НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»
УДК 666.94

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри ХТКМ
__________ В.А. Свідерський
«___»____________2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

на тему «Декоративні композити на основі портландцементу та мінеральних добавок»

Виконав студент VI курсу, групи ХК – 61м
Мичка Микола Миколайович ______________
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н., Глуховський В.В ______________
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент ________________________ ______________
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент ______________

Київ - 2018 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - науковою програмою

Спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ХТКМ
____________ В.А. Свідерський
"___"____________2018 р

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Мичка Микола Миколайович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Декоративні композити на основі портландцементу та мінеральних добавок»
Науковий керівник дисертації Глуховський Владислав Вікторович, доц., к.т.н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "23" квітня 2018 року № 1208-с

2. Термін подання студентом дисертації "17" травня 2018 року

3. Об'єкт дослідження: композити на основі портландцементу та гідросилікатів кальцію різної основності, як активної мінеральної добавки .

4. Предмет дослідження: залежність процесів гідратації та структуроутворення цементного каменю від хіміко-мінералогічного складу добавки .

5. Перелік питань, які потрібно розробити: отримати низько- та високоосновні гідросилікати кальцію методом гідротермального синтезу; фізико-хімічними методами дослідження встановити склад продуктів синтезу в залежності від співвідношення вихідних компонентів, а також в залежності від їх високотемпературної обробки; визначити вплив добавок низько- та високоосновних гід-

росилікатів кальцію на процес гідратації та структуроутворення цементного каменю; розробити технологію синтезу гідросилікату кальцію.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: ІЧ-спектри зразків автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 до і після випалу у співвідношенні: а) 1:1 (C_1S); б) 2:1 (C_2S), та випалені при температурі 800˚С у співвідношенні в) 1:1 ($C_1S(t)$); г) 2:1 ($C_2S(t)$); Рентгенограми автоклавних сумішей C_1S, C_2S, $C_1S(t)$, $C_2S(t)$; Термограми автоклавних сумішей C_1S, C_2S; Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 28 діб; Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 90 діб; Рентгенограми гідратованого цементу з добавками C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ (20 мас. %) у віці 90 діб; Термограми гідратованого цементу з добавками C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ (20 мас. %) у віці 90 діб.

7. Орієнтовний перелік публікацій: Основні положення і наукові результати магістерської роботи опубліковано у збірнику матеріалів міжнародної науково-технічної WEB конференції "Композиційні матеріали" та у збірнику матеріалів VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології».

8. Дата видачі завдання ____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
	Нормоконтроль		

Студент ______________ ____________________
(підпис) (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації ______________ ____________________
(підпис) (ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація на тему: «Декоративні композити на основі портландцементу та мінеральних добавок»: 94 с., 26 рис., 6 табл., 44 джерел, 2 додатки.

Виготовлення кольорових композицій на основі традиційного цементу передбачає використання відбілюючих добавок з наступним використанням кольорових пігментів. Проте, відбілюючі добавки, в якості яких використовуються оксид титану, вапняк, збагачений каолін, виконують роль наповнювачів у складі портландцементної композиції та суттєво знижують її міцність. Тому кількість таких відбілюючих добавок обмежена та не дозволяє суттєво підвищити ступінь білизни композиції.

Метою науково-дослідної роботи є вивчення впливу добавок гідросилікатів кальцію різної основності на процеси гідратації та структуроутворення цементного каменю, а також встановлення можливості використання в якості відбілюючої добавки до традиційного портландцементу гідросилікатів кальцію, як активної мінеральної добавки.

Об'єкт дослідження: композити на основі портландцементу та гідросилікатів кальцію різної основності, як активної мінеральної добавки.

Предмет дослідження: залежність процесів гідратації та структуроутворення цементного каменю від хіміко-мінералогічного складу гідросилікатів кальцію.

Методи дослідження: визначення істинної густини матеріалу, визначення питомої поверхні матеріалу, визначення нормальної густини, термічний аналіз, ІЧ-спектроскопічний аналіз, рентгеноструктурний аналіз.

Публікації: основні положення і наукові результати магістерської роботи опубліковано у збірнику матеріалів міжнародної науково-технічної WEB конференції "Композиційні матеріали" та у збірнику матеріалів VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології».

Синтезовано низько- та високоосновні гідросилікати кальцію методом гідротермального синтезу.

Отримано випалені при температурі 800 °С низькоосновні та високоосновні гідросилікати.

Досліджено склад продуктів синтезу в залежності від співвідношення вихідних компонентів, а також в залежності від їх високотемпературної обробки.

Досліджено вплив добавок низько- та високоосновних гідросилікатів кальцію на процес гідратації та структуроутворення цементного каменю.

Розроблено технологію синтезу гідросилікату кальцію.

НИЗЬКООСНОВНІ ГІДРОСИЛІКАТИ КАЛЬЦІЮ, ВИСОКООСНОВНІ ГІДРОСИЛІКАТИ КАЛЬЦІЮ, АКТИВНІ МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ, ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ, СТУПІНЬ БІЛИЗНИ

ABSTRACT

Master's dissertation on the theme: "Decorative composites based on Portland cement and mineral additives": 94 p., 26 im., 6 tab., 2 appendixes, 44 sources.

The production of colored compositions based on traditional cement involves the use of bleaching additives, followed by the use of colored pigments. However, bleaching additives as titanium oxide, limestone, rich-kaolin are as filler to Portland cement composition and significantly reduce its strength. Therefore, the amount of such bleaching additives is limited and does not allow to significantly increase the degree of whiteness composition.

The purpose of the research work is to study the influence of additives of calcium hydrosilicates of different basicity on the processes of hydration and structure of cement stone, as well as the possibility of using as a bleaching additive to traditional Portland cement calcium hydrosilicates as an active mineral additive.

Object of research: composites based on Portland cement and calcium hydrosilicates of different basicity as an active mineral additive.

Subject of research: dependence of processes of hydration and structure formation of cement stone on the chemical and mineralogical composition of calcium hydrosilicates.

Methods of research: determination of true material density, determination of specific surface of material, determination of normal density, thermal analysis, IR spectroscopic analysis, X-ray diffraction analysis.

Publications: the main positions and scientific results of the master's thesis are published in the collection of materials of the international scientific and technical WEB conference "Composite materials" and in the collection of materials of the VIII International scientific and technical conference of students, postgraduates and young scientists "Chemistry and modern technologies".

Low-base and high-base hydrosilicates of calcium by hydrothermal synthesis were synthesized.

The low-base and high-base hydrosilicates were obtained at 800 °C.

The composition of the synthesis products is investigated depending on the ratio of the initial components, as well as depending on their high-temperature processing.

The influence of additives of low-base and high- base calcium hydrosilicates on the process of hydration and structural formation of cement stone is investigated.

The technology of synthesis of calcium hydrosilicates has been developed.

LOW-BASE HYDROCYLICATES OF CALCIUM, HIGH-BASE CALCIUM HYDROCYLICATES, ACTIVE MINERAL ADDITIVES, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, DEGREE OF WHITE.

ЗМІСТ

1 СТАН ПИТАННЯ, МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ 11
1.1 Традиційні способи отримання білого портландцементу 12
1.2 Отримання білого цементу з використанням білого пігменту..... 18
1.3 Гідросилікат як пігмент для отримання білого цементу 21
1.4 Гідротермальний синтез гідросилікатів кальцію.......................... 25
1.4.1 Фазова діаграма системи CaO-SiO_2-H_2O 26
1.4.2 Гідротермальний (автоклавний) синтез.................................... 30
1.4.3 Гідротермальний (безавтоклавний) синтез 33
1.5 Мета та задачі дослідження 33
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 35
2.1 Характеристика матеріалів 35
2.2 Методи дослідження.. 36
2.2.1 Визначення істинної густини матеріалу.................................... 36
2.2.3 Визначення питомої поверхні матеріалу.................................. 37
2.2.3 Визначення нормальної густоти суміші цементного тіста з добавкою 39
2.2.4 Термічний аналіз матеріалу 40
2.2.5 ІЧ-спектроскопічний метод дослідження структури матеріалу 41
2.2.6 Визначення якісного фазового складу речовини 44
3 ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ ГІДРОСИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ 45
4 СКЛАД СИНТЕЗОВАНИХ ГІДРОСИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ 46
4.1 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованої автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 1:1 46
4.2 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованої автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 2:1 49
4.3 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованих автоклавних сумішей $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношеннях 1:1 та 2:1, випалених при температурі 800 ˚С.. 52
4.4 Висновки 56
5 ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В КОМПОЗИЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ-ГІДРОСИЛІКАТ КАЛЬЦІЮ ... 57

5.1 Вплив виду добавки та її кількості на водоцементне співвідношення тіста нормальної густини та на міцність цементного каменю... 57

5.2 Гідратація та структуроутворення в системі цемент-гідросилікат 65

5.3 Дослідження впливу гідросилікатів кальцію на ступінь білизни цементної композиції.. 74

5.4 Висновки 75

6 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА СИНТЕЗОВАНОГО ГІДРОСИЛІКАТУ КАЛЬЦІЮ 77

6.1 Матеріальний баланс виробництва 78

6.2 Специфікація основного та допоміжного обладнання.................. 79

ВИСНОВКИ.. 81

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 83

ДОДАТКИ... 88

А Тези доповіді VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» 88

Б Тези доповіді міжнародної науково-технічної WEB конференції "Композиційні матеріали" 91

1 СТАН ПИТАННЯ, МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проблеми отримання та застосування силікатів і гідросилікатів, останнім часом все більше привертають увагу вчених і практиків. Серед усього розмаїття силікатів найбільш практичний інтерес представляють силікати $mCaO{\cdot}nSiO_2$ і гідросилікати $mCaO{\cdot}nSiO_2{\cdot}pH_2O$ кальцію. Це пояснюється масштабами використання природних і синтетичних силікатних мінералів в різних галузях промисловості, науки і техніки. Силікати кальцію різного складу і структури знайшли широке застосування в будівельній індустрії, целюлозно-паперовій, хімічній, керамічній, скляній, лакофарбовій, електротехнічній та ін. галузях промисловості. У деяких випадках вони є високоякісними замінниками тальку, каоліну, крейди, діоксиду титану [1-3].

Нині поряд з широким застосуванням природних силікатів кальцію спостерігається стійка тенденція до зростання попиту на їх синтетичні аналоги. До силікатів кальцію для кожної області застосування формулюється все більш чіткий перелік вимог, що визначає допустимий вміст домішок, необхідні структуру, дисперсність, білизну, тому з кожним роком все більш актуальною стає проблема отримання синтетичних силікатів кальцію із заданими характеристиками [5].

Синтетичні силікати кальцію, на відміну від природних, більш однорідні за складом і будовою, містять менше домішок, характеризуються дрібнокристалічною структурою частинок, що мають розмір до тисячних часток мікрона, і у зв'язку із зазначеними перевагами мають більш широке практичне застосування. Нові наукоємні технології їх отримання, що враховують специфіку вихідної сировини, дозволяють варіювати в широких межах властивості цільових продуктів і тим самим забезпечують високу якість композиційних матеріалів різного призначення на основі силікатів кальцію [5].

Сировинна база для отримання синтетичних силікатів кальцію практично не обмежена, оскільки кальцій- і кремнійвмісні речовини поширені в природі і містяться в різноманітних техногенних відходах [1]. У разі промислового виробництва силікатів кальцію з техногенної або вторинної кальцій- та кремнійвмісної сировини можливе скорочення кількості промислових відходів ряду виробництв.

Незважаючи на численність відомих способів отримання та застосування синтетичних силікатів і гідросилікатів кальцію, актуальною залишається проблема розробки нових і модернізації вже відомих способів їх синтезу та використання [2, 5].

1.1 Традиційні способи отримання білого портландцементу

Виробництво і застосування декоративних цементів, до яких відносяться білий портландцемент і кольорові цементи, що виготовляються на основі білого із введенням барвників, займає особливе місце у розвитку цементного виробництва [5-7].

Щодо світового виробництва білого цементу, то воно становить близько 35 млн. т на рік і продовжує щорічно зростати на 8-10 % відповідно до потреб ринку споживання [8].

Світовими лідерами у виробництві білого цементу є компанії Aalborg White (Данія), Holcim (Словаччина), Cimsa (Туреччина), J.K. White Cement Works (Індія), Federal White Cement Ltd. (Канада), а також ВАТ «Щурівський цемент» (Росія).

Виробництво сучасного портландцементу може відбуватись за мокрим, комбінованим або сухим способами, забезпечуючи при цьому високі задані властивості продукції, незважаючи на певні відмінності параметрів процесів технології та структуроутворення дисперсних систем.

Згідно праць вітчизняних і іноземних вчених-дослідників [9-17], властивості цементу тісно пов'язані зі складом цементу, його структурою та дисперсністю. Вказані фактори, в свою чергу, визначаються портландцементним клінкером – основна частина кінцевого продукту, різновидами та кількістю добавок при помелі, а також ступенем диспергації при помелі.

При виробництві портландцементного клінкеру використовують сировинну суміш, яка після випалу утворює матеріал, що складається із кристалічної та аморфної фаз. Також варто зазначити, що в залежності від складу вихідної сировини, її суміші та технології виготовлення кристалічна клінкерна фаза містить кальцієві силікати, алюмосилікати, алюмінати, алюмоферити та кальцієві ферити. Аморфна фаза представлена алюмосилікатним склом комплексного складу, містить оксиди кальцію, заліза, магнію та ін.

Відповідно до діючого ДСТУ Б В.2.7-257:2011 (ГОСТ 965-89) білий портландцементний клінкер отримується випалом до спікання сировинної суміші з низьким вмістом заліза та має після помелу за абсолютною шкалою білизну не нижче 70 %. Склад білого портландцементного клінкеру містить переважно силікати і алюмінати кальцію [18].

При виробництві білого портландцементу використовують найбільш чисті види карбонатних та піщано-глинистих сировинних матеріалів – вапняки, глини і піски з мінімальним вмістом забарвлюючих оксидів заліза, марганцю, хрому.

Для збільшення силікатного модуля, в сировинну суміш вводять білі тонкозернисті кварцові піски, а також інші чисті породи, що мають велику частку кремнезему.

До складу білого цементу крім клінкеру входить гіпс, який також впливає на білизну матеріалу, а також діатоміт та інертні добавки.

Сумарний вміст добавок у білому портландцементі допускається до 20 % від маси цементу, серед яких – активні мінеральні добавки осадового походження не більше 10 %, наповнювачі – не більше 10 %. Також допускається введення технологічних добавок (не більше 1 %), які не погіршують будівельно-технічні властивості цементу, органічних не більше 0,15 % від маси цементу.

У відповідності з державним стандартом України основною характеристикою білого портландцементу є ступінь його білизни, яка оцінюється коефіцієнтом відбиття (КВ) – показником, визначеним при порівнянні результатів фотометричного вимірювання відбиття променю від цементної проби та еталонної. В якості еталонної проби використовується зразок сульфату барію, який має здатність до відбиття променю 99 %. Відомі експериментальні дані Куппера (рисунок 1.1) з порівняння ступеня білизни різних цементів компанії Dyckerhoff (Німеччина), яка одна з перших в Європі розпочала промислове виробництво білих цементів [19].

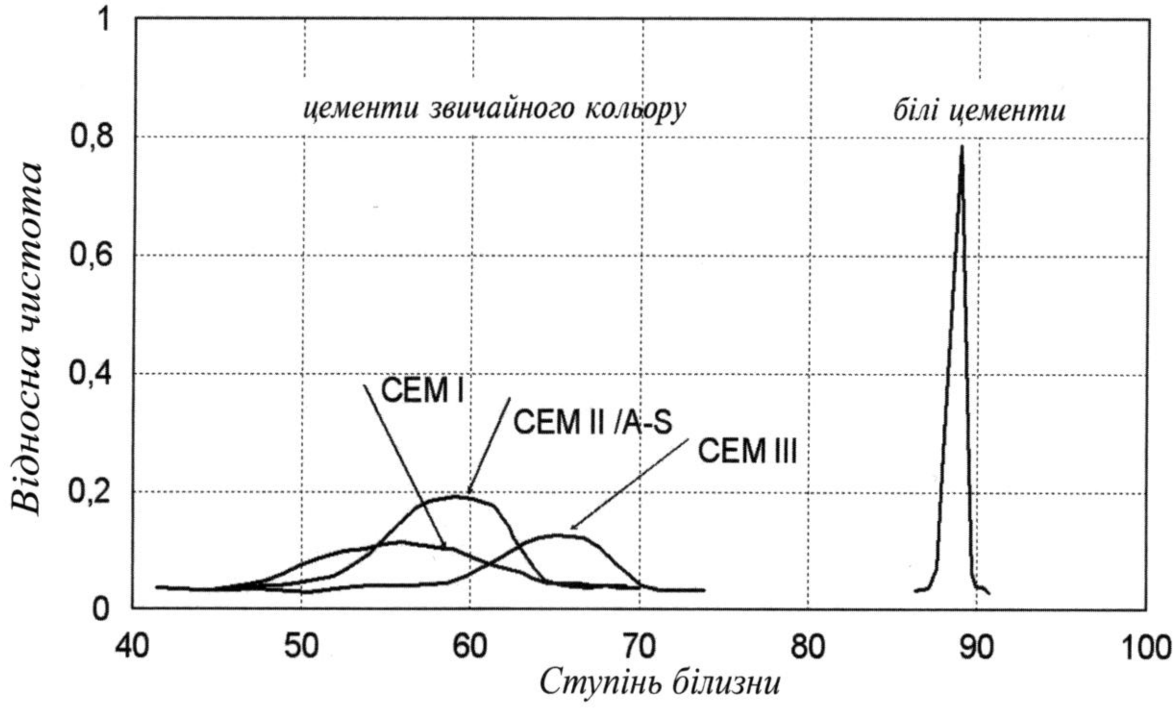


Рисунок 1.1 – Ступінь білизни різних цементів за Куппером [19].

ДСТУ Б В.2.7-257:2011 передбачає виробництво білого цементу трьох сортів:

- 1-й сорт КВ > 80 %;
- 2-й сорт КВ > 75 %;
- 3-й сорт КВ > 70 %.

Особливості фазового складу клінкеру деяких провідних виробників відображують дані табл. 1.1, які свідчать про підвищений вміст алюмінатної складової, мінімальний вміст алюмоферитної фази, підвищений силікатний модуль та дуже високий глиноземистий модуль. Клінкер білого цементу має обмеження щодо вмісту «забруднюючих» оксидів Fe_2O_3 і Mn_2O_3 відповідно не більше 0,5 та 0,005 %. Ці показники визначаються характером сировини та особливими умовами отримання білого клінкеру.

Таблиця 1.1 – Мінералогічний склад білих портландцементів [19]

Торгова марка виробників цементу	Тип цементу	Мінералогічний склад клінкеру, %			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
«Alborg Portland»	CEM I 52,5 N	73,0	16,0	4,6	1,0
«Holcim White»	CEM I 52,5 N	73,0	8,0	12,0	1,0
«Cimsa»	CEM I 52,5 N	55,8	25,0	11,8	0,6

В якості сировини для клінкеру використовують білі вапняки та білу глину каолінітового типу. Вміст Fe_2O_3 у вапняку не повинен перевищувати 0,15 %, в глині – не більше 1,5 %, Mn_2O_3 в межах 0,03 %. Крім того, в сировині обмежуються такі оксиди, як Cr_2O_3 (<0,01 %), MgO (<3,0 %). Вапняки підлягають збагаченню шляхом виділення рихлих включень з підвищеним вмістом Fe_2O_3. При регулюванні силікатного модуля в сировинну суміш добавляють кварцовий пісок без домішок Fe_2O_3.

У підготовчих операціях, як і в інших технологічних, вживають всіх заходів щодо уникнення забруднення суміші присадкою металевого заліза. Використовують спеціальні неметалеві мелючі тіла та бронефутеровку млинів з ураліту, білого кварциту, кам’яного лиття та ін., печі футерують магнезитовою цеглою [19, 20].

Особливості випалювання клінкеру визначаються характером сировини – її здатність до спікання погіршена за рахунок практично повної відсутності сполук заліза, які сприяють утворенню розплаву. Для покращання умов клінкероутворення в шихту вводять добавки-мінералізатори у вигляді плавикового шпату (CaF_2) та кремнефтористого натрію Na_2SiF_6, які теж сприяють підвищенню білизни клінкеру.

Температуру випалювання піднімають досить суттєво – до 1500-1550 °С для максимального зв'язування оксиду кальцію в C_3S, оскільки за даними О. П. Зубехіна серед силікатів кальцію аліт має меншу здатність до зафарблення: дифузія оксиду заліза при температурі вище 1450 °С до кристалів C_3S та C_2S мінімальна. Можна вважати, що відповідно з теорією співкристалізації основних фаз при такій температурі іони заліза повинні концентруватися в розплаві та твердому розчині алюмінатної фази. В зв'язку з цим існує залежність КВ від його вмісту в клінкері. Для підвищення білизни клінкеру з малим вмістом заліза, його піддають спеціальній обробці – відбілюванню [21-23], суть якого полягає у відновленні Fe_2O_3 до Fe_3O_4. Це сприяє усуненню зеленого забарвлення та підвищує білизну цементу.

Випалювання клінкеру проводиться у слабо відновлювальному середовищі, за яким слідує швидке охолодження та додаткове відбілювання. Також можуть застосовуватись спеціальні апарати – підбілювачі, в яких клінкер піддається нетривалій дії відновлювальному газовому середовищу без доступу кисню при температурі 800 – 1000 °С з подальшим охолодженням приблизно до 200 °С. Під час виробництва цементу, його можуть неодноразово піддавати додатковому відбілюванню.

Гідратація білого цементу має свої особливості, визначені мінералогією клінкеру, перш за все підвищеним вмістом алюмінатної фази у вигляді C_3A, який характеризується найбільшою швидкістю гідратації з утворенням гідроалюмінатів кальцію, що миттєво заповнюють поровий простір. При наявності гіпсу процес гідратації уповільнюється за тим же механізмом, що і в звичайному портландцементі – на поверхні зерен C_3A утворюється оболонка етрингіту:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

Така оболонка перешкоджає подальшому проникненню води та сульфат-іонів і гідратація протікає контрольовано. Але етрингіт як первинний продукт стабільно існує лише до того часу, поки існує достатня кількість сульфату. При 10 % C_3A в клінкері для цього було б необхідно 9 % SO_3, тобто 19 % гіпсу. Як тільки концентрація SO_3 в розчині зменшується, етрингіт стає нестабільним і перетворюється в моносульфат:

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O + 2(3CaO\cdot Al_2O_3) + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$$

При певній концентрації етрингіту, гідромоносульфоалюмінату кальцію та гідроксиду кальцію встановлюється рівновага між продуктами гідратації, що позитивно впливає на властивості утвореного цементного каменю. Забезпеченню такої рівноваги сприяє введення активної мінеральної добавки, яка бере участь в створенні додаткового об'єму гідросилікатів кальцію при взаємодії із силікатною складовою клінкеру. Наявність активного Al_2O_3 при використанні метакаоліну надає порівняно з SiO_2 потенційну можливість додатково зв'язувати більшу кількість портландиту в цементній системі: $3Ca(OH)_2 + Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 3H_2O \rightarrow 2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2\cdot 8H_2O + CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$

За різними даними активне зв'язування гідроксиду кальцію досягається при кількості добавки від 20 до 50 % від маси цементу, що очевидно визначається як різними умовами розвитку процесів гідратації і тверднення,так і складом клінкеру [22-23].

Властивості білого цементу дещо відрізняються від звичайного портландцементу. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-257:2011 він виробляється марок 400 і 500, за EN197-1 класів 42,5 R та 52,5 N, відповідно міцністю на 28 добу тверднення 40 і 50 МПа та 59 і 64 МПа, але характеризується більш інтенсивним набором міцності, що обумовлено підвищеним вмістом C_3S та C_3A і підвищеною дисперсністю ($S_{пит}$ = до 4000 см^2/г. Така дисперсність визначає підвищену водопотребу – в межах 27-28 %. Вимоги до строків тужавлення, початок не раніше 45 хв, кінець не пізніше 12 год [17].

Сфери використання білого цементу очевидні – він призначений для отримання декоративних виробів і оздоблювальних матеріалів, які експлуатуються в природних умовах. В якості виробів ефективними є плити для підлог, елементи зовнішнього декору. Найбільш широке призначення цемент отримує в технології сухих будівельних сумішей для отримання штукатурних сумішей, розчинів для заповнення швів, основи для кольорових складів. В Україні на теперішній час білий цемент не виробляється, будівельна індустрія використовує імпортовану продукцію світових цементних компаній.

Досить довгий час промисловість випускала кольорові цементи з використанням мінеральних та органічних пігментів, перш за все, для штукатурних розчинів, призначених для оздоблення фасадів. Фундаментальними дослідженнями П. І. Боженова та Л. І. Холопової були розроблені основи пігментування цементів при їх помелі разом з фарбами, а також шляхом фарбування клінкеру в процесі спікання сировинної суміші за участю хромофорів – оксидів елементів перемінної валентності Fe, Cr, Ni, Co, Mn та ін. Такі цементи стійкі проти дії сонячних променів, лугів та атмосферних факторів при забезпеченні всіх загальних фізико-механічних властивостей. Однак технологія виробництва кольорових цементів вимагає відокремлення спеціалізованої лінії від основних, додаткові операції при зміні кольору забезпечення повного відтворення еталонного кольору в кожній партиі інші ускладнення процесу. З появою технології сухих будівельних сумішей модифікованих найпростішим шляхом отримання кольорового розчину стало введення пігменту в швидкообертовий змішувач разом з іншими складовими сухої суміші на основі білого цементу. Автоматизована система здійснення технологічного процесу забезпечує повну стабільність кольору. У зв’язку з цим виробництво кольорових цементів було припинене.

1.2 Отримання білого цементу з використанням білого пігменту

Білий цемент суттєво відрізняється від традиційно використовуваного сірого аналога, як своїми естетичними властивостями, так і експлуатаційними характеристиками. Білосніжний колір об'єктів, що виготовляються з такого бетону, сприяє поширенню даного матеріалу як на будівельних майданчиках, так й в місцях створення декоративних архітектурних або скульптурних елементів.

Хоча частка використання білого цементу в усьому світі не висока – 1-2 % від всього цементу, використовуваного в будівництві, потреби ринку споживання постійно зростають. Головною проблемою глобального використання такого цементу на даному етапі є висока ціна продукту. Тому актуальним залишається пошук альтернативних способів відбілювання сірого портландцементу білими пігментами.

