodė, kad α -C₂S hidrato reakcija su kondensuotais vandens garais termodinamiškai labiau tikėtina ($\Delta_r G_T^0 = -52,13$ kJ), nei su adsorbuotais ($\Delta_r G_T^0 = -10,83$ kJ). Šiuos duomenis patvirtino DSK bei RSDA analizių rezultatai.
5. Nustatyta, kad rišamoji medžiaga, pagaminta iš nestechiometriniuose mišiniuose susintetinto α -C₂SH ir kvarco mišinio (1:1) pasižymi hidrauliniu aktyvumu tik ją papildomai apdorojus mechanocheminės ir terminės aktyvacijos būdais. Bandinių šilumos srauto kreivėse identifikuotos trys egzoterminės reakcijos, o išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 hidratacijos valandų yra lygus 75,45 J/g.
6. Ištirta, kad ilginant hidrosilikatinio cemento bandinių kietinimo trukmę nuo 7 iki 28 parų, jų stipris gniuždant padidėja nuo 15,5 iki 24,00 MPa. Pasiūlyta hidrosilikatinio cemento gamybos principinė technologinė schema.

Bibliografinių nuorodų sąrašas

1. Martusevičius M., Kaminskas R., Mituzas J. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas: Technologija, 2002.
2. Taylor H. F. W. The Chemistry of Cements. London: Academic Press, 1964.
3. Taylor H. F. W. Cement Chemistry. San Diego: Academic Press, 1997, vol. 2.
4. Constantinides G., Ulm F. J., The nanogranular nature of C–S–H. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2007, vol. 55, nr. 1, p. 64–90.
5. Baltakys K., Prichockienė E. Influence of CaO reactivity on the formation of low-base calcium silicate hydrates. Materials Science-Poland, 2008, vol. 28, p. 295–304.
6. Hong S. Y., Glasser F. P. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. Cement and Concrete Research, 2004, vol. 34, nr. 9, p. 1529–1534.
7. Hu X., Yanagisawa K., Onda A., Kajiyoshi K. Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, vol. 114, p. 174–179.
8. Klimesch D.S., Ray A. DTA-TGA evaluations of the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system treated hydrothermally. Thermochemica Acta, 1999, vol. 334, nr. 1–2, p. 115–122.
9. Labbez C., Nonat A., Pochard I., Jönsson B. Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate. Journal of colloid and interface science, 2007, vol. 309, nr. 2, p. 303–307.
10. Meller N., Hall C., Phipps J. S., A new phase diagram for the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O hydroceramic system at 200 °C. Materials Research Bulletin, 2005, vol. 40, nr. 5, p. 715–723.
11. Mojumdar S. C., Raki L., Preparation and properties of calcium silicate hydrate-poly(vinyl alcohol) nanocomposite materials. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, vol. 82, nr. 1, p. 89-95.
12. K. Garbev, Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen). Karlsruhe, 2004.
13. Lachowski E. E., Murry L. W., Taylor H.F. W. Truscottite: composition and ionic substitutions. Mineralogical Magazine, 1979, vol. 43, p. 333.
14. Nocuń-Wczelik W. Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions. Cement and Concrete Research, 1997, vol. 27, nr. 1, p. 83–92.
15. Roy D. M., Harker R. I. Phase equilibria in the system CaO–SiO₂–H₂O. Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, USA, 1960, p. 196–201.
16. Kraus W. Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography, 1996, vol. 29, nr. 3, p. 301–303.
17. Richardson, I.G. The calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 2008, vol. 38, nr. 2, p. 137–158.
18. Black L. Garbev K., Stemmermann P., Hallam K. R., Allen G. C. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. Cement and Concrete Research, 2003, vol. 33, nr. 6, p. 899–911.
19. Black L., Garbev K., Beuchle G., Stemmermann P., Schild D. X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling. Cement and Concrete Research, 2006, vol. 36, nr. 6, p. 1023–1031.
20. Gard J. A., Mitsuda T., Taylor H. F. W., Some observations on Assarsson's Z-phase and its structure relations to gyrolite, truscottite and reyerite. Mineralogical Magazine, 1975, vol. 40, nr. 1, p. 325–332.

