

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Donatas SIKARSKAS

ALUMOSILIKATINIŲ PUCOLANINIŲ
PRIEDŲ IR POLIVINILO ALKOHOLIO
PLAUŠO POVEIKIS LENGVOJO
KOMPOZITO STRUKTŪRAI, FIZIKINĖMS
IR MECHANINĖMS SAVYBĖMS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

Vilnius, 2023

Disertacija rengta 2017–2023 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Modestas KLIGYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

doc. dr. Ronaldas JAKUBOVSKIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

dr. Agnė KAIRYTĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, chemijos inžinerija – T 005),

doc. dr. Jiri ZACH (Brno technologijos universitetas, Čekija, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2023 m. birželio 14 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vilniustech.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2023 m. gegužės 12 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino technikos universiteto talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2023-027-M mokslo literatūros knyga

doi: 10.20334/2023-027-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2023

© Donatas Sikarskas, 2023

d.sikarskas@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Donatas SIKARSKAS

EFFECT OF ALUMINOSILICATE
POZZOLANIC ADDITIVES AND POLYVINYL
ALCOHOL FIBRE ON THE STRUCTURE
AND PHYSICAL-MECHANICAL
PROPERTIES OF THE LIGHTWEIGHT
COMPOSITE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Vilnius, 2023

The doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2018–2023.

Supervisor

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

The Dissertation Defence Council of the Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Modestas KLIĞYS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Assoc. Prof. Dr Ronaldas JAKUBOVSKIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Dr Agnė KAIRYTĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Prof. Dr Rimvydas KAMINSKAS (Kaunas University of Technology, Chemical Engineering – T 005),

Assoc. Prof. Dr Jiri ZACH (Brno University of Technology, Czech Republic, Materials Engineering – T 008).

This dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of the Scientific Field of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 14 June 2023.**

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vilniustech.lt

A notification on the intended defence of the dissertation was sent on 12 May 2023. A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Vilnius Gediminas Technical University repository <http://dspace.vgtu.lt> and the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas aliumosilikatinių pucolaninių priedų (metakaolininės, susidarančios pūsto stiklo granulių gamyboje atliekos ir naftos krekingo katalizatoriaus atliekos) poveikis lengvojo cementinio kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu hidratacijai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Papildomam tokio kompozito struktūros modifikavimui panaudotas polivinilo alkoholio plaušo priedas. Kuriamas kompozitas skirtas pramoninių energinių įrenginių paviršiams dengti, keičiant asbestinius tinkus.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba, bei priedai. Įvadiniam skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas ir uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje aptariami portlandcemenčio teslos su įvairiais aktyviaisiais priedais (cheminiais, mineraliniais, armuojančiais) hidratacijos ypatumai, jų poveikis cementinio akmens, skiedinio ir betono savybėms. Analizuojamos lengvųjų užpildų (taip pat ir pūsto stiklo granulių) charakteristikos ir jų pagrindu pagamintų kompozitų savybės ir naudojimo sritys. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašomos darbe naudotos medžiagos ir jų savybės, pateiktos lengvųjų cementinių kompozitų sudėty ir bandinių paruošimo metodika. Pateikiami taikomi tyrimo metodai, kurie parinkti siekiant išsiaiškinti pucolaninių priedų įtaką cementinio kompozito fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Trečiajame skyriuje pateikti pucolaninių priedų (katalizatoriaus, metakaolininės atliekos ir jų mišinio) poveikio portlandcemenčio hidratacijai ir kompozito su pūsto stiklo granulėmis struktūrai bei fizikinėms mechaninėms charakteristikoms tyrimų rezultatai ir jų vertinimas. Taip pat pateikti polivinilo alkoholio plaušo poveikio kompozito su mišriu pucolaniniu priedu ir pūsto stiklo granulėmis struktūrai bei savybėms tyrimų rezultatai.

Disertacijos medžiaga paskelbta dviejuose moksliniuose straipsniuose, o tyrimų rezultatai pristatyti k mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje.

Abstract

The dissertation investigates the effect of aluminosilicate pozzolanic additives (metakaolin waste formed by producing expanded glass granules and a catalyst used in catalytic cracking in an oil plant) on the hydration, structure, and physical-mechanical properties of a lightweight cement composite with expanded glass granules. For additional modification of the structure of such a composite, a polyvinyl alcohol fibre additive was used. The developed composite is intended to be plastered onto the surfaces of industrial energy equipment, replacing asbestos plasters.

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions, lists of literature, and the author's publications on the subject of the dissertation, a summary in English, and appendices. The introductory chapter discusses the research problem, and the relevance of the work, describes the research object, formulates the purpose and tasks of the work, describes the research methodology, the scientific novelty of the work, the practical significance of the work results, and defended statements. At the end of the introduction, the author's publications and conference presentations on the subject of the dissertation are presented, as well as the dissertation's structure.

The first chapter discusses the hydration characteristics of Portland cement paste with various active additives (chemical, mineral, reinforcing) and their effect on the properties of cement stone, mortar, and concrete. The analysis focuses on the characteristics of light aggregates (including expanded glass granules) and the properties and areas of use of composites made on their basis. At the end of the chapter, conclusions are formulated, and the tasks of the dissertation are clarified.

The second chapter describes the materials used in the work and their properties, the composition of lightweight cement composites, and the methodology of sample preparation. Applied research methods are presented, which were chosen to find out the influence of pozzolanic additives on the physical and mechanical properties of the cement composite.

The third section presents the research results on the effect of pozzolanic additives (catalyst waste, metakaolin waste, and its mixture) on the hydration of Portland cement and the structure and physical-mechanical characteristics of the composite with expanded-glass granules and their evaluation. It also examines and presents the research results regarding the effect of polyvinyl alcohol fibre on the structure and properties of the composite with mixed pozzolanic additive and expanded-glass granules.

The dissertation material was published in two scientific articles, and the research results were presented at four scientific conferences in Lithuania and abroad.

Žymėjimai

Santrumpos

BIŠK – bendras šilumos išsiskyrimo kiekis;
CH – kalcio hidroksidas (portlanditas);
CSH – kalcio hidrosilikatai;
DTA – diferencinė terminė analizė;
DTG – diferencinė termogravimetrinė analizė;
EDS – energijos dispersijos spektroskopija;
IŠS – išsiskyrusios šilumos srautas;
LK – lengvasis kompozitas be superplastiklio;
LKS – lengvasis kompozitas su superplastikliu;
MK – metakaolininė atlieka;
NK – aliumosilikatinė katalizatoriaus atlieka;
PC – portlandcementis;
PSG – pūsto stiklo granulės;
PVA – polivinilo alkoholio plaušas;
SI – stiprumo indeksas;
SP – superplastiklis;
TG – termogravimetrinė analizė;

UIG – ultragarso impulso sklaidimo greitis, m/s;

V/C – vandens ir cemento santykis;

V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis;

V/R – vandens ir rišiklio santykis;

XRD – rentgeno spindulių difrakcija.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas	2
Darbo tikslas.....	2
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai.....	4
Darbo rezultatų aprobavimas.....	4
Disertacijos struktūra.....	5
1. LENGVŲJŲ UŽPILDŲ IR AKTYVIŲ PRIEDŲ NAUDOJIMO CEMENTINIUOSE KOMPOZITUOSE YPATUMŲ APŽVALGA	7
1.1. Pūsto stiklo granulės lengviesiems kompozitams.....	7
1.2. Pucolaninių priedų naudojimo cementinėse medžiagose ypatumai.....	11
1.3. Katalizatoriaus atliekos ir metakaolino poveikis cementinių medžiagų hidratacijai ir savybėms	14
1.4. Superplastiklio poveikis cementinių mišinių technologinėms charakteristikoms ir cemento hidratacijai	17
1.5. Įvairaus tipo plaušo poveikis cementinių medžiagų savybėms	19
1.6. Žaliavų parinkimo ekologinis vertinimas	20

1.7. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	21
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR CEMENTINIŲ KOMPOZITŲ TYRIMO METODAI.....	23
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	23
2.2. Cementinių kompozitų sudėtis, bandinių paruošimas ir tyrimų metodai	28
2.3. Antrojo skyriaus išvados	34
3. LENGVOJO KOMPOZITO STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TYRIMAI.....	35
3.1. Pucolaninių priedų poveikis portlandcemenčio hidratacijai.....	35
3.1.1. Cemento tešlos klampos kitimas	36
3.1.2. Šiluminis hidratacijos įvertinimas	37
3.1.3. Hidratacijos produktų analizė.....	42
3.1.4. Cementinio akmens mikrostruktūros formavimosi ypatumai.....	47
3.1.5. Cementinio akmens mechaninės charakteristikos po 7 ir 28 kietėjimo parų.....	51
3.2. Pucolaninių priedų poveikis cementinio kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu struktūrai ir fizikinėms mechaninėms savybėms	52
3.2.1. Pūsto stiklo granulių sąveika su cementine matrica	53
3.2.2. Pucolaninių priedų poveikis lengvojo kompozito hidratacijos šilumai	56
3.2.3. Fizikinės ir mechaninės lengvojo kompozito savybės.....	58
3.3. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis cementinio akmens ir lengvojo kompozito supūsto stiklo granulėmis struktūrai ir savybėms	62
3.3.1. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis šilumos išsiskyrimui cemento tešloje	62
3.3.2. Polivinilo alkoholio plaušo ir cementinės matricos sąveikos įvertinimas.....	64
3.3.3. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis fizikinėms mechaninėms ir savybėms.....	69
3.3.4. Lengvojo kompozito naudojimas pramoniniame įrenginyje	74
3.4. Trečiojo skyriaus išvados	75
BENDROSIOS IŠVADOS	79
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	81
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	95
SUMMARY IN ENGLISH.....	97
PRIEDAS.....	113

Contents

INTRODUCTION	1
Problem formulation	1
Relevance of the dissertation	2
Research object	2
Aim of the dissertation	2
Task of the dissertation	3
Research methodology	3
The scientific novelty of the dissertation.....	3
The practical value of the research findings	4
Defended statements	4
Approval of the research findings	4
Structure of the dissertation	5
1. OVERVIEW OF THE FEATURES OF THE USE OF LIGHT AGGREGATES AND ACTIVE ADDITIVES IN CEMENT COMPOSITES.....	7
1.1. Expanded glass granules for lightweight composites	7
1.2. Peculiarities of using pozzolanic additives in cementitious materials	11
1.3. Effects of catalyst waste and metakaolin on the hydration and properties of cementitious materials	14
1.4. Effect of superplasticiser on technological characteristics of cement mixtures and cement hydration.....	17
1.5. Effect of different types of fibres on the properties of cementitious materials	19

1.6. Ecological evaluation of the selection of raw materials	20
1.7. Conclusions of the First Chapter and formulation of dissertation objectives ..	21
2. USED MATERIALS AND TESTING METHODS OF CEMENT	
COMPOSITES.....	24
2.1. Materials used for the investigation.....	24
2.2. Composition of the materials under investigation and the investigation methods.....	28
2.3. Conclusions of the Second Chapter	34
3. STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE LIGHTWEIGHT COMPOSITE	35
3.1. Effect of pozzolanic additives on Portland cement hydration	35
3.1.1. Variation of cement paste viscosity	36
3.1.2. Thermal evaluation of hydration.....	37
3.1.3. Analysis of the resulting hydration products	42
3.1.4. Peculiarities of cement stone microstructure formation.....	47
3.1.5. Mechanical characteristics of cement stone after 7 and 28 days of curing.....	51
3.2. Effects of pozzolanic additives on the structure and physical-mechanical properties of cement composite with expanded glass granule aggregate.....	52
3.2.1. Interaction of expanded glass granules with cement matrix	53
3.2.2. Calorimetric investigations of lightweight composites.....	56
3.2.3. Effect of pozzolanic additives on the heat of hydration of lightweight composite	58
3.3. Modification of the structure and properties of cement stone and light composite with expanded glass granules with polyvinyl alcohol fibre.....	62
3.3.1. Effect of Polyvinyl alcohol fibre on heat release in cement paste	62
3.3.2. Evaluation of the interaction between Polyvinyl alcohol fibre and cement matrix.....	64
3.3.3. Effect of Polyvinyl alcohol fibre on physical-mechanical properties of lightweight composite with expanded glass beads	69
3.3.4. Use of lightweight composite in an industrial facility	74
3.4. Conclusions of the Third Chapter.....	75
GENERAL CONCLUSIONS	79
REFERENCES	81
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	95
SUMMARY IN ENGLISH.....	97
ANNEX	113

Įvadas

Problemos formulavimas

Projektuojant cementinių medžiagų (skiedinių, tinkų, betonų) sudėtį su pūsto stiklo granulėmis, svarbus ne tik tokio užpildo tūris medžiagoje, nuo kurio priklauso jos mechaninės, izoliacinės, atsparumo ugniai ir kt. charakteristikos, bet ir cementinės matricos kokybė. Cementinės matricos savybėms pagerinti gali būti naudojamos mišrios aliumosilikatinės pucolaninės atliekos. Darbe naudojama cemento hidrataciją greitinantį naftos krekingo katalizatoriaus priedą ir lėtinantį – metakaolininę atlieką, susidarančią pūsto stiklo granulių gamyboje. Tačiau nežinomas jų bendras poveikis cemento hidratacijai, teslos reologinėms charakteristikoms, sukiėtėjusios medžiagos struktūrai ir eksploatacinėms savybėms.

Svarbus yra ir lengvųjų medžiagų (ypač skirtų tinkuoti) džiūstamojo traukumo rodiklis. Žinoma, kad džiūstamąjį traukumą galima sumažinti naudojant plaušinius priedus. Darbe panaudotas polivinilo alkoholio plaušas, pasižymintis padidintu sukibimu su cementine matrica, todėl turi būti įvertintas tokio plaušo poveikis ne tik kuriamos kompozitinės medžiagos džiūstamajam traukumui, bet ir kitoms eksploatacinėms savybėms.