Сірий колір звичайного портландцементу приглушує всі кольори і відтінки фарби, тому при фарбуванні бетону, який виробляється із такого цементу, буває неможливо домогтися такої яскравості і соковитості кольору, які досягаються при використанні білого портландцементу, особливо це відчутно при фарбуванні у світлі кольори. Ступінь білизни цементу визначає його декоративні властивості. Виходячи з цього показника, білий цемент виробляється 3-х сортів: 1, 2 і 3, де коефіцієнт відбиття дорівнює 80 %, 75 % та 68 % відповідно. Невід'ємною задачею при відбілювання сірого портландцементу білими пігментами та мінеральними активними добавками є збереження основних фізико-технічних показників цементу при досягненні бажаного ступеню білизни [17].

Як пігмент-добавку для відбілювання портланцементу використовують діоксид титану, мелений вапняк, крейду, збагачений каолін, мелений кварц та ін.

Діоксид титану (TiO_2) – це синтетичний неорганічний пігмент білого кольору, який отримують гідролізом розчину сірчанокислого титану з подальшим прожарюванням гідратованого двоокису титану, належить до класу перехідних металів. Чистий диоксид титану є безбарвні кристали [26].

Незважаючи на прозорість, за умови деталізованого очищення і після операції тонкого подрібнення великої кількості, діоксид титану стає порошком білого кольору.

Показник заломлення діоксиду титану (анатазна форма – 2,55; рутильна форма – 2,70) значно вищий, ніж у інших білих пігментів, має велику відбілювальну здатність і покриваність. При збільшенні дисперсності і пов'язаної з нею розсіювальної здатності ступінь білизни пігменту зростає.

TiO_2 хімічно інертний, відрізняється стійкістю до дії органічних і більшості неорганічних кислот (крім концентрованої сірчаної і плавикової кислот), але слаборозчинний у розчинах лугів. При нагріванні від 200 до 600 °С в окислювальному середовищі порошок діоксиду титану набуває жовто-коричневого відтінку, який зникає при охолодженні [27].

Термостійкість діоксиду титану досягає 600 °С, при 700 °С і вище відбувається спікання частинок і необоротне погіршення оптичних властивостей пігменту. Низькотемпературна альфа-модифікація, існує до 882,5 °С, високотемпературна бета-модифікація, стійка від 882,5 °С до температури плавлення.

За щільністю та питомою теплоємністю титан займає проміжне місце між двома основними конструкційними металами: алюмінієм і залізом. Варто також відзначити, що його механічна міцність приблизно вдвічі більше, ніж чистого заліза, і майже в шість разів вище, ніж алюмінію. Але титан може активно поглинати кисень, азот і водень, які різко знижують пластичні властивості металу. З вуглецем титан утворює тугоплавкі карбіди, що володіють високою твердістю. Титан має низьку теплопровідність, яка в 13 разів менше теплопровідності алюмінію і в 4 рази – заліза. Коефіцієнт термічного розширення при кімнатній температурі порівняно малий, з підвищенням температури він зростає. Модулі пружності титану невеликі і виявляють істотну анізотропію [24-26].

Діоксид титану – поліморфний, в природі зустрічається у вигляді чотирьох модифікацій: анатаз (октаедрит), рутил, брукіт, акаогіїт. Ще дві модифікації були отримані штучно при високому тиску – ромбічна IV і гексагональна V [26].

Вапняк – осадова гірська порода, яка складається головним чином з кальциту з домішками глинистого матеріалу, кремнезему, оксидів заліза та ін. Вапняк утворюється на дні морів внаслідок нагромадження органічних решток (переважно черепашок) та осадження $CaCO_3$ з морської води. Хімічний склад чистих вапняків близький до кальциту, де CaO – 56 % і CO_2 – 44 % [28].

Крейда – осадова напівзв'язна мазка малозцементована гірська карбонатна порода, що на 90-99 % представлена кальцитом, який складається з кальцитових залишків морських планктонних водоростей та дрібних частинок черепашок найпростіших організмів. Утворюється на дні морів внаслідок нагромадження органічних решток (переважно черепашок) і осадження $CaCO_3$ з морської води. Крейда має білий.колір, містить значно менше домішок і значно м'якша за вапняк [27].

Наведені вище відбілюючі добавки виконують роль наповнювачів у складі портландцементної композиції та суттєво знижують її міцність. Тому кількість таких відбілюючи добавок обмежена та не дозволяє суттєво підвищити ступінь білизни композиції. Тому дослідження впливу гідросилікатів кальцію як активної мінеральної добавки на коефіцієнт білизни та фізико-технічні показники портландцементу є актуальним.

1.3 Гідросилікат як пігмент для отримання білого цементу

Після випалювання клінкер має сіро-зеленуватий колір, ще досить далекий від білого. Покращання кольору відбувається в процесі здійснення технологічної операції з відбілювання клінкеру.

Сутність процесу відбілювання клінкеру полягає в переведенні фарбуючих оксидів у форми з мінімальним забарвленням: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ та $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$.

Існує декілька способів відбілювання клінкеру [22-24]:

– Спосіб охолодження випаленого клінкеру водою. При температурі 1500 °С має місце термічна дисоціація оксидів Fe_2O_3 і Mn_2O_3 з переходом їх у

Fe_3O_4 та Mn_3O_4. Але зниження температури викликає зворотну зміну валентності заліза і утворення Fe_2O_3 і Mn_2O_3. Різке охолодження заважає такому зворотному переходу і клінкер залишається висвітленим. При різкому охолодженні водою клінкер утворюється дрібнозернистим з розміром гранул 10-15 мм (проти 20-60 мм для звичайних клінкерів), його температура близько 100 °С, вологість становить 6-10 %. Зволожений клінкер до помелу підлягає сушінню до вологості 0,5 %.

– Спосіб охолодження у відновлюваному середовищі, як правило, в середовищі СО. Охолодження здійснюється до температури 200 °С без доступу кисню, тоді відбувається процес переходу $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$. Процес найбільш ефективно закінчується охолодженням у воді. Таким способом досягається кращий результат відбілювання.

Цікавим з точки зору реалізації хімічного процесу є спосіб виділення заліза у вигляді летючих сполук за рахунок введення в сировинну суміш добавок солей NaCl та $CaCl_2$, здатних до утворення леткого$FeCl_3$, який може бути виведеним з димовими газами (спосіб І. Я. Слободяника). Технічно цей спосіб малореальний у зв’язку з корозійною дією хлорного заліза на металеве обладнання.

Найголовнішим фактором підвищення білизни клінкеру, охолодженого водою, як найбільш ефективного технологічного способу, є уникнення кристалізації алюмоферитів кальцію та поглинання іонів заліза силікатними фазами. При цьому іони заліза та іони інших фарбуючих сполук утворюють тверді розчини і фіксуються в структурі скловидної фази, які найменше знижують КВ цементу. Так, у білому високоалюмінатному клінкері,що отриманий різким охолодженням у воді, залізовмісна фаза найчастіше представлена скловидною речовиною та невеликою кількістю алюмофериту кальцію C_4AF [23].

Стосовно впливу марганцю, то вважається, що у відновлювальних умовах випалювання та охолодження клінкеру іони марганцю Mn^{4+} та Mn^{3+}

практично повністю оновлюються до Mn^{2+}, що є найголовнішою причиною зменшення фарбуючої дії домішок марганцю в клінкері.

Отже, білизна клінкеру є досить чутливою до його фазового складу, який може мати певні коливання залежно від сировини та технології отримання. Важливим є те, що надзвичайно високий вміст C_3A в деяких клінкерах не є основним важелем забезпечення білизни цементу, але може суттєво впливати на фізико-хімічні процеси структуроутворення білих цементів.

Помел білого цементу здійснюється з використанням керамічних мелючих тіл до отримання більш тонкодисперного продукту, ніж звичайний цемент, з врахуванням його призначення. Дисперсність білого цементу характеризується залишком на ситі №008 не більше 12 %. За даними Куппера, питома поверхня цементу теж суттєво впливає на його ступінь білизни (рисунок 1.2) [19].

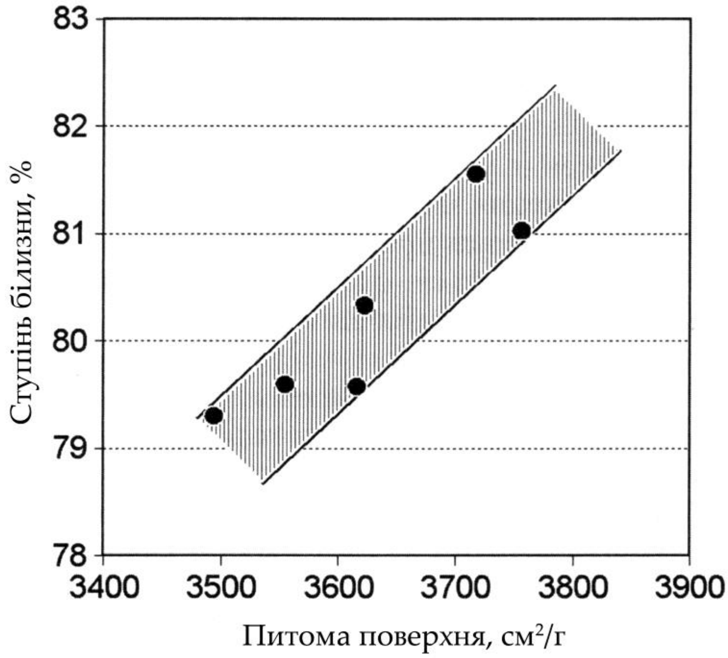


Рисунок 1.2 – Вплив питомої поверхні цементу на ступінь його білизни (за Куппером) [19].

Введення активних мінеральних добавок при помелі обумовлено необхідністю уникнення висолоутворення, що відбувається за рахунок карбонізації $Ca(OH)_2$. Оскільки необхідною умовою використання пуцоланових добавок в складі білого цементу є білизна, вибір їх досить обмежений: мікрокремнезем, опока і трепел деяких родовищ, термоактивований каолін.

Як показано В. В. Піпою, випалений каолін (метакаолін) вважається технологічно найбільш ефективним з точки зору позитивного впливу на формування білого кольору і фізико-механічних властивостей цементу (рисунок 1.3).

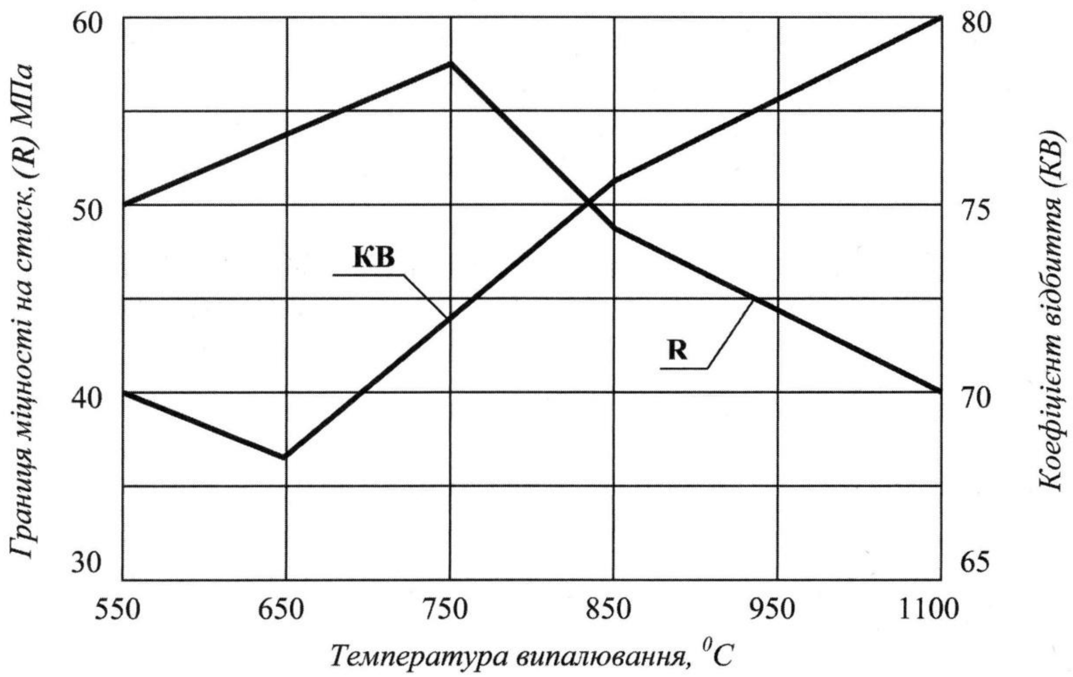


Рисунок 1.3 – Вплив температури випалювання каоліну на ступінь білизни (КВ) метакаоліну та активність білого цементу (R) з добавкою 15 % метакаоліну.

В якості добавки, що сприяє підвищенню білизни, використовують оксид титану TiO_2. Але слід враховувати, що перевищення його кількості більше1 % за масою впливає негативно на формування міцності.

На відміну від оксиду титану, актину мінеральну добавку гідросилікат кальцію можна використовувати в кількості до 25 % при цьому не втрачаючи міцнісні характеристики цементного каменю.

Низькоосновні гідросилікати кальцію – CSH(B), ксонотліт, тоберморит – утворюються при гідратації цементно-піщаних сумішей з добавкою 30 % меленого кварцового піску і більше, а також шлакових і шлакопісчаних сумішей. Цементний камінь на основі CSH(B) має високу міцність внаслідок високої розвиненості поверхні гідрату [24].

Добавка низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(B) з розміром кристалів 10^{-6} - 10^{-5} см призводить до ущільнення цементного каменю і зміни його пористості. Зразки з добавкою містять близько 41 % мікропор з розміром від 40 до 100 A°, тоді як цементний камінь без добавки – 21 %.

Подальші процеси перекристалізації низькоосновних гідросилікатів кальцію, що сформувалися, в кінцеві термодинамічно стійкі фази вже у меншій мірі позначатимуться на втраті міцності, чим у разі утворення первинної структури з високоосновних гідросилікатів кальцію.

Було встановлено, що низькоосновні гідросилікати кальцію визначають технічні властивості і є довговічними носіями міцності цементного каменю, що утворюється в умовах температур до 200 °C і тиску до 70 МПа.

Зниження основності гідросилікатів до 1,8 неефективно, оскільки двоосновні гідросилікати кальцію, що утворюються, особливо $C_2SH(A)$, відрізняються високою розчинністю і кристалізаційною здатністю.

У зв'язку з цим виникає завдання підбору такого складу в’яжучого, з якого без проміжних перетворень на одну стадію утворюються гідросилікати кальцію, термодинамічно стійкі в цьому середовищі.

При температурах 175-210 °C відбувається інтенсивний процес кристалізації низькоосновних гідросилікатів кальцію, що веде до зростання міцності каменю. У разі вищих температур 250-300 °C мають місце процеси перекристалізації гідросилікатів.

1.4 Гідротермальний синтез гідросилікатів кальцію

До раціональних і екологічних способів отримання синтетичних силікатів кальцію слід віднести способи, засновані на взаємодії вихідних компонентів у водному середовищі при підвищених температурі і тиску. В основі гідротермального методу синтезу лежить здатність води при високій температурі змінювати властивості реагентів (розчинність, швидкість дифузії, реакційну здатність) [27]. У «м'яких» умовах можна синтезувати сполуки, які зазвичай утворюються при високих температурах.

Гідротермальний метод має ряд переваг перед високотемпературними методами і перспективний для промислового використання. Зокрема, він надає широкі можливості для отримання однорідних за складом, формою і розмірами частинок. Можливість варіювання таких параметрів, як температура, тиск парів, тривалість синтезу, хімічний склад гідротермальних розчинів, дозволяє гнучко керувати процесом [27].

На відміну від високотемпературних методів, методи синтезу в водному середовищі дозволяють отримувати гідросилікати кальцію, які володіють високими технологічними характеристиками і знаходять широке практичне застосування.

1.4.1 Фазова діаграма системи CaO-SiO_2-H_2O

Система CaO–SiO_2–H_2O перевершує інші потрійні системи за числом індивідуальних сполук. На сьогодні відомо про існування більше 30 індивідуальних гідросилікатів кальцію, в тому числі 11 природних мінералів; при цьому практично всі з них можуть бути отримані синтетичним шляхом [28, 29, 30]. Гідросилікати кальцію відрізняються один від одного вмістом кристалізаційної води, стехіометричним співвідношенням оксидів, що їх утворюють, структурою і, в зв'язку з цим, фізичними та іншими властивостями.

Гідросилікатам кальцію, які утворюються в системі CaO–SiO_2–H_2O в нормальних і гідротермальних умовах, присвячена велика кількість робіт (наприклад, огляд [30]). Зведені дані про умови утворення і рівноважного існування стабільних сполук системи CaO–SiO_2–H_2O в залежності від температури і молярного відношення CaO/SiO_2 наведені в [29].

У працях [29, 31, 32] вивчені склади синтетичних гідросилікатів кальцію CSH(I) і CSH(II). Отримані тоберморитоподібні гідросилікати кальцію зі змінним молярним співвідношенням CaO/SiO_2 меншим 1,5 і змінною кількістю води складу: $(0,6…1,5)CaO·SiO_2·H_2O$; $(0,8…1,5)CaO \times$ $\times$ $SiO_2·(0,5…2,5)H_2O$ [32].

CSH(II) – частково закристалізований тоберморитоподібний гідросилікат кальцію з C/S=1,5-2. Зміст зв'язаної води важко визначити. Варіанти складів $(1,5…2,0)CaO·SiO_2·(1…4)H_2O$; $(1,7…2,0)CaO·SiO_2·nH_2O$ [29]. Ці ж гідросилікати описуються в [28] наступними стехіометричними формулами: CSH(I) – $CSH_{0,80}$, а CSH(II) – $CSH_{0,84}$. Детальний опис CSH (I) і CSH (II) наведений в [31].

З наведених вище даних випливає, що є відмінності в описі деяких гідросилікатів різними авторами. Найбільш повний опис гідросилікатів кальцію, способів їх отримання і результатів дегідратації наведений в [31].

Термодинамічний аналіз основних і побічних реакцій в системі $Ca(OH)_2$–SiO_2 (β-кварц) –H_2O в нормальних і гідротермальних умовах [30], дозволив авторам зробити наступні висновки:

– для $CaO:SiO_2$ = 2:3 в усьому інтервалі температур термодинамічно найбільш стійкий гіллебрандит; для $CaO:SiO_2$ = (3:2)…(4:3) – фошагіт; для $CaO:SiO_2$ = 1:1 до 80 ºС – пломбієрит і тоберморит, а вище 90-100 ºС – ксеноліт; для $CaO:SiO_2$ = 5:6 при низьких температурах – пломбієрит, від 50 ºС до 220 ºС – тоберморит, а вище 220 ºС – ксеноліт; для $CaO:SiO_2$ = 2:3, 1:2, 1:3 і т.д. до 230…240 ºС – гіроліт, а вище – ксеноліт;

– тоберморит і гіроліт термодинамічно стійкі при низьких температурах і мають тенденцію до перетворення в ксеноліт при температурах вище 200-220 ºС; ксеноліт, гіллебрандит, і фошагіт, стійкі при температурах вище 100 ºС, при низьких температурах у присутності води можуть перетворюватися в тоберморит; афіліт і океаніт термодинамічно нестійкі у всьому інтервалі температур, причому перший має тенденцію до переходу в фошагіт, а другий - в гіроліт та тоберморит;

– при надлишку $Ca(OH)_2$, всі гідросилікати кальцію мають тенденцію до переходу в гіллебрандит, а при надлишку SiO_2 – в гіроліт.

На рисунку 1.4 представлено фазову діаграму трикомпонентної системи CaO-SiO_2-H_2O [33, 34].

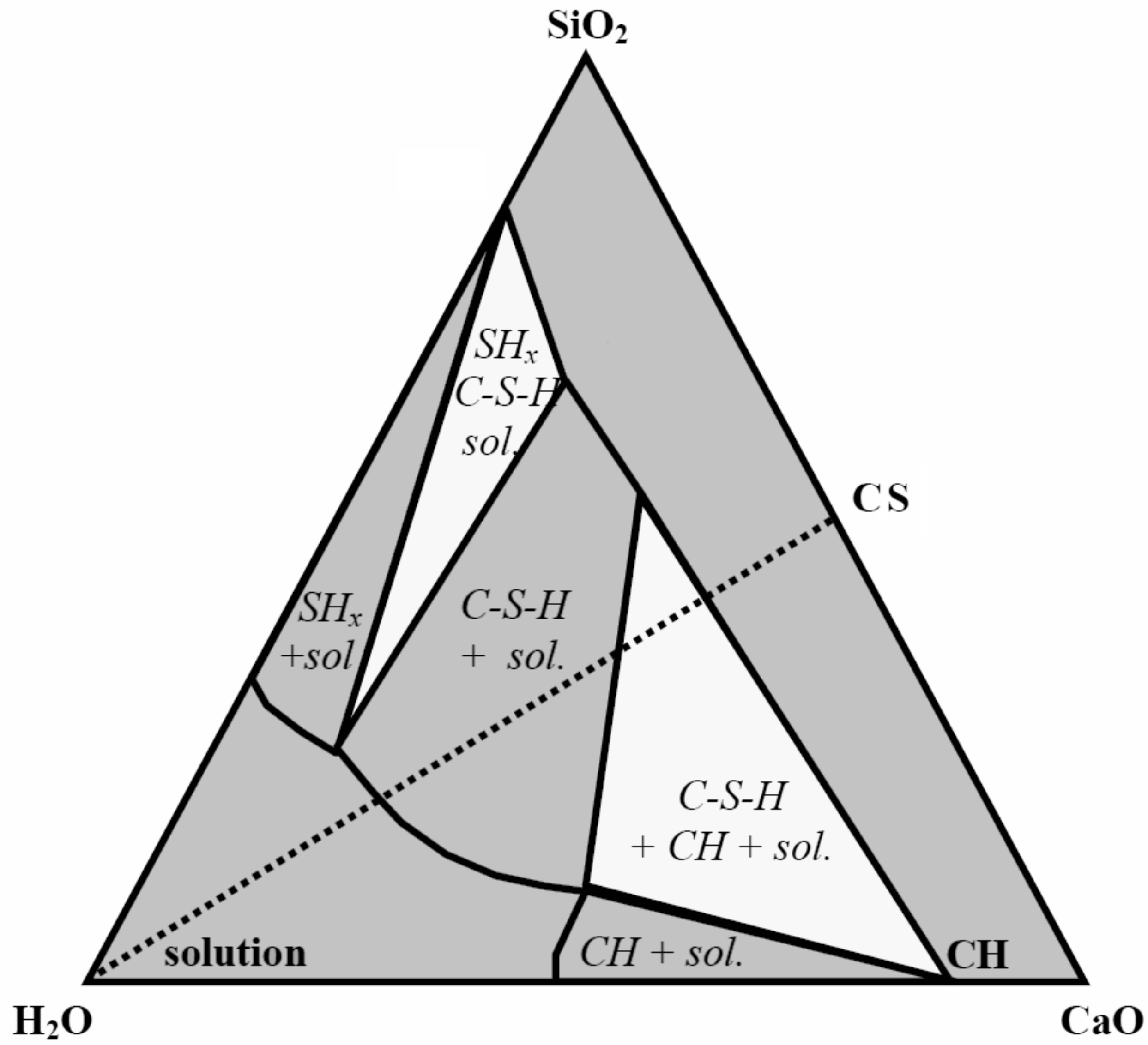


Рисунок 1.4 – Фазова діаграма системи CaO-SiO_2-H_2O: світлі області – області існування інваріантних сполук [33, 34].

Автори [30] відзначають, що результати їх розрахунків в системі $Ca(OH)_2$–SiO_2–H_2O добре узгоджуються з експериментальними даними різних робіт.

Всі гідросилікати кальцію є нестехіометричними сполуками [33, 34]. Деякі з них, наприклад, фази C-S-H (I), C-S-H (II) є сполуками змінного складу з досить широкими областями гомогенності, що пов'язано з утворенням твердих розчинів.

Нестехіометричність, змінний склад і співвідношення C:S:H у гідросилікатів кальцію, дозволяють вважати, що всі гідросилікати кальцію є частиною безперервного ряду твердих розчинів зі змінним числом атомів в елементарній комірці: (0,5-3)CaO–(0,5-2)SiO_2–(0,15-2)H_2O. До складу області гомогенності твердих розчинів входять як нестехіометричні, так і стехіометричні сполуки [34].

Атомні радіуси елементів, що утворюють гідросилікати кальцію, відрізняються між собою [32]: Si – 0,116 нм; O – 0,066 нм; H – 0,028 нм; Ca – 0,197 нм. Розміри ребер тетраедрів [SiO_4] і октаедрів [CaO_6] також різні і рівні відповідно 0,27 нм і 0,38 нм. Незважаючи на таке розходження в розмірах CaO, SiO_2 і H_2O утворюють безперервний ряд твердих розчинів.

Енергії зв'язку в SiO_2, H_2O і CaO відповідно рівні: Si–O=468,9 кДж/моль; H–OH = 460,6 кДж/моль; Ca–O = 485,7 кДж/моль [35].

Наведені цифри показують, що всі три типи зв'язку за енергією близькі між собою. Надміцний зв'язок – це зв'язок Ca-O. Тому при досить високих температурах (400-800 °С), коли зв'язок Ca-O послаблюється, розчинником є CaO. У хімічному складі індивідуальних фаз, отриманих при високих температурах, переважає CaO, незважаючи на погану розчинність $Ca(OH)_2$ в цих умовах. Зв'язок H-OH менш міцний, тому при низьких температурах розчинником може бути вода. Енергія зв'язку Si-O близька за величиною до зв'язку H-OH. Тому, як при низьких температурах, так і при більш високих температурах (до 400 °С) розчинником є SiO_2 [29, 33].

Відомо, що якщо енергія взаємодії різних атомів більше півсум енергії взаємодії однакових атомів, то утворюється хімічна сполука [35]. Це означає, що енергія зв'язку $E_{Si\text{-}O\text{-}Ca}$ повинна бути більше півсум енергії зв'язку однакових атомів, тобто $E_{Si\text{-}O\text{-}Ca} > ½ (E_{Si\text{-}Si}+E_{Ca\text{-}Ca}+E_{O\text{-}O})$. $E_{Ca\text{-}Ca}$ = 25,1 кДж/моль;

E_{O-O} = 210 кДж/моль; E_{Si-Si} = 222 кДж/моль, тому ½·(ESi-Si+ECa-Ca + EO-O) = = ½·(222 + 25,1 + 210) кДж/моль = ½·457,1 кДж/моль = 228,5 кДж/моль.