21. Meyer J. W., Jaunarajs K. L., Synthesis and crystal chemistry of gyrolite and reyerite. *American Mineralogist*, 1961, vol. 46, nr. 1, p. 913–933.
22. Merlino S., Gyrolite: its crystal structure and crystal chemistry. *Mineralogical Magazine*, 1988, vol. 52, nr. 1, p. 377–387.
23. Siauciunas R., Baltakys K. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO₂ or quartz. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, nr. 11, p. 2029–2036.
24. Baltakys K., Siauciunas R., The influence of γ -Al₂O₃ and Na₂O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO-quartz-H₂O system. *Materials Science*, 2007, vol. 25, nr. 3, p. 185–198.
25. Black L., Stumm A., Garbev K., Stemmermann P., Hallam K. R., Allen G. C. X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, nr. 1, p. 51–55.
26. Garbev K., Stemmermann P., Black L., Breen C., Yarwood J., Gasharova B. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air—a raman spectroscopic study. Part I: fresh phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, nr. 3, p. 900–907.
27. Shaw S., Henderson C. M. B., Clark S. M. In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallization of gyrolite. *American Mineralogist*, 2002, vol. 87, nr. 4, p. 533–541.
28. Yamaguchi N., Kanda T., Fujimori H., Ioku K., Goto S. Gyrolite fine particles synthesized from glass in the system of CaO-SiO₂ by hydrothermal reaction. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, vol. 20, nr. 6, p. 489–490.
29. Nocun-Wczelik W. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, nr. 11, p. 1759–1767.
30. Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T. The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes and structural relationships. *European Journal of Mineralogy*, 2000, vol. 12, p. 411–429.
31. Jing Z., Jin F., Hashida T., Yamasaki N., Ishida H. Hydrothermal solidification of blast furnace slag by formation of tobermorite. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 8236–8241.
32. Radwan M. M. Role of tobermorite seeding crystals on the rate of hardening of autoclaved calcium silicate materials. *Silicates Industriels*, 2006, vol. 71, p. 167–172.
33. Matsui K., Kikuma J., Tsunashima M., Ishikawa T., Matsuno S., Ogawa A., Sato M. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, nr. 5, p. 510–519.
34. Bernstein S., Fehr K. T. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system CaO-SiO₂-H₂O. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2012, vol. 58, nr. 2–3, p. 84–91.
35. Bezerra U. T., Martinelli A. E., Melo D. M. A., Melo M. A. F., Oliveira V. G. The strength retrogression of special class Portland oilwell cement. *Ceramica*, 2011, vol. 57, p. 150–154.
36. Skinner L. B., Chae S. R., Benmore C. J., Wenk H. R., Monteiro P. J. M. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrates in Cements. *Physical Review Letters*, 2010, vol. 19, p. 104.
37. Morales-Florez V., Findling N., Brunet F. Changes on the nanostructure of cementitious calcium silicate hydrates (C-S-H) induced by aqueous carbonation. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, p. 764–771.

38. Zhang X., Chang W., Zhang T., Ong C. K. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, nr. 10, p. 2600–2604.
39. Heller L., The structure of dicalcium silicate α -hydrate. *Acta Crystallographica*, 1952, vol. 5, p. 724–728.
40. Thorvaldson T., Shelton. Steam curing of portland cement mortals: a new crystalline substance. *Canadian Journal of Chemistry*, 1929, vol. 1, p. 148.
41. Taylor H. F. W., Bessey G. E. Review of hydrothermal reactions in the system lime-silica-water. *Magazine of Concrete Research*, 1950, vol. 2, p. 15.
42. Kalousek G. L., Logiudice J. S., Dodson V. H. Studies on the lime-rich crystalline solid phases in the system lime-silica-water. *Journal of American Ceramic Society*, 1952, vol. 37, p. 7.
43. Butt J. M., Raskovic L. N., Heiker D. M., Maier A. A., Goratschewa O. I. The formation of calcium hydrosilicates and its characterization. *Silikattechn*, 1961, vol. 12, p. 281.
44. Midgley H. G., Chopra .S. K. Hydrothermal reactions in the lime-rich part of the system CaO-SiO₂-H₂O. *Magazine of Concrete Research*, 1960, vol. 34, p. 19.