Darbo aktualumas

Įvairių atliekų naudojimas statybinių medžiagų gamyboje svariai prisideda prie aplinkos apsaugos problemų sprendimų. Cementinėse medžiagose jau seniai naudojamos įvairios pucolaninėmis savybėmis pasižyminčios atliekos – aukštakrosnių pelenai, mikrosilicio dioksidas ir kt. Skirtingos atliekos įvairiai veikia portlandcemenčio hidrataciją – gali ją greitinti arba lėtinti. Kartu naudojant portlandcemenčio rišimąsi greitinančią arba lėtinančią priedą, atsiranda galimybė ne tik pagerinti cementinės medžiagos eksploatacines savybes, bet ir reguliuoti cemento hidratacijos procesą. Tokiu greitinančiu ir lėtinančiu priedu gali būti naftos krekinge naudotas katalizatorius ir pūsto stiklo granulių gamybos proceso metu gauta metakaolininė atlieka.

Kaip užpildas lengvųjų kompozitų (betonų, skiedinių ir įvairios paskirties tinkų) gamyboje gali būti naudojamos pūsto stiklo granulės, pagamintos iš stiklo atliekų. Ekologiniu požiūriu svarbus yra tokio produkto taikymo galimybių išplėtimas, kuris skatintų stiklo atliekų perdirbimą ir tolesnį naudojimą. Pūsto stiklo granulės gali būti naudojamos kaip kompozito, skirto pramoninių energinių katilų paviršiams dengti, užpildas. Kompozitas su tokiais užpildais pasižymi geromis izoliacinėmis charakteristikomis, yra nedegus ir lengvas. Naudojant cementinėse medžiagose pūsto stiklo granules su aliumosilikatinėmis pucolaninėmis atliekomis ir plaušais, galima ne tik sumažinti cemento kiekį jų sudėtyje, bet ir pagerinti kompozitų eksploatacines savybes.

Tyrimų objektas

Lengvasis kompozitas su pūsto stiklo granulių užpildu ir polivinilo alkoholio plaušu, modifikuotas mišriu aliumosilikatiniu pucolaniniu priedu ir skirtas pramoninių energinių įrenginių paviršiams dengti.

Darbo tikslas

Ištirti ir sukurti modifikuotos struktūros lengvą cementinį kompozitą su pūsto stiklo granulių užpildu, skirtą energinių įrenginių paviršiams tinkuoti, tam naudojant mišrų aliumosilikatinį pucolaninį priedą ir polivinilo alkoholio plaušą.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti sprendžiami šie uždaviniai:

1. Nustatyti mišraus aliumosilikatinio pucolaninio priedo, susidedančio iš naftos krekinge naudoto katalizatoriaus ir pūsto stiklo granulių gamybos procese susidaranti metakaolininės atliekos, poveikį portlandcemenčio hidratacijai.
2. Ištirti mišraus pucolaninio priedo poveikį neplastifikuoto ir plastifikuoto lengvojo cementinio kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
3. Ištirti pūsto stiklo granulių sąveiką su cementine matrica.
4. Nustatyti polivinilo alkoholio plaušo poveikį portlandcemenčio hidratacijai ir cementinio kompozito struktūros formavimuisi.
5. Ištirti polivinilo alkoholio plaušo poveikį kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu džiūstamajam traukumui ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms.
6. Įvertinti sukurta lengvąjį kompozitą realiomis eksploatacijos sąlygomis.

Tyrimų metodika

Cementinių medžiagų struktūrai vertinti buvo naudojami skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės, termografinės ir ultragarsinės analizės metodai. Rišamųjų medžiagų hidratacijos metu išsiskyrusiai šilumai įvertinti naudota diferencinė kalorimetrija. Cementinės tešlos ir kompozitų fizikinės ir mechaninės savybės nustatytos taikant standartines tankio, atsparumo suirimui, gniuždymo ir lenkimo stiprių metodikas.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Naudojant skirtingo poveikio – greitinantį ir lėtinantį – portlandcemenčio hidrataciją aliumosilikatinius pucolaninius priedus (naftos krekinge naudotas katalizatorius ir metakaolininė atlieka, susidaranti pūsto stiklo gamybos procese) santykiu 1:1, rišamojoje medžiagoje ir kompozite su pūsto stiklo granulėmis dominuoja lėtinantis portlandcemenčio hidrataciją metakaolininės atliekos poveikis. Šios žinios papildo informaciją apie portlandcemenčio ir mišrių pucolaninių medžiagų hidratacijos mechanizmą.

2. Atskleisti pūsto stiklo granulių sąveikos su cementine matrica ypatumai, rodantys, kad toks užpildas cementinėje medžiagoje nėra inertinis. Šios žinios sudaro prielaidas teoriniam naujų statybinių medžiagų kūrimo pagrindimui.
3. Nustatyta polivinilo alkoholio plaušo įtaka lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis ir mišriu pucolaniniu priedu mikrostruktūros formavimuisi sąlyčio zonoje su cemento matrica, kai lokaliai aplink plaušą susiformuoja sutankintas hidratų sluoksnis ir dėl to sumažėja lengvojo kompozito džiūstamasis traukumas.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Remiantis atliktais tyrimais, buvo sukurtas lengvasis kompozitas, kuris gali būti naudojamas kaip neasbestinis tinkas pramoninių energinių įrenginių paviršiams dengti jų hermetiškumui užtikrinti. Gautos naujos žinios apie aliumosilikatinės pucolaninės atliekos poveikį portlandcemenčio hidratacijai, teslos klampiui, cementinio akmens struktūros formavimuisi gali būti panaudotos kitoms cementinėms medžiagoms projektuoti.

Ginamieji teiginiai

1. Aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai – naftos krekinge naudotas katalizatorius, metakaolininė atlieka, susidaranti pūsto stiklo granulių gamybos procese, arba jų mišri kompozicija santykiu 1:1 – gali būti naudojami portlandcemenčio ir kompozitinės cementinės medžiagos su pūsto stiklo granulėmis hidratacijos parametrams reguliuoti.
2. Polivinilo alkoholio plaušo priedas (20 μm skersmens ir 8 mm ilgio) cementiniame kompozite su pūsto stiklo granulėmis ir aliumosilikatiniu pucolaniniu priedu veikia mikrostruktūros formavimąsi sąlyčio zonoje su cementine matrica, dėl to pagerėja tokios medžiagos fizikinės ir mechaninės savybės.

Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema yra išspausdinti du moksliniai straipsniai *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo rodiklį (Sikarskas et al., 2021; Antonovič et al., 2019).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti keturiuose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas Lietuvos ateitis“, tema „Kompozitinio priešgaisrinio tinko struktūros ir savybių tyrimai“, 2018–2020 m., Vilnius, Lietuva.
- Tarptautinėje konferencijoje „13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis“, pranešimo tema „Effects of pozzolan waste on hydration and performance of Portland cement and foam glass based plaster“, 2018 m., Lenkija.
- Tarptautinėje konferencijoje „Organizing Committee of the 5th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium WMCAUS 2020“, pranešimo tema „Effect of polyvinyl alcohol fibre on the microstructure and properties of cement composite with expanded glass aggregates“, 2020 m., Čekijos Respublika.
- Tarptautinėje konferencijoje „International Conference Binders and Materials, 19th ICBM: International Conference Binders and Materials“, pranešimo tema „Influence of PVA fibre on the properties of cement composite“, 2020 m., Brno, Čekijos Respublika.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros šaltinių sąrašas, autorius publikacijų disertacijos tema sąrašas ir santrauka anglų kalba.

Darbo apimtis – 113 puslapių. Rengiant šį darbą naudotos 4 sunumeruotos formulės, 46 paveikslai ir 18 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 163 literatūros šaltinių.

Lengvųjų užpildų ir aktyvių priedų naudojimo cementiniuose kompozituose ypatumų apžvalga

Skyriuje aptariami portlandcemenčio teslos su įvairiais aktyviaisiais priedais (cheminiais, mineraliniais, armuojančiais) hidratacijos ypatumai, jų poveikis cementinio akmens, skiedinio ir betono savybėms. Analizuojamos lengvųjų užpildų (taip pat ir pūsto stiklo granulių) charakteristikos ir jų pagrindu pagamintų kompozitų savybės ir naudojimo sritys. Skyriaus tematika paskelbti du autoriaus (su bendraautoriais) straipsniai (Antonovič et al., 2019, Sikarskas et al., 2021).

1.1. Pūsto stiklo granulės lengviesiems kompozitams

Dabartinės pasaulio statybų tendencijos rodo, kad daug pastangų skiriama tam, kad pastatų svoris būtų kuo mažesnis. Tai ypač aktualu miestų aglomeracijose, kur dėl žemės ploto trūkumo yra poreikis statyti vis aukštesnius pastatus. Galimas sprendimas sumažinti pastato svorį ir optimizuoti konstrukcijų šilumos izoliaciją – naudoti betonus su lengvais užpildais. Lengvesnis betonas turi akivaizdų pranašumą pagal stiprumo ir svorio santykį. Naudojant betone įvairaus tipo lengvuosius užpildus, galima sumažinti ne tik konstrukcijos masę, bet ir sumažinti

plieno armatūros skerspjūvį kolonose, sijose bei plokštėse (Topcu, 1997). Reikia pažymėti, kad lengvasis betonas gali būti naudojamas ne tik siekiant sumažinti statinio svorį, bet ir tam, kad žemės drebėjimo metu sumažėtų rizika konstrukcijoms suirti, nes žinoma, kad sukeliamas drebėjimo jėga, kuri veiks statinio konstrukciją, bus proporcinga tų konstrukcijų masei.

Dar vienas lengvųjų užpildų pranašumas yra tas, kad, juos naudojant betone, sumažėja jo šiluminio plėtimosi koeficientas, pagerėja konstrukcijų šilumos ir garso izoliacija (Topcu et al., 1997). Užpildas, naudojamas lengvuosiuose betonuose, gali būti pagamintas iš iškastinių žaliavų ir tai yra pemza, perlitas, vermikulitas, keramzitas arba skalūnas.

1.1 lentelė. Lengvųjų užpildų, pagamintų iš gamtinių medžiagų ir atliekų, savybės (Mueller et al., 2008)

Table 1.1. Properties of lightweight aggregates made from natural materials and waste (Mueller et al., 2008)

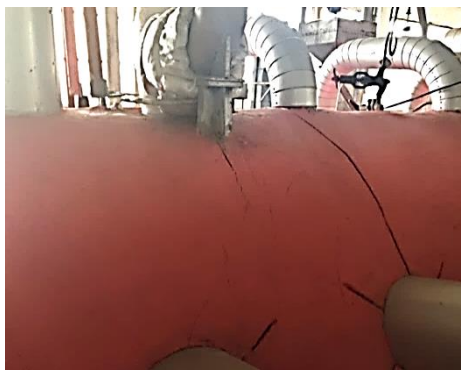
Lengvųjų užpildų savybės	Lengvieji užpildai iš natūralių žaliavų		Lengvieji užpildai iš atliekų		
	Perlitas ir vermikulitas	Keramzitas	PSG	Granulės iš malto smėlio	Lakieji pelenai su priedais
Lydimosi temperatūra (°C)	~900	1100–1200	750–900	1000–1080	1000–1300
Piltinis tankis (kg/m ³)	32–400	160–850	190–300	250–600	710–1400
Šilumos laidumo koeficientas (W/m·K)	0,04–0,06	0,08–0,12	0,07	0,06–0,09	0,07

Granulės gali būti gaminamos ir iš įvairių atliekų: iš malto stiklo atliekų – pūsto stiklo granulės (PSG); iš malto smėlio, naudoto pemzos gamyboje; mineralinių putų granulės, pagamintos iš mineralinių medžiagų, flusų ir putojančių priedų; užpildas, gautas iš nuotekų dumblo ir molio mišinio. Granulės taip pat gali būti pagamintos iš lakiųjų pelenų, kurių likutinis anglies kiekis yra 3–5 %, betono arba smulkaus malto anglies priedo (Mueller et al., 2008). Dalies minėtų užpildų savybės pateiktos 1.1 lentelėje.

Kaip matome (1.1 lentelėje), užpildai, pagaminti iš atliekų, yra lengvieji, pasižymi geromis izoliacinėmis savybėmis ir gali pakeisti užpildus, pagamintus iš iškastinių žaliavų, lengvųjų kompozitų gamyboje.

PSG užpildas, kuris bus naudojamas šio darbo tyrimuose, pagamintas iš malto stiklo atliekos. Todėl jis turi didelį potencialą kaip alternatyvi ekologiška

žaliava lengvojo betono, skiedinio ir kitų statybinių medžiagų gamyboje (Hurley, 2003; Limbachiya, 2004; Limbachiya et al., 2012). Perspektyvu naudoti PSG tinkuose, kurie naudojami energinių įrenginių ir jų dalių (vamzdžių, katilų, rezervuarų, kanalų ir kt.) mūro konstrukcijose (1.1 pav., a), arba tinkuose, naudojamuose naftos ir chemijos pramonės įvairių statinių metalo konstrukcijų apsaugai nuo gaisro (juose kaip užpildas dažniausiai naudojamas vermikulitas) (1.1 pav., b). Šiame paveiksle galima matyti, kad tradiciniai priešgaisriniai tinkai dažnai sutrūkinėja ir dėl to sumažėja jų izoliavimo efektyvumas kilus gaisrui. Analogiškos problemos (trūkinėjimas) pastebimas ir šiluminių įrenginių tinkuose. Tam įtakos turi aukštesnė tokių įrenginių temperatūra (kartais siekia $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir įrenginių vibracija. Trūkinėjant tinkui, sumažėja katilo hermetiškumas ir padidėja šilumos nuostoliai.



a)



b)

1.1 pav. Energinio katilo izoliacinio sluoksnio (a) ir metalinių konstrukcijų tradicinio priešgaisrinio tinko (b) trūkinėjimas

Fig. 1.1. Cracking of the energy boiler's insulation layer (a) and of the metal structures' traditional fire resistance plaster (b)

Nuo 1990 m. energiniams katilams tinkuoti vietoje kenksmingų žmogaus sveikatai asbesto turinčių medžiagų (tinkai, lengvieji betonai, plokštės) naudojami cementiniai tinkai su tokiais užpildais, kaip smėlis, perlitas ir kt. Tokių medžiagų fizikinės ir mechaninės savybės svyruoja plačiame intervale (1.2 lentelė).