Так як E_{Si-O} = 468,9 кДж/моль, а E_{Ca-O} = 485,7 кДж/моль, то зрозуміло, що енергія хімічного зв'язку Si-O-Ca більше півсум енергії зв'язку однакових атомів. Це означає, що тверді розчини, утворені SiO_2, H_2O і CaO є хімічними сполуками [35].

Все вище наведене дозволяє зробити висновок, що гідросилікати кальцію є хімічними сполуками змінного складу, утвореними в результаті розпаду твердих розчинів в системі $CaO–SiO_2–H_2O$. Причиною розпаду твердих розчинів є велика різниця в розмірах атомів кальцію, кремнію, кисню і водню. Обмежена розчинність в твердому стані призводить до утворення пересичених, а значить нестійких розчинів.

Температура, наявність домішок в системі, стан кремнеземистої складової (метод приготування її, а значить, дефектність) – всі ці головні фактори впливають на хімічну природу гідросилікатів кальцію, що утворюються. При зміні умов гідросилікати кальцію переходять з одного виду в інший. Все це дозволяє зробити висновок, що гідросилікати кальцію є метастабільними сполуками змінного складу [35].

1.4.2 Гідротермальний (автоклавний) синтез

Гідротермальний синтез включає отримання кристалічних продуктів в умовах, що моделюють фізико-хімічні процеси утворення мінералів в земних надрах. Він заснований на здатності води і водних розчинів при високій температурі і тиску розчиняти важкорозчинні сполуки.

Практично гідротермальний метод реалізується при підвищених температурах і тисках з використанням автоклавного обладнання [25, 26].
Вибір розчинника не обмежується лише водою і водними розчинами, а включає і інші полярні і неполярні розчинники, такі, як толуол, бензол, спирт і т.д. [27].

Гідротермальний синтез гідросилікатів кальцію найчастіше здійснюється з важкорозчинної кальцій і кремнійвмісної сировини (наприклад, гіпсу, крейди, кальциту, кварцового піску, діатоміту і т.д.). Високий тиск збільшує температуру кипіння, тому процес відбувається при більш високій температурі, ніж у водних розчинах при атмосферному тиску. Зі збільшенням температури збільшується розчинність як вихідних речовин, так і продуктів реакції, тому кристалізація гідросилікатів кальцію з рідкої фази відбувається повільніше, ніж при осадженні в звичайних умовах і створюється можливість отримання цільових продуктів у вигляді дрібнокристалічних монодисперсних нанопорошків [27].

Огляд робіт з кінетики процесу синтезу гідросилікатів наведено в [32]. Відзначається, що при вивченні кінетики синтезу гідросилікатів необхідно розглядати як параметри, що впливають на швидкість хімічної реакції, так і параметри, що впливають на швидкість масопереносу, такі, як розчинність $Ca(OH)_2$ і SiO_2, в гідротермальних умовах, питома поверхня вихідного діоксиду кремнію, швидкість взаємної дифузії іонів Ca^{2+} і діоксиду кремнію в реакційну зону.

Відомо [32], що розчинність $Ca(OH)_2$ у воді знижується з ростом температури і зі збільшенням pH середовища, розчинність же SiO_2 у воді, навпаки, зростає зі збільшенням pH і з підвищенням температури (рис. 1.5).

У водній суспензії гашеного вапна і кремнезему, вапно розчиняється швидко, а кремнезем набагато повільніше. Зі збільшенням температури ситуація повністю змінюється. Розчинність SiO_2 у воді залежить також від розміру часток, модифікації кремнезему і частки аморфної фази [26, 30, 32]. В роботі [26] процес розчинення різних форм кремнезему (гелю діоксиду кремнію, кварцового скла, кристалічного кварцу) розглядається з термодинамічної точки зору. Відзначається [30], що зі збільшенням в розчині концентрації CaO розчинність SiO_2 різко знижується.

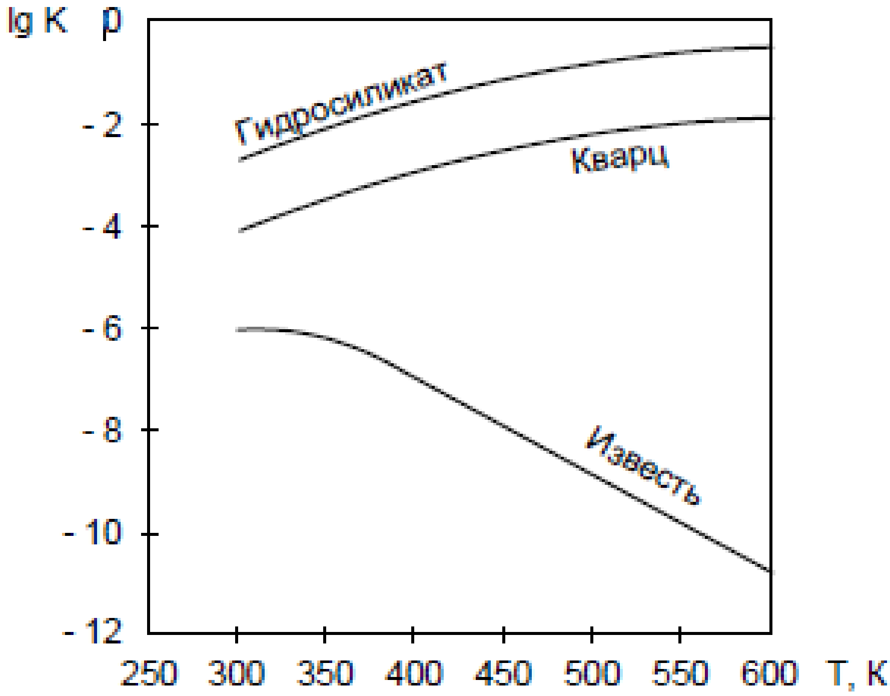


Рисунок 1.5 – Залежність розчинності кремнезему (кварцу), гідроксиду кальцію (вапна) і аморфного гідросилікату кальцію від температури [32].

На фазовий склад продуктів синтезу сильно впливає дисперсність вихідних компонентів. Встановлено, що зазвичай процес утворення гідросилікатів в гідротермальних умовах проходить в два етапи: спочатку виникають багатші оксидом кальцію фази, як результат значного перенасичення розчину $Ca(OH)_2$ в цей період, які потім повільно переходять в фази з меншим молярним співвідношенням CaO до SiO_2, наближаючись до складу вихідної суміші. Цей процес обумовлений зменшенням концентрації $Ca(OH)_2$ і зростанням концентрації SiO_2 в розчині. З ростом температури гідротермальної обробки скорочується час існування проміжних фаз [29].

При використанні кварцу і вапна з питомою поверхнею відповідно 3000-4000 і 26 $см^2/г$ процес утворення гідросилікатів кальцію протікав одностадійно [29]. Встановлено, що гранична величина дисперсності SiO_2, яка визначає можливість одностадійно утворення гідросилікатів кальцію, знижується з підвищенням температури і буде тим більша, чим більша активність CaO при заданій температурі.

1.4.3 Гідротермальний (безавтоклавний) синтез

У випадках хімічного процесу, що відбувається у воді або у водних розчинах при нормальному атмосферному тиску і помірно підвищеній температурі (нижче температури кипіння води), можуть використовуватися вихідні речовини як з хорошою, так і з поганою розчинністю. Однак у випадках застосування важкорозчинної сировини особлива роль відводиться ініціюючим добавкам, присутність яких інтенсифікує процес розчинення вихідних речовин і безпосередньо впливає на вихід цільового продукту.

Огляд робіт по механізму взаємодії в системі $CaO–SiO_2–H_2O$ при температурах нижче 100 ºC представлений в [27, 35]. В інтервалі температур 30-82 ºC відбувається розчинення вихідного $Ca(OH)_2$. Утворення гідросилікатів кальцію починається з адсорбції іонів Ca^{2+} на поверхні кремнеземистого складової.

Найбільш термодинамічно стійким гідросилікатом кальцію з стехіометричним співвідношенням між кальцій- і кремнійвмісними компонентами рівним одиниці ($CaO/SiO_2 = 1$) в широкому інтервалі температур (від 90 до 600 °C) є ксеноліт [31,36]. При температурах нижче 90 °C стійкі гідросилікати з більш високим, ніж у ксеноліту, вмістом зв'язаної води – пломбієрит і тоберморит.

Використання процесів гідротермального синтезу при отриманні силікатів кальцію ефективно у випадку аморфної або дрібнокристалічної сировини, а також водорозчинних вихідних речовин. Можливість отримання гідротермальним методом гідросилікатів кальцію, що володіють цінними фізико-хімічними властивостями, істотно розширює області їх застосування.

1.5 Мета та задачі дослідження

Виготовлення кольорових композицій на основі традиційного цементу передбачає використання відбілюючих добавок з наступним використанням кольорових пігментів. Проте, відбілюючі добавки, в якості яких використовуються оксид титану, вапняк, збагачений каолін, виконують роль наповнювачів у складі портландцементної композиції та суттєво знижують її міцність. Тому кількість таких відбілюючих добавок обмежена та не дозволяє суттєво підвищити ступінь білизни композиції.

Метою досліджень, результати яких наведено нижче, є вивчення впливу добавок гідросилікатів кальцію різної основності на процеси гідратації та структуроутворення цементного каменю, а також встановлення можливості використання в якості відбілюючої добавки до традиційного портландцементу гідросилікатів кальцію, як активної мінеральної добавки.

Об'єкт дослідження – композити на основі портландцементу та гідросилікатів кальцію різної основності, як активної мінеральної добавки.

Предмет дослідження – залежність процесів гідратації та структуроутворення цементного каменю від хіміко-мінералогічного складу добавки.

Метою науково-дослідної роботи є вивчення впливу добавок гідросилікатів кальцію різної основності на процеси гідратації та структуроутворення цементного каменю.

Зазначена мета обумовлює необхідність вирішення наступних задач:

- отримати низько- та високоосновні гідросилікати кальцію методом гідротермального синтезу;
- фізико-хімічними методами дослідження встановити склад продуктів синтезу в залежності від співвідношення вихідних компонентів, а також в залежності від їх високотемпературної обробки;
- визначити вплив добавок низько- та високоосновних гідросилікатів кальцію на процес гідратації та структуроутворення цементного каменю;
- розробити технологію синтезу гідросилікату кальцію.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика матеріалів

В основі технології отримання гідросилікатів кальцію покладено взаємодію між вапном і кремнеземом, що відбувається за умов тепловологої обробки.

В даному дослідженні в якості сировини для отримання гідросилікатів кальцію використовувались:

Вапно негашене, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-90:2011 (вміст активних CaO+MgO – 80 мас.%, час гасіння не більше 25 хв.) [38].

Кварцевий пісок відповідно до ДСТУ Б В.2.7-32-95, що характеризується наступними характеристиками [39]:

- середня насипна густина, кг/м^3 – 1518;
- вміст глини та мілких додатків, % не більш – 3;
- вміст сірчистого ангідриду, % не більш – 3;
- вміст кварцу, % не менше – 85.

Для проведення досліджень використовувався портландцемент ПЦ1 марки 500, який згідно з ДСТУ Б В.2.7-46-2010 відповідає наступними вимогам [40]:

- початок тужавлення повинен наставати не раніше ніж 60 хв., а кінець тужавлення не пізніше ніж 10 год. від початку замішування;
- Тонкість помелу цементу повинна бути такою, щоб при просіюванні його крізь сито сіткою №008 (ГОСТ 6613) залишок на ситі повинен складати не більше ніж 15 % за масою.

Вагове співвідношення між компонентами необхідне для синтезу гідросилікатів визначається з урахуванням активності вапна, що використовується, і хімічного складу кремнеземного компоненту, розраховується за формулою:

$$\frac{100}{А_в} CaO + \frac{100}{B} SiO_2 + nH_2O = m \cdot \mathrm{CaO} \cdot \mathrm{SiO_2} \cdot \mathrm{nH_2O} \qquad (2.1)$$

де $А_в$ – активність вапна, %;

В – кількість SiO_2 в піску, мас. %;

Сировинна суміш для виготовлення гідросилікатів кальцію готувалась в наступній послідовності:

Для гасіння вапна додавалась вода у співвідношенні 1 до 2 (кількість вапна до кількості води).

Пісок спочатку проходив етап сушки при t = 100 °C, так як розчинність кремнезему підвищується із збільшенням його питомої поверхні, кремнеземний компонент проходив стадію помелу на протязі 3 год. в лабораторному кульовому млині. Подальший ситовий аналіз показав, що залишок меленого піску на ситі №008 становить 0,5 %.

Частину гідросилікатів кальцію аналогічно складу було відібрано і випалено до температури 800 °C за попередньо підібраним режимом випалювання.

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Визначення істинної густини матеріалу

Найбільш поширеним способом визначення дійсної щільності матеріалу є пікнометричний метод, суть якого полягає в наступному.

Наважку попередньо висушеного до постійної маси зразка (30-40 г) помістили в пікнометр. Пікнометр зважили (маса m_1), після чого в нього додали інертну рідину (по відношенню до досліджуваного матеріалу) в кількості 2/3 від об'єму пікнометра і кип'ятили на пісочній бані на протязі 5 хв. для видалення бульбашок повітря. Потім пікнометр охолодили та долили рідину до мітки пікнометра і зважили (m_3). Для розрахунку також визначили масу сухого порожнього пікнометру (m_2) і наповненого рідиною (m_4).

Розрахунок істинної щільності зразків проводили за формулою:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2) \times \rho_р}{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}, \qquad (2.2)$$

де m_1 – маса пікнометра з наважкою, г;

m_2 – маса порожнього пікнометра, г;

m_3 – маса пікнометра з наважкою і рідиною, г;

m_4 – маса пікнометра з рідиною, г;

ρ_p – щільність рідини, г/см^2.

За даною методикою була розрахована дійсна щільність отриманого гідросилікату кальцію, меленого піску та каоліну [40].

2.2.3 Визначення питомої поверхні матеріалу

Питомою площею поверхні дисперсної речовини називають суму поверхонь усіх зерен цієї речовини, що містяться в 1 м^2 (см^2) речовини.

Ми визначали питому поверхню досліджуваних матеріалів одним з найбільш поширених способів – за допомогою поверхностеміра. Це прилад, в основу роботи якого покладено вимірювання опору повітря, що проходить під постійним тиском через ущільнений шар порошкоподібної речовини певної товщини і певної площі поперечного перерізу. В даному дослідженні використовувався поверхностемір ПСХ-2. Апарат складається з чотирьох основних частин: гільзи, манометра аспіратора, регулятора розрідження і груші. Ці частини з'єднані гумовими і скляними трубками з краном.

Під час випробування порція досліджуваного матеріалу знаходиться в гільзі, яка являє собою сталеву трубу з внутрішнім перетином 5 см і внутрішнім діаметром 25,2 ± 0,1 мм. Нижня частина гільзи щільно закрита денцем. Гільза має відвідну трубку, до якої приєднана гумова трубка від приладу. Вище відвідної трубки всередині гільзи виточені заплечики, на яких,під час досліду, знаходиться перфорована металева пластинка у вигляді кола товщиною 2 мм і діаметром 25,2 ± 1 мм з наскрізними отворами в ній діаметром 1,2 мм кожне. Під час випробування дисперсної речовини на цю пластинку поміщають наважку матеріалу, масу якої визначають зважуванням з точністю 0,01 м.

Другу і найбільш відповідальну частину приладу складає манометр-аспіратор, який служить для того, щоб створити відповідне розрідження і тим самим забезпечити проходження повітря через шар зразку в гільзі.

Третьою частиною поверхнестеміра є гідравлічний регулятор розрядження, що складається зі скляного витягнутого довгастого балона з впаяною в нього скляною трубкою, що поєднує внутрішню частину балона із зовнішнім середовищем. Збоку цього балона знаходиться трійник, з манометром-аспіратором з одного боку і з грушею з іншого.

Наважку просіяного через сито №09 висушеного зразку помістили в гільзу на закритий одним колом фільтрувального паперу металевий диск і потім прикрили зверху другим колом фільтрувального паперу. На цей папір в гільзу вставили плунжер і ущільнили матеріал до упору опорного кільця з гільзою. Водоструминним насосом створили в приладі розрідження і, відкривши кран між манометром-аспіратором і регулятором розрідження, підняли воду в манометрі-аспіраторі до рисок над балоном манометра, після чого кран закрили. Внаслідок того, що при закритому крані зовнішнє повітря просмоктувалося в манометр-аспіратор через спресований в гільзі матеріал, рівень води в манометрі падав. Коли він досяг риски над верхнім балоном манометра, включили секундомір і зупинили його тоді, коли цей рівень знизився до риски між першим і другим балоном аспіратора, після чого за секундоміром відзначили час Т, сек. Випробування на визначення питомої поверхні речовини повторювали два рази і з отриманих двох значень Т знаходили середнє арифметичне, яке потім і підставляли в формулу для обчислення площі питомої поверхні зразків [40].

Еталоном слугував кварцовий пісок з питомою поверхнею ($S_{ет}$) 3350 $см^2/г$ та питомою густиною ($\rho_{ет}$) 2,65 $г/см^3$.

2.2.3 Визначення нормальної густоти суміші цементного тіста з добавкою

Нормальною густиною цементного тіста вважають таку консистенцію, при якій пестик приладу Віка, занурений в заповнене тістом кільце, не доходить на 5-7 мм до пластинки, на якій встановлено кільце.

Нормальну густоту цементного тіста характеризують кількістю води замішування, яка виражена у відсотках від маси цементу (звичайно 20-30 %).

Перед початком випробувань перевірили, чи вільно опускається стержень приладу Віка, а також нульове показання приладу. Кільце і пластинку змастили тонким шаром машинного мастила. Чашу сферичну протерли вологою тканиною.

У сферичну чашу відважили 50 г цементної суміші. Потім зробили в цементі заглиблення, в яке залили за один раз воду в кількості, необхідній для одержання цементного тіста нормальної густини. Заглиблення засипали цементом і через 30 с після доливання води спочатку обережно перемішали, а далі інтенсивно розтерли тісто лопаткою. Тривалість перемішування і розтирання лопаткою складає 5 хв з моменту заливання водою.

Після закінчення перемішування кільце швидко наповнили за один раз цементним тістом і 5-6 раз струсили його, стукаючи пластинкою. Поверхню тіста вирівняли, починаючи з краю кільця зрізали надлишок тіста ножем, протертим вологою тканиною. Негайно після цього пестик приладу Віка підвели до зіткнення з поверхнею тіста і закріпили стержень стопорним пристроєм, потім звільнили його, даючи можливість пестику вільно занурюватись у тісто. Через 30 с з моменту звільнення стержня проводили відлік занурення по шкалі [40].

Змінюючи кількість води, підібрали таку консистенцію, яка відповідає нормальні густині.

2.2.4 Термічний аналіз матеріалу

Термічний аналіз (термографія) застосовується для вивчення властивостей речовини і процесів, що протікають в ній при нагріванні і охолодженні за заданою програмою; він проводиться за допомогою спеціальної апаратури, і основним його технічним результатом є термічні криві – термограми, які залежать головним чином від хімічного складу і структури досліджуваного об'єкта.

Найпоширенішим і основним методом термічного аналізу є диференційно-термічний аналіз (ДТА), який дозволяє виявити і дослідити фазові перетворення і хімічні реакції, що протікають в речовині при нагріванні або охолодженні, за термічними ефектами, які супроводжують ці зміни [41].

Поряд з ДТА широко застосовується метод дослідження речовин і процесів, що відбуваються в речовині при нагріванні зі зміною маси, який носить назву термогравіметричного аналізу (ТГА).

ДТА полягає в тому, що в ході тривалого нагрівання аналізованого матеріалу вимірюють його ентальпію (тепловміст). Для цього у міру нагрівання температуру зразка порівнюють з температурою еталона – речовини, температура якого практично збігається з температурою пічного простору.

Крива ДТА дозволяє виявити навіть самі незначні термічні ефекти, але сама по собі вона не дозволяє визначити температури відповідних процесів, тому диференціальну форму запису завжди комбінують з простою, тобто записують одночасно дві кривих: температурну (Т) – для визначення температури перетворення і ДТА – для підвищення чутливості методу.

Таким чином, метод ДТА дозволяє дати оцінку термічної стійкості аналізованого матеріалу, встановити температуру перетворення, дає інформацію про тепловий ефекті процесу, але цей метод не дозволяє відрізнити фізичні перетворення від хімічних.

Оскільки більшість хімічних перетворень при нагріванні супроводжується зміною маси, цінну інформацію можна отримати, якщо в процесі лінійного збільшення температури зразок зважувати. Цей принцип покладено в основу термогравіметричного аналізу.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) полягає в вимірюванні залежності маси твердого зразка від температури середовища, в яку він поміщений. Термогравіметрія є цінним методом кількісного аналізу. По кривій ТГ неважко визначити втрату маси зразка при нагріванні.

Температуру хімічної реакції можна з високою точністю визначити, якщо користуватися диференційною формою запису, яка показує швидкість зміни маси зразка від часу нагрівання. Кожен пік на диференціальній кривій (кривій ДТГ) відповідає максимальній швидкості зміни маси, тобто істинній температурі хімічної реакції.

Дериватографічний аналіз заснований на одночасному вимірюванні маси і ентальпії аналізованого матеріалу в процесі нагрівання. В ході дериватографічного аналізу для однієї єдиної проби одночасно записується чотири кривих: ДТА, ТГ, ДТГ і Т [41].

У даній роботі було досліджено отримані зразки гідросилікатів кальцію дериватографічним аналізом. Максимальна температура при аналізі складала 1000 °С, маса наважки – 100 мг. Оптимальна швидкість нагріву (10 °/хв.) і чутливість зйомки також вибиралася оператором. По закінченні зйомки було отримано дериватограму для її розшифровки.

2.2.5 ІЧ-спектроскопічний метод дослідження структури матеріалу

Одним із завдань спектрофотометричних методів дослідження речовин є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для кількісної характеристики певної речовини, так і для кількісного визначення її у розчині або у суміші з іншими речовинами. У зв’язку з поділом електромагнітного спектра за довжинами або частотами хвиль на певні ділянки, можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій ділянках спектру. В ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру проявляються електронні властивості молекул, в інфрачервоній – коливальні.

Інфрачервоний спектр відноситься до ділянки довжин хвиль, що відповідають переходам, пов'язаним зі зміною енергії коливань молекул у межах одного електронного стану, спектр ускладнюється наявністю обертальних переходів [42].

Інфрачервоним випромінюванням називається випромінювання з довжиною хвиль від 0,5 до 1000 мкм (з частотою від 2·104 до 10 см–1). В ІЧ-діапазоні проявляються переходи між коливальними та обертальними рівнями енергії молекул. Коливальні рухи та хімічні зв'язки в молекулах взаємопов'язані. Коливальна енергія молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не безперервно, а стрибком. У результаті коливальний (інфрачервоний) спектр молекули представляє собою низку піків (смуг поглинання), які відповідають різним коливальним енергетичним переходам [43].

Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоній ділянці спектру (ν=4000-400 см–1) пов'язане із збудженням коливальних станів атомів. Подібно до електронів у молекулах, що характеризуються певними енергетичними рівнями, атомні коливання хімічного зв'язку також характеризуються відповідними коливальними (енергетичними) рівнями і здатні під час опромінювання переходити на вищі рівні. Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули [42].

До основних типів коливань відносяться валентні (ν) і деформаційні (δ) коливання. Валентні коливання – коливання атомів уздовж зв'язку. Деформаційні коливання – коливання, пов'язані зі зміною валентних кутів. Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. У свою чергу, частота ν визначається масою атомів та енергією зв'язку. Збільшення маси зменшує частоту. Збільшення енергії зв'язку підвищує частоту.

У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні і нехарактеристичні. Характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв'язків і майже не залежать від виливу всієї молекули, тобто кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як C–H, O–H, =N–H, C=O, C=C, –C≡N– тощо [41, 43].

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків C–C, C–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців» [41, 43].

Існує багато різноманітних методик підготовки зразків для знімання ІЧ-спектрів, тому під час дослідження потрібно вибрати одну із них, яка найкраще підходить для розв'язання відповідного завдання [43].

У даній роботі при дослідженні синтезованих гідросилікатів був використаний метод підготовки пресуванням таблеток з KBr.

Метод пресування таблеток, вперше запропонований у 1952 р. [42, 43]. В його основі лежить ретельне перемішування високодисперсного зразка з порошком KBr (або іншим галогенідом активного металу) з наступним пресуванням суміші в прес-формі, в результаті чого одержують прозору або напівпрозору таблетку [42, 43]. Найкращі результати досягаються під час відкачки прес-форми, що дозволяє позбавитися від включення повітря у таблетки. Перевагою методу пресування таблеток є наступне:

- відсутність більшості смуг поглинання, що не відносяться до зразка;
- можливість контролі за концентрацією зразка;
- зручне зберігання зразків (метод має також і значні недоліки) [42, 43].

2.2.6 Визначення якісного фазового складу речовини

Фазовим аналізом називається встановлення числа фаз в даній системі і їх ідентифікація. Рентгенівський метод фазового аналізу заснований на тому, що кожна кристалічна речовина дає специфічну інтерференційну картину з певною кількістю, розташуванням і інтенсивністю інтерференційних ліній, які визначаються природою і розташуванням атомів в даній речовині. Так як майже немає двох кристалічних речовин, які володіли б однаковою в усіх відношеннях кристалічною структурою, то рентгенограми майже однозначно характеризують дану речовину і ніяку іншу. У суміші декількох речовин кожне з них дає свою картину рентгенівської дифракції незалежно від інших [41]. Отримана рентгенограма суміші являє собою суму ряду рентгенограм, які вийшли б, якби на одну і ту ж плівку по черзі знімали кожну речовину окремо. В даному дослідженні було проведено рентгенофазовий аналіз зразків гідросилікату кальцію з різною основністю з метою визначення якісного хімічного складу досліджуваної речовини.

3 ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ ГІДРОСИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ

Спосіб отримання гідросилікатів кальцію, оснований на взаємодії вихідних компонентів у водному середовищі при підвищених температурі і тиску, можна віднести до раціональних і екологічних способів отримання синтетичних гідросилікатів кальцію. В основі гідротермального методу синтезу лежить здатність води при високій температурі змінювати властивості реагентів (розчинність, швидкість дифузії, реакційну здатність) [27].

В даному дослідженні в якості сировини для отримання гідросилікатів кальцію використовувались вапно негашене, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-90:2011 та кварцовий пісок у різних співвідношеннях.

Сировинна суміш для виготовлення гідросилікатів кальцію готувалась в певній послідовності. Для гасіння вапна додавалась вода у співвідношенні 1:2 (кількість вапна до кількості води).