45. Imlach B. V., Taylor H. F. W. Prolonged hydrothermal treatment of cement mixes i. curing in water under saturated steam pressure at 140-170 °C. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1972, vol. 71, p. 71.
46. Mitsuda T., Kobayakawa S., Toraya H. Characterization of hydrothermally formed CSH, The 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1968, vol. 3, p. 176.
47. Garbev K., Gasharova B., Beuchle G., Kreis S., Stemmermann P. First observation of α -Ca₂[SiO₃(OH)](OH)-Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ phase transformation upon thermal treatment in air. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, nr. 1, p. 263–271.
48. 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, p. 1707.
49. Yano T., Urabe K., Ikawa H., Teraushi T., Ishizawa N., Udagawa S. Structure of alpha-dicalcium silicate hidrate. *Acta Cystallographica*, 1993, vol. 49, p. 1555.
50. Barbier J., Hyde B. The structures of the polymorphs of dicalcium silicate, Ca₂SiO₄. *Acta Crystallographica*, 1985, vol. 41, p. 383–390.
51. Smith D., Majumdar A., Ordway F. The crystal structure of γ – dicalcium silicate. *Acta Crystallographica*, 1964, vol. 18, p. 787–795.
52. Remy C., Andrault D., Madon M. High-temperature, high-pressure x-ray investigation of dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, nr. 4, p. 851–860.
53. Toraya H., Yamazaki S. Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca₂SiO₄ and the mechanism of structural changes from α -dicalcium silicate hydrate to dicalcium silicate via the new phase. *Acta Crystallographica*, 2002, vol. B58, p. 613–621.
54. Gendvilas R., Siauciunas R., Baltakys K. Quantitative thermal analysis of α -C₂SH as a precursor for low-energy cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, Doi: 10.1007/s10973-015-4570-8.
55. Siauciunas R., Gendvilas R., Mikaliunaite J., Urbonas L. Heat flow and strength properties of perspective hydraulic binder material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 10.1007/s10973-015-4443-1.
56. Gendvilas R., Siauciunas R., Hydrothermal synthesis of α -C₂S hydrate at 175 °C. *Chemistry and chemical technology of inorganic materials : proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology*, 2012, p. 21–25.

57. Gendvilas R., Siauciunas R. Hydrothermal synthesis of α -C₂S hydrate in stirred suspensions at 200°C. Proceedings of the BaltSilica, 2014.
58. Siauciunas R., Baltakys K., Gendvilas R., Prichockiene E., Synthesis of low-energy cement based on α -C₂SH. Proceedings of 34th annual cement and concrete science conference, and Workshop on waste cementation, 2014, p. 431–434.
59. Méducin F., Bresson B., Lequeux N., Noirfontaine M. D., Zanni H. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance. Cement and Concrete Research, 2007, vol. 37, nr. 5, p. 631–638.
60. Wright F. E. On three contact minerals from Velardena, Durango, Mexico (gehlenite, spurrite and hillebrandite). American Journal of Science, 1908, vol. 26, nr. 4, p. 545–554.
61. Ishida H., Sasaki K., Mitsuda T. Highly reactive β -dicalcium silicate: I, hydration behavior at room temperature. Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75, nr. 2, p. 353–358.
62. Ishida H., Mabuchi K., Sasaki K., Mitsuda T., Low-temperature synthesis of β -Ca₂SiO₄ from hillebrandite. Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75, nr. 9, p. 2427–2432.
63. Jander W., Franke B. Die bildung von calciumhydrosilikaten aus calciumoxyd und kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen drucken. III. mitteilung über hydrothermale reaktionen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemike, 1941, vol. 247, nr. 1–2, p. 161–179.
64. Heller L., Taylor H. F. W. Hydrated calcium silicates. Part III. Hydrothermal reactions of mixtures of lime:silica molar ratio 3:2. Journal of the Chemical Society, 1952, p. 1018–1020.
65. Hansen M. R., Jakobsen H. J., Skibsted J. ²⁹Si Chemical shift anisotropies in calcium silicates from high-field ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. Inorganic chemistry including bioinorganic chemistry, 2003, vol. 42, p. 2368–2377.