Pūsto stiklo granulės, kurios pagal savo savybes tinka naudoti energinių katilų tinkų gamybai, yra smulkiai aktyta statybinė medžiaga (poringumas 85–90 %), kuri yra švari, lengva, ugniai atspari, lengvai apdirbama ir draugiška gamtai. Palyginus su plačiai naudojamu lengvųjų betonų gamyboje keramzitu, PSG yra išdegta ir išpūsta esant 800–900 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, o keramzitas – 1100–1200 $^{\circ}\text{C}$ (Hrma, 2009; Ozguven et al., 2012). Dabartinėje PSG gamyboje naudojama 98 %

įvairios stiklo atliekos ir tik 2 % švaraus stiklo (Jasaitienė, 2010). Kadangi vienas iš dabartinių reikalavimų statybos pramonėje yra mažas taršos rodiklis, susidomėjimas PSG ir pagamintais jo pagrindu kompozitais nuolat didėja (Hojaji, 1989 Hurley, 2003; Vereshagin et al., 2008).

1.2 lentelė. Beasbesčių tinkų, naudojamų katilų konstrukcijoms įrengti charakteristikos
Table 1.2. Asbest-free plasters used for the installation of boiler structures

Charakteristika	Tinko markė		
	„Statmix AT“ ¹	su asbestu ²	„Cemcrete“ ³
Gniuždymo stipris (MPa)	≥ 6 (po 28 parų)	nenurodyta	nenurodyta
Tankis (kg/m ³)	1600	1400–1500	1300
Šilumos laidumo koeficientas 20 °C temperatūroje (W/m·K)	–	0,16	0,6

¹ <http://www.izola.lt/lt/statmix.htm>

² <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294817/4294817536.htm>

³ https://www.cemcrete.co.za/uploads/2/4/1/1/24115635/boiler_plaster_datasheet.pdf

Dėl mažo pūsto stiklo granulių tankio šios medžiagos gniuždymo stipris yra santykinai mažas. Pūsto stiklo granulių gamintojai nurodo, kad granulių gniuždymo stipris svyruoja 1,7–2,5 MPa. Šiai charakteristikai įtakos turi PSG apvalkalo storis, poringumas ir skaldytų grūdelių procentas (Ke et al., 2009). Kai užpildo tankis yra mažesnis nei 1000 kg/m³, betono tamprumo modulis ir gniuždymo stipris priklauso nuo užpildo tūrio betone (Ke et al., 2009). Tai reiškia, kad, įtraukiant PSG į cemento kompozitą, jo mechaninės savybės gali būti apribotos dėl PSG gana mažo gniuždymo stiprio. Todėl lengvojo kompozito su PSG mechanines charakteristikas dažnai gali užtikrinti tik kito jo komponento – cementinės matricos – mechaninės savybės. Projektuojant tinko sudėtis su PSG ir atsižvelgiant į katilų konstrukcijų vibraciją, jų mechaninės savybės turi būti pakankamai aukštos.

Atlikta analizė rodo, kad, atsižvelgiant į žiedinės ekonomikos iššūkius, lengvieji užpildai, pagaminti iš atliekų, bus vis daugiau naudojami statybinėse medžiagose. Priklausomai nuo naudojimo kompozito paskirties, gali atsirasti poreikis išspręsti jų neaukštų mechaninių charakteristikų klausimą. Viena iš ekologiškų medžiagų yra PSG. Jų naudojimo galimybes išplečia parinkta kompozito, tinkamo energinių katilų konstrukcijoms, sudėtis.

1.2. Pucolaninių priedų naudojimo cementinėse medžiagose ypatumai

Projektuojant cementinio tinko, betono ar kito produkto sudėtį su PSG, svarbus ne tik šio užpildo tūris medžiagoje, nuo kurio priklauso medžiagos izoliacinės, atsparumo ugniai ir kt. charakteristikos, bet ir cementinės matricos kokybė (struktūra, stipris, poringumas, cheminis atsparumas ir kt.). Cementinės matricos savybėms pagerinti gali būti naudojami įvairūs priedai. Mineraliniai priedai (pucolaninės prigimties medžiagos), greitinantys cemento hidrataciją arba dalyvaujantys hidratacijos procese, pagerina sukietėjusios cementinės medžiagos struktūrą ir mechanines bei kitas charakteristikas (Skripkiūnas, 2007). Vienas iš tokių priedų, naudojamų su portlandcemenčiu, yra pucolaninės prigimties medžiagos. Tai silikatinės, aluminatinės medžiagos (Baltakys et al., 2010), kurios, dalyvaujant vandeniui, reaguoja su kalcio hidroksidu (CH, vienu iš pagrindinių portlandcemenčio hidratacijos produktų, 1.3 lentelė) ir susidaro naujadarai, pasižymintys cementinės medžiagos savybėmis: kalcio hidrosilikatai CSH arba CASH, mažinantys CH kiekį cementinėje tešloje (Taylor, 1997; Kurdowski, 2010). Kaip įprasta, gaunama medžiaga pasižymi geresnėmis mechaninėmis charakteristikomis, tankesne struktūra, padidėja jos atsparumas cheminiam poveikiui (mažiau CH gali būti išplauta cheminės atakos metu) (Bumanis et al., 2013).

1.3 lentelė. Portlandcemenčio komponentų hidratacijos reakcijos (Jolicoeur & Simard 1998)

Table 1.3. Hydration reaction for components of Portland cement (Jolicoeur & Simard, 1998)

Komponentas	Komponento masė, %	Hidratacijos produktas	V/M*
C ₃ S	55	CSH, CH	0/24
C ₂ S	20	CSH, CH	0/21
C ₃ A	6	Monosulfatai	0/80
		Etringitas	2/13
C ₄ AF	9	C ₆ AFH ₁₂	0/37
CaSO ₄ (tirpus)	–	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0/26
CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	–	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0/19
CaO	–	CH	0/32
Įprastinis portlandcementis	–	CSH, CH Monosulfatai, etringitas	0/30

*V/M – vandens ir sausos medžiagos santykis

Nustatyta (Sha et al., 2001), kad panaudoti PSG cementiniams kompozitams, eksploatuojamiems drėgnoje aplinkoje, yra sudėtinga dėl ASR – šarmų ir silicio dioksido reakcijos. Tačiau išvengti ASR neigiamo poveikio cementinėje medžiagoje galima pridendant į ją pucolaninių priedų ir naudojant cementą su mažu šarminių oksidų kiekiu.

Reikia taip pat pažymėti, kad, naudojant pucolaninius priedus, galima sumažinti cemento kiekį, reikalingą medžiagai pagaminti. Tai svarbu ekologiniu požiūriu, nes cemento gamyboje išsiskiria didelis CO₂ kiekis ir reikia sunaudoti daug energijos ir iškastinio kuro (Nagi et al., 2019; Imbabi et al., 2012). Todėl daug tyrimų nukreipiami į tai, kaip sumažinti cemento klinkerio naudojimą pakeičiant jį cementiniame rišiklyje įvairiais mineraliniais priedais.

Tokio plačiai naudojamo mineralinio priedo kaip lakieji pelenai tipiškas kiekis cementiniame rišiklyje siekia apie 35 % (Hemalatha et al., 2017). Tačiau tiriami betonai ir su ypač dideliu lakiųjų pelenų kiekiu (70–80 %) (Durán–Herrera et al., 2011; Huang et al., 2013). Naudojamos ne tik gamtinės pucolaninės medžiagos (vulkaninės uolienos, molis ir kt.) (Yuan et al., 2021), bet ir įvairios pramonės atliekos: mikrosilicio dioksidas, lakieji pelenai, aukštakrosnių šlakas, ryžių lukštų pelenai, naftos perdirbimo įmonių katalizinio krekingo naudotas katalizatorius ir kt. (Juenger et al., 2019; Jamil et al., 2016; Sezer, 2012). 1.4 lentelėje pateikta plačiau naudojamų pucolaninių medžiagų cheminė sudėtis (Malhotra, 1989) ir jų charakteristikos.

1.4 lentelė. Mineralinių priedų cheminė sudėtis ir fizikinės charakteristikos (Malhotra, 1989)

Table 1.4. Chemical composition and physical characteristics of mineral additives (Malhotra, 1989)

	F klasės lakieji pelenai	C klasės lakieji pelenai	Šlakas	Mikro- silicio dioksi- das	Deg- tasis molis	Degta- sis f ska- lūnas	Meta- kao- linas
SiO ₂ , %	52	35	35	90	58	50	53
Al ₂ O ₃ , %	23	18	12	0,4	29	20	43
Fe ₂ O ₃ , %	11	6	1	0,4	4	8	0,5
CaO, %	5	21	40	1,6	1	8	0,1
SO ₃ , %	0,8	4,1	9	0,4	0,5	0,4	0,1
Na ₂ O, %	1,0	5,8	0,3	0,5	0,2	–	0,05
K ₂ O, %	2,0	0,7	0,4	2,2	2	–	0,4

1.4 lentelės pabaiga

	F klasės lakai pelenai	C klasės lakai pelenai	Šlakas	Mikro- silicio dioksi- das	Deg- tasis molis	Degta- sis f ska- lūnas	Meta- kao- linas
Kaitinimo nuosto- liai, %	2,8	0,5	1,0	3,0	1,5	3,0	0,7
Savitasis paviršius, m ² /kg	420	420	400	20 000	990	730	19 000
Santy- kinis tankis	2,38	2,65	2,94	2,40	2,50	2,63	2,50

Skirtingų pucolaninių medžiagų poveikis cemento hidratacijos mechanizmui gali skirtis (Lapeyre et al., 2018). Nurodoma, kad jau ankstyvuojų hidratacijos periodu dėl didelio pucolaninio priedo savitojo paviršiaus gali formuotis CSH branduoliai (Meng et al., 2016; Bentz et al., 2000) ir taip pagreitinamas hidratacijos procesas. Tačiau kai tokių pucolanų, kaip mikrosilicio dioksido arba metakaulino, kiekis yra per didelis (>10 %) jų dalelės aglomeruojasi ir CSH procesas ankstyvuojų cemento hidratacijos periodu praktiškai nevyksta (Lapeyre et al., 2018). Pažymima, kad $\text{Al}(\text{OH})_4$ jonai, išsiskiriantys metakaulino tirpimo metu, slopina CSH branduolių susidarymą. Vėlesniuose hidratacijos perioduose pucolaniniai priedai reaguoja su kalcio hidroksidu, susidarant CSH geliui.

Naudojant mišrius pucolaninius priedus, skirtingai veikiančius cemento hidratacijos mechanizmą, galima pasiekti naujų teigiamų efektų. Taip nustatyta (Soriano, 2016), kad, naudojant mažesnio aktyvumo pucolanines medžiagas (pvz., lakiuosius pelenus, savitasis paviršius ~400 m²/kg, 1.3 lentelė) su kita medžiaga, kurios aktyvumas yra didelis, galima padidinti lakiųjų pelenų efektyvumą. Toks rišiklis gali pasižymėti geresnėmis savybėmis, palyginus su įprasta rišamąja medžiaga (kurioje panaudotas tik vienas pucolaninis priedas). Nustatyta, kad naftos gamyboje susidaranti katalizatoriaus atlieka (NK) yra tas antras pucolaninis priedas, kuris gali efektyviai suaktyvinti lakiuosius pelenus (Zornaza et al., 2008; Wilinska et al., 2014; Soriano et al., 2016; Velazquez et al., 2016; Gurdian et al., 2018; Costa et al., 2018). Buvo nustatyta, kad mišriuose rišikliuose su lakiaisiais pelenais NK greitina cemento hidrataciją ir greičiau nei lakieji pelenai inicijuoja pucolanines reakcijas.

Kadangi ankstyvuojų cemento hidratacijos periodu NK yra gana aktyvus, gali būti įdomus jo naudojimas ne tik kompozicijoje su mažo aktyvumo mineraliniais priedais, bet ir su aktyviu pucolaniniu priedu – metakaulinu.

1.3. Katalizatoriaus atliekos ir metakaolino poveikis cementinių medžiagų hidratacijai ir savybėms

Katalizatoriaus atliekos, kurios per metus pasaulyje susidaro daugiau kaip 800 tūkstančių tonų (Antonovič et al., 2020), pagrindą sudaro Al_2O_3 (~40 %) ir SiO_2 (~50 %) (Pacewska, 2013). Medžiaga naudojama kataliziniame krekinge. Tai naftos cheminis procesas, kurio užduotis – modifikuoti tam tikrų angliavandenilių molekulinę struktūrą ir gauti kurą aukštos kokybės varikliams (Domone, 2007). Krekingo procesui naudojamas katalizatorius yra medžiaga, sudaryta iš Y tipo cecolito, kuris yra mikroporingas kristalinis aliuminio silikatas, susidedantis iš tetraedrų $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ir $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Katalizinio krekingo proceso metu katalizatorius apdorojamas regeneratoriuje, dėl kurio pasikeičia jo elgsena ir susidaro amorfinė medžiaga, todėl sumažėja krekingo proceso aktyvumas (Agamez et al., 2006). Kai kurie iš šių katalizatorių (ECAT) pašalinami iš krekingo įrenginių, nes jų aktyvumas mažas, ir pakeičiami naujais katalizatoriais; kiti (EPCAT) surenkami elektrostatinuose filtruose (Lomas et al., 2006).

Daugelis tyrimų parodė, kad katalizatoriaus atlieka (ECAT ir EPCAT) pagerina ir portlandcemenčio, ir aluminatinio cemento gaminamų medžiagų savybes. Todėl šios atliekos antrinio naudojimo cementinėse medžiagose tyrimai yra nuolat vykdomi (Da et al., 2020; Malaiskiene et al., 2021; Vaičiukynienė et al., 2021).