Так як розчинність кремнезему підвищується із збільшенням його питомої поверхні, кремнеземний компонент проходив стадію помелу на протязі 3 год. в лабораторному кульовому млині. Подальший ситовий аналіз показав, що залишок меленого піску на ситі №008 становить 0,6 %.

Вагове співвідношення між компонентами для синтезу гідросилікатів було обрано для сумішей двох складів: 1:1 та 2:1 (кількість вапна до кількості кварцового піску) для отримання низькоосновних (C_1S) та високоосновних гідросилікатів (C_2S) кальцію відповідно. Синтез проводився при температурі 175 ^{0}С та тиску 0,8 МПа. Тривалість ізотермічної витримки – 5 годин.

Частину синтезованих гідросилікатів кальцію (низькоосновних та високоосновних) було відібрано і випалено до температури 800 °С за попередньо підібраним режимом випалювання. Таким чином, отримано випалені низькоосновний ($C_1S(t)$) та високоосновний ($C_2S(t)$) гідросилікати кальцію.

4 СКЛАД СИНТЕЗОВАНИХ ГІДРОСИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ

4.1 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованої автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 1:1

Дослідження комплексного фізико-хімічного аналізу синтезованої автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 1:1 (далі C_1S) показало, що при вибраному співвідношенні компонентів та режимі тепловологої обробки отримано низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH(B). Присутні на рентгенограмі рефлекси d/n = 0,304; 0,183; 0,167 нм (рис. 4.1), властиві низькоосновним гідросилікатам кальцію типу CSH (B) .

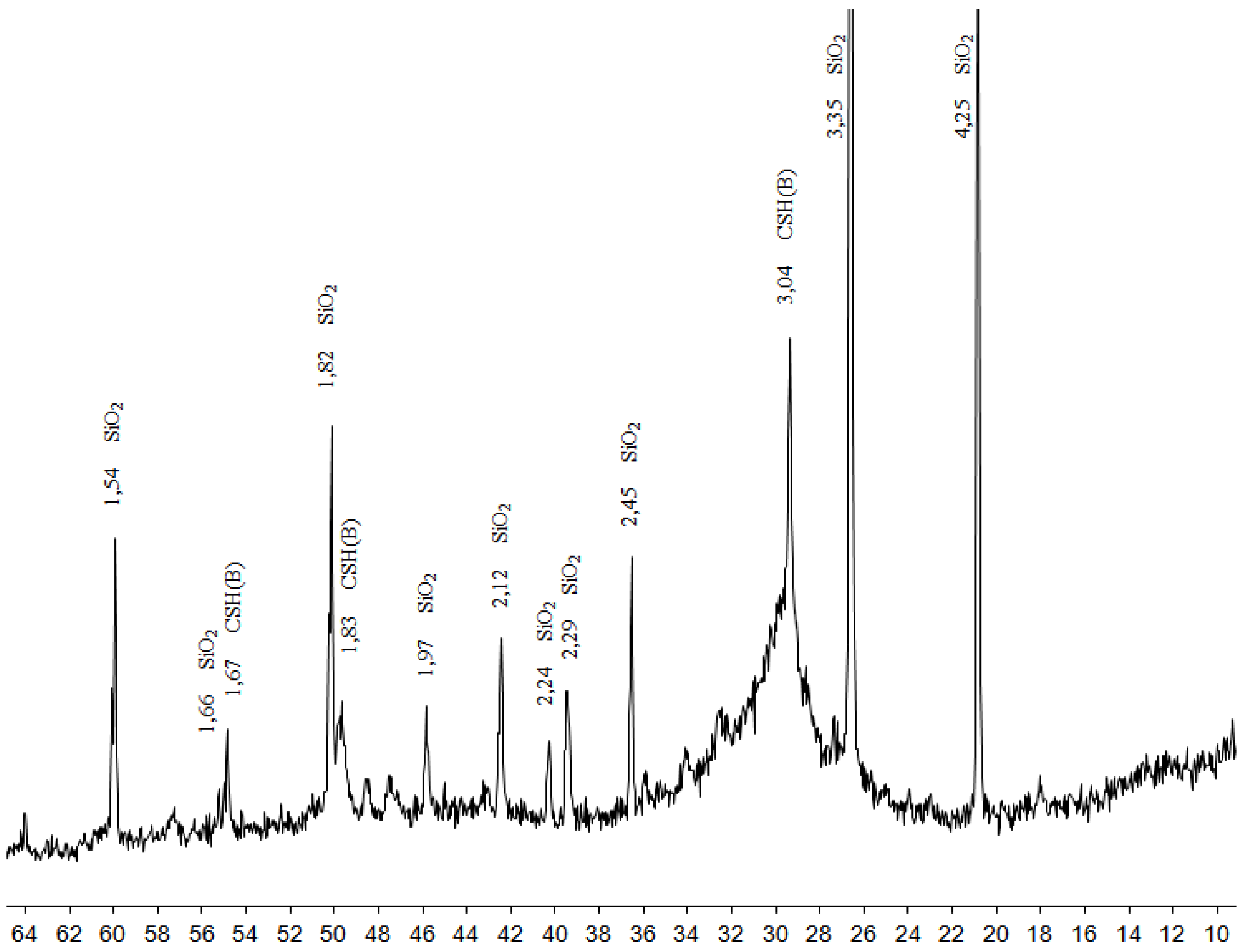


Рисунок 4.1 – Рентгенограма автоклавної суміші C_1S.

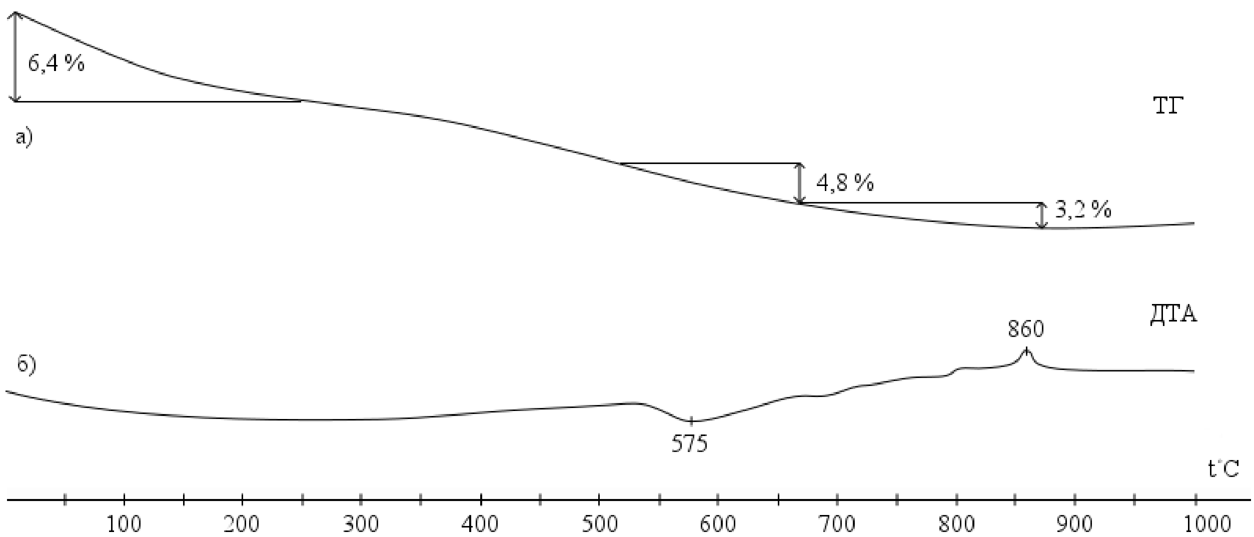
Також на рентгенограмі чітко ідентифікується наявність в складі автоклавної суміші кварцу SiO_2 (d/n = 0,425; 0,335; 0,245; 0,229; 0,212; 0,197; 0,182; 0,166; 0,154; нм), що свідчить про залишки кремнезему в суміші після автоклавної обробки.

Відсутність на рентгенограмі рефлексів, що властиві портлантиду ($Ca(OH)_2$), підтверджує повну хімічну взаємодію основної частина вапна з кремнеземом під час автоклавної обробки.

Отримані дані підтверджуються результатами диференціально-термічного аналізу (рис. 4.2). Інтенсивний температурний ефект припадає на видалення гідратної води в інтервалі температур 80…220 °С з втратою маси в кількості 6,4 %.

Відсутній ендотермічний ефект в інтервалі температур 490…540 °С підтверджує повну хімічну взаємодію вапна з кремнеземом під час автоклавної обробки.

Невеликий ендотермічний ефект при температурі 575 °С відповідає реакції перетворення низькотемпературного кварцу β-SiO_2 у високотемпературний – α-SiO_2.



а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 4.2 – Термограма автоклавної суміші C_1S.

Ендотермічні ефекти в діапазоні температур 620…730 °C відносяться до процесів видалення кристалізаційної води, характерних для низькоосновних гідросилікатів кальцію, з наступною їх перекристалізацією в воластоніт, на що вказує екзотермічний ефект при 860 °C.

В ІЧ-спектрі (рис. 4.3 а) синтезований низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH (B) характеризується інтенсивною смугою поглинання в області 900 – 1100 см$^{-1}$, пов'язаною з асиметричними коливаннями місткових зв'язків Si-O-Si, а також із асиметричними і симетричними коливаннями кінцевих зв'язків Si-O.

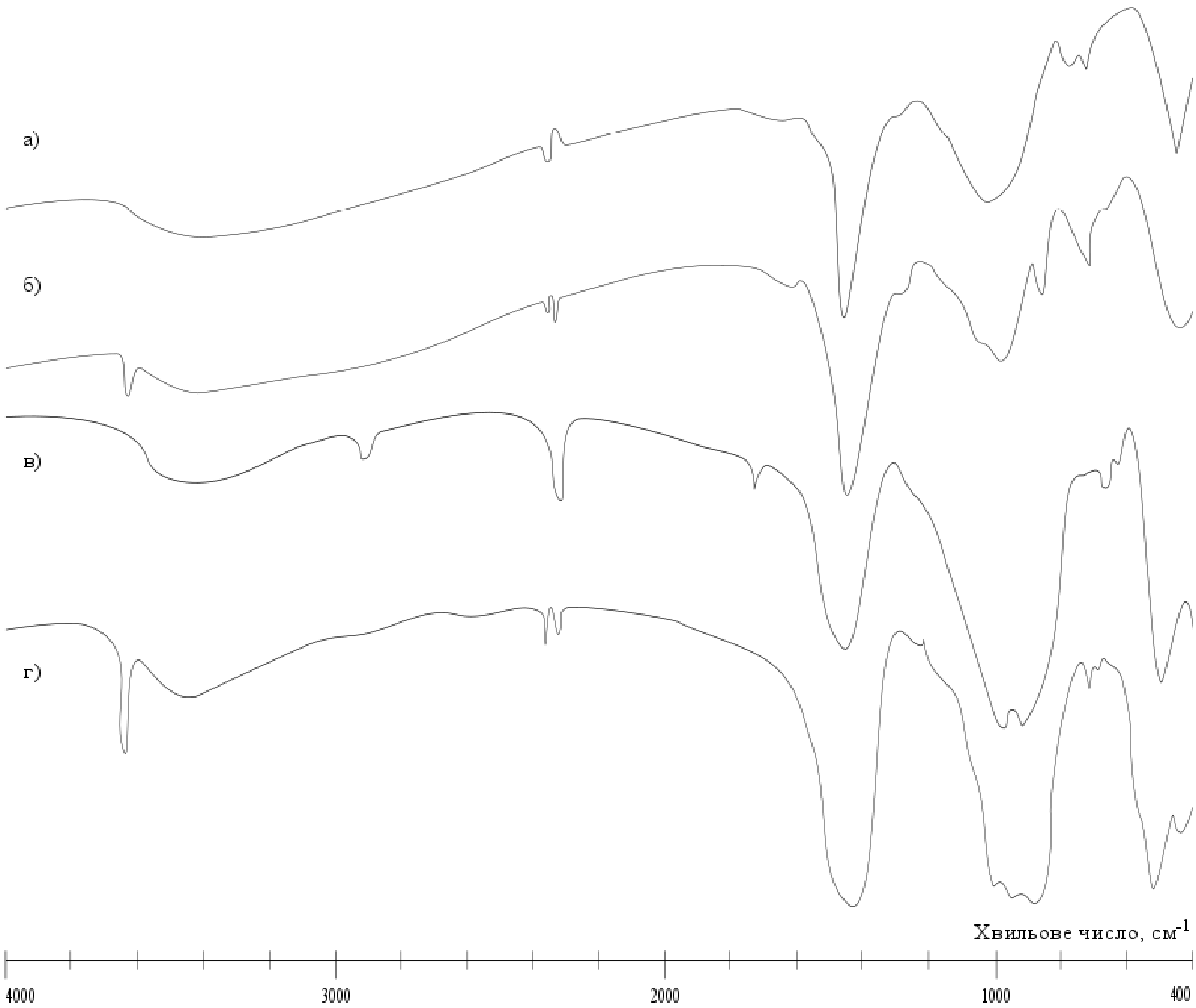


Рисунок 4.3 – ІЧ-спектри зразків автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 до і після випалу у співвідношенні: а) 1:1 (C_1S); б) 2:1 (C_2S), та випалені при температурі 800 ˚С у співвідношенні в) 1:1 ($C_1S(t)$); г) 2:1 ($C_2S(t)$).

Група смуг в області 740 – 800 см$^{-1}$ віднесена до симетричних коливань місткових зв'язків Si-O-Si в [SiO_4] – тетраедрах. Смуги поглинання в низькочастотній області 450 – 460 см$^{-1}$ пов'язані з деформаційними коливаннями кінцевих зв'язків δ(O-Si-O).

Розтягнута смуга поглинання в інтервалі 3300 – 3600 см$^{-1}$, яка відносяться до гідроксильних груп, і свідчить про наявність гідратних фаз силікатів. Смуги поглинання при 1600 – 1650 см$^{-1}$, свідчать про деформаційні коливання кристалізаційної води δH_2O, зв'язаної в гідросилікати.

Крім того на ІЧ спектрі ідентифікуються смуги поглинання в області 1410 – 1460 см$^{-1}$ та пов'язані з валентним і деформаційними коливаннями групи CO_3^{2-}.

Таким чином, результати комплексного фізико-хімічного аналізу синтезованої автоклавної суміші C_1S засвідчили, що основним продуктом синтезу є низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH (B).

4.2 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованої автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 2:1

Отримані дані комплексного фізико-хімічного аналізу автоклавної суміші $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношенні 2:1 (далі C_2S) свідчать, що при вибраному співвідношенні компонентів та режимі тепловологої обробки отримано високоосновні гідросилікати типу $C_2SH(A)$ $2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$ та $C_2SH(C)$ $(1,5\text{-}2,2)CaO\cdot SiO_2\cdot(0,3\text{-}0,4)H_2O$.

Так, на рентгенограмі (рис.4.4) присутні рефлекси, властиві гідросилікатам типу $C_2SH(A)$ d/n = 0,354; 0,326; 0,267; 0,252 0,242 нм та гідросилікатам типу $C_2SH(C)$ d/n = 0,534; 0,385; 0,304; 0,188; 0,166 нм.

На рентгенограмі чітко ідентифікується $Ca(OH)_2$, з відповідними рефлексами d/n = 0,493; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179 нм, що обумовлено не повною хімічною взаємодією між сировинними компонентами суміші при синтезі.

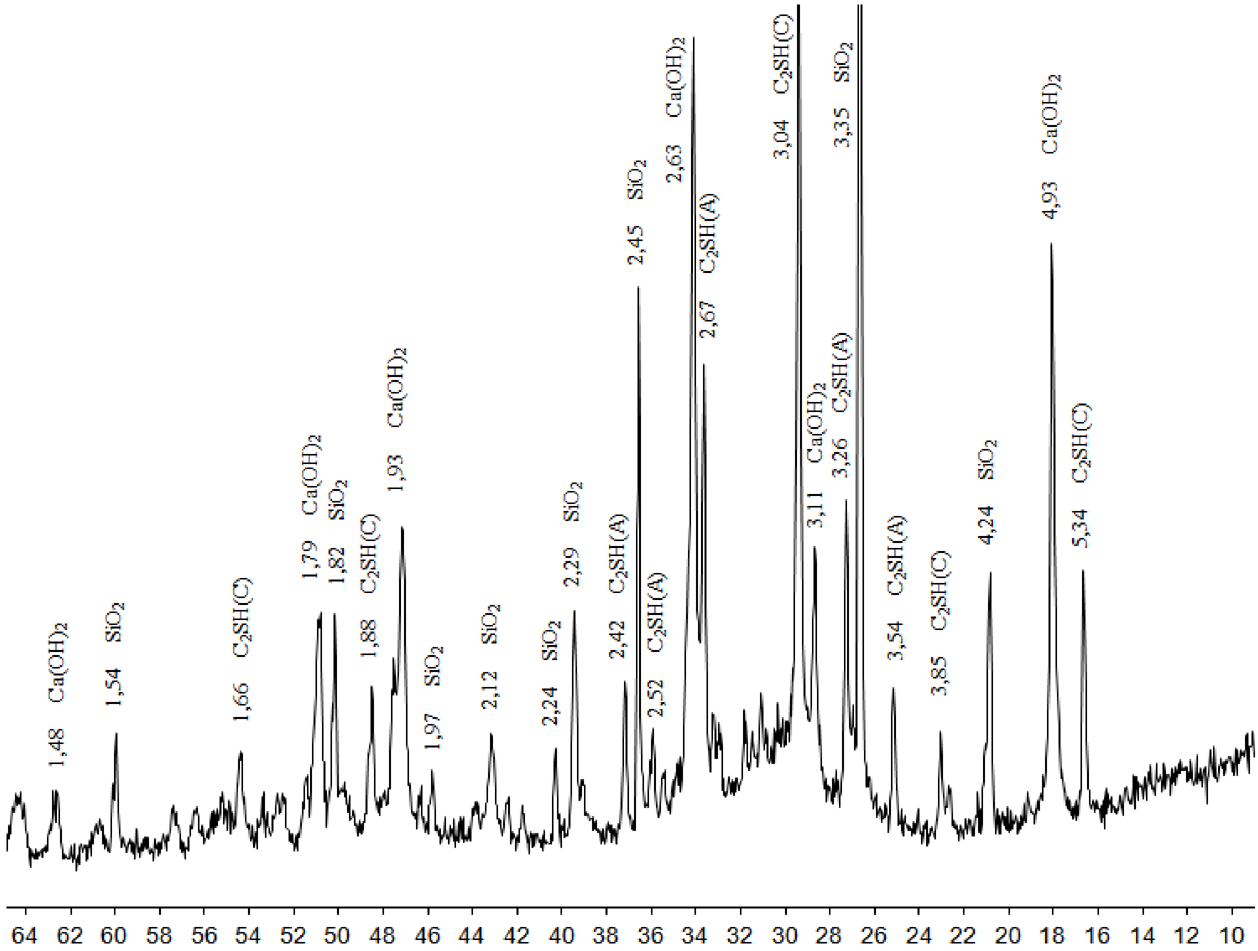


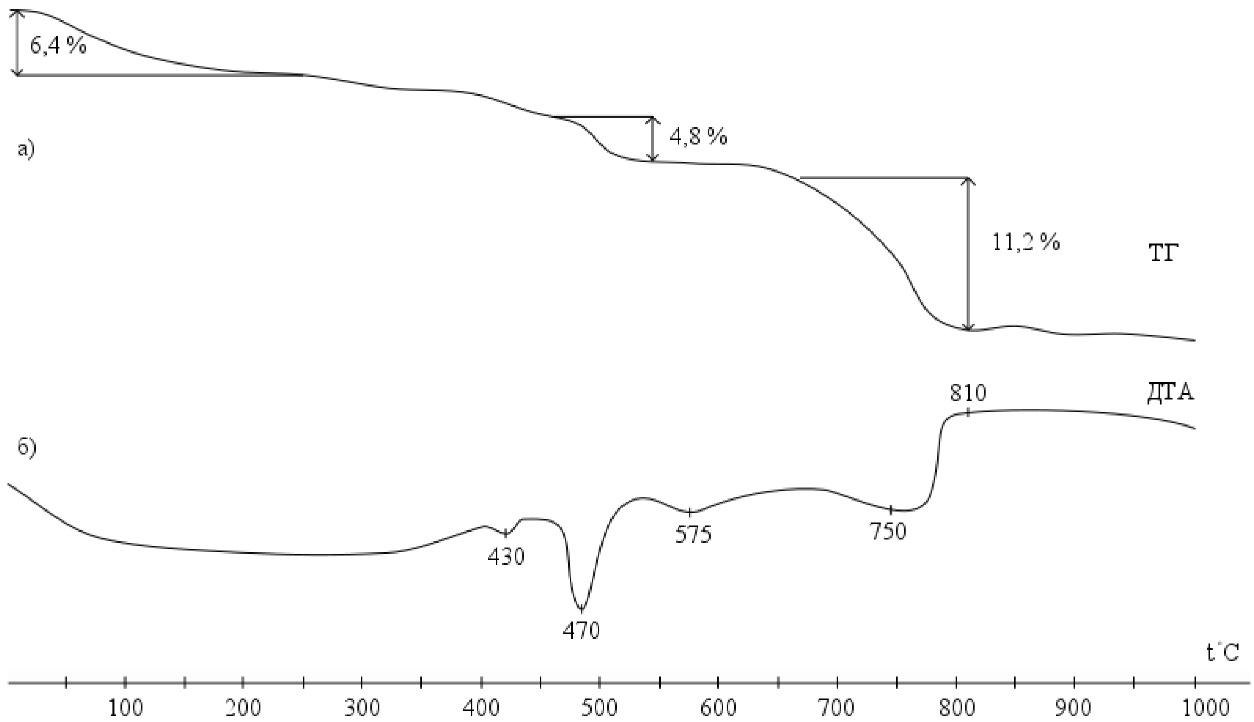
Рисунок 4.4 – Рентгенограма автоклавної суміші C_2S.

Спостерігається накладання аналогічних смуг d/n = 0,245; 0,335; 0,154 нм, що характерні для кварцу (SiO_2) та гідросилікатам типу $C_2SH(C)$. Також на рентгенограмі спостерігається наявність залишку в складі автоклавної суміші кварцу SiO_2 (d/n = 0,424; 0,335; 0,245; 0,229; 0,197; 0,154 нм), що свідчить про залишки кремнезему в суміші після автоклавної обробки.

Результати диференціально-термічного аналізу підтверджують отримані дані (рис. 4.5). В інтервалі температур 80…220 °С спостерігається інтенсивний температурний ефект, що припадає на видалення гідратної води з втратою маси в кількості 6,4 %.

Невеликий ендотермічний ефект при 430 °С відповідає реакції дегідратації високоосновного гідросилікату типу $C_2SH(A)$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Ендотермічний ефект в інтервалі температур 450…490 °С відповідає реакції повної дегідратації гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$, присутньому в досліджуваному матеріалі.



а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 4.5 – Термограма автоклавної суміші C_2S

Відповідний невеликий ендотермічний ефект при температурі 575 °С відповідає реакції перетворення низькотемпературного кварцу β-SiO_2 у високотемпературний – α-SiO_2.

При температурі 750 °С спостерігається дегідратація високоосновного гідросилікату типу $C_2SH(C)$ (1,5-2,2)$CaO \cdot SiO_2 \cdot$(0,3-0,4)H_2O.

В ІЧ-спектрі (рис. 4.3 б) виявлені інтенсивні смуги поглинання при 3650 $см^{-1}$, які відносяться до валентних коливань гідроксильних груп, і свідчать про наявність гідратних фаз силікатів. Смуги поглинання при 1600 – 1650 $см^{-1}$, свідчать про деформаційні коливання δH_2O, зв’язаної в гідросилікати.

Наявність синтезованих високоосновних гідросилікатів кальцію типу $C_2SH(A)$ та $C_2SH(C)$ підтверджується характерними смугами поглинання 3526; 2400; 1290; 985; 865; 755 см$^{-1}$ та 3542; 3453; 935; 870 см$^{-1}$ відповідно.

Смуги поглинання 1140, 1050 і 970 см$^{-1}$, вказують на присутність кремнекисневих тетраедрів з різним ступенем зв’язаності. Група смуг в області 650 – 750 см$^{-1}$ віднесена до симетричних коливань місткових зв’язків Si-O-Si в $[SiO_4]$ – тетраедрах. Наявність смуги поглинання в низькочастотній області 450 – 460 см$^{-1}$ свідчать про деформаційні коливання кінцевих зв'язків δ(O-Si-O).

Крім того на ІЧ спектрі ідентифікуються смуги поглинання в області 1410 – 1460 см$^{-1}$ та пов’язані з валентним і деформаційними коливаннями групи CO_3^{2-}.

Отже, результати комплексного фізико-хімічного аналізу синтезованої автоклавної суміші C_2S засвідчили, що основними продуктами синтезу є високоосновні гідросилікати кальцію типу $C_2SH(A)$ $2CaO·SiO_2·H_2O$ та $C_2SH(C)$ $(1,5\text{-}2,2)CaO·SiO_2·(0,3\text{-}0,4)H_2O$.

4.3 Комплексний фізико-хімічний аналіз синтезованих автоклавних сумішей $Ca(OH)_2$ та SiO_2 у співвідношеннях 1:1 та 2:1, випалених при температурі 800 ˚С

Комплексний фізико-хімічний аналіз був проведений для аналогічних синтезованих сумішей $Ca(OH)_2$ та SiO_2, у співвідношенні 1:1 (далі $C_1S(t)$) та 2:1 (далі $C_2S(t)$), випалених при температурі 800 °С.

При вибраному співвідношенні 1:1 компонентів $Ca(OH)_2$ та SiO_2 в результаті дослідження отримано двохкальцієвий силікат β-$2CaO·SiO_2$ (β-C_2S).

Так, на рентгенограмі (рис. 4.6) присутні рефлекси, властиві β-C_2S (d/n = 0,275; 0,269 нм). Спостерігається дифракційна характеристика, характерна для воластоніта (d/n = 0,297; 0,218 нм).