66. Bell G. M. M., Bensted J., Glasser F. P., Lachowski E. E., Roberts D. R., Rodger S. A. Instrumental investigations of hydration of Class J oilwell cement. Advances in Cement Research, 1993, vol. 5, nr. 18, p. 71–79.
67. El-Korashy S. A. Characterization of cation exchange and cesium selectivity of synthetic beta-dicalcium silicate hydrate. Journal of the Korean Chemical Society, 2002, vol. 46, nr. 6, p. 515–522.
68. Garbev K., BlackL., Beuchle G., Stemmermann P. Inorganic polymers in cement based materials. Wasser- und Geotechnologie (Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie), 2002, vol. 1, nr. 2, p. 19–30.
69. Assarasson G. O., Rydberg E.R. Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica. The Journal of Physical Chemistry, 1956, vol. 62, nr. 3, p. 397–404.
70. Aitken A., Taylor H. F. W. Hydrothermal reactions in lime – quartz pastes. Journal of Applied Chemistry, 1960, vol. 10, p. 7–15.
71. Heller L., Taylor H. F. W. Hydrated calcium silicates. Part IV. Hydrothermal reactions lime: silica molar ratios 2:1 and 3:1. Journal of the Chemical Society, 1952, p. 2535–2541.
72. Kalousek G. L., Roy R., Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: II, characterization of interlayer water. Journal of the American Ceramic Society, 1957, vol. 40, nr. 7, p. 236–239.
73. Taylor H. F. W. Hydrated calcium silicates: Part V. The water content of calcium silicate hydrate (I). Journal of the Chemical Society, 1953, p. 163–167.
74. Mitsuda T. Low-temperature synthesis of kilchoanite from quartz-lime mixtures by a new method. Mineralogical Journal, 1972, vol. 7, nr. 1, p. 108–114.
75. <http://www.mindat.org/min-2205.html> [žiūrėta 2015 02 22]

76. Mitsuda T., Asami J., Matsubara Y., Toraya H. Hydrothermal formation of γ -dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research*, 1985, vol. 15, nr. 4, p. 613–621.
77. Yanagisawa K., Hu X., Onda A., Kajiyoshi K. Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, nr. 5, p. 810–816.
78. Butt J. M., Raskovic L. N. Hardening of binders at high temperatures. *Maskva: Stroizdat*, 1965, p. 214.
79. Marsh R. E. A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica*, 1994, vol. C50, p. 996–997.
80. Garbev K., Gasharova B., Stemmermann P. Single crystal IR imaging and X-ray powder diffraction study of α -C₂SH. *ANKA Annual Report*, 2005, p. 20–21.
81. Dai Y., Post J.E. Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement. *American Mineralogist*, 1995, vol. 80, p. 841–844.
82. Heller L. X-Ray investigation of hillebrandite. *Mineralogical Magazine*, 1953, vol. 30, p. 150–154.
83. Taylor H. F. W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, nr. 6, p. 464–467.
84. Gard J. A., Taylor H. F. W. Calcium silicate hydrate (II) (“C-S-H(II)”). *Cement and Concrete Research*, 1976, vol. 6, nr. 5, p. 667–677.
85. Petschnig L., Kahlenberg V. Structural reinvestigation of synthetic kilchoanite a Ca₃Si₂O₇ polymorph. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 2012, vol. 158, p. 59–65.
86. Speakman K., Taylor H. F. W., Bennett J. M., Gard J. A. Hydrothermal reactions of γ -dicalcium silicate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1967, nr. 0, p. 1052–1060.
87. Roy D.M., Gard J. A., Nicol A. W., Taylor H. F. W. New data for the calcium silicate "phase Z.", *Nature*, 1960, vol. 188, p. 1187–1188.
88. Roy M. Studies in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O IV; phase equilibria in the high-lime portion of the system CaO-SiO₂-H₂O. *The American mineralogist*, 1958, vol. 43, nr. 11–12, p. 1009–1028.
89. Taylor H. F. W. The crystal structure of kilchoanite, Ca₆(SiO₃)(Si₃O₁₀), with some comments on related phases. *Mineralogical Magazine*, 1971, vol. 38, p. 26–31.