Tiriant NK priedo poveikį portlandcemenčio hidratacijai, nustatytas jo greitinantis efektas cemento hidratacijai jau pradžioje jos periodu (Pacewska et al., 2002; Payá et al., 2003). Pacewska ir kt. (2000) nustatė, kad nedidelis NK kiekis (5–10 % cemento pakeitimas) veikia kaip cemento hidratacijos akceleratorius. Tačiau didesnis jo kiekis (> 0 %) sumažina išsiskiriančios hidratacijos metu šilumos kiekį per 72 valandas tikriausiai dėl to, kad susidarė mažesnis kalcio hidrosilikato (CSH) kiekis.

Payá ir kt. (2003) nustatė, kad cemento ir NK mišinys susidaro ne tik CSH, bet ir tokie hidratacijos produktai, kaip kalcio hidroaluminatai (CAH) bei kalcio hidro aliumosilikatai (CASH). Jie yra labai panašūs į tuos, kurie formuojasi cemento kompozicijose su kitu pucolaninių priedu – metakaolinu. Tas pats autorius (Payá et al., 2002) palygino tokių pucolaninių priedų, kaip mikrosilicio dioksidas (SM), metakaolinas (MK), ryžių lukštų pelenai (RLP) ir NK, efektyvumą, kuris pagal gautus rezultatus buvo išdėstytas taip: $\text{NK} > \text{MK} > \text{RLP} > \text{SM}$.

Katalizatoriaus atlieka, kaip ir kiti pucolaniniai priedai, padidina cementinių medžiagų mechanines charakteristikas (Hsiu-Liang et al., 2004). Pažymima, kad jos priklauso nuo NK prigimties, jo kiekio, V/C santykio, granulometrinės sudėties (geresni rezultatai gauti su maltu NK (Payá et al., 1999, 2003; Pacewska et al., 2004)).

Įvairiuose tyrimuose (Su et al., 2000; Costa et al., 2012; Vaičiukynienė et al., 2015) gauti rezultatai rodo, kad maksimalus cementinės medžiagos stipris buvo

gautas, kai NK kiekis jos sudėtyje buvo ~10 %, Aptardamas atliekos utilizavimo galimybes Al-Jabri ir kt. (2013), remdamiesi savo tyrimų rezultatais, nurodo, kad nebloginant cementinio skiedinio charakteristikų, 15–20 % cemento gali būti pakeista NK. Lomas ir kt. (2007) nurodo, kad kiekvienu atveju reikia parinkti optimalų NK kiekį, atsižvelgiant į cementinės medžiagos sudėtį.

Įdomus aspektas, susietas su NK veikimu cemento rišiklyje, pateiktas Aleknavičiaus (2010) darbe. Autorius iškėlė NK poveikio kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos mechanizmui hipotezę. Jis nurodo, kad, sumaišius sausuosius cemento kompozicijos komponentus su vandeniu, dėl savo gerų sorbcinių savybių NK įgeria tam tikrą vandens kiekį. Dėl „sumažėjusio“ vandens kiekio greičiau nei be NK pasiekiamas tirpalo įsisotinimas cemento mineralų jonais ir anksčiau ima formuotis cemento kristalohidratams. Pradėjus formuotis kristalohidratams, dalis vandens iš NK dalelių patenka į cementinę matricą ir naudojama tolesniam cemento hidratacijos procese. Vyksta papildomas šilumos išsiskyrimas, aplink NK daleles kristalohidratų sluoksnis dar daugiau sutankėja.

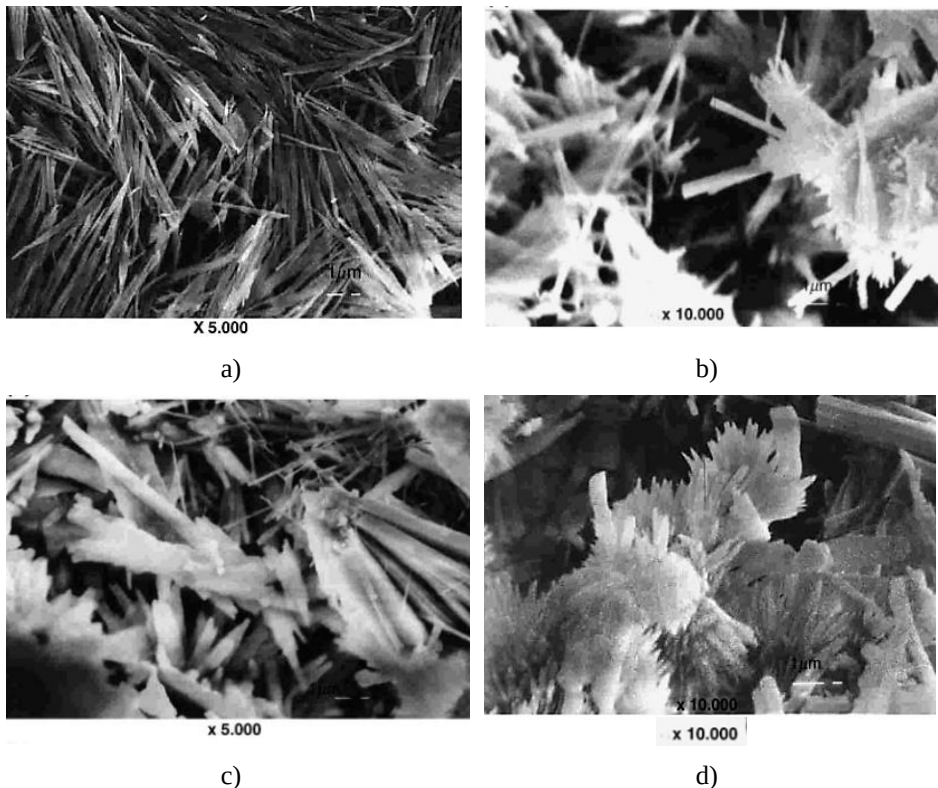
Panašus hidratacijos mechanizmas gali būti ir portlandcemenčio ir NK kompozicijose. Atsižvelgiant į NK dalelių gebėjimą absorbuoti vandenį, galima tikėtis, kad šis vanduo bus panaudotas vėlesnėje hidratacijos stadijoje. Tokiu būdu NK dalelės gali būti savotišku vandens rezervuaru ir cementinės medžiagos kiektį reguliuojančiu priedu, mažinančiu traukumą ir veikti panašiai kaip natūralūs ceolitai (Tran et al., 2019; Matos et al., 2019).

Efektyvi pucolaninė medžiaga yra ir metakaolinas (degtasis molis), gaminamas iš kaolino temperatūroje 550–850 °C. Tinkamas šio pucolaninio priedo kiekis gali efektyviai pagerinti betono savybes (Saikia et al., 2002; Rashad, 2013; Kamseu et al., 2014). Darbuose (Vejmelkova et al., 2010; Gruber et al., 2001) nustatyta, kad optimalus metakaolino kiekis cementiniuose mišiniuose yra 10–15 %. Tada padidėja bandinių stipris, ilgalaikiškumas ir cheminis atsparumas.

Metakaolino pucolaninis poveikis betono ir skiedinių savybėms priklauso nuo jo rūšies. Aukštos kokybės metakaolinas, kurio sudėtyje yra daugiau kaip 90 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, gali būti naudojamas ypač stipraus betono gamyboje, juo pakeičiant dalį cemento (Poon et al., 2006, Sourı et al., 2015). Nustatyta (Menhosh et al., 2018), kad aukštos rūšies metakaolinas pagreitina cemento rišimąsi. Tačiau tiriant žemų klasių metakaolino (31–36 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) poveikį cemento hidratacijai (Krajci et al., 2015) nustatyta, kad šiuo priedu pakeitus dalį cemento (10 %, 20 % arba 40 %) cemento rišimasis sulėtinamas. Darbe parodyta, kad kuo didesnis metakaolino kiekis, tuo lėčiau vyksta cemento hidratacija.

Talero (2004) tyrimai parodė, kad toks ankstyvos cemento hidratacijos produktas kaip etringitas gali susidaryti ne tik iš C_3A , esančio cemente (jo reakcijoje su kalcio sulfatu vandenyje), bet ir iš reaktyvaus aliuminio oksido (tetra- arba pentakoordinuoto aliuminio oksido) $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$, esančio pucolaninėje medžiagoje. Auto-

rius nustatė, kad metakaolino priedas veikia kitokios morfologijos etringito formavimąsi („greitojo formavimo“ 1.2 pav., a, b), palyginus su etringitu, susidarantiu portlandcemenčio tešloje („lėtojo formavimo“ 1.2 pav., c, d).



1.2 pav. „Greitojo“ (a, b) ir „lėtojo“ (c, d) etringito formavimosi morfologija (Talero, 2004)

Fig. 1.2. Ettringites of “rapid” (a, b) and “slow” formation (c, d) (Talero, 2004)

Ekonominiu ir ekologiniu požiūriu gali būti naudinga panaudoti cemento rišiklyje ne specialiai šiam tikslui gaminamą metakaoliną. Tai gali būti metakaolino turinti atlieka, kuri susidaro PSG gamyboje. Šeputytė et al. (2014, 2016) tokį priedą panaudojo lengvajame betone, susidedančiame iš polistereno ir PSG. Autorė nustatė, kad metakaolininės atliekos priedas yra gana aktyvus, intensyviai reaguoja su CH ir skatina CSH susidarymą.

Kaip buvo minėta, galima tikėtis, kad daugiakomponentėje sistemoje (cemente su keliais aktyviaisiais priedais) visų jos komponentų veikimas kartu daro didesnę poveikį negu jų abiejų veiksmų, veikiančių atskirai. Naudojant keletą

pucolaninių priedų, gali padidėti jų naudojimo pranašumai (Supit et al., 2020). Pavyzdžiui, metakaolino ir lakiųjų pelenų priedai skirtingai paveikia betono mišinio gyvybiškumą (Bai et al., 2003). Tačiau bendras priedų naudojimas betone leido tinkamai sureguliuoti šį parametą. Parodyta (Bai et al., 2002), kad lakiųjų pelenų priedas sumažina betono stiprumo charakteristikas ankstyvuoju kietėjimo periodu, padidina vandens įgėrį ir karbonizacijos gylį. Papildomai naudojant betone metakaoliną, tokių neigiamų efektų pavyko išvengti.

Kito mišraus priedo, susidedančio iš gryno metakaolino ir mikrosilicio dioksido, poveikis cemento hidratacijai buvo ištirtas Pundienės ir kt. (2014) darbe. Buvo nustatyta, kad metakaolinas greitina, o mikrosilicio dioksidas lėtina cemento hidrataciją (kompozicijoje su metakaolinu išsiskyrusios šilumos srautas 3 valandoms yra trumpesnis negu išsiskyrusios šilumos srautas cemento kompozicijoje su mikrosilicio dioksidu). Autorius teigia, kad, naudojant mišrų pucolaninį priedą, atsirado galimybė reguliuoti cemento hidratacijos laikus. Kitas teigiamas mišraus pucolaninio priedo naudojimo pavyzdys pateiktas Barkausko ir kt. (2022) darbe. Buvo parodyta, kad mišrus priedas, susidedantis iš maltos stiklo atliekos ir metakaolininės atliekos, teigiamai veikia cementinio akmens mikrostruktūrą, dėl to sumažėja cementinio betono su stiklo atliekomis šarminės korozijos rizika.

Atlikta analizė rodo, kad pucolaniniai priedai yra svarbus komponentas, kuriant lengvus cementinius kompozitus. Naudojant mišrius pucolaninius priedus galima gauti papildomus efektus, teigiamai veikiančius cemento hidratacijos procesą ir jų savybes. Šiame darbe idėja naudoti skirtingus pucolaninius priedus cementinėse medžiagose bus plėtojama toliau, pirma kartą vertinant dviejų aliumosilikatinių atliekų (metakaolininės ir katalizatoriaus) poveikį ir cemento, ir kompozito su lengvuju užpildu hidratacijos mechanizmui, struktūrai ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms.

1.4. Superplastiklio poveikis cementinių mišinių technologinėms charakteristikoms ir cemento hidratacijai

Kitas efektyvus priedas, gerinantis cementinių medžiagų savybes, yra superplastiklis, kurį naudoti su pucolaniniais priedais dažnai yra būtina. Tokia įmaiša cementinėse medžiagose naudojama siekiant sumažinti vandens poreikį, pagerinti reologines mišinio charakteristikas, išlaikyti ilgesnį jo gyvybiškumą, padidinti medžiagos mechanines charakteristikas ir atsparumą aplinkos poveikiui. Cemento hidratacijos procesas labai priklauso nuo naudojamo superplastiklio tipo ir kiekio (Plank et al., 2015; Kismi et al., 2012).

Superplastiklis sąveikauja su cemento dalelėmis fiziškai ir chemiškai. Fizinė sąveika atsiranda, kai superplastiklis disperguoja cemento daleles; cheminė – kai

jis dalyvauja cemento hidratacijos procese (Tandirli et al., 2000). Tyrimų rezultatai rodo (Roncero et al., 2002), kad superplastikliai daro didelę įtaką hidratų augimo greičiui ir silikatų polimerizacijos būklei.

Superplastikliai skirstomi į keturias grupes: sulfonintą melamino–formaldehido kondensatą, sulfonintą naftaleno–formaldehido kondensatą, modifikuotą lignosulfonatą ir polikarboksilatą (Chandra et al., 2002). Tyrimai parodė (Ping Gu et al., 1994; Yousuf et al., 1995; Sakai et al., 2006), kad superplastikliai turi reikšmingą įtaką ir ankstyvam, ir vėlesniam cemento hidratacijos etapui bei cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi. Dažniausiai kompozicijose, kuriose buvo superplastiklių, cementinės medžiagos mikrostruktūra vystėsi daug lėčiau nei kontrolinėse kompozicijose (Gamal, 2005).