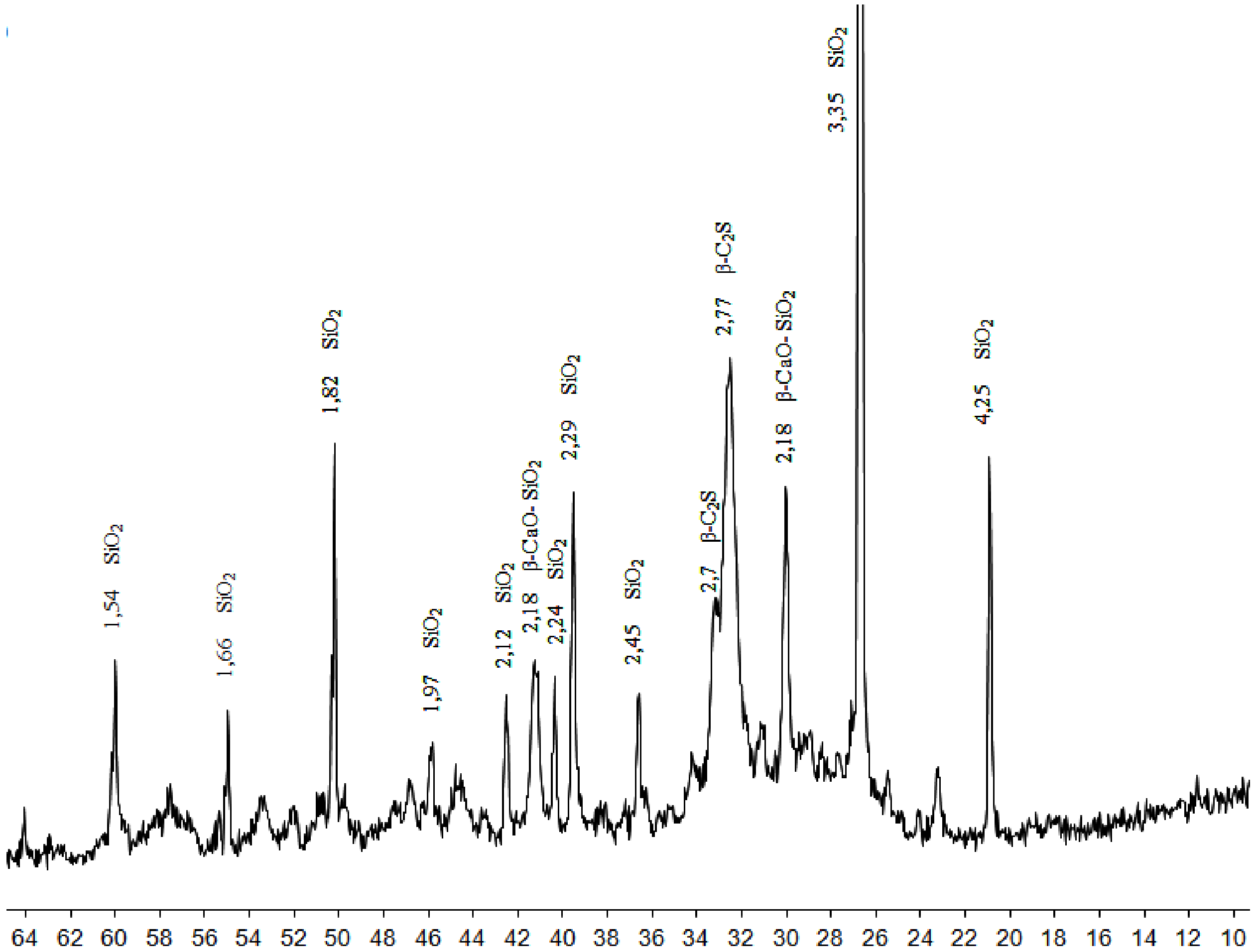


Рисунок 4.6 – Рентгенограма автоклавної суміші $C_1S(t)$.

Також на рентгенограмі чітко ідентифікується наявність в складі досліджуваної суміші кварцу SiO_2 (d/n = 0,425; 0,335; 0,245; 0,229; 0,224; 0,212; 0,197; 0,182; 0,166; 0,154 нм), що свідчить про залишки кремнезему в суміші.

Згідно отриманих даних із ІЧ-спектру (рис. 4.3 в) виявлено, що синтезований силікат кальцію β-C_2S характеризується інтенсивною смугою поглинання в області 850 – 1100 см$^{-1}$, пов’язаною з асиметричними коливаннями місткових зв’язків Si-O-Si, а також із асиметричними і симетричними коливаннями кінцевих зв’язків Si-O. Група смуг в області 500 – 720 см$^{-1}$ віднесена до симетричних коливань місткових зв’язків Si-O-Si в [SiO_4] – тетраедрах.

Також на ІЧ спектрі ідентифікуються смуги поглинання в області 1410 – 1460 см$^{-1}$ та пов'язані з валентним і деформаційними коливаннями групи CO_3^{2-}.

Розтягнута смуга поглинання в інтервалі 3300 – 3600 см$^{-1}$, яка відносяться до гідроксильних груп, і свідчить про наявність гідратних фаз силікатів. Смуги поглинання при 1600 – 1650 см$^{-1}$, свідчать про деформаційні коливання кристалізаційної води δH_2O, зв'язаної в гідросилікати.

Таким чином, результати комплексного фізико-хімічного аналізу синтезованої автоклавної суміші $C_1S(t)$ засвідчили, що отриманим основним продуктам є двохкальцієвий силікат β-$2CaO \cdot SiO_2$ (β-C_2S).

При співвідношенні компонентів $Ca(OH)_2$ та SiO_2 2:1 в результаті дослідження, як основний продукт отримано двохкальцієвий силікат β-$2CaO \cdot SiO_2$ (β-C_2S). На рентгенограмі (рис. 4.7) присутні відповідні рефлекси, властиві β-C_2S (d/n = 0,275; 0,214; 0,203; 0,188 нм).

Наведені рефлекси d/n = 0,242 нм та d/n = 0,303; 0,292; 0,181; 0,166 нм властиві високоосновним гідросилікатам кальцію типу $C_2SH(A)$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ та $C_2SH(C)$ $(1,5\text{-}2,2)CaO \cdot SiO_2 \cdot (0,3\text{-}0,4)H_2O$ відповідно, свідчать про їх залишок у суміші після випалювання.

Спостерігається дифракційна характеристика, характерна для воластоніта (d/n = 0,383; 0,220; 0,169 нм).

На рентгенограмі чітко ідентифікується $Ca(OH)_2$, з відповідними рефлексами d/n = 0,492; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179 нм.

Спостерігається накладання аналогічних смуг d/n = 0,245; 0,335; 0,154 нм, що характерні для кварцу (SiO_2) та гідросилікатам типу $C_2SH(C)$. Також на рентгенограмі спостерігається наявність залишку в складі автоклавної суміші кварцу SiO_2 (d/n = 0,424; 0,335; 0,245; 0,229; 0,197; 0,154 нм), що свідчить про залишки кремнезему в суміші.

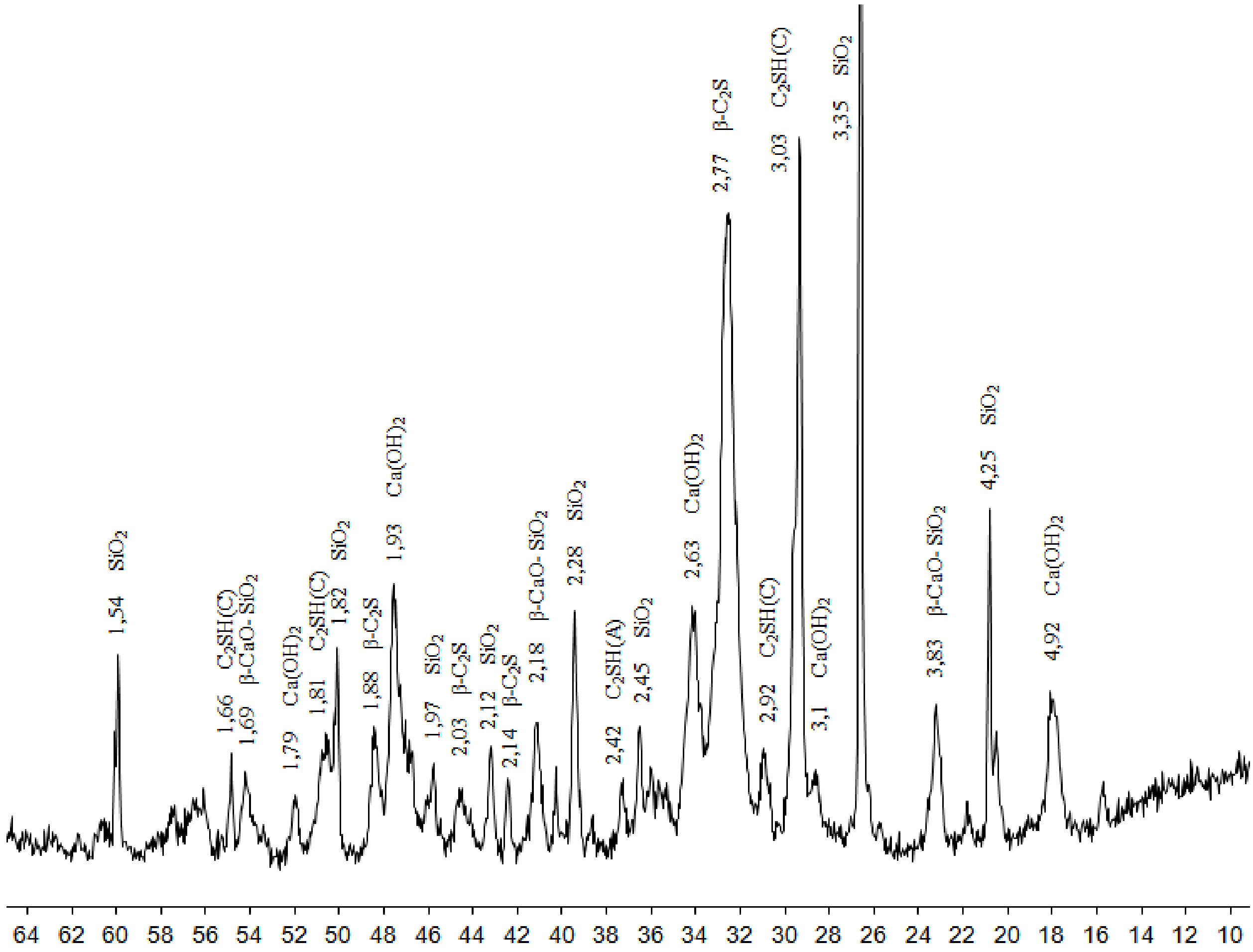


Рисунок 4.7 – Рентгенограма автоклавної суміші C_2S_1(t).

На ІЧ-спектрі (рис. 4.3 г) виявлені інтенсивні смуги поглинання при 3650 см$^{-1}$, які відносяться до валентних коливань гідроксильних груп, і свідчать про наявність гідратних фаз силікатів. Смуги поглинання при 1600 – 1650 см$^{-1}$, свідчать про деформаційні коливання δH_2O, зв'язаної в гідросилікати.

Згідно ІЧ-спектру виявлено, що синтезований силікат кальцію β-C_2S характеризується інтенсивною смугою поглинання в області 850 – 1100 см$^{-1}$. На ІЧ-спектр β-C_2S накладаються смуги високоосновних гідросилікатів кальцію типу C_2SH(A) та C_2SH(C) з максимумами поглинання 3526; 2400; 1290; 985; 865; 755 см$^{-1}$ та 3542; 3453; 935; 918; 870 см$^{-1}$ відповідно.

Смуги поглинання 1140, 1050 і 970 см$^{-1}$, вказують на присутність кремнекисневих тетраедрів з різним ступенем зв'язаності. Група смуг в області 650 – 750 см$^{-1}$ віднесена до симетричних коливань місткових зв’язків Si-O-Si в [SiO_4] – тетраедрах. Наявність смуги поглинання в низькочастотній області 450 – 460 см$^{-1}$ свідчать про деформаційні коливання кінцевих зв'язків δ(O-Si-O).

Крім того на ІЧ спектрі ідентифікуються смуги поглинання в області 1410 – 1460 см$^{-1}$ та пов’язані з валентним і деформаційними коливаннями групи CO_3^{2-}.

Отже, результати комплексного фізико-хімічного аналізу синтезованої автоклавної суміші C_2S_1(t) засвідчили, що отриманим основним продуктам є двохкальцієвий силікат β-$2CaO \cdot SiO_2$ (β-C_2S), а також у складі суміші присутні високоосновні гідросилікати кальцію типу C_2SH(A) та C_2SH(C).

4.4 Висновки

1. Синтезовані у роботі низькоосновні гідросилікати кальцію (C_1S). Основним продуктом синтезу є низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH (B) та залишки вихідних компонентів.
2. Синтезовані у роботі високоосновні гідросилікати кальцію (C_2S). Основним продуктом синтезу є високоосновні гідросилікати кальцію типу C_2SH(A) та C_2SH(C).
3. Отримано випалені при температурі 800 °С за попередньо підібраним режимом випалювання низькоосновний C_1S(t) та високоосновний C_2S(t) гідросилікати кальцію.
4. Підтверджено отримані результати рентгеноструктурного аналізу результатами диференціально-термічного аналізу та результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу.

5 ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В КОМПОЗИЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ-ГІДРОСИЛІКАТ КАЛЬЦІЮ

5.1 Вплив виду добавки та її кількості на водоцементне співвідношення тіста нормальної густини та на міцність цементного каменю

Мінеральні добавки – синтезовані гідросилікати кальцію, володіють великою питомою поверхнею частинок. Відомо, що чим більша питома поверхня, тим більше води потрібно для досягнення необхідної пластичності розчинної суміші.

В таблиці 5.1 представлені результати дослідження впливу кількості добавки C_1S на водоцементне співвідношення (В/Ц) тіста нормальної густини.

Таблиця 5.1 – Вплив виду добавки та її кількості на водоцементне співвідношення тіста нормальної густини

№ з/п	Назва добавки	Кількість добавки, мас. %	Тип цементу	В/Ц
1	C_1S	0	ПЦ І-500 «Волинь-цемент»	0,32
2		5		0,37
3		10		0,40
4		15		0,42
5		20		0,44

Наведена залежність вказує на те, що зі збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % В/Ц тіста нормальної густини збільшується від 0,37 до 0,44 відповідно.

На рисунку 5.1 наведена залежність міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S. Представлена залежність вказує на те, що із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність композиції у віці 28 і 90 діб пропорційно зменшується з 25,0 МПа до 16,1 МПа та з 26,1 МПа до 17,9 МПа відповідно.

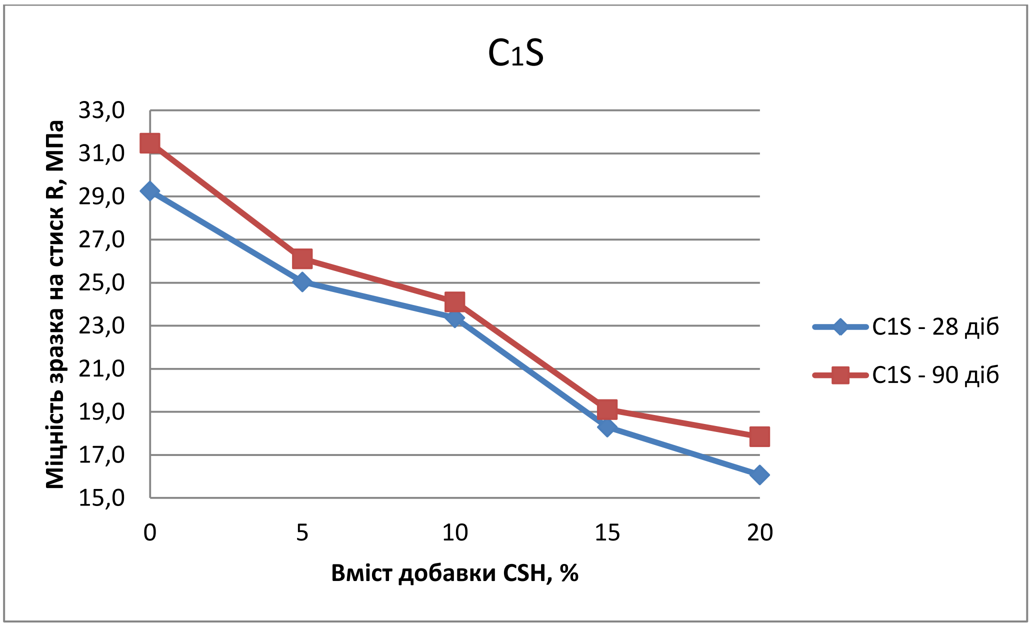


Рисунок 5.1 – Залежність міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S.

Аналогічна залежність спостерігається і для термообробленої синтезованої добавки $C_1S_{(t)}$ (рис 5.2). У цьому разі міцність композиції зменшується зі збільшенням кількості добавки з 23,0 МПа до 18,1 МПа у віці 28 діб та з 24,0 МПа до 19,6 МПа у віці 90 діб.

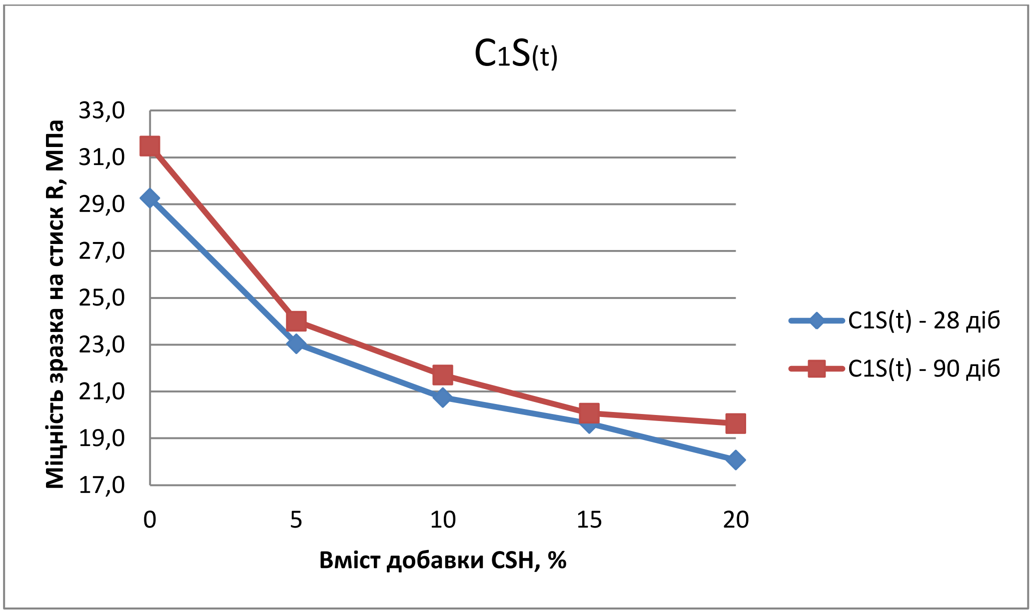


Рисунок 5.2 – Залежність міцності цементного каменю від кількості синтезованої термообробленої добавки $C_1S_{(t)}$.

При введенні до складу композиції добавки C_2S (рис 5.3) у кількості 5 мас. % міцність композиції практично не зменшується та складає 30,6 МПа у віці 28 діб та 31,6 МПа у віці 90 діб.

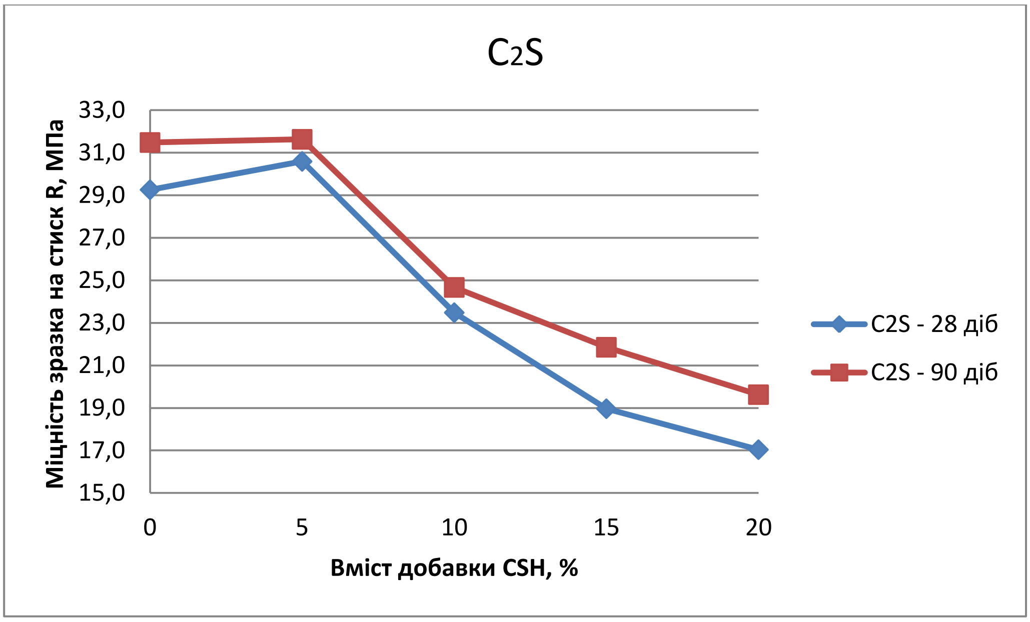


Рисунок 5.3 – Залежність міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_2S.

Подальше збільшення кількості вказаної добавки супроводжується поступовим зменшенням міцності композиції до 17,0 МПа у віці 28 діб та до 19,6 МПа у віці 90 діб.

У разі використання термообробленої добавки $C_2S_{(t)}$ (рис 5.4) вище вказана залежність зберігається, але якщо у віці 28 діб композиція з 5 мас. % добавки має міцність 23,8 МПа, то у віці 90 діб міцність збільшується до 29,8 МПа тобто на 25 %.

На рисунку 5.5 наведено порівняння залежностей міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S та C_2S у віці 28 діб. Суттєва відмінність спостерігається при введенні добавки в кількості 5 мас. %. При вище зазначеній кількості добавки композиція з C_1S має міцність 25,0 МПа, тоді як аналогічна суміш з добавкою C_2S характеризується міцністю 30,6 МПа, що вище попереднього значення на 22 %. Суміші до складу яких входять добавки в кількостях 10, 15 та 20 мас. % характеризуються однаковими показниками міцності.

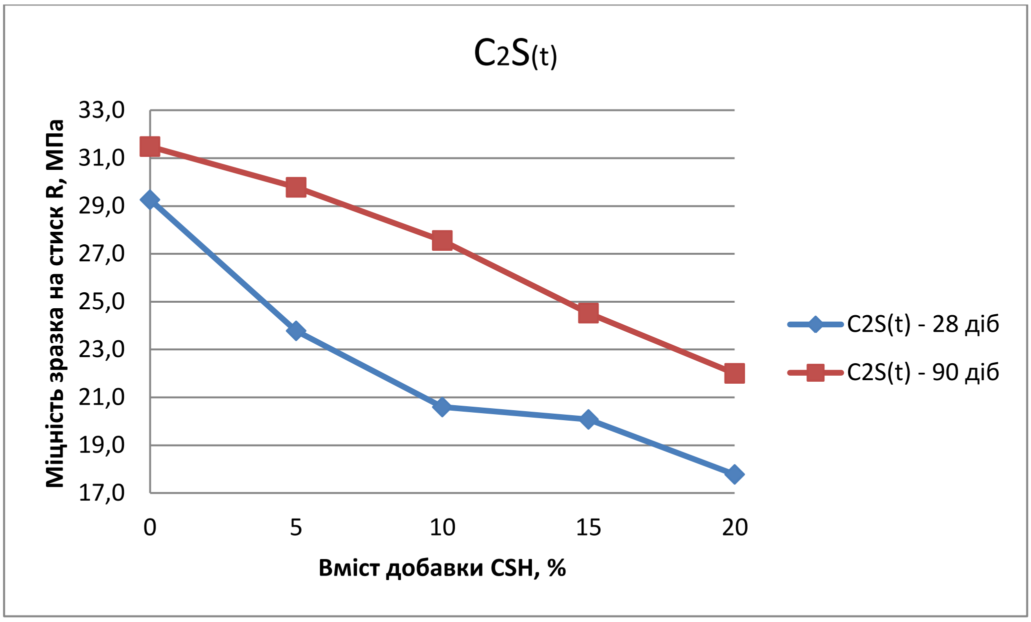


Рисунок 5.4 – Залежність міцності цементного каменю від кількості синтезованої термообробленӧї добавки $C_2S_{(t)}$.

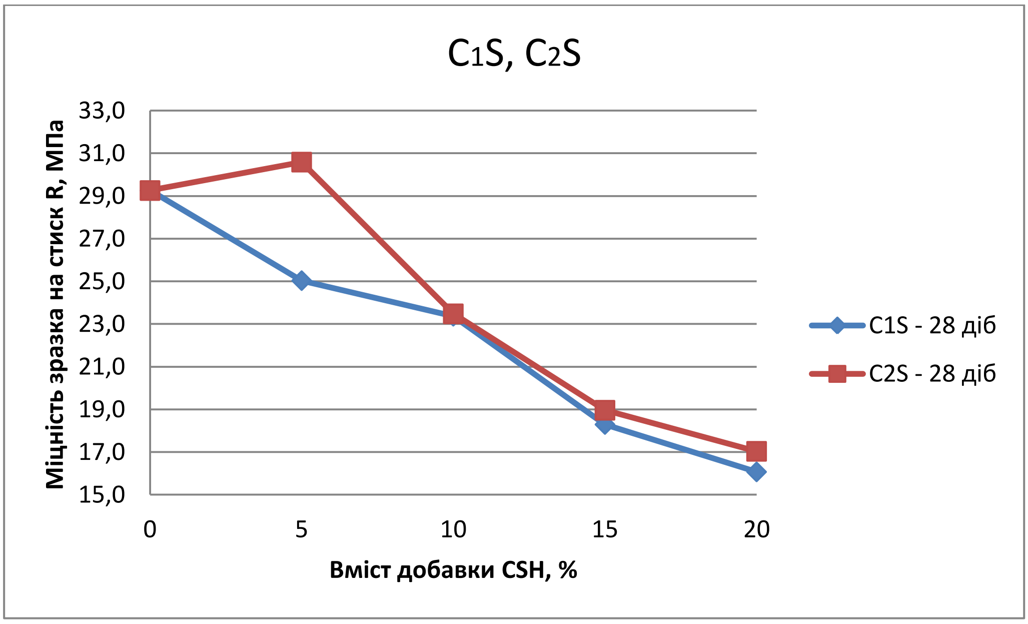


Рисунок 5.5 – Порівняння залежностей міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S та C_2S у віці 28 діб.