90. Henry M. Retrosynthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, vol. 178–180, Part 2, p. 1109–1163.
91. International Energy Agency,
http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement_Roadmap_Foldout_WEB.pdf [žiūrėta 2015 03 22].
92. Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H., Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, nr. 7, p. 642–650.
93. Document of the inter-american development bank, Cement Manufacturing Plant Guidelines. <http://idbdocs.iadb.org/wsdocs/getdocument.aspx?docnum=35601768> [žiūrėta 2015 03 22].
94. Xu J., Fleiter T., Fan Y., Eichhammer W. CO₂ emissions reduction potential in China's cement industry compared to IEA's Cement Technology Roadmap up to 2050. *Applied Energy*, 2014, vol. 130, nr. 0, p. 592–602.
95. Liu Z., Wang Z., Yuan M. Z., Yu H. B. Thermal efficiency modelling of the cement clinker manufacturing process. *Journal of the Energy Institute*, 2015, vol. 88, nr. 1, p. 76–86.

96. Madlool N. A., Saidur R., Hossain M. S., Rahim N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, nr. 4, p. 2042–2060.
97. Huntzinger D. N., Eatmon T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 2009, vol. 17, nr. 7, p. 668–675.
98. Benhelal E., Zahedi G., Shamsaei E., Bahadori A. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 2013, vol. 51, p. 142–161.
99. Hasanbeigi A., Price L., Lin E. Emerging energy-efficiency and CO₂ emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, nr. 8, p. 6220–6238.
100. Peng J. X., Huang L., Zhao Y. B., Chen P., Zeng L., Zheng W. Modeling of carbon dioxide measurement on cement plants. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 610–613, p. 2120–2128.
101. Meyer C. The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*, 2009, vol. 31, nr. 8, p. 601–605.
102. Chen C., Habert G., Bouzidi Y., Jullien A. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 2010, vol. 18, nr. 5, p. 478–485.
103. Ke J., McNeil M., Price L., Khanna N. Z., Zhou N. Estimation of CO₂ emissions from China's cement production: Methodologies and uncertainties. *Energy Policy*, 2013, vol. 57, p. 172–181.
104. Swanepoel J. A., Mathews E. H., Vosloo J., Liebenberg L. Integrated energy optimisation for the cement industry: A case study perspective. *Energy Conversion and Management*, 2014, vol. 78, p. 765–775.
105. Turner L. K., Collins F. G., Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 43, p. 125–130.
106. International Energy Agency, Cement Technology Roadmap 2009 <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf> [žiūrėta 2015 03 22].
107. Khurana S., Banerjee R., Gaitonde U. Energy balance and cogeneration for a cement plant. *Applied Thermal Engineering*, 2002, vol. 22, nr. 5, p. 485–494.
108. Juenger M. C. G., Winnefeld F., Provis J. L., Ideker J. H. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, nr. 12, p. 1232–1243.
109. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, nr. 7, p. 666–678.
110. Raupp-Pereira F., Ball R. J., Rocha J., Labrincha J. A., Allen G. C. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, nr. 4, p. 511–521.
111. Tišlova R., Kozłowska A., Kozłowski R., Hughes D. Porosity and specific surface area of Roman cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2009, vol. 39, nr. 10, p. 950–956.
112. Chatterjee A. K. Future technological options: Part II. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26, nr. 8, p. 1227–1237.
113. Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B., Seufert S., Schwesig P., Dittrich S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2012, vol. 42, nr. 10, p. 1389–1400.

114. Lin F., Meyer C. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. *Cement and Concrete Research*, 2009, vol. 39, nr. 4, p. 255–265.
115. Sakai E., Miyahara S., Ohsawa S., Lee S., Daimon M. Hydration of fly ash cement. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, nr. 6, p. 1135–1140.
116. Trauchessec R., Mechling J., Lecomte A., Roux A., Le Rolland B. Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends. *Cement and Concrete Composites*, 2015, vol. 56, p. 106–114.