Nurodoma (Cody et al., 2004; Shi et al., 2016), kad dauguma superplastiklių sukimba su susidaranciais hidratacijos metu kristalais ir sustabdo arba sulėtina kitų kristalų augimą ant jų, ypač ankstyvuojų hidratacijos periodu, superplastikliai ligninsulfonatų, melamino ar naftaleno pagrindu lėtina cemento rišimąsi, o sintetinio polikarboksilato, priklausomai nuo naudojamo cemento ir užpildų savybių, gali pagreitinti. Toks superplastiklių poveikis grindžiamas jų veikimo principu: polikarboksilatinio eterio pagrindu pagamintų superplastiklių veikimo principas – elektrostatinis ir erdvinis dispergavimas. Šios įmaišos disperguojantis efektas pasireiškė ne vien dėl elektrostatinio dalelių atstūmimo, kaip naudojant melamino arba naftaleno įmaišas, o pirmiausia dėl erdvinio atstūmimo, susijusio su ilgomis eterinėmis grandimis (Wutz et al., 2001).

Šiame darbe planuojama naudoti melamino pagrindo superplastiklį, todėl toliau pateikiami keli svarbūs kitų autorių pastebėjimai apie jo naudojimą cementinėse medžiagose. Pastebėta, kai naudojant melamino pagrindo superplastiklį sumažėja cementinio akmens porų dydis ir padidėja jo gniuždymo stipris (Singh et al., 1992). Yilmaz ir Glasser (1989) nustatė, kad melamino pagrindo superplastiklis cementiniame akmenyje sumažina vidutinį portlandito kristalų dydį ir pakeičia jų morfologiją, skatinant didesnių etringito kristalų augimą. Zagorodnyuk et al. (2020), tirdami lengvąjį betoną su perlito užpildu, nurodo, kad dėl anijoninės sulfogrupės (SO_3) ir aminogrupės (NH_2) melamino pagrindo superplastiklis gali padidinti jo sukibimą su dengiamais paviršiais ir pagerinti technologines mišinio charakteristikas.

Cementinėje medžiagoje naudojant mišriuosius pucolaninius priedus, superplastiklio vaidmuo gali būti ypač svarbus, norint reguliuoti cemento hidratacijos eigą ir cementinio rišklio struktūros formavimąsi.

1.5. Įvairaus tipo plaušo poveikis cementinių medžiagų savybėms

Svarbus yra lengvųjų medžiagų (ypač tinko) džiūstamojo traukumo rodiklis. Šis rodiklis ypač priklauso nuo laisvojo vandens kiekio ir medžiagos poringumo. Kuo didesnis bus medžiagos poringumas ir didesnis V/C, tuo labiau susitrauks cementinė medžiaga (Afroughsabet et al., 2020). Nustatyta, kad džiūstamąjį traukumą galima sumažinti naudojant aktyviuosius pucolaninius priedus, pvz., nanosilicio dioksidą (Afroughsabet et al., 2020), lakiuosius pelenus, metakaoliną ir kt., nes pucolaninėje reakcijoje susidarius didesniai CSH kiekiui, sumažėja kompozito poringumas (Guneyisi et al., 2010). Džiūstamasis traukumas sumažėja mažinant V/C ir siekiant pagaminti kuo tankesnę cementinę matricą, pridodant itin smulkių užpildų arba naudojant įvairius plaušus. Stipri adhezija tarp plaušo ir cementinės matricos fiziškai suvaržo kompozito traukimąsi (Li, 2006; Zhang, 2001), be to, plaušas padidina kompozito tempimo stiprį, dėl kurio sumažėja traukumas ir plyšių atsivėrimo galimybės. Taip pat pažymima, kad medžiagos gniuždymo stipriui plaušas didelio poveikio neturi (Kayali et al., 1999). Nustatyta, kad makroplaušai smarkiai veikia įtrūkių atsiradimą, o mikroplaušai – tempimo stiprumą, trūkinėjimą ir deformacijas (Kim, 2011; Son et al., 2020). Makroplaušas sumažina plyšio plotį apie 70 %, o mikroplaušas – apie 90 % (Passuello et al., 2009).

Pastaraisiais dešimtmečiais cementinėse medžiagose dažniausiai naudojami sintetiniai plaušai, kuriems priskiriami organiniai (akrilo, polivinilo alkoholio, polietileno ir polipropileno) ir neorganiniai (stiklo, bazalto ir anglies) (Bagherzadeh et al., 2012; Al-Kharabsheh et al., 2023). Didėja ir natūralių lignoceliuliozės plaušų naudojimo mastas, nes tai yra lengvai prieinamos ir nebrangios medžiagos. Tačiau natūralūs plaušai turi trūkumų, svarbiausias iš kurių – jų degradacija šarminėje aplinkoje (Lilagrem et al., 2022). Darbe planuojama naudoti polivinilo alkoholio plaušą, todėl toliau pateikiama informacija apie sintetinių plaušų poveikį cementinių medžiagų savybėms.

Polimerinis mikroplaušas gerokai padidina cementinės medžiagos lenkimo stiprį, elastingumą ir atsparumą smūgiams, mažina plyšių susidarymą, geriau sukimba su betono matrica. Nurodoma (Bentur et al., 1989), kad efektyviausiai pagerina betono savybes 0,5–0,75 % polimerinio mikroplaušo priedas. Kiti autoriai (Son et al., 2020) geriausius rezultatus gavo tirdami itin stipraus betono savybes, sumaišę 0,5 % PVA (polivinilo alkoholio) plaušą ir 1,5 % plieninių fibrų.

Mažo tamprumo modulio plaušas naudojamas siekiant padidinti atsparumą smūgiams, įtrūkių kontrolei, kietumui ir tempimo stipriui padidinti (Zheng et al., 1995). Tempimo stipriui padidinti naudojamas itin mažo skersmens sintetinis plaušas. Jo kiekis ribojamas tiems betonams, kurie bus naudojami aplinkoje, kur laisvai krinta saulės spinduliai (dėl ultravioletinių spindulių poveikio).

Sun (2009) tyrė polimerinio plaušo poveikį betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms, taip pat mikrostruktūrai. Jis naudojo polipropileningus 100 μm skersmens 12–19 mm ilgio plaušus, kurių tamprumo modulis 3,5 GPa. Buvo paruošti keturi betono mišiniai su 0,45 kg/m³, 0,9 kg/m³ ir 1,35 kg/m³ plaušo kiekiu. Pirmiau paminėto darbo mikrostruktūros tyrimai parodė, kad tankiausia struktūra gaunama naudojant 0,9 kg/m³ plaušo kiekį, nes šiuo atveju sudarytas plaušo tinklas apriboja CH kristalų augimą. Šis plaušo kiekis nustatytas kaip optimalus. Ištyrus fizikines ir mechanines betono savybes buvo nustatyta, kad betono gniuždymo stipris padidėjo, lyginant su kontrolinių bandinių, nuo 50,1 MPa iki 53,6 MPa, lenkimo stipris – nuo 6,38 MPa iki 7,3 MPa, sukibimo stipris – nuo 0,82 MPa iki 1,64 MPa.

Polivinilo alkoholio plaušas (PVA) pasižymi dideliu atsparumu tempimui ir tamprumo moduliui, nekenksmingumu sveikatai. Jis naudojamas įvairiuose cementiniuose kompozituose, siekiant sumažinti plyšių atsivėrimo plotį (Fahad et al., 2019; Haque et al., 2020). PVA plaušas gali sumažinti cementinio kompozito traukumą dėl vandens judėjimo cementinėje matricoje ypatumų (Passuello et al., 2009). PVA plaušas yra hidrofilinis, todėl gali susiformuoti itin stiprus ryšys tarp jo ir cementinės matricos. Atliekant PVA plaušo ištraukimo bandymą, jis gali nutrūkti (Qiu et al., 2016; Li et al., 2018). Per stiprus PVA ir cementinių hidratų cheminis ryšys gali sumažinti kompozito elastingumą ir skatinti plyšių susidarymą dėl ankstyvo plaušo plyšimo (Yang, 2008; Qiu et al., 2017). Dažnai aplink PVA plaušą susiformuoja tankesnis CSH sluoksnis. Kuo šis sluoksnis yra tankesnis, tuo stipresnis ryšys tarp PVA plaušo ir cementinės matricos (Qiu et al., 2016; Yu et al., 2020). Nustatyta, kad geriausias PVA plaušo kiekis, vertinant pagal cementinio kompozito stiprį, yra 0,6 %. Iki 1,2 % padidinus plaušo kiekį, stipris pradeda mažėti (Haque et al., 2020). Pirmiau pažymėtas PVA plaušo teigiamas poveikis įvairių cementinių medžiagų savybėms (ypač džiūstamajam traukumui) gali būti labai svarbus kuriant lengvą kompozitą su pūsto stiklo granulėmis, skirtą energinių įrenginių dengimui. Tokia medžiaga galėtų atlaikyti energinių įrenginių vibracinį poveikį ir užtikrinti jų hermetiškumą.

1.6. Žaliavų parinkimo ekologinis vertinimas

Europos žaliasis kursas nurodo tikslą siekti, kad Europos Sąjungos šalys iki 2050 m. taptų klimatui neutralios ir tvarios (<https://www.consilium.europa.eu/lt/policies/green-deal/>). Šis kursas skatina panaudoti antrines žaliavas, tarp jų ir pramonės atliekas. Svarbu pažymėti, kad statybos sektoriuje naudojama daug energijos, mineralinių išteklių (pvz., cemento ir smėlio), išsiskiria net apie 40 % visų šiltnamio efektą sukeliančių dujų (CO₂). Tai reiškia, kad statybai reikalinga energija ir ištekliai turi būti vartojami efektyviai. Taip pat labai svarbu atkreipti

dėmesį į medžiagas, kurios naudojamos statybos pramonėje – stengtis naudoti mažiau CO₂ emisiją generuojančius išteklius. Vis didesnis portlandcemenčio ir betono naudojimo mastas daro milžinišką įtaką aplinkos poveikiui dėl CO₂ emisijos, kuri susidaro cemento gamybos metu. Remiantis dabartiniais tyrimų duomenimis, visame pasaulyje iš viso pagaminama apie 2,6 mlrd. tonų portlandcemenčio, kuris gali būti atsakingas už 5 % visos pasaulio žmogaus sukeltos CO₂ emisijos (Badagha et al., 2017). Viena šios problemos sprendimų krypčių – naudoti įvairių rūšių atliekas betone, jomis pakeičiant dalį cemento. Tai leis sumažinti CO₂ emisiją ir padės sutaupyti gamtos išteklius (Nwankwo et al., 2020).

Deklaruoti siekiai yra labai ambicingi, juos įgyvendinti nėra lengva, todėl dažnai problemos sprendžiamos etapais, įgyjant naujų žinių. Šiame darbe bandoma praplėsti pūsto stiklo granulių, gaminamų iš stiklo atliekų, naudojimą statybinėse medžiagose, kuriant kompozitą, skirtą naudoti energinių katilų konstrukcijoms. Taip pat dalis cemento bus keičiama aliumosikatinėmis atliekomis – metakaolinine, susidaranti pūsto stiklo granulių gamyboje ir katalizatoriumi po jo eksploatacijos naftos perdirbimo gamyklos kataliziniame krekinge. Katalizatoriaus technologinio proceso metu yra užteršiamas įvairiomis priemaisomis, tarp kurių yra sunkieji metalai (Aleksnevičius, 2010). Todėl kenksmingumo požiūriu jo antrinis naudojimas statybinėse medžiagose, skirtose pramoniniams statiniams įrengti, yra patraukliausias. Metakaolininė atlieka savo sudėtyje turi stiklo granulių likučių, dėl kurių įprastinėse cementinėse medžiagose eksploatacijos metu drėgnomis sąlygomis gali pasireikšti šarminė korozija (Bumanis et al., 2013). Todėl šios atliekos, kaip ir pūsto stiklo granulių naudojimas cementinėse medžiagose, iš kurių pagamintos konstrukcijos bus eksploatuojamos uždaroje patalpose (katilinėse), leidžia išvengti tokios cementinės medžiagos šarminės korozijos.

1.7. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Pūsto stiklo granulės yra perspektyvus ir ekologiškas užpildas gaminant lengvasias cementines medžiagas, naudojamas ne tik civiliniuose pastatuose, bet ir įvairiose pramoninėse konstrukcijose (pvz., energinių katilų tinkai). Norint pagaminti medžiagas su tokiu užpildu, turi būti naudojami aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai, superplastikliai ir kt.
2. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus atlieka yra labai efektyvus pucolaninis priedas, greitinantis cemento hidrataciją. Jo dalelės veikia kaip kompensacinis vandens tūris, dėl jo poveikio medžiagos kietėjimui, tikėtina, mažina jos džiūstamąjį traukumą ir gali būti naudojamas

cemento rišiklyje kitiems pucolaniniams priedams aktyvinti. Cementinėse medžiagose nustatytas efektyvus katalizatoriaus atliekos priedo kiekis siekė apie 10 masės %.

3. Metakaolininės atliekos susidaro pūsto stiklo granulių gamyboje, pasižymi pucolaniniu aktyvumu, tačiau yra užterštos stiklo priemaisomis (granulių likučiais). Todėl jų naudojimas cementiniame kompozite su pūsto stiklo granulėmis yra optimalus utilizavimo būdas. Vertinant neigiamą metakaolino poveikį cementinės medžiagos džiūstamajam traukumui, matyti, kad jo optimalus kiekis neturi viršyti 10 %.
4. Naudojant mišrius pucolaninius priedus, galima pagerinti cemento hidrataciją ir fizikines bei mechanines savybes, palyginus su cementinių rišiklių, savo sudėtyje turinčių tik vieną pucolaninį priedą. Tai svarbu projektuojant didesnio stiprumo lengvuosius kompozitus.
5. Lengvųjų cementinių gaminių džiūstamajam traukumui mažinti gali būti naudojami plaušiniai priedai. Vienas iš tokių plaušų yra PVA, kuris pasižymi dideliu tempiamuoju stipriu. Nustatyta, kad tarp cementinės matricos ir PVA plaušų suketėjusioje medžiagoje susidaro ypač stiprus mechaninis kontaktas.