При порівнянні залежностей міцності цементного каменю від кількості добавки C_1S та C_2S у віці 90 діб (рис 5.6), спостерігається підвищення міцності у ряді композицій, склад яких містить добавку C_2S в кількостях 5, 15 та 20 мас. %. При введенні добавки в кількості 5 мас. % композиція з C_1S має міцність 26,1 МПа, тоді як аналогічна суміш з добавкою C_2S характеризується міцністю 31,6 МПа, що вище попереднього значення на 21 %. Аналогічно при введенні добавки C_2S в кількості 15 та 20 мас. % спостерігається підвищення міцності на 14 та 9,5 % відповідно у порівнянні з композиціями, в склад яких входила добавка C_1S.

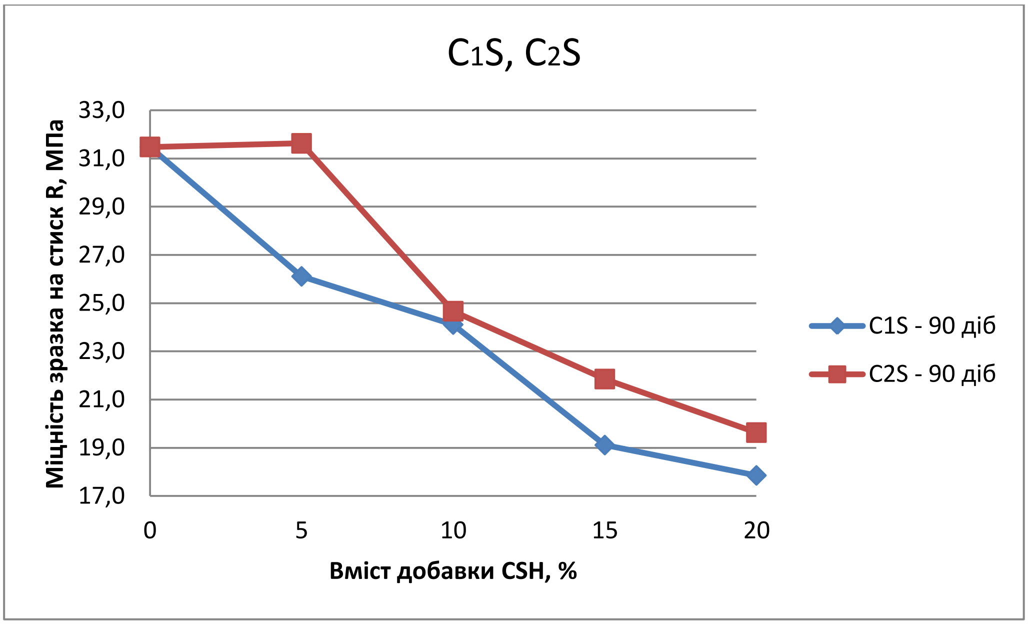


Рисунок 5.6 – Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S та C_2S у віці 90 діб.

На рисунку 5.7 приведено порівняння залежностей міцності цементного каменю від кількості синтезованої термообробленої добавки $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 28 діб. Представлена залежність вказує на те, що із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність цементних композицій пропорційно зменшується з 23,0 МПа до 18,1 МПа та з 23,8 МПа до 17,8 МПа відповідно.

При аналогічному порівнянні залежностей міцності цементного каменю від кількості термообробленої добавки $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 90 діб (рис 5.8) спостерігається значний приріст міцності у всіх композиціях із добавкою $C_2S_{(t)}$.

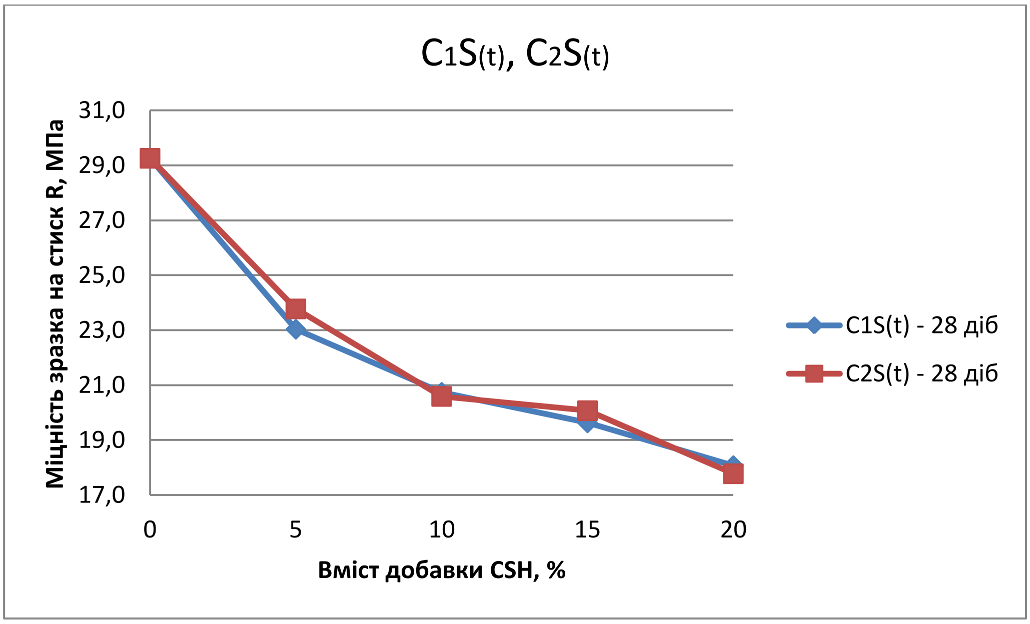


Рисунок 5.7 – Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої термообробленої добавки $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 28 діб.

При введенні добавки в кількості 5 мас. % композиція з $C_1S_{(t)}$ має міцність 24,0 МПа, тоді як аналогічна суміш з добавкою $C_2S_{(t)}$ характеризується міцністю 29,8 МПа, що вище від попереднього значення на 24 %.

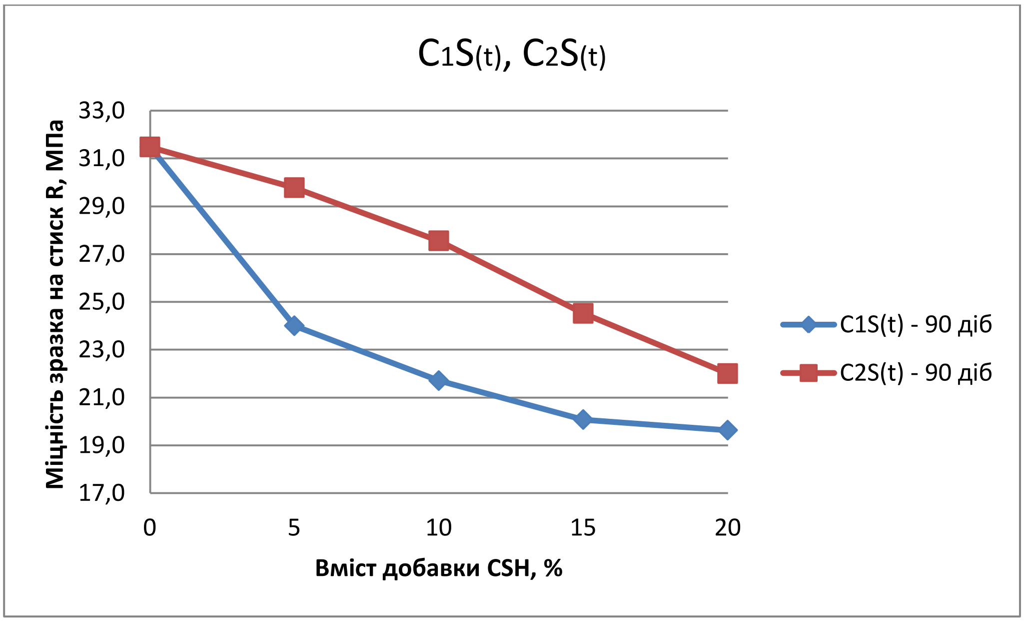


Рисунок 5.8 – Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої термообробленої добавки $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 90 діб.

Аналогічно при введенні добавки $C_2S_{(t)}$ в кількості 10, 15 та 20 мас. % спостерігається підвищення міцності на 27, 21 та 12 % відповідно у порівнянні з композиціями, в склад яких входила добавка $C_1S_{(t)}$.

На рисунках 5.9 та 5.10 наведено комплексне порівняння всіх залежностей міцності цементного каменю від кількості та виду синтезованої добавки у віці 28 діб та 90 діб.

Відповідно до представлених залежностей із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність цементних композицій пропорційно зменшується.

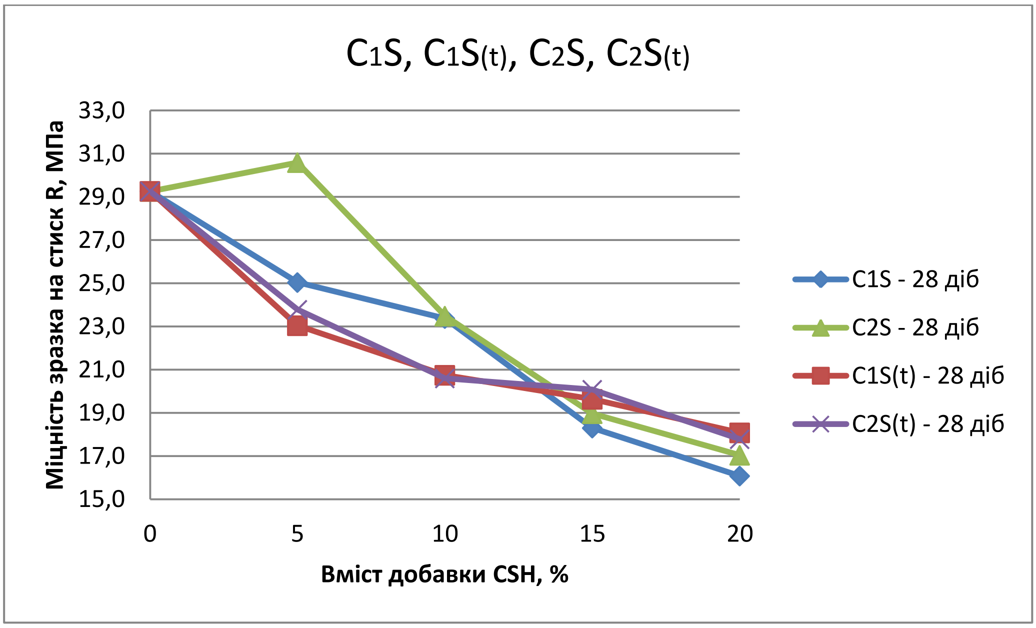


Рисунок 5.9 – Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 28 діб.

При введенні до складу суміші добавок C_2S та $C_2S_{(t)}$ у кількості 5 мас. % міцність композиції у віці 90 діб практично не зменшується. При подальшому збільшенні відсоткового вмісту добавки в композиції найвищі показники міцності спостерігаються у термообробленої добавки $C_2S_{(t)}$.

При введенні добавки $C_2S_{(t)}$ в кількості 10, 15 та 20 мас. %, композиції мають міцність 27,6, 24,5, 22,0 МПа відповідно.

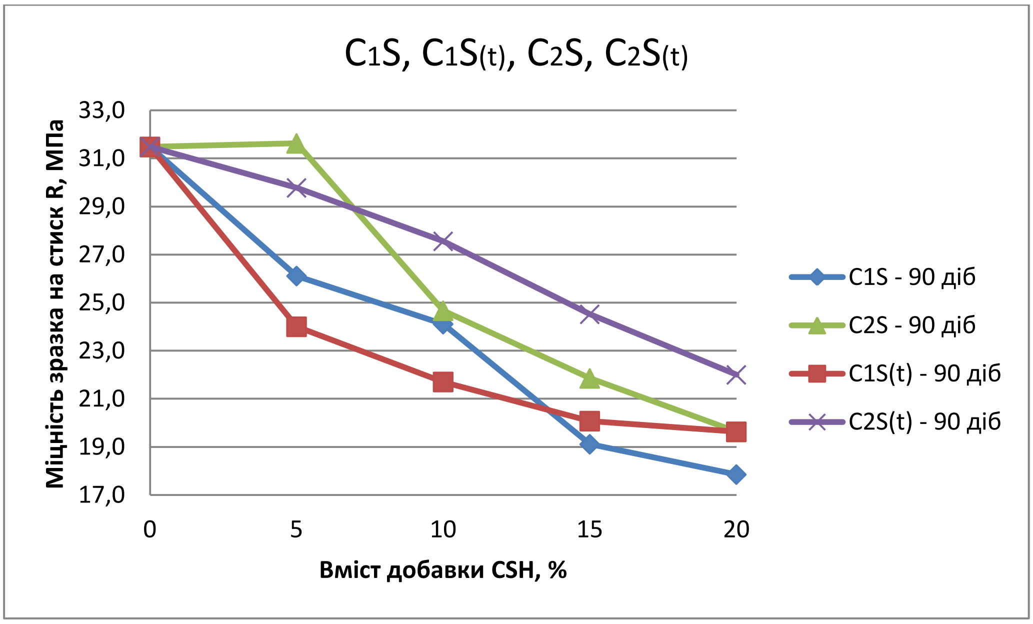


Рисунок 5.10 – Порівняння залежності міцності цементного каменю від кількості синтезованої добавки C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$ та $C_2S_{(t)}$ у віці 90 діб.

В таблиці 5.2 наведено систематизовані дані отримані під час проведення дослідження впливу виду та кількості добавки (гідросилікати кальцію C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$, $C_2S_{(t)}$) на міцність цементного каменю у віці 28 та 90 діб.

Таблиця 5.2 – Вплив гідросилікатів кальцію (C_1S, C_2S, $C_1S_{(t)}$, $C_2S_{(t)}$) на міцність цементного каменю.

Кількість CSH, %	C_1S		C_2S		$C_1S_{(t)}$		$C_2S_{(t)}$	
	Міцність МПа у віці, діб				Міцність МПа у віці, діб			
	28	90	28	90	28	90	28	90
0	29,3	31,5	29,3	31,5	29,3	31,5	29,3	31,5
5	25,0	26,1	30,6	31,6	23,0	24,0	23,8	29,8
10	23,4	24,1	23,5	24,7	20,7	21,7	20,6	27,6
15	18,3	19,1	19,0	21,9	19,6	20,1	20,1	24,5
20	16,1	17,9	17,0	19,6	18,1	19,6	17,8	22,0

5.2 Гідратація та структуроутворення в системі цемент-гідросилікат

Згідно з проведеними дослідженнями комплексного фізико-хімічного аналізу гідратованої системи цемент-гідросилікат (гідросилікати C_1S та $C_1S(t)$ у кількості 20 мас. %) у віці 90 діб встановлено наявність в досліджуваних композиціях портлантиду $Ca(OH)_2$, кальцій карбонату $CaCO_3$, SiO_2 та CSH (B). На рисунках 5.11 і 5.12 представлені рентгенограми гідратованого цементу з добавкою C_1S та $C_1S(t)$ у віці 90 діб. Присутні на рентгенограмі рефлекси d/n = 0,492; 0,263; 0,192, 0,179 нм властиві портлантиду $Ca(OH)_2$. Інтенсивність дифракційного максимуму d/n = 0,492 нм більша інтенсивності смуги d/n = 0,263 нм, незважаючи на те, що на останню накладається смуга негідратованого цементу. Це означає, що в гідратованому портландцементі відбуваються ізоморфні заміщення з проникненням в гексагональну решітку портлантиду атомів кварцу, алюмінію, заліза і замінної групи OH^- O^{2-}.

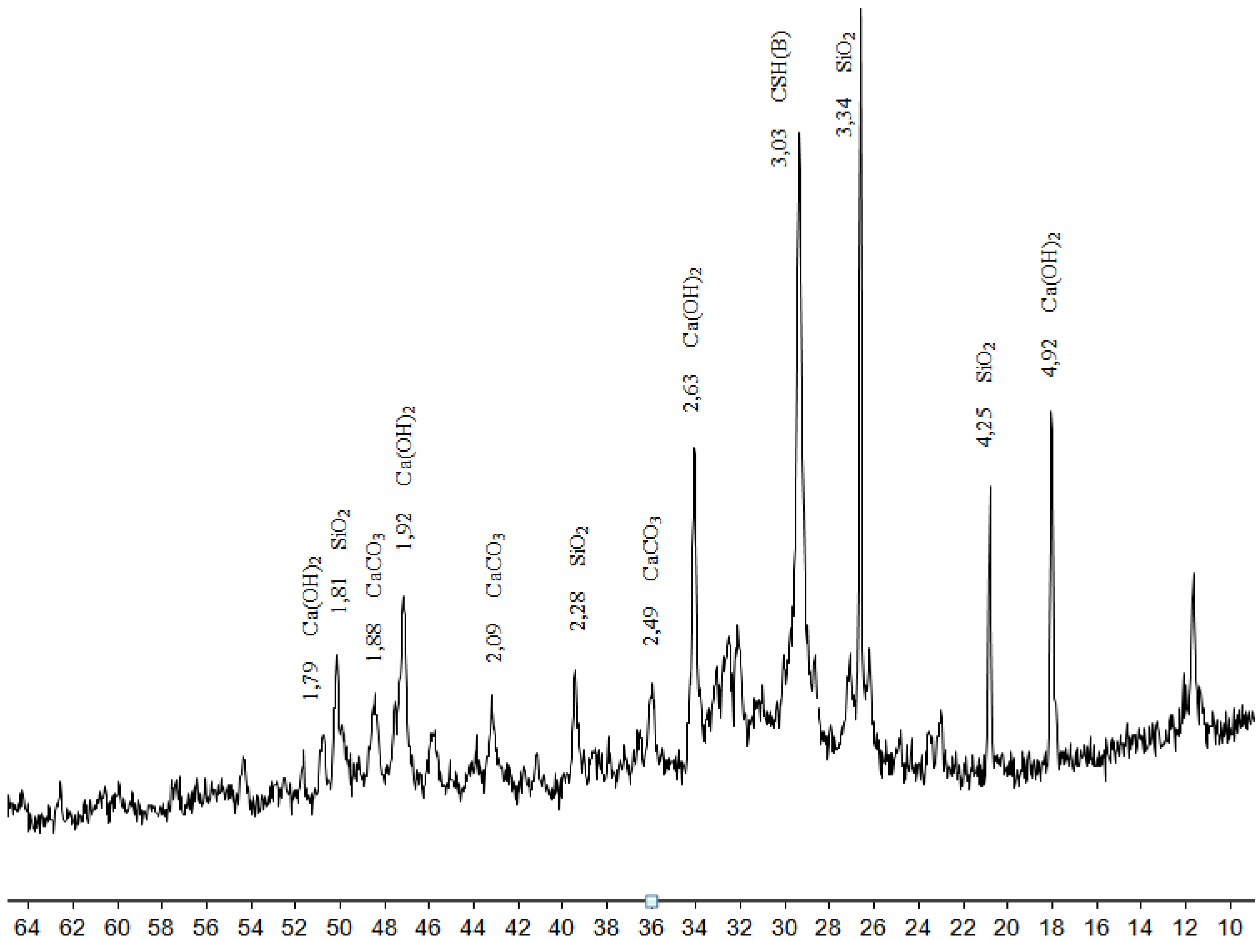


Рисунок 5.11 – Рентгенограма гідратованого цементу з добавкою C_1S (20 мас. %) у віці 90 діб.

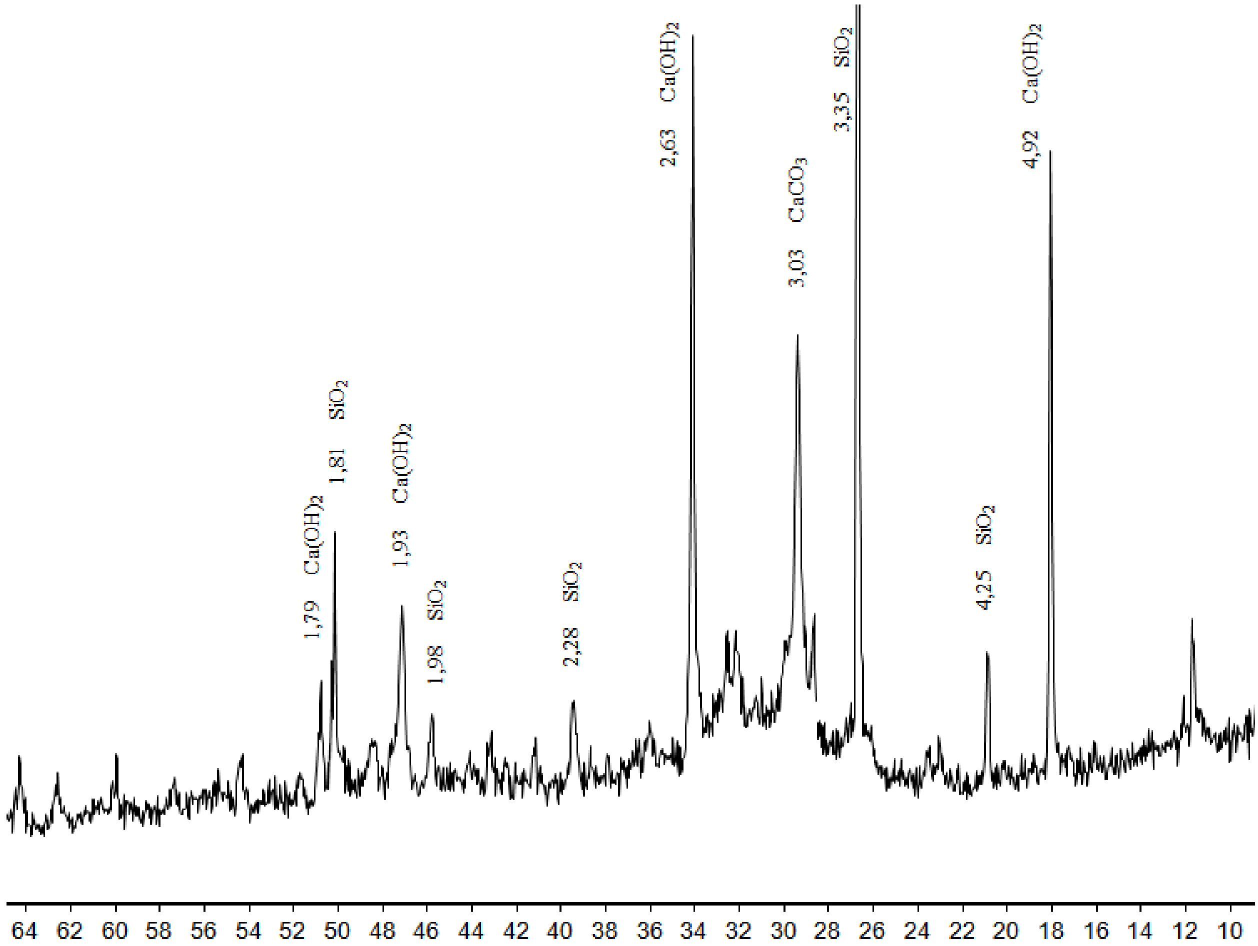


Рисунок 5.12 – Рентгенограма гідратованого цементу з добавкою C_1S(t) (20 мас. %) у віці 90 діб.

На рентгенограмі ідентифікується кальцит $CaCO_3$ (d/n = 0,303; 0,249; 0,209; 0,188 нм), присутній внаслідок часткової карбонізації вільного $Ca(OH)_2$ за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря.

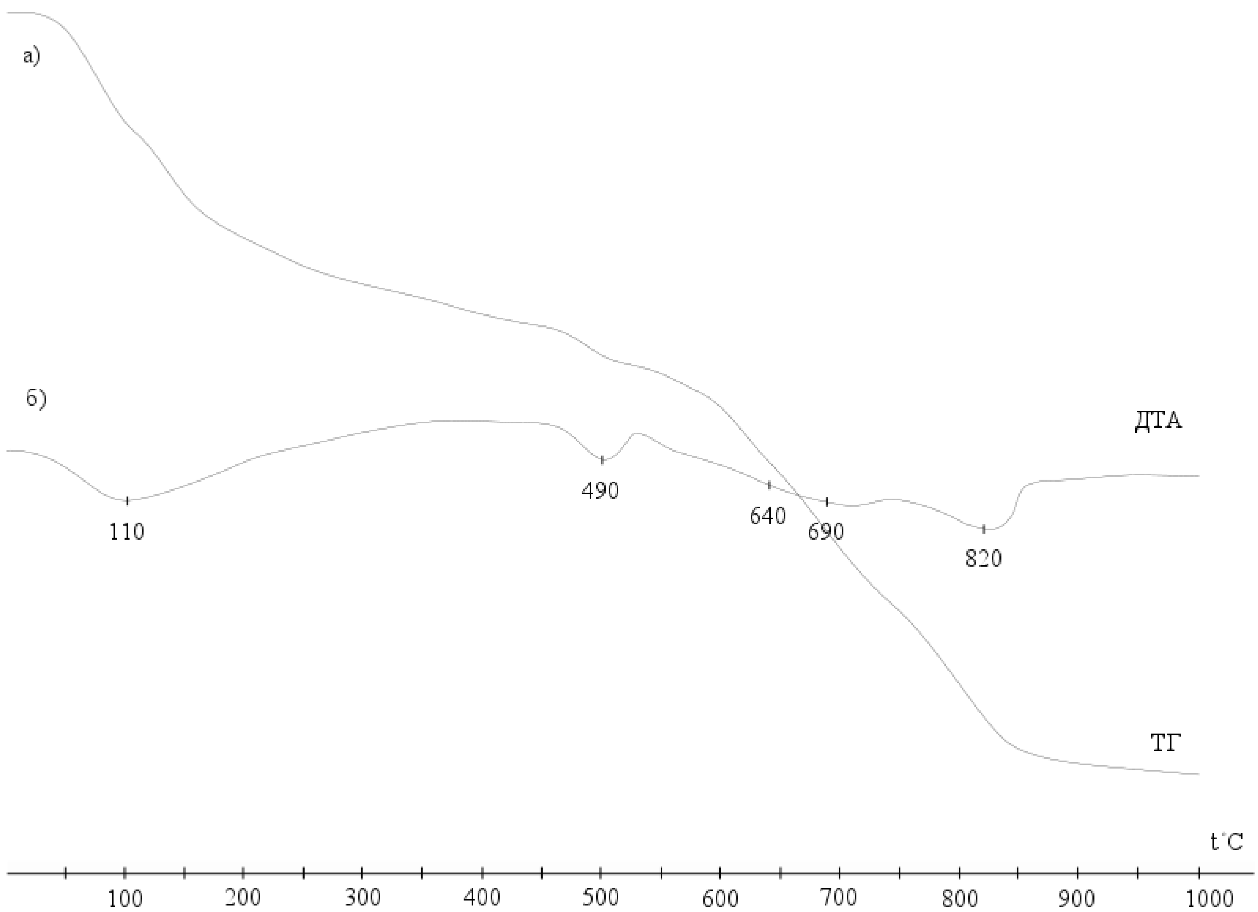
Гідросилікат кальцію складу C_2SH_2 характеризується на рентгенограмі смугами d/n = 0,307; 0,280; 0,183 нм, проте вказані лінії перекриваються лініями негідратованого клінкеру і кальциту. Під поляризаційними мікроскопом і на рентгенограмах гідросилікат кальцію в цементному камені при нормальному твердненні практично не визначається.