117. Álvarez-Pinazo G., Cuesta A., García-Maté M., Santacruz I., Losilla E. R., Sanfélix S. G., Fauth F., Aranda M. A. G., De la Torre A. G. In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, 2014, vol. 56, p. 12–19.
118. Cuberos A. J. M., De la Torre Á G., Martín-Sedeño M. C., Moreno-Real L., Merlini M., Ordóñez L. M., Aranda M. A. G. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cement and Concrete Research*, 2009, vol. 39, nr. 10, p. 833–842.
119. Yahia A., Tanimura M. Rheology of belite-cement – Effect of w/c and high-range water-reducer type. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 88, p. 169–174.
120. El-Didamony H., Heikal M., Khalil K. A., Characteristics of cement pastes containing sulphoaluminate and belite prepared from nano-materials. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 38, p. 14–21.
121. Lothenbach B., Winnefeld F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, nr. 2, p. 209–226.
122. Georgescu M., Tipan J., Badanoiu A., Crisan D., Dragan I. Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing. *Cement and Concrete Composites*, 2000, vol. 22, nr. 5, p. 315–319.
123. Ishida H., Sasaki K., Okada Y, Mitsuda T. Highly reactive β -dicalcium silicate: III. Hydration behavior at 40–80 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, nr. 9, p. 2541–2546.
124. Pritts I. M., Daugherty K. E. The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β -C₂S. *Cement and Concrete Research*, 1976, vol. 6, nr. 6, p. 783–795.
125. Shibata S., Kishi K., Asaga K., Daimon M., Shrestha P. R. Preparation and hydration of β -C₂S without stabilizer. *Cement and Concrete Research*, 1984, vol. 14, nr. 3, p. 323–328.
126. Ishida H., Sasaki K., Mitsuda T. Highly reactive β -dicalcium silicate: I. Hydration behavior at room temperature. *Journal of American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, nr. 2, p. 353–358.
127. Ishida H., Sasaki K., Mitsuda T. Highly reactive β -dicalcium silicate: II. Hydration behavior at 25 °C followed by ²⁹Si nuclear magnetic resonance. *Journal of American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, nr. 2, p. 359–363.
128. Lowell S., Shields J. E. ,Thomas M. A. C. Haracterization of Porus Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
129. Kitrys S., Šlinkšienė R. Heterogeninių sistemų termodinamika. Kaunas: TEV, 2012.
130. Blanc P., Bourbon X., Lassin A., Gaucher E. C. Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, nr. 6, p. 851–866.
131. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlow-Petrosyan O. P. Thermodynamics of Silicates. Maskva, 1986.

132. Matschei T., Lothenbach B., Glasser F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, nr. 10, p. 1379–1410.
133. 3 - The solubility of calcium hydroxide in aqueous systems. *Alkaline Earth Hydroxides in Water and Aqueous Solutions*. Oxford, New York, Seoul, Tokyo: Pergamon press, 1992, p. 112–247.
134. Dolejs D., Manning C. E. Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: theory, calibration and application to model fluid-flow systems. *Geofluids*, 2010, vol. 10, p. 20–40.
135. Verma M. P. Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve. *The World Geothermal Congress 2000*, 2000, p. 1927–1932.
136. Fournier R. O., Rowe J. J. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressure. *American Mineralogist*, 1977, vol. 62, p. 1052–1056.
137. Walther J.V. Experimental determination of portlandite and brucite solubilities in supercritical H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, vol. 50, nr. 5, p. 733–739.
138. Kržeminskij, S. A. *Avtoklavnaja obrabotka silikatnyh izdelij*. Moskva: Strojizdat, 1974
139. Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*, Kaunas: Vitae Litera, 2007.
140. Cerofolini G.F., Meda L., Bandosz T. J. Adsorption with soft adsorbents or adsorbates. Theory and practice. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, vol. 123, p. 343–371.
141. Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 93, nr. 1–3, p. 135–224.
142. Stemmermann P., Garbev K., Schweike U., Beuchle G. Belite-based binder production method. WO2007017142, 2007.
143. Stemmermann P., Schweike U., Garbev K., Beuchle G. Celitement – a sustainable prospect for the cement industry. *Cement International*, 2010, vol. 8, p. 52–56.
144. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Celitement® - A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, 2011, p. 56.