Atsižvelgiant į literatūros analizės išvadas, darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti tokie šio darbo uždaviniai:

1. Nustatyti mišriojo aliumosilikatinio pucolaninio priedo, susidedančio iš naftos krekinge naudoto katalizatoriaus ir pūsto stiklo gamybos procese susidarancios metakaolininės atliekos, poveikį portlandcemenčio hidratacijai.
2. Ištirti mišriojo pucolaninio priedo poveikį neplastifikuoto ir plastifikuoto lengvojo cementinio kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
3. Ištirti pūsto stiklo granulių sąveiką su cementine matrica.
4. Nustatyti polivinilo alkoholio plaušo poveikį portlandcemenčio hidratacijai ir cementinio kompozito struktūros formavimuisi.
5. Ištirti polivinilo alkoholio plaušo poveikį kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu džiūstamajam traukumui ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms.
6. Įvertinti sukurto lengvojo kompozito efektyvumą realiomis eksploatacijos sąlygomis.

Naudotos medžiagos ir cementinių kompozitų tyrimo metodai

Skyriuje aprašomos darbe naudotos medžiagos ir jų savybės bei taikyti tyrimo metodai. Skyriaus medžiaga paskelbta dviejuose autoriaus (su bendraautoriais) straipsniuose (Sikarskas et al., 2021; Antonovič et al., 2018).

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Portlandcementis CEM I 42,5 R yra pagamintas įmonėje „Heidelberg Cement“, Švedijoje. Cheminė naudojamo cemento sudėtis pateikta 2.1 lentelėje. Mineralinė cemento sudėtis yra tokia: C_3S – 56,6 %, C_2S – 16,7 %, C_3A – 9,0 %, C_4AF – 10,6 % ir 7,2 % kitų medžiagų (šarminių sulfatų ir CaO). Cemento savitasis paviršius – $356 \text{ m}^2/\text{kg}$, piltinis tankis – 1150 kg/m^3 , gniuždymo stipris po 7 parų kietėjimo – 28,9 MPa, po 28 parų – 54,6 MPa.

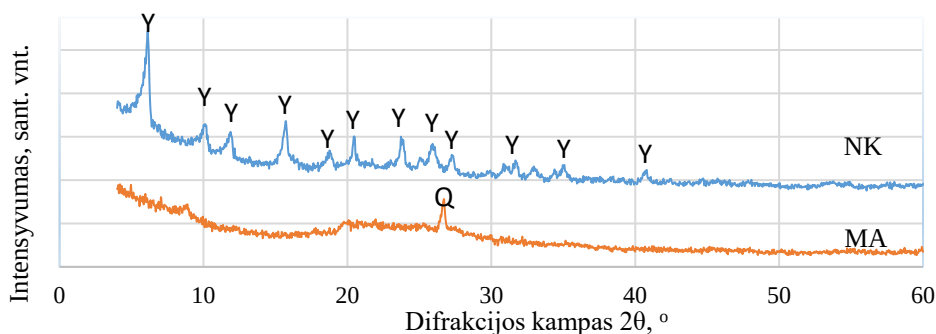
2.1 lentelė. CEM I 42,5 R cemento cheminė sudėtis, %

Table 2.1. Chemical composition of Portland cement CEM I 42.5 R, %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Kaitmenys
63,2	20,4	4,0	3,6	2,4	0,9	0,2	3,1	0,05	2,15

Alumosilikatiniai pucolaniniai priedai

Krekingo katalizatoriaus (NK) ir metakaolininės atliekos (MA) cheminė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje. Didžiąją NK ir MA dalį sudaro SiO_2 ir Al_2O_3 oksidas – (91,4 % ir 88,3 % atitinkamai), jie priskiriami alumosilikatinėms medžiagoms (Kohout et al., 2022; Weckhuysen et al., 2015). NK – tai Y ceolitas su charakteringa fožazito kristalo struktūra (Aleksnevičius, 2010) (2.1 pav.). MA – amorfinė medžiaga, kurios rentgenogramoje identifikuotos ir kvarco priemaišos.



2.1 pav. NK ir MA rentgenogramos: Y – ceolitas; Q – kvarcas

Fig. 2.1. XRD pattern of catalyst waste and metakaolin waste:
Y – zeolite; Q – quartz

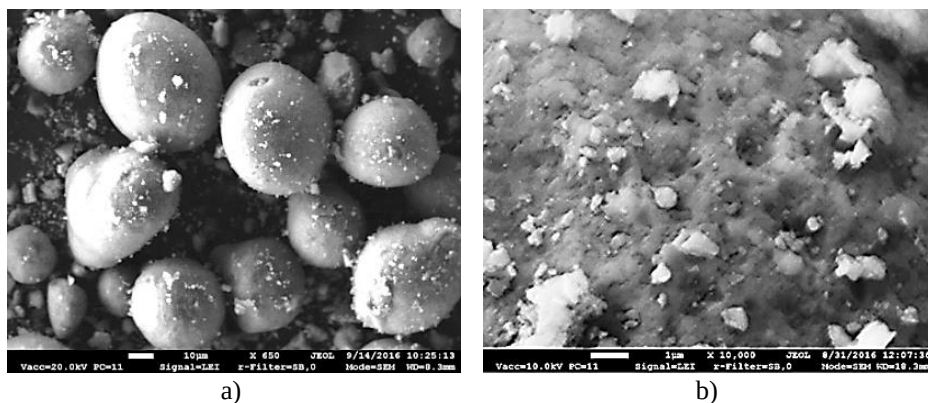
2.2 lentelė. NK ir MA cheminė sudėtis, (%)

Table 2.2. Chemical composition of NK and MA, (%)

Mark	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	SO_x	CaO	Mn_2O_3	TiO_2	Kaitmenys
NK	50,1	41,3	1,3	0,49	0,07	0,2	2,3	0,5	0,06	–	1,9
MA	54,3	34,0	1,14	0,51	0,80	3,26	0,15	1,94	–	0,53	3,37

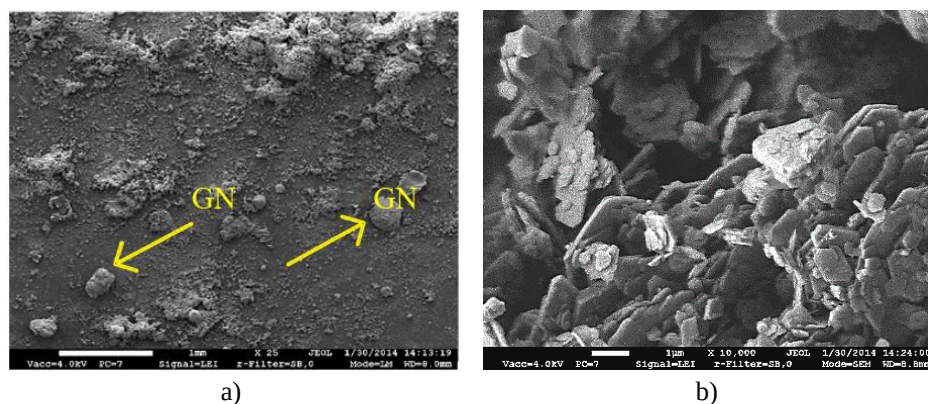
NK dalelės yra sferinės, vidutinis skersmuo yra $\sim 40 \mu\text{m}$, dalelės paviršius nelygus (2.2 pav.). NK piltnis tankis – 945 kg/m^3 .

Metakaolininė atlieka susidarė gaminant pūsto stiklo granules (įmonė UAB „Stikloporas“, Lietuva). Tai metakaolino ir pūsto stiklo granulių nuolaužų mišinys (2.3 pav.). MA savitasis paviršius – $897 \text{ m}^2/\text{kg}$, piltnis tankis – 480 kg/m^3 .



2.2 pav. NK dalelės (a) ir jos paviršiaus (b) SEM nuotraukos

Fig. 2.2. SEM images of catalyst waste particles (a) and the surface of a single particle (b)



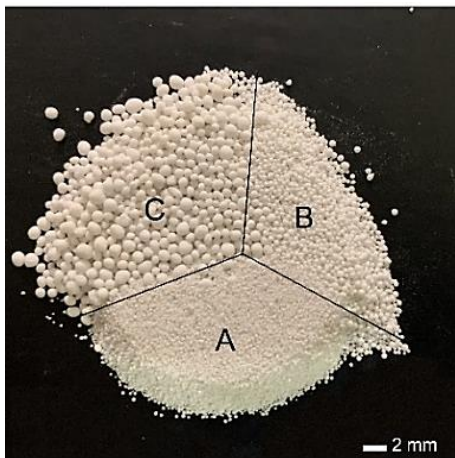
2.3 pav. MA dalelių SEM nuotraukos: a – bendras vaizdas; b – metakaolino dalelės; GN – granulių nuolaužos

Fig. 2.3. SEM images of metakaolin waste particles: a – general view; b – metakaolin particles; GN – granule debris

NK ir MA pasižymi geru pucolaniniu aktyvumu, kuris buvo nustatytas Chappelle metodu ir siekia 1017 mg/g bei 1148 mg/g atitinkamai.

Užpildai

Trijų skirtingų frakcijų (1,0–2,0 mm, 0,5–1,0 mm ir 0,25–0,5 mm) pūsto stiklo granulės (PSG) pagamintas įmonėje UAB „Stikloporas“, Lietuva (2.4 pav.). PSG charakteristikos pateiktos 2.3 lentelėje.



2.4 pav. Skirtingo skersmens pūsto stiklo granulių vaizdas:

A – 0,2–0,5 mm; B – 0,5–1,0 mm; C – 1,0–2,0 mm

Fig. 2.4. Image of expanded glass granules of different diameters:

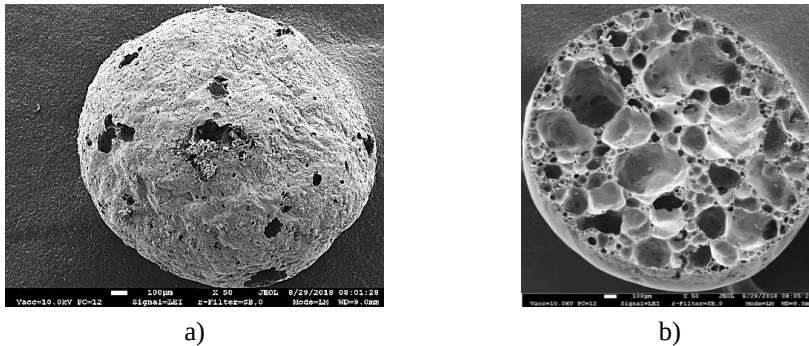
A – 0.25–0.5 mm; B – 0.5–1.0 mm; C – 1.0–2.0 mm

2.3 lentelė. PSG charakteristikos

Table 2.3. GEG characteristics

Charakteristikos	PSG dydis, mm		
	1,0–2,0	0,5–1,0	0,25–0,5
Piltinis tankis (kg/m ³)	230	270	340
Gniuždymo stipris (MPa)	2,0	1,7	2,5
Vandens įgėris, masės (%)	20	20	25
pH	9,0–11,0		
Minkštėjimo temperatūra (°C)	~700		

Granulių paviršius nelygus, jose matomos ertmės (2.5 pav., a). Galima pastebėti (2.5 pav., b), kad granulė viduje turi daug įvairaus dydžio porų, kurių sienelių storis svyruoja nuo ~1 μm iki 20 μm.



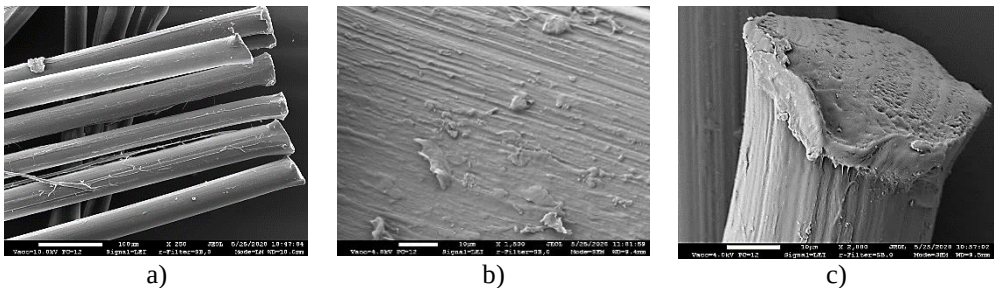
2.5 pav. Pūsto stiklo granulė (a) ir jos vidinė struktūra (b)
Fig. 2.5. Expanded glass granule (a) and its internal structure (b)

Polivinilo alkoholio plaušas (PVA) pagamintas įmonėje „Tecnochem“, Italijoje. Plaušo savitasis tankis – 1300 kg/m^3 . Darbe buvo naudotas A ir B tipų plaušas, kurio charakteristikos pateiktos 2.4 lentelėse. Nustatyta, kad A ir B tipo puošto morfologija identiška, charakteringos jų SEM nuotraukos pateiktos 2.6 pav.

2.4 lentelė. PVA plaušo charakteristikos

Table 2.4. PVA fibre characteristics

Tipas	Skersmuo, μm	Ilgis, mm	Tankis, kg/m^3	Tempiamasis stipris, GPa	Tamprumo modulis, GPa
A	40	8	1300	1,6	42
B	200	12	1300	1,0	30



2.6 pav. PVA plaušo SEM nuotraukos:
a – bendras vaizdas; b – paviršiaus morfologija; c – plaušo galas
Fig. 2.6. SEM images of type A and B fibre:
a – general view; b – surface morphology; c – end of a single fibre

Superplastiklis „Melment F10“ (SP) pagamintas įmonėje „BASF Construction Polymers“ Vokietijoje. Tai baltos spalvos melamino sulforūgšties ir formaldehido kondensacijos milteliai, kurių piltninis tankis – 650 kg/m^3 .

2.2. Cementinių kompozitų sudėtis, bandinių paruošimas ir tyrimų metodai

Darbas vykdytas trimis etapais. Buvo tiriamos trys medžiagų grupės: pirmajame etape – cementinės tešlos su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais; antrajame – lengvasis kompozitas su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais; trečiajame – lengvasis kompozitas su plaušo priedu.