Також на рентгенограмі спостерігаються дифракційні характеристики добре закристалізованих кварцу SiO_2 (d/n = 0,425; 0,334; 0,228, 0,181 нм) та гідросилікату CSH (B) (d/n = 0,303 нм), внесених в досліджувану систему з добавкою.

Порівнюючи інтенсивність основних піків, що характеризують наявність в системі портлантиду (d/n = 0,492; 0,263 нм), можна зробити висновок про те, що процес гідратації портландцементу у випадку використання термообробленої добавки $C_1S(t)$ проходить більш інтенсивно, оскільки кількість портлантиду в такій системі більша, судячи по більшій інтенсивності піків $Ca(OH)_2$.

Результати диференціально-термічного аналізу (рис. 5.13, 5.14). гідратованої системи цемент-гідросилікат (гідросилікати C_1S та $C_1S(t)$ у кількості 20 мас. %) повністю підтверджують та доповнюють дані рентгенографічних досліджень

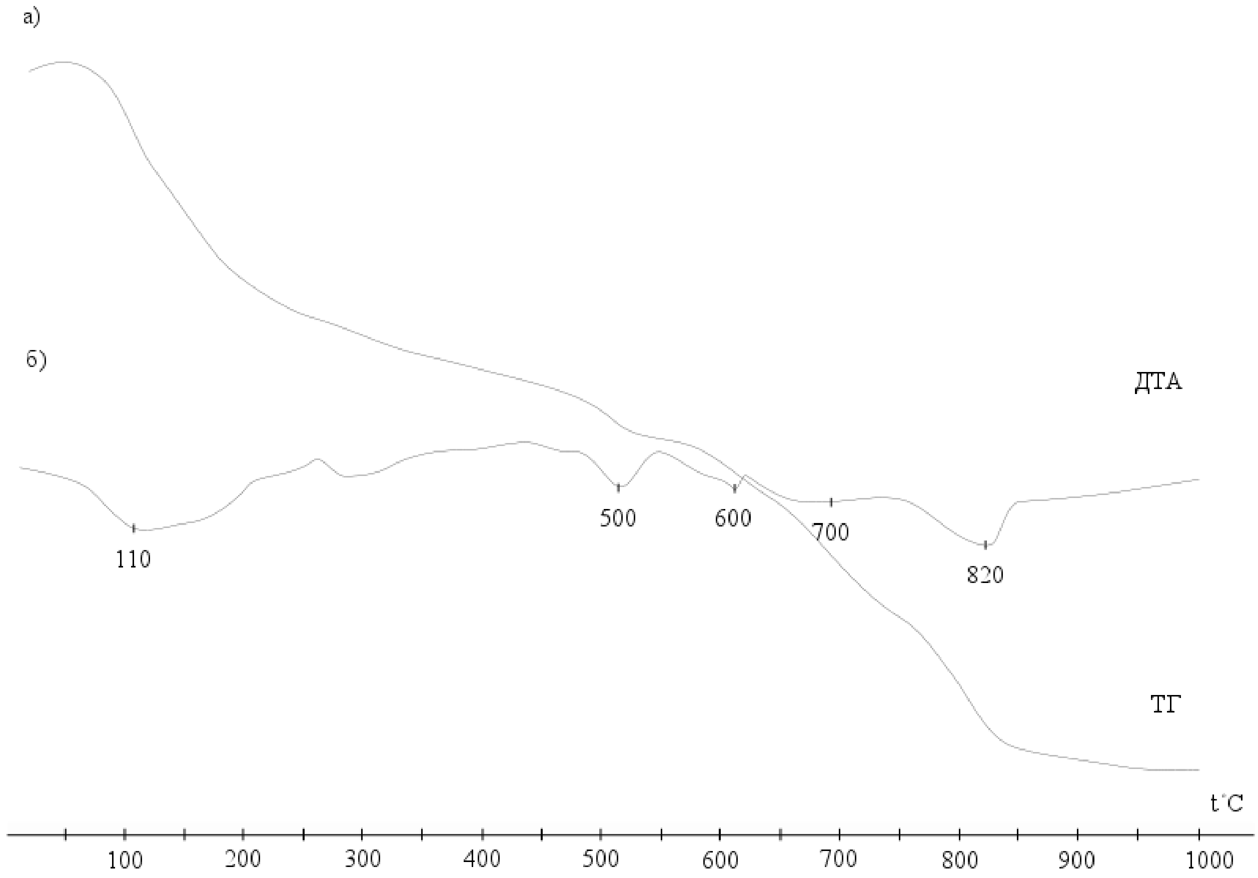
Термограми містять три основних ендотермічних ефекти.



а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 5.13 – Термограма гідратованого цементу з добавкою C_1S (20 мас. %) у віці 90 діб.

Перший подвійний ефект спостерігається в діапазоні температур 70 – 200 °С, який виникає в наслідок видалення адсорбційно-зв’язаної води з тонкодисперсних новоутворень, а також кристалогідратної води із гексагональних гідроалюмінатів кальцію. Другий ендотермічний ефект в діапазоні температур 470 – 520 °С відповідає реакції дегідратації портлантиду $Ca(OH)_2$. Складний ендотермічний ефект в діапазоні температур 600 – 820 °С спричинений комплексом факторів, що виникли в досліджуваній системі. Так, внесений з добавкою в досліджувану систему кварц взаємодіє з $Ca(OH)_2$ утворюючи гідросилікати кальцію, характерним для яких є розклад в діапазоні температур 600 – 800 °С. А утворений $CaCO_3$, внаслідок часткової карбонізації $Ca(OH)_2$ за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря, дисоціює при 820 °С, утворюючи ендотермічний ефект.



а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 5.14 – Термограма гідратованого цементу з добавкою $C_1S(t)$ (20 мас. %) у віці 90 діб.

Комплексний фізико-хімічний аналіз був проведений для аналогічних гідратованих систем цемент-гідросилікат у віці 90 діб з гідросилікатами C_2S та $C_2S(t)$ у кількості 20 мас. %. В досліджуваних композиціях встановлено наявність портлантиду $Ca(OH)_2$, кальцій карбонату $CaCO_3$, $C_2SH(C)$ та SiO_2.

На рисунках 5.15 і 5.16 представлені рентгенограми гідратованого цементу з добавкою C_2S та $C_2S(t)$ у віці 90 діб. Присутні на рентгенограмі рефлекси d/n = 0,493; 0,263; 0,193, 0,179 нм властиві портлантиду $Ca(OH)_2$.

Також на рентгенограмі ідентифікується кальцит $CaCO_3$ (d/n = 0,303; 0,249; 0,209; 0,188 нм), присутній внаслідок часткової карбонізації вільного $Ca(OH)_2$.

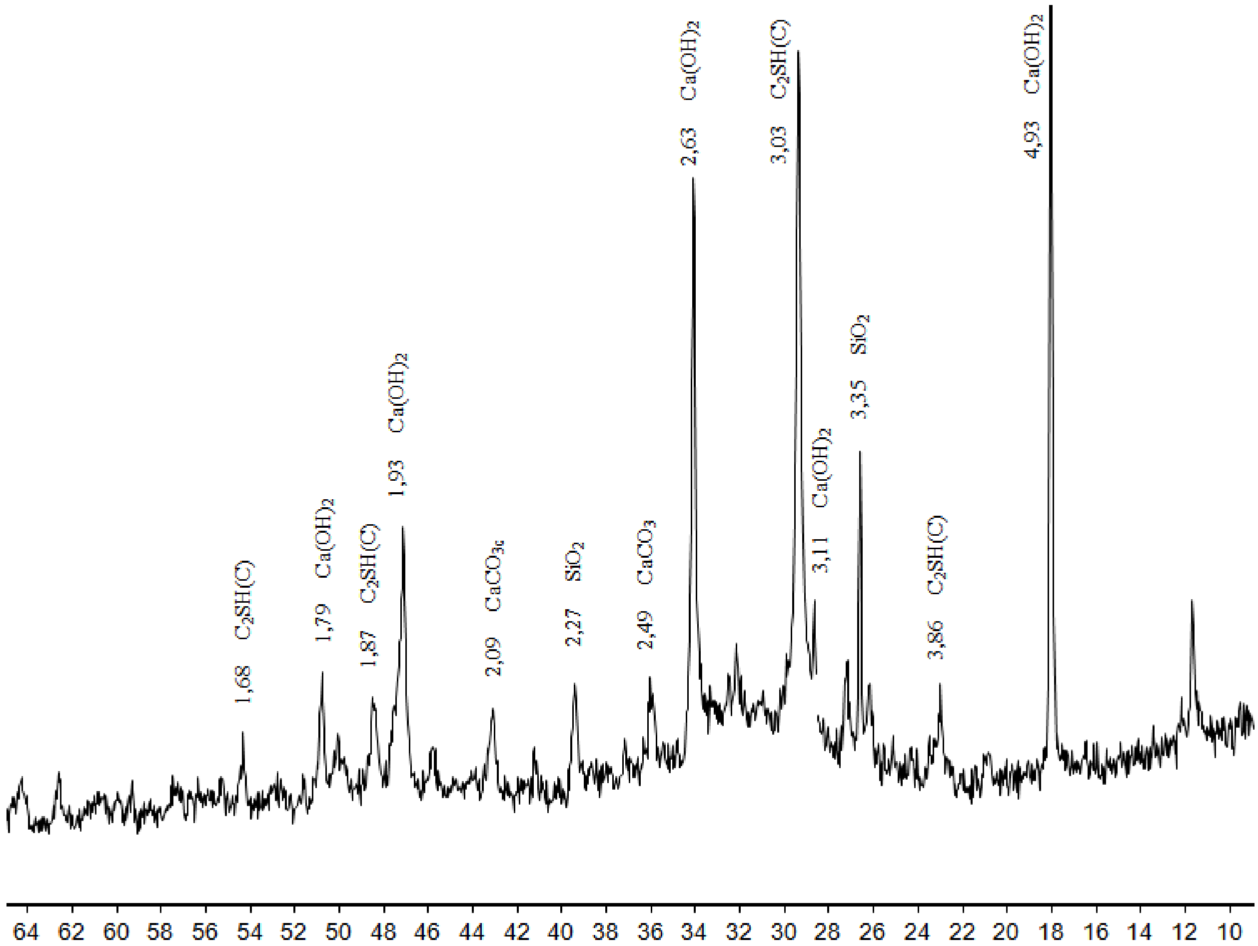


Рисунок 5.15 – Рентгенограма гідратованого цементу з добавкою C_2S (20 мас. %) у віці 90 діб.

Аналогічно попередньому дослідженню, в даній системі присутній гідросилікат кальцію складу C_2SH_2, який характеризується на рентгенограмі смугами d/n = 0,307; 0,280; 0,183 нм, проте вказані лінії перекриваються лініями негідратованого клінкеру і кальциту. На рентгенограмах гідросилікат кальцію в цементному камені при нормальному твердненні практично не можна визначити.

Також на рентгенограмі спостерігаються дифракційні характеристики добре закристалізованих кварцу SiO_2 (d/n = 0,335; 0,227 нм) та гідросилікату $C_2SH(C)$ (d/n = 0,303; 0,181; 0,168 нм), внесених в досліджувану систему з добавкою.

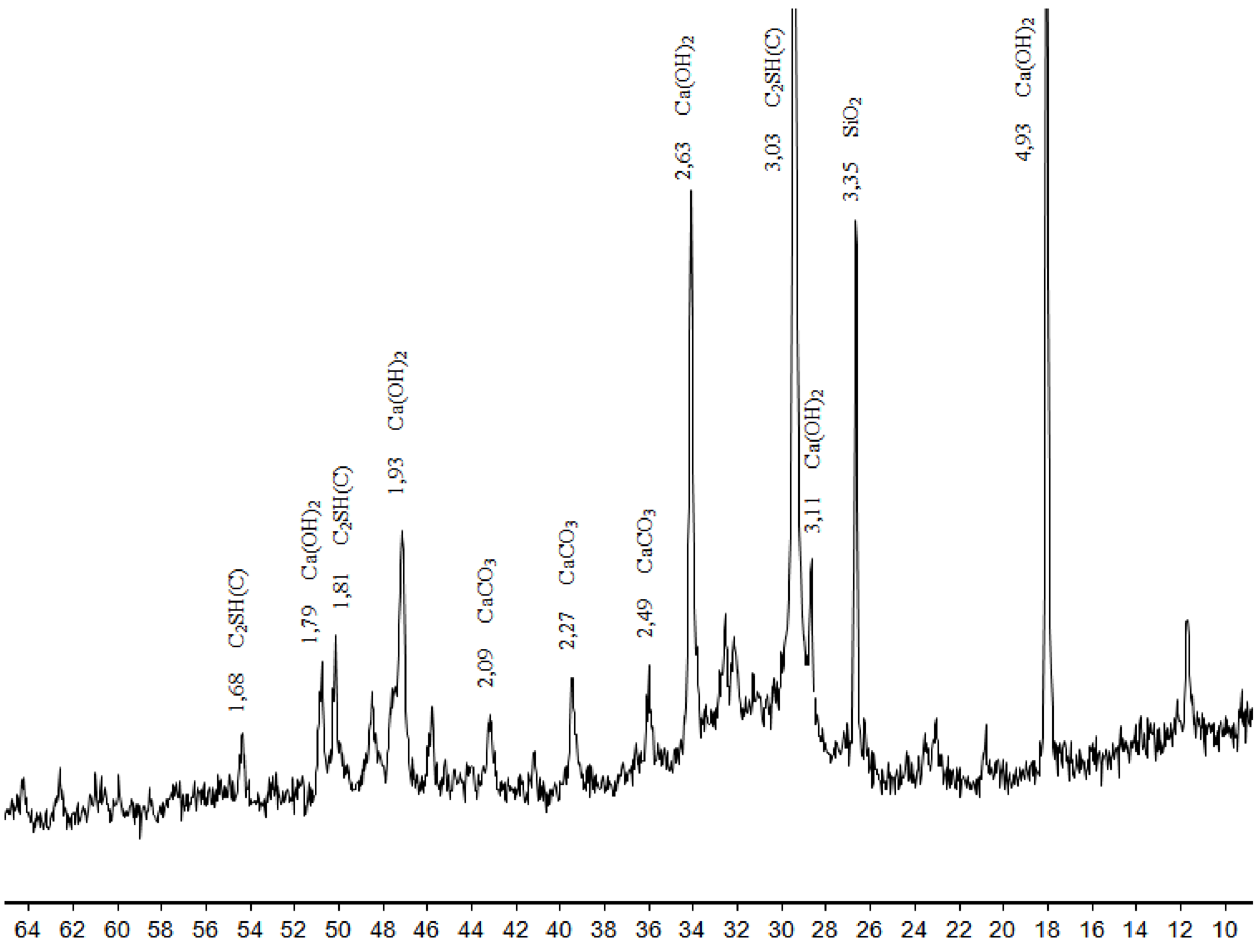
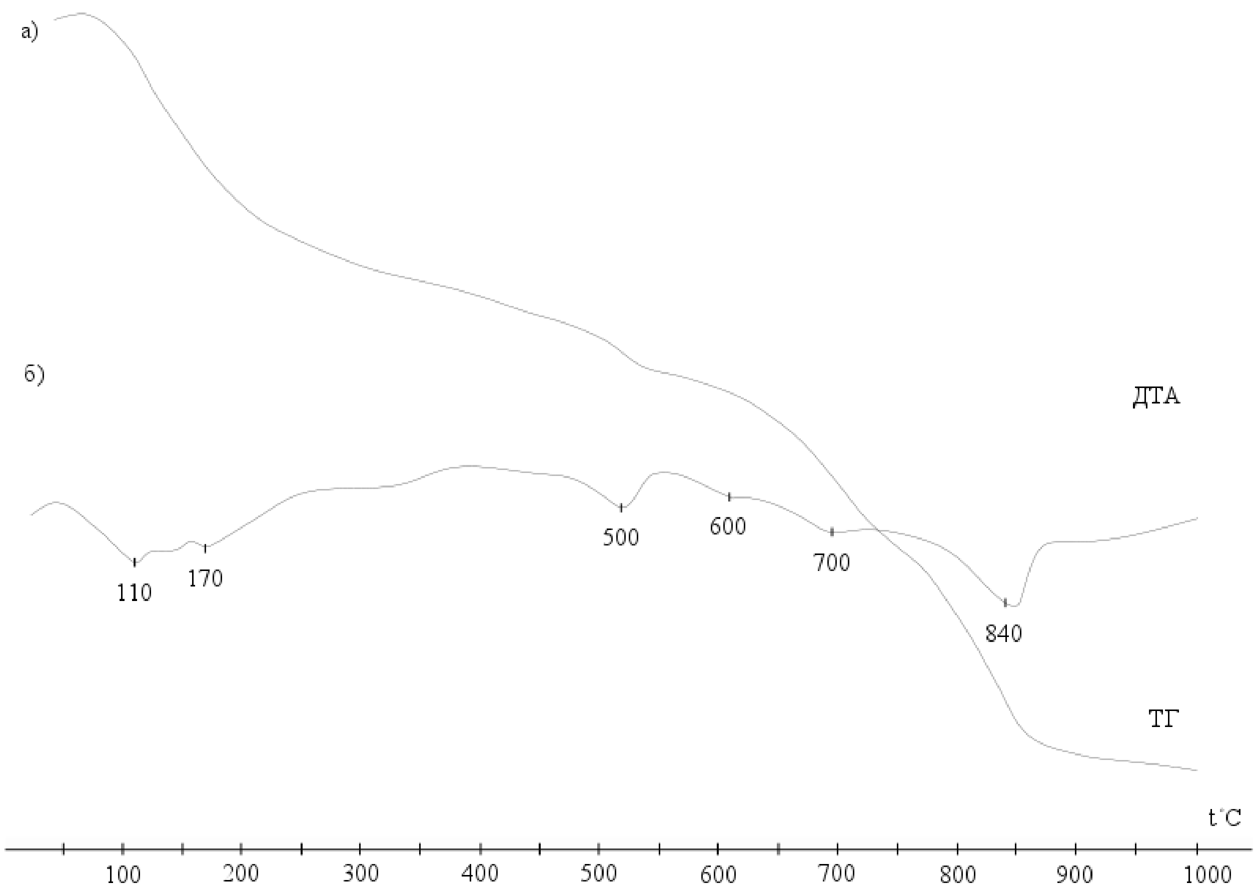


Рисунок 5.16 – Рентгенограма гідратованого цементу з добавкою $C_2S(t)$ (20 мас. %) у віці 90 діб.

Порівнюючи інтенсивність основних піків, що характеризують наявність в системі портлантиду (d/n = 0,492; 0,263 нм), можна зробити висновок про те, що процес гідратації портландцементу у випадку використання термообробленої добавки $C_2S(t)$ проходить більш інтенсивно, оскільки кількість портлантиду в такій системі більша, судячи по більшій інтенсивності піків $Ca(OH)_2$.

Результати диференціально-термічного аналізу (рис. 5.17, 5.18). гідратованої системи цемент-гідросилікат (гідросилікати C_2S та $C_2S(t)$ у кількості 20 мас. %) повністю підтверджують та доповнюють дані рентгенографічних досліджень

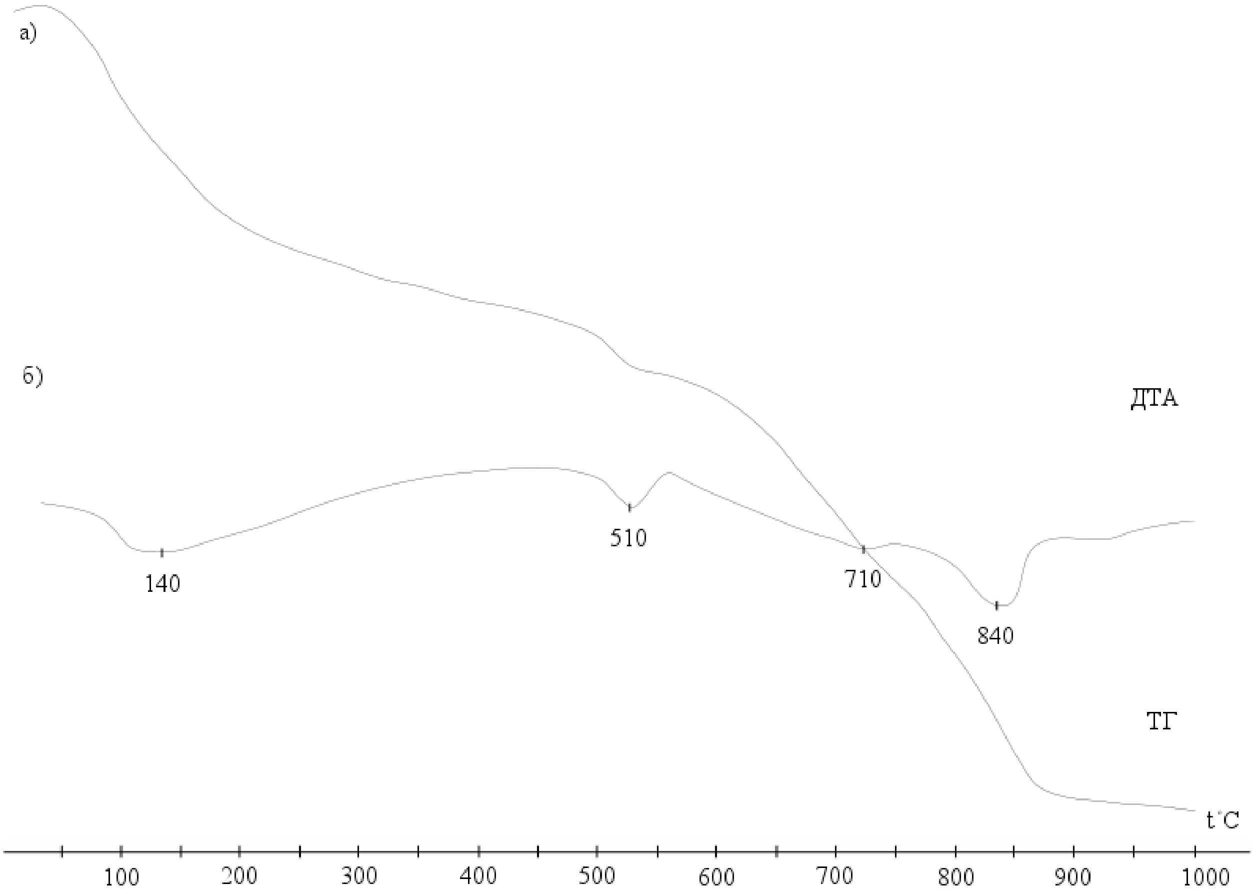


а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 5.17 – Термограма гідратованого цементу з добавкою C_2S (20 мас. %) у віці 90 діб.

Перший подвійний ефект спостерігається в діапазоні температур 70 – 200 °С, який виникає в наслідок видалення адсорбційно-зв’язаної води з тонкодисперсних новоутворень, а також кристалогідратної води із гексагональних гідроалюмінатів кальцію. Другий ендотермічний ефект в діапазоні температур 470 – 520 °C відповідає реакції дегідратації портлантиду $Ca(OH)_2$.

Складний ендотермічний ефект в діапазоні температур 600 – 840 °C спричинений комплексом факторів, що виникли в досліджуваній системі. Так, внесений з добавкою в досліджувану систему кварц взаємодіє з вільним $Ca(OH)_2$ утворюючи гідросилікати кальцію, характерним для яких є розклад в діапазоні температур 600 – 800 °C. А утворений $CaCO_3$, внаслідок часткової карбонізації $Ca(OH)_2$ за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря, дисоціює при 840 °C, утворюючи ендотермічний ефект.

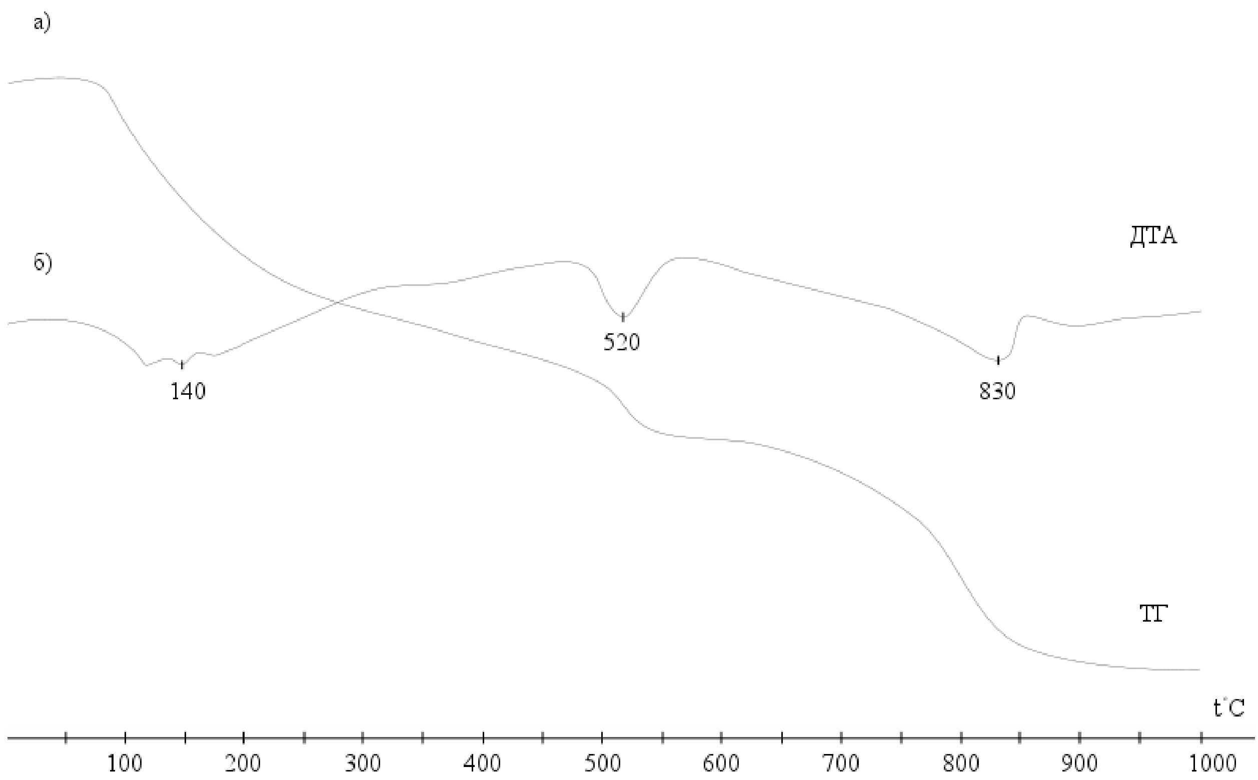


а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 5.18 – Термограма гідратованого цементу з добавкою C_2S (20 мас. %) у віці 90 діб.