I darbo etape tirtos cementinės tešlos su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, kuriose V/R santykis 0,35, ir tos pačios cementinės kompozicijos su 1 % superplastikliu, V/R santykis 0,25. Katalizatoriaus ir metakaolininės atliekos kiekis (9 %) parinktas įvertinus kitų mokslininkų gautus rezultatus (1.3 skyrius). Mišrus priedas susideda iš katalizatoriaus ir metakaolininės atliekos santykiu 1:1. Lygiomis dalimis greitinančio ir lėtinančio cemento hidrataciją priedo kiekis parinktas siekiant nustatyti, koks iš išvardytų efektų dominuoja. Cementinių tešlų sudėčių žymenys yra tokie: C-0, C-NK, C-MA, C-KMA; cementinių tešlų su superplastikliu CP-0, CP-NK, CP-MA, CP-KMA (2.5 lentelė); C-0 ir CP-0 – kontroliniai bandiniai be pucolaninių priedų.

2.5 lentelė. Cementinės tešlos sudėtys, masės %

Table 2.5. Compositions of cement paste, mass %

Žymuo	PC	NK	MA	SP*	V/R
C - 0	100	–	–	–	0,35
C - NK	91	9,0	–	–	0,35
C - MA	91	–	9,0	–	0,35
C - KMA	91	4,5	4,5	–	0,35
CP - 0	100	–	–	1	0,25
CP - NK	91	9,0	–	1	0,25
CP - MA	91	–	9,0	1	0,25
CP - KMA	91	4,5	4,5	1	0,25

* Komponentų kiekis viršija 100 % sausojo mišinio

II darbo etape tirtas lengvasis kompozitas su tais pačiais aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais (2.6 lentelė) santykiu su cementu 1:9, su superplastikliu (1 %) ir be jo. Trijų skirtingų frakcijų pūsto stiklo granulių kiekis lengvajame kompozito mišinyje buvo vienodas. Ruošiant cemento tešlą (I etapas) ir lengvojo kompozito mišinį (II etapas), buvo parinktas toks superplastiklio kiekis, kuris leido sumažinti vandens kiekį, reikalingą cemento mišiniui pagaminti, ~30 %, lengvojo kompozito ~20 %, užtikrinant 15 mm mišinių sklidumą. Lengvųjų kompozitų sudėčių žymenys yra šie: LK-0, LK-NK, LK-MA, LK-KMA; mišinių su superplastikliu LKS-0, LKS-NK, LKS-MA, LKS-KMA (2.6 lentelė). LK-0 ir LKS-0 – kontroliniai bandiniai be pucolaninių priedų.

2.6 lentelė. Lengvojo kompozito sudėtys, masės, %

Table 2.6. Composition of a lightweight composite, mass, %

Žymuo	PC	NK	MA	PSG			SP*	V/K
				0,25–0,5, mm	0,5–1,0, mm	1,0–2,0, mm		
LK - 0	70	–	–	10	10	10	–	0,5
LK - NK	63	7,0	–	10	10	10	–	0,5
LK - MA	63	–	7,0	10	10	10	–	0,5
LK - KMA	63	3,5	3,5	10	10	10	–	0,5
LKS - 0	70	–	–	10	10	10	1	0,4
LKS - NK	63	7,0	–	10	10	10	1	0,4
LKS - MA	63	–	7,0	10	10	10	1	0,4
LKS - KMA	63	3,5	3,5	10	10	10	1	0,4

* Komponentų kiekis viršija 100 % sausojo mišinio

III darbo etape tirta cementinė tešla (2.7 lentelė) ir lengvasis kompozitas (2.8 lentelė) su PVA plaušo įmaiša (A ir B tipo), kurios kiekiai, atsižvelgiant į gamintojo rekomendacijas (mass, %), yra 0,25 ir 0,5. Mišiniuose buvo naudojamas tik mišrusis pucolaninis priedas: cementinėje tešloje jo kiekis siekė 10 %, lengvajame kompozite – 7 %. Cementinių tešlų sudėčių žymenys atitinkamai yra šie: C, A1, A2, B1, B2; lengvųjų kompozitų sudėčių žymenys atitinkamai: LC-0, LC-A1, LC-A2, LC-B1, LC-B2, C ir LC-0 – kontroliniai bandiniai be plaušo.

2.7 lentelė. Cementinės tešlos su PVA sudėtys, masės %)**Table 2.7.** Composition of cement paste with PVA, mass %

Žymuo	PC	NK	MA	A*	B*	SP*	V/R
C	90	5	5	–	–	1	0,35
A1	90	5	5	0,25	–	1	0,35
A2	90	5	5	0,50	–	1	0,35
B1	90	5	5	–	0,25	1	0,35
B2	90	5	5	–	0,50	1	0,35

* Komponentų kiekis viršija 100 % sausojo mišinio

2.8 lentelė. Lengvojo kompozito su PVA sudėtys, masės %**Table 2.8.** Composition of lightweight composite with PVA, mass %

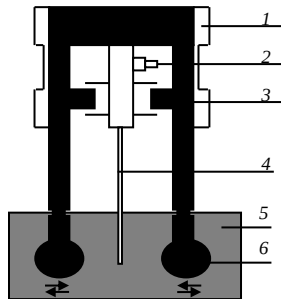
Žymuo	PC	NK	MA	PSG			A*	B*	SP*	V/K
				0,25– 0,5, mm	0,5– 1,0, mm	1,0– 2,0, mm				
LC-0	63	3,5	3,5	10	10	10	–	–	1	0,4
LC-A1	63	3,5	3,5	10	10	10	0,25	–	1	0,4
LC-A2	63	3,5	3,5	10	10	10	0,50	–	1	0,4
LC-B1	63	3,5	3,5	10	10	10	–	0,25	1	0,4
LC-B2	63	3,5	3,5	10	10	10	–	0,50	1	0,4

* Komponentų kiekis viršija 100 % sausojo mišinio

Cementinės tešlos arba lengvųjų kompozitų sausieji komponentai buvo maišomi kartu Hobarto maišyklėje 2 minutes. Toliau, pridėjus reikiamą kiekį vandens, mišinys buvo maišomas 2 minutes. Vėliau mišinys buvo liejamas į 40×40×160 mm formas, 10–15 s vibruojamas. Išlaikius veną parą 20 ± 1 °C aplinkoje apdengtose plėvele formose, išformuoti bandiniai buvo dedami į vandens kamerą ir laikomi iki 28 parų 20 °C vandenyje.

Cemento tešlos dinaminis klampos tyrimas – vibracinis viskozimetras SV-10 (2.7 pav.) leidžia nustatyti dinaminę skysčių santykinę klampą nedideliame skysčio tūryje (35 ml) 0,01 mPa·s tikslumu iki 10 000 mPa·s. Prietaiso darbo principas – skysčio klampos pasipriešinimas nuolatiniam daviklio plokštelių vibravimui 30 Hz dažniu. Pasipriešinimo jėga, proporcinga klampai, transformuojama į elekt-

ros signalą ir užrašoma kompiuteryje. Kompiuterio ekrane matome skysčio santykinės klampos kreivę ir gauname šio parametro funkcinę priklausomybę nuo eksperimento trukmės.

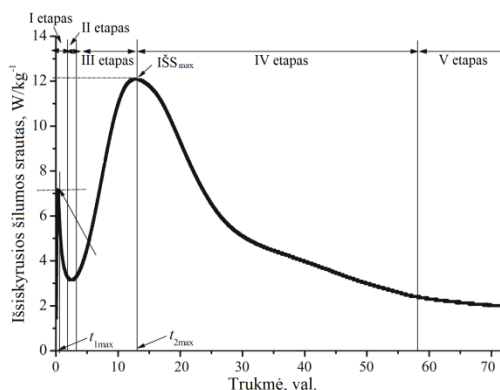


2.7 pav. Vibracinio viskozimetro veikimo principinė schema: 1 – spyruoklinė plokštelė; 2 – judėjimo daviklis; 3 – elektromagnetinis variklis; 4 – temperatūros daviklis; 5 – kiuvetė su tešla; 6 – vibruojantis jutiklis (Goberis et al., 2007)

Fig. 2.7. Principal scheme of operation of the vibro viscosimeter: 1 – spring plate; 2 – movement sensor; 3 – electromagnetic motor; 4 – temperature sensor; 5 – cuvette with paste; 6 – vibrating sensor (Goberis et al., 2007)

Cemento tešlos hidratacijos kinetikos kalorimetriniai tyrimai atlikti naudojant diferencinį kondukcinį mikrokalorimetrą „ToniCAL III“ („Toni Technik GmbH“). Bandymų parametrai: matavimai atlikti $20 \pm 0,1$ °C temperatūroje 48 val.

Būdinga cemento tešlai išsiskyrusios šilumos srauto kreivė, fiksuojama hidratacijos metu, parodyta 2.8 pav. Gautos kreivės charakteristikas galima interpretuoti atsižvelgiant į literatūros duomenis (Skripkiūnas 2007). Cementą sumaišius su vandeniu per pirmas minutes pradeda drėkti cemento dalelės, tirpti cemento mineralų kristalai, susidaro etringitas bei nedidelis kiekis tobermarito (Lemos et al., 2017) ir išsiskiria tam tikras nedidelis šilumos kiekis (I etapas). Darbe analizuojamas I etapo (pirminių reakcijų) išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo laikas $t_{1\text{maks}}$. Vėliau procesas sulėtėja, vyksta indukcinis cemento hidratacijos periodas, pasiekama didelė jonų koncentracija, papildomai tirpsta cemento mineralai, formuojasi kristalohidratų užuomazgos (II etapas). Pasibaigus indukciniam periodui, prasideda naujas šilumos išsiskyrimo etapas, kurio metu vyksta cemento hidratų kristalizacija – pagreitėjimo ir rišimosi laikotarpis (III etapas). Darbe analizuojamas III etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo dydis (I_{SSmaks}) ir jo laikas $t_{2\text{maks}}$. Vėliau šie procesai lėtėja ir šilumos išsiskyrimas mažėja – lėtėjimo ir kietėjimo periodas (IV etapas). Paskutinis laikotarpis – nusistovėjimo būseną ir kietėjimo laikotarpis (V etapas).



2.8 pav. Charakteringa cemento pastos išsiskyrusios šilumos srauto kreivė (Antonovič et al., 2019)

Fig. 2.8. Characteristic curve of the heat release rate of cement paste (Antonovič et al., 2019)

Medžiagų kokybinė fazinės sudėties analizė (XRD) buvo atlikta „DRON-7“ (Rusija) rentgeno difraktometru. Rentgeno spinduliuotės Cu K α spektrui ($\lambda = 0,1541837$ nm) gauti naudotas grafito monochromatorius. Bandymų parametrai: 30 kV įtampa, 12 mA srovė, difrakcijos kampo 2θ intervalas nuo 5 iki 80°, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Fazės identifikuotos dešifruojant rentgenogramas su ICDD difrakcijos duomenų baze. Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose buvo vertinami pagal mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės aukštį. Tam tikslui kaip vidinis standartas buvo naudojamas anatazas, paruošiant mišinį – tirama medžiaga / anatazas santykiu 9:1.

Tiriamųjų medžiagų diferencinė terminė analizė (DTA, DTG, TG kreivių registravimas) buvo atliekama „Linseis STA PT-1600“ prietaisu. Platinos tiglis su 60–70 mg svorio bandiniu buvo kaitinamas oro aplinkoje iki 1000 °C. Temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min.

Portlandito (CH) kiekis cementiniame akmenyje buvo apskaičiuotas naudojant masės nuostolius, fiksuojamus TG kreivėje 430–550 °C CH skilimo temperatūriniame intervale pagal šią lygtį (Wang et al., 2020):

$$\text{CH kiekis (masės \%)} = \text{Masės nuostoliai dėl CH skilimo} \times 74/18, \quad (2.1)$$

čia 74, 18 – atitinkamai CH ir H₂O molinės masės.

Medžiagų mikrostruktūra buvo tirama naudojant SEM JEOL JSM-7600F skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) prietaisą. Elektroninės mikroskopijos parametrai yra tokie: 10 kV ir 20 kV įtampa, atstumas iki bandinio

paviršiaus nuo 7 iki 10 mm. Mikrostruktūros ypatumai identifikuoti tiriant bandinių skėlimo paviršių. Vaizdas buvo kuriamas registruojant antrinių elektronų signalą. Didinimas nuo $\times 50$ iki $\times 100\,000$. Prieš atliekant tyrimą, skėlimo paviršius buvo padengtas plonu aukso sluoksniu, vakuume garinant aukso elektrodą naudojant QUORUM Q150R ES prietaisą.

Tankis buvo apskaičiuotas pagal mėginio svorį (tikslumas 0,01 g) ir tūrį, nustatytą pagal matmenis (tikslumas 0,01 mm).

Gniuždymo ir lenkimo stipris buvo nustatytas po 7 ir 28 bandinių kietėjimo parų hidrauliniu presu „LPHA3-3000S“ laikantis LST EN 1015-11:2007 standarto reikalavimų. Mechaninėms savybėms nustatyti buvo suformuoti $4\times 4\times 16$ cm dydžio bandiniai (po 6 bandinius vienai serijai).

Lengvojo kompozito gniuždymo stiprio rezultatai pateikiami procentais, lyginant su kontroliniu bandiniu. Stiprumo indeksas (SI) suskaičiuotas pagal formulę:

$$SI = A/B \cdot 100, \quad (2.2)$$

čia A – bandinio su pucolaniniu priedu gniuždymo stipris (MPa); B – kontrolinio bandinio gniuždymo stipris (MPa).

Lengvojo kompozito su PVA plaušo priedu lenkimo stipris nustatytas pagal 3 atramų schemą, kai atstumas tarp atramų siekia 130 mm. Lenkimo deformacijų energija nustatyta RILEM TC-50 FMC metodu. Medžiagos cheminė sudėtis nustatyta rentgeno fluorescencijos metodu (XRF–WD). Tam buvo naudojamas „ZSX Primus IV“ spektrometras.