На рисунку 5.19 наведено диференціально-термічний аналіз цементного каменю у віці 90 діб.

Термограми містять три основних ендотермічних ефекти. Так, подвійний ендотермічний ефект спостерігається в діапазоні температур 70 – 200 °С, який виникає в наслідок видалення адсорбційно-зв'язаної води з тонкодисперсних новоутворень, а також кристалогідратної води із гексагональних гідроалюмінатів кальцію.



а – ТГ; б – ДТА.

Рисунок 5.19 – Термограма цементного каменю у віці 90 діб.

Другий ендотермічний ефект в діапазоні температур 470 – 520 °С відповідає реакції дегідратації портлантиду $Ca(OH)_2$. Третьому ендотермічному ефекту при 840 °С відповідає дисоціація $CaCO_3$, утвореного внаслідок часткової карбонізації $Ca(OH)_2$ за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря.

5.3 Дослідження впливу гідросилікатів кальцію на ступінь білизни цементної композиції

Порівняння результатів визначення ступеня білизни зразків методом вимірювання коефіцієнта білизни наведено на рисунку 5.20. Еталону відповідає значення 94%, найбільш близький до нього результат демонструє гідросилікат кальцію зі ступенем білизни в 90%, ступінь білизни збагаченого каоліну – 87 % [44].

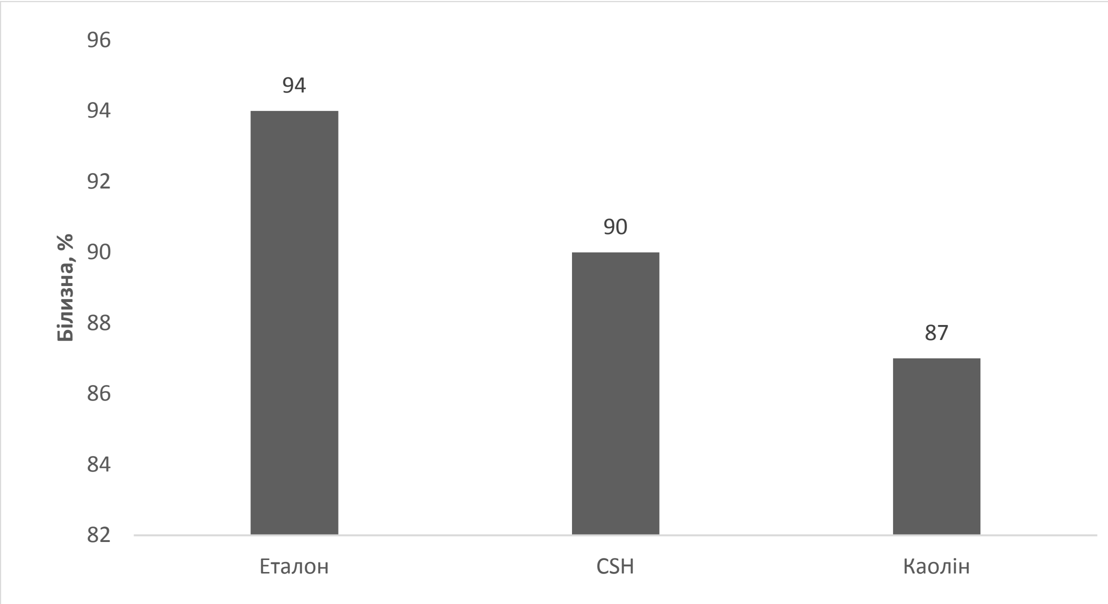


Рисунок 5.20 – Порівняння ступеня білизни гідросилікату кальцію з еталоном та каоліном [44].

Для визначення впливу гідросилікату кальцію на ступінь білизни цементного каменю використовувались зразки з вмістом гідросилікату 25% та 50%, також для більш наглядного порівняння використовувався чистий гідросилікат та портландцемент без добавок [44].

На рисунку 5.21 наведено ступінь білизни експериментальних зразків.

Відповідно до рисунку 5.21 чистий гідросилікат кальцію в порівнянні з еталоном відрізняється лише на 4%. Цемент з вмістом гідросилікату в розмірі 25% і 50% відрізняється від еталону на 36% та 24,5%, в той чай, як чистий портландцемент має різницю в 56,5% в порівнянні з еталоном.

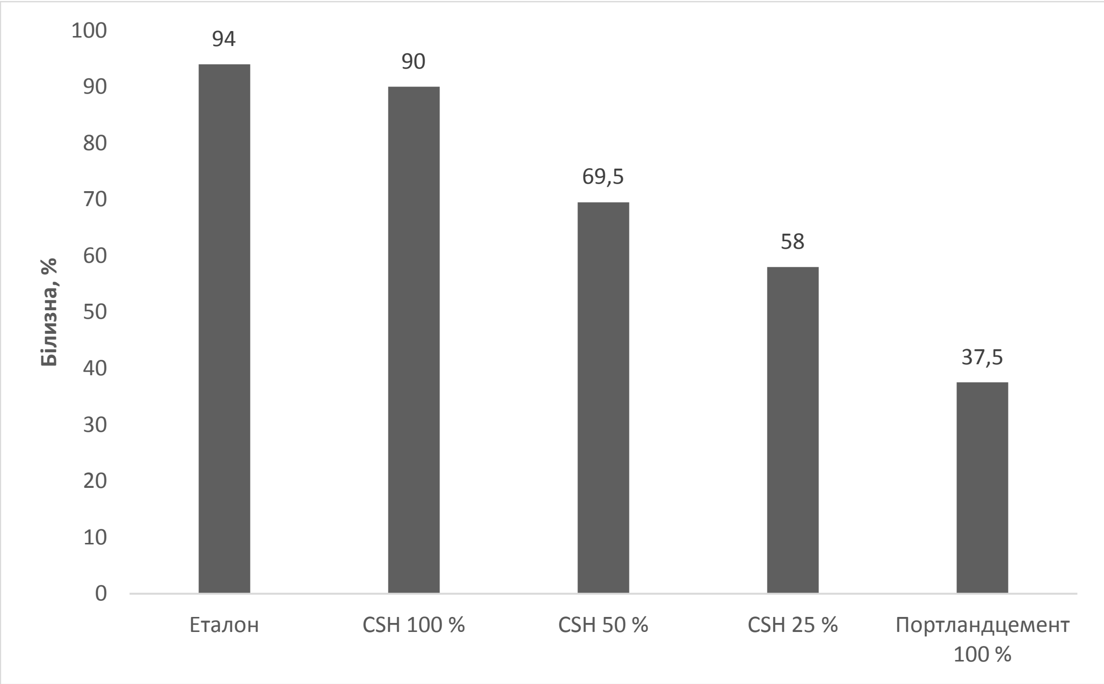


Рисунок 5.21 – Ступінь білизни експериментальних зразків в порівнянні з еталоном [44].

За результатами дослідження встановлено, що використання у якості відбілюючої добавки гідросилікату кальцію, ступінь білизни композицій на основі портландцементу може бути суттєво збільшена при незначному зменшенні міцності композиції.

5.4 Висновки

1. Встановлено, що додавання синтезованих гідросилікатів призводить до збільшення В/Ц тіста нормальної густини з 0,38 у композиції без добавки до 0,44 у композиції з 20 мас. %, що пояснюється високою питомою поверхнею добавки.
2. Досліджено залежність міцності цементного каменю від виду та кількості синтезованої добавки у віці 28 діб. Із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність композиції пропорційно зменшується: C_1S – з 25,0 до 16,1 МПа, C_2S – з 30,6 до 17,0 МПа, $C_1S(t)$ – з 23,0 до 18,1 МПа та $C_2S(t)$ – з 23,8 до 17,8 МПа.

3. Досліджено залежність міцності цементного каменю від виду та кількості синтезованої добавки у віці 90 діб. Із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність композиції пропорційно зменшується: C_1S – з 26,1 до 17,9 МПа, C_2S – з 31,6 до 19,6 МПа, $C_1S(t)$ – з 24,0 до 19,6 МПа та $C_2S(t)$ – з 29,8 до 22,0 МПа.
4. Комплексним фізико-хімічним аналізом встановлено, що основним продуктом гідратації досліджуваної композиції цементу з добавкою гідросилікату у віці 90 діб є портлантид $Ca(OH)_2$ та залишки добре закристалізованих фаз мінералів утворених при синтезі добавки.
5. Підтверджено отримані результати рентгеноструктурного аналізу результатами диференціально-термічного аналізу. Встановлено при порівнянні інтенсивності основних піків, що характеризують наявність в системі портлантиду (d/n = 0,492; 0,263 нм), що процес гідратації портландцементу у випадку використання термообробленої добавки $C_2S(t)$ проходить найбільш інтенсивно.
6. Встановлено, що використання у якості відбілюючої добавки гідросилікату кальцію збільшує ступінь білизни композицій на 20,5 % при додаванні добавки у кількості 25 мас. % та на 32 % при кількості добавки 50 мас. %.

6 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА СИНТЕЗОВАНОГО ГІДРОСИЛІКАТУ КАЛЬЦІЮ

Представлена на рисунку 6.1 технологічна схема синтезу гідросилікату кальцію відрізняється простотою своєї конструкції. Сировинний матеріал – пісок з бункеру 1 стрічковим конвеєром 3 транспортується до розхідного бункеру 4. З розхідного бункеру віддозований матеріал подається у трубний кульовий млин 5. В трубний кульовий млин забезпечується подача води, для реалізації мокрого помелу піску заданого водо-піщаного співвідношення. Перемелений піщаний розчин вивантажують у змішувач 8 для підтримання однорідності піщаної суміші.

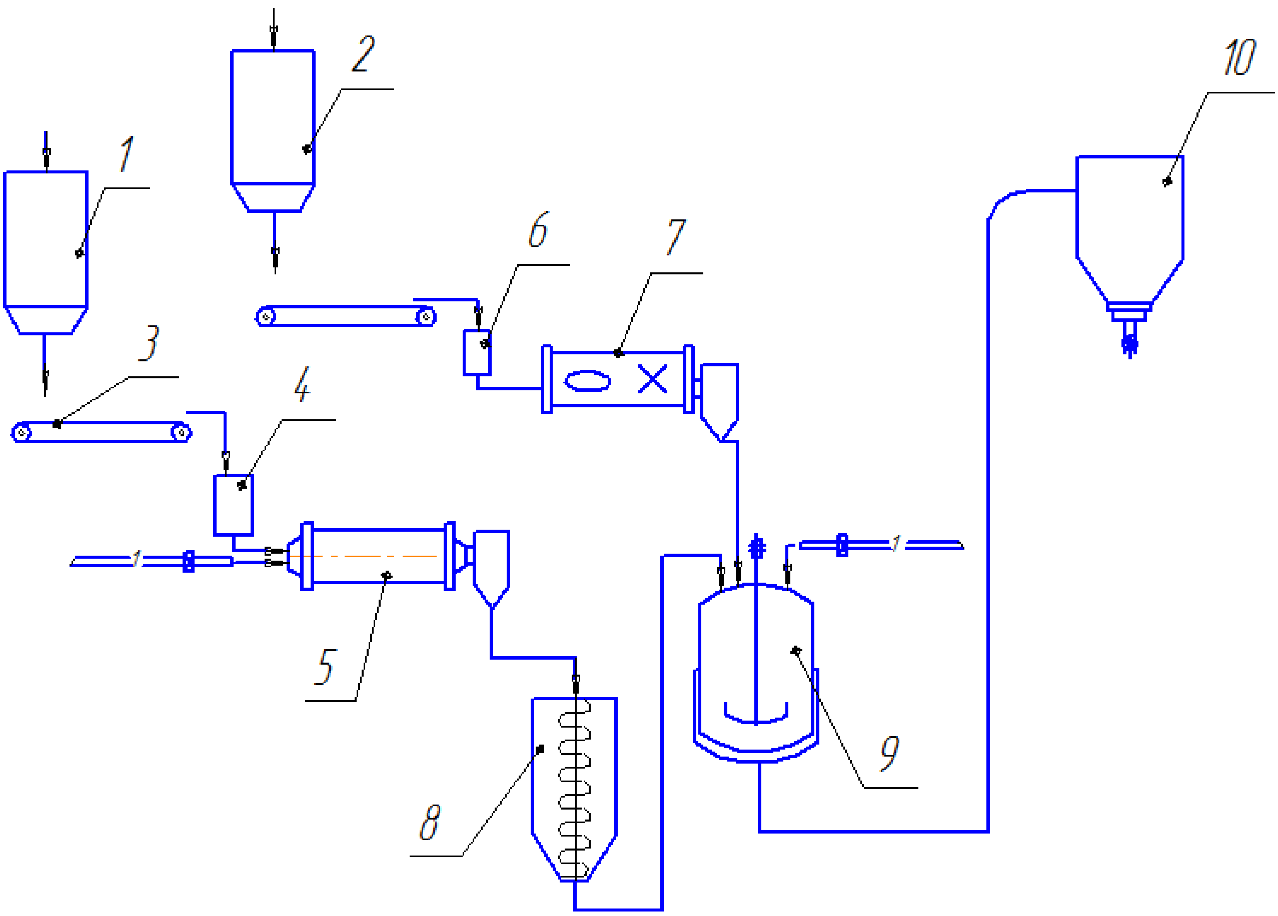


Рисунок 6.1 – Технологічна схема синтезу гідросилікату кальцію

Паралельно відбувається процес підготовки вапна. Вапно з бункеру 2 транспортується стрічковим конвеєром до розхідного бункеру вапна 6 звідки в заданій кількості потрапляє в молоткову дробарку 7. Подрібнене вапно з молоткової дробарки, піщаний розчин, та необхідна кількість води подається у реактор-змішувач, де відбуваються процес гідротермального синтезу гідросилікату кальцію. Після чого готовий продукт поступає у силос готової продукції 10.

6.1 Матеріальний баланс виробництва

Метою складання матеріального балансу є визначення необхідної питомої витрати сировинних матеріалів для виробництва синтезованого гідросилікату кальцію.

Режим роботи відділення однозмінний з тривалістю робочої зміни 8 годин.

$$T_{эф.} = T_{кал.} - T_{рем.} \tag{6.1}$$

$T_{эф}$ = 260-22 = 238 днів у році по 8 години на добу – усього 1 904 годин.

Відповідно до обраного основного обладнання, визначено потребу в сировинних матеріалах на годину, за зміну та за рік для забезпечення безперервної роботи технологічного відділення синтезу гідросилікату кальцію.

Таблиця 6.1 – Потреба в сировинних матеріалах

Назва матеріалу	Затрати		
	На годину	За зміну	За рік
Пісок, т	5	40	9 520
Вапно, т	5	40	9 520
Вода, $м^3$	20	160	38 080

Таблиця 6.2 – Матеріальний баланс реактора-змішувача на 1 годину синтезу

Затрати			Прихід		
Статті	Кількість		Статті	Кількість	
	кг	%		кг	%
Пісок	5 000	25	Гідросилікат кальцію	30 000	100
Вапно	5 000	25			
Вода	20 000	50			
Всього	30 000	100	Всього	30 000	100

6.2 Специфікація основного та допоміжного обладнання

Таблиця 6.3 – Специфікація основного та допоміжного обладнання

№ одиниці обладнання	Назва обладнання	Характеристика
1	2	3
1	Силос піску	Норма зберігання – 5 діб; Об'єм – 250 $м^3$
2	Силос вапна	Норма зберігання – 5 діб; Об'єм – 250 $м^3$
3	Стрічковий конвеєр	Ширина стрічки 400 мм; Продуктивність – 12 т/год, Потужність приводу – 3 кВт.
4	Розхідний бункер піску	Продуктивність до 20 т/год, Об'єм бункера – 1 $м^3$, Потужність електродвигуна – 0,1 кВт
5	Трубний млин МС 2х10,5	Продуктивність (мокрий помел) 17,6 т/год Діаметр барабану – 2 м, довжина – 10,52 м, кількість обертів – 23 об/хв., вага мелючих тіл – 32 т, вага млина з мелючими тілами – 120 т Потужність електродвигуна – 500 кВт

Продовження таблиці 6.3

1	2	3
6	Розхідний бункер вапна	Продуктивність до 20 т/год, Об'єм бункера – 1 $м^3$, Потужність електродвигуна – 0,1 кВт
7	Дробарка молоткова МПС-630	Продуктивність - 14 т/год, Діаметр ротора - 790 мм, Вхідна фракція до 200 мм, Частота обертання ротора – 1200 об/хв., Потужність двигуна – 30 кВт,
8	Змішувач УСМ-105	Продуктивність – 20 т/год, Частота обертання валів - 26 хв, Діаметр окружності, описуваної лопатями - 750 мм, Розміри отворів у фільтруючих решітках - 20x50/48x54/40x85 мм Встановлена потужність, кВт - 45,2
9	Реактор-змішувач	Об'єм реактора – 32 м3 Умовний тиск – 0,6 МПа
10	Силос готової продукції	Норма зберігання – 5 діб; Об'єм – 250 $м^3$

ВИСНОВКИ

1. Синтезовані у роботі низькоосновні гідросилікати кальцію (C_1S). Основним продуктом синтезу є низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH (B) та залишки вихідних компонентів.
2. Синтезовані у роботі високоосновні гідросилікати кальцію (C_2S). Основним продуктом синтезу є високоосновні гідросилікати кальцію типу $C_2SH(A)$ та $C_2SH(C)$.
3. Отримано випалені при температурі 800 °C за попередньо підібраним режимом випалювання низькоосновний $C_1S(t)$ та високоосновний $C_2S(t)$ гідросилікати кальцію.
4. Підтверджено отримані результати рентгеноструктурного аналізу результатами диференціально-термічного аналізу та результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу.
5. Встановлено, що додавання синтезованих гідросилікатів призводить до збільшення В/Ц тіста нормальної густини з 0,38 у композиції без добавки до 0,44 у композиції з 20 мас. %, що пояснюється високою питомою поверхнею добавки.
6. Досліджено залежність міцності цементного каменю від виду та кількості синтезованої добавки у віці 28 діб. Із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність композиції пропорційно зменшується: C_1S – з 25,0 до 16,1 МПа, C_2S – з 30,6 до 17,0 МПа, $C_1S(t)$ – з 23,0 до 18,1 МПа та $C_2S(t)$ – з 23,8 до 17,8 МПа.
7. Досліджено залежність міцності цементного каменю від виду та кількості синтезованої добавки у віці 90 діб. Із збільшенням кількості добавки від 5 до 20 мас. % міцність композиції пропорційно зменшується: C_1S – з 26,1 до 17,9 МПа, C_2S – з 31,6 до 19,6 МПа, $C_1S(t)$ – з 24,0 до 19,6 МПа та $C_2S(t)$ – з 29,8 до 22,0 МПа.
8. Комплексним фізико-хімічним аналізом встановлено, що основним продуктом гідратації досліджуваної композиції цементу з добавкою

гідросилікату у віці 90 діб є портлантид $Ca(OH)_2$ та залишки добре закристалізованих фаз мінералів утворених при синтезі добавки.

9. Підтверджено отримані результати рентгеноструктурного аналізу результатами диференціально-термічного аналізу. Встановлено при порівнянні інтенсивності основних піків, що характеризують наявність в системі портлантиду (d/n = 0,492; 0,263 нм), що процес гідратації портландцементу у випадку використання термообробленої добавки C_2S(t) проходить найбільш інтенсивно.
10. Встановлено, що використання у якості відбілюючої добавки гідросилікату кальцію збільшує ступінь білизни композицій на 20,5 % при додаванні добавки у кількості 25 мас. % та на 32 % при кількості добавки 50 мас. %.
11. Розроблено технологічну схему відділення гідротермального синтезу досліджуваних гідросилікатів кальцію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Супонина А.П., Галкин К.Н. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов // Хим. технология. 2009. Т.10. № 3. С. 143–149.
2. Дубровин В. К., Заславская О. М., Чесноков А. А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. 2010.Т. 189. №13. С. 59–63.
3. Логанина В. И. Влияние наполнителя на основе гидросиликатов кальция на процессы твердения известковых композитов // ВЕЖПТ. 2012. № 5.С. 30–33.
4. В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин Синтетические силикаты кальция. М.: Издательство «ИРИСБУК». 2011. 232 с.
5. Дмитриев А.М. Перспективы развития производства декоративных цементов / А.М. Дмитриев, Г.И. Чистяков // Цемент, 1977. - N o 3. – с 2.
6. Кривобородов Р.Т. Современный уровень технологии цемента и развитие производства специальных и новых видов цементов / Р.Т. Кривобородов // - В кн.: Краткие тезисы докладов на всесоюзном научно-техническом 189 совещании по химии и технологии цемента. - М.: 1978 - 25-26с.
7. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов // Ростов н/Д,: Ростовский гос. Ун-т, 2004. – 263 с.
8. Majid N. The white cement market [Електронний ресурс] / Niknam Majid Majid. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: http://www.intercem.com/ftpdocs/doha2012/Majid%20Miknam.pdf.

9. Технология вяжущих веществ / [А.Н. Боков, Ю.М. Бутт, В.К. Дейнека, С.Д. Окороков, В.Н. Юнг] // под общ. ред. В.Н Юнга– М.: Госстройиздат, 1947. – 327 с.
10. Технология вяжущих веществ / [А.Н. Боков, Ю.М. Бутт, В.К. Дейнека, С.Д. Окороков, В.Н. Юнг] // под общ. ред. В.Н Юнга– М.: Госстройиздат, 1947. – 327 с.
11. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев - М.: Высшая школа, 1980. - 460 с.
12. Теория цемента / под ред. А.А.Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. - 168 с.
13. Taylor H. F. W. Cement Chemistry / Taylor H. F. W. – London: Thomas Telford Publishing; 2 edition, 1997 – 459 p.
14. Bogye R. X. The Chemistry of Portland cement / Bogye R. X. – New York: 1995. – 326p.
15. Kurdowski W. Chemia cement / Kurdowski W. - Warzawa: PWN, 1991. – 478s.
16. Hewlett Peter C. Lea’s Chemistry of Cement and Concrete / Hewlett Peter C. - London: Butterworth-Heinemann; 4 edition, 2004.- 1092 p.
17. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology / Ghosh S.N. // Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.
18. ДСТУ Б В.2.7-257:2011 (ГОСТ 965-89) Портландцементы белые. Технические условия. – Стандартиздат, 1989.
19. Штарк Йохен, Вихт Бренд. Цемент и известь / Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. Киев, 2008, 480 с.
20. Технология белого портландцемента / А.Н.Грачьян, П.П.Гайджуров, А.П.Зубехин, Н.В.Вэтыч - М.: Стройиздат, 1970. – 72 с.
21. Химия и технология производства декоративных цементов. /[И.Ф. Пономарев, Л.И.Холопова, А.Н.Грачьян и др.] Цемент, - 1974 - № 9. - с.33- 35.

22. Слободяник Й.Я. Влияние резкогоохлаждения клинкера на цвет и свойства цементов/ [Й.Я. Слободяник, В.Е. Кордюков] // Цемент - 1938 – с. 8-10
23. Грачьян А.Н. Исследование процесса отбеливания цементного клинкера быстрым охлаждением в воде: автореф. дис. канд. техн. наук.: А.Н. Грачьян. - Новочеркасск, 1955. – I8 с.
24. Чистяков Г.И. Влияние условий отбеливания клинкера на декоративные свойства цементов / Чистяков Г.И. // В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента - М.: 1976. - т.З. - с. I58-161.
25. Лучинский, Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. - М.: Изд-во «Химия», 1971. - 470 с.
26. Simons P. Y., Dachille F. The structure of TiO2 II, a high-pressure phase of TiO2 // Acta Crystallographica. - 1976. - V. 23.- №2. - P. 334-336.
27. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. V.107. №7. P. 2891-2959.
28. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под. ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.
29. Логанина В. И. Влияние наполнителя на основе гидросиликатов кальция на процессы твердения известковых композитов // ВЕЖПТ. 2012. № 5.С. 30–33.
30. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов: учебник для вузов / Г.В. Куколев. М.: Высш. шк. 1966. 463 с.
31. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат. 1986. 286 с.
32. Горшков В.С., Савельев В.Г., Фёдоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа. 1988. 400 с.

33. Тейлор Х.Ф. Гидросиликаты кальция. Химия цементов. М.: Стройиздат. 1969. 104 с.

34. Тейлор Х.Ф. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента // Шестой международн. конгресс по химии цемента. Том 1. М.: Стройиздат. 1976. С. 19–24.

35. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция для композиционных материалов: Дисс. … док. хим. наук. Пенза. 1999. 315 с.

36. Дубровин В. К., Заславская О. М., Чесноков А. А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. 2010.Т. 189. №13. С. 59–63.

37. ДСТУ Б В.2.7-90:2011. Вапно будівельне. Технічні умови. – Введ. 01.10.2012. – К.: Мінрегіонбуд України, 2012. –22 с.

38. ДСТУ Б В.2.7-32-95. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови . – Введ. 01.01.1996. – К.: Держкоммістобудування України, 1996. – 13 с.

39. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загально будівельного призначення. Технічні умови – Введ. 01.09.2011. – К.: Мінрегіонбуд України,2011. – 14 с

40. Методичні вказівки по виконанню лабораторного практикума з дисципліни «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів» для студентів заочної форми навчання, Київ 1997. – 75 с.

41. Горшков В.С Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г . Савельев – М.: Высш. шк., 1981. – 334 с.

42. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видав. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.

43. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.

44. Пат. України 201403162. МПК C04B 7/52. Спосіб виробництва цементу з мінеральною добавкою/ Буюн О. О.// Публ. 10.10.2014

ДОДАТКИ

А Тези доповіді VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»

Б Тези доповіді міжнародної науково-технічної WEB конференції "Композиційні матеріали"