Rentgeno mikroanalizė buvo atlikta energijos dispersijos spektrometru (EDS) „Inca Energy 350“ („Oxford Instruments“) naudojant „Silicon Drift“ tipo detektorių X-Max20. Buvo naudojamas INCA programinės įrangos paketas („Oxford Instruments“).

Ultragarso impulso sklidimo laikas nustatytas prietaisu „Pundit 7“ (keitiklių dažnis – 54 kHz) ir apskaičiuotas ultragarso impulso sklidimo greitis V_{UIG} , m/s, pagal formulę:

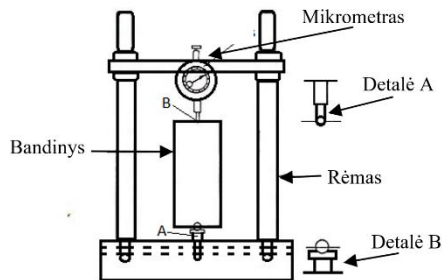
$$V_{UIG} = \frac{l}{\tau}, \quad (2.3)$$

čia l – bandinio ilgis, m; τ – signalo sklidimo laikas, s.

Cementinių mišinių džiūstamojo traukumo deformacijos buvo matuotos nuo antros kietėjimo paros iki 28 parų. Tyrimo metu buvo palaikoma patalpos oro temperatūra 21 ± 1 °C, o santykinė drėgmė – 40 ± 5 %. Kai yra skirtinga kietėjimo trukmė, cementinio mišinio džiūstamasis traukumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$Sh_i = \frac{l_0 - l_i}{l_0} \cdot 10^3, \quad (2.4)$$

čia Sh_i – cementinio mišinio džiūstamasis traukumas po pirmos kietėjimo paros, mm/m; l_0 – pradinis bandinio ilgis po antros kietėjimo paros, mm; l_i – bandinio ilgis po pirmos kietėjimo paros, mm. Skiedinių džiūstamojo traukumo deformacijoms nustatyti naudotas įrenginys su 0,001 mm tikslumo skaitmeniniu indikatoriumi (mikrometru) (2.9 pav.).



2.9 pav. Džiūstamojo traukumo matuoklio schema: A, B – laikiklis su metaliniu rutuliuku

Fig. 2.9. Scheme of the drying shrinkage meter: A, B – a holder with a metal ball

Kompozito šilumos laidumo koeficientas buvo nustatytas pagal LST EN 12667 standarto metodiką. Bandymas buvo atliktas kompiuteriu valdomu šilumos laidumo koeficiento nustatymo įrenginiu „LaserComp FOX 304“.

2.3. Antrojo skyriaus išvados

1. Siekiant sukurti lengvąjį kompozitą, buvo parinkti aktyvūs mineraliniai priedai ir komponentai: mišrusis pucolaninis priedas – cemento hidratacijos procesui reguliuoti ir geresnės mechaninės charakteristikoms pasiekti; plaušinis priedas – dispersiniam armavimui ir džiūstamojo traukumo deformacijoms mažinti; pūsto stiklo granulės – mažo tankio lengvajam kompozitui gauti.
2. Suformuluotiems disertacijoje darbo uždaviniams išspręsti ir darbo tikslui pasiekti buvo parinkti trys tyrimų etapai, kuriuose buvo tiriamos trys medžiagų grupės: pirmajame – cementinės tešlos su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, antrajame – lengvasis kompozitas su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, trečiajame – lengvasis kompozitas su plaušo priedu.

Lengvojo kompozito struktūros ir savybių tyrimai

Skyriuje pateikti šie tyrimų rezultatai ir jų vertinimas: pucolaninių priedų (naudoto katalizatoriaus, metakaolininės atliekos ir mišraus priedo) poveikio portlandcemenčio hidratacijai ir lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis struktūrai bei fizikinėms ir mechaninėms charakteristikoms; PVA plaušo poveikio lengvojo kompozito su mišriu pucolaniniu priedu ir pūsto stiklo granulėmis struktūrai bei savybėms. Skyriaus medžiaga paskelbta dviejuose autoriaus (su bendraautoriais) straipsniuose (Sikarskas et al., 2021; Antonovič et al., 2018).

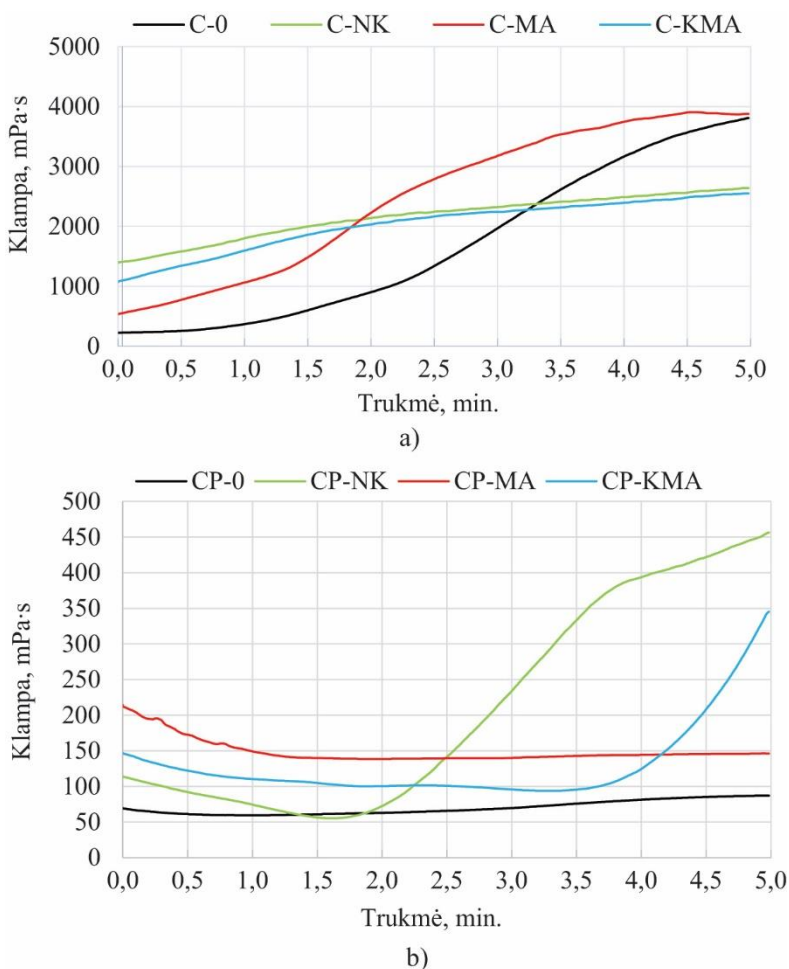
3.1. Pucolaninių priedų poveikis portlandcemenčio hidratacijai

Šiame poskyryje pateikiami neplastifikuotų ir plastifikuotų cementinių tešlų, susidedančių iš portlandcemenčio ir aliumosilikatinių pucolaninių priedų (2.5 lentelė), tyrimų rezultatai. Cementinių tešlų sudėčių žymenys atitinkamai: C-0 (kontrolinis bandinys be pucolaninio priedo), C-NK (su katalizatoriaus atliekos priedu), C-MA (su metakaolininės atliekos priedu), C-KMA (su mišriu pucolaniniu priedu); cementinių tešlų su superplastikliu CP-0, CP-NK, CP-MA, CP-KMA.

3.1.1. Cemento tešlos klampos kitimas

Cementinių mišinių reologinės savybės susijusios su cemento hidratacija ir cheminėmis sąveikomis, vykstančiomis hidratacijos metu (Ferraris et al., 2003). Todėl lėtinantys arba greitinantys priedų poveikiai rodo ne tik kalorimetrijos tyrimų, bet ir tešlos reologijos charakteristikų tyrimų rezultatai (Tomohiro et al., 2007).

3.1 paveiksle pateikti cementinių tešlų klampos tyrimų rezultatai per 5 minutes po cemento kompozicijos sumaišymo su vandeniu.



3.1 pav. Cemento tešlos santykinės klampos kinetika:

a – C serijos mišinys; b – CP serijos mišinys

Fig. 3.1. Kinetics of cement paste relative viscosity:

a – C series mixture; b – CP series mixture

Galima pastebėti, kad iškart po gryno cemento sumaišymo su vandeniu (C-0 kompozicijos) klampa yra mažiausia (~ 230 mPa·s), palyginus su kompozicijomis, kuriose buvo įdėti aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai (3.5 pav., a). NK, MA ir NK + MA priedai padidina cemento teslos santykinę klampą atitinkamai iki ~ 1400 mPa·s, ~ 550 mPa·s ir ~ 1100 mPa·s. Panašiai veikia ir kiti aktyvūs mineraliniai priedai, pasižymintys dideliu savituoju paviršiumi (Nanthagopalan et al., 2008; Fanghui et al., 2022). Santykinės klampos padidėjimą lemia padidėjusi vidinė trintis tarp dalelių. Daugiausia santykinę klampą padidėja kompozicijose su nau-dotu katalizatoriumi (C-NK ir C-KMA). Tai galima paaiškinti tuo, kad trintis tarp rišiklio dalelių padidėjo dar daugiau dėl vandens sumažėjimo tarp teslos dalelių po jos adsorbcijos NK dalelėmis.

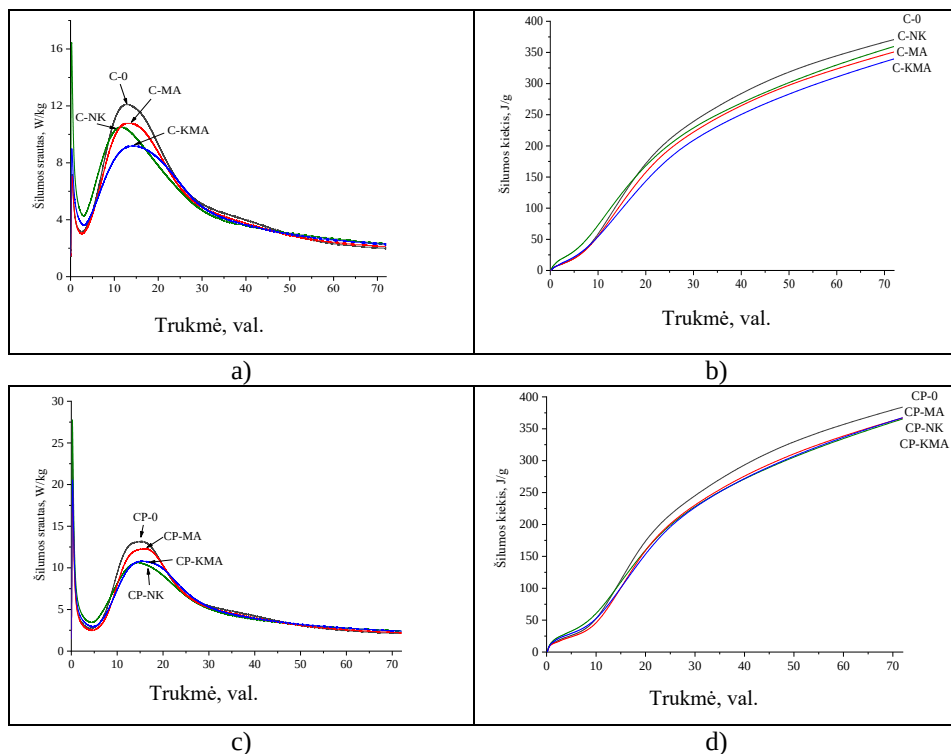
Įtakos santykiniai klampai turi ir pirmos hidratacijos reakcijos, kai mišinyje formuojasi tinklinė struktūra ir santykinę klampą didėja dar daugiau (Wetzel et al., 2019). Dėl šios priežasties santykinę klampą labai padidėja kontroliniame bandinyje ir mišinio su MA bandinyje (po 5 min. siekia ~ 3800 mPa·s) (3.1 pav., a). Mišinyje su NK ir NK + MA santykinę klampą padidėja mažiau (po 5 min. ji siekia ~ 2500 mPa·s).

Dėl superplastiklio sukeliama dalelių elektrostatinio atstūmimo efekto cemento mišinių santykinę klampą iškart po sumaišymo su vandeniu labai sumažėja, net ir sumažėjus V/C santykiui šiose kompozicijose: CP-0 ir CP-MA sumažėja apie 2–3 kartus, mišiniuose su NK (CP-NK ir CP-KMA) apie 7–11 kartų (3.1 pav., b). Šis NK efektas gali būti susietas su sferinėmis šio priedo dalelėmis, nes žinoma, kad cementinių medžiagų reologinėms charakteristikoms didelę įtaką turi dalelių forma ir morfologija (Rubio-Hernandez et al., 2011). Tačiau po kelių minučių kompozicijų su NK santykinę klampą (110 – 130 mPa·s) pradeda staigiai didėti ir pasiekia ~ 350 – 450 mPa·s. Matyt pirmomis minutėmis superplastiklis blokuoja vandens adsorbciją NK dalelėmis, tačiau po kelių minučių toks mechanizmas staiga nustoja veikti.

Pažymėtina, kad nuo cementinio mišinio reologinių charakteristikų priklauso medžiagos įrengimo technologija. Pavyzdžiui, tinkui purkšti arba masei užtepti rankiniu būdu geriau tinka klampūs mišiniai. NK leidžia pasiekti didesnę mišinio klampą, palyginus su kontroliniu bandiniu ir turinčiu savo sudėtyje MA priedą.

3.1.2. Šiluminis hidratacijos įvertinimas

Kalorimetriniai tyrimai, kai nustatomos išsiskyrusios šilumos charakteristikos cemento hidratacijos metu, leidžia stebėti fizikinių ir cheminių virsmų šiluminius efektus, pradedant nuo pirmų minučių, kai tik vanduo įpilamas į cementą (Pacewska et al., 2009). Todėl pucolaninių priedų įtakos portlandcemenčio pradinei hidratacijai įvertinti buvo atlikti portlandcemenčio hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos matavimai (3.2 pav.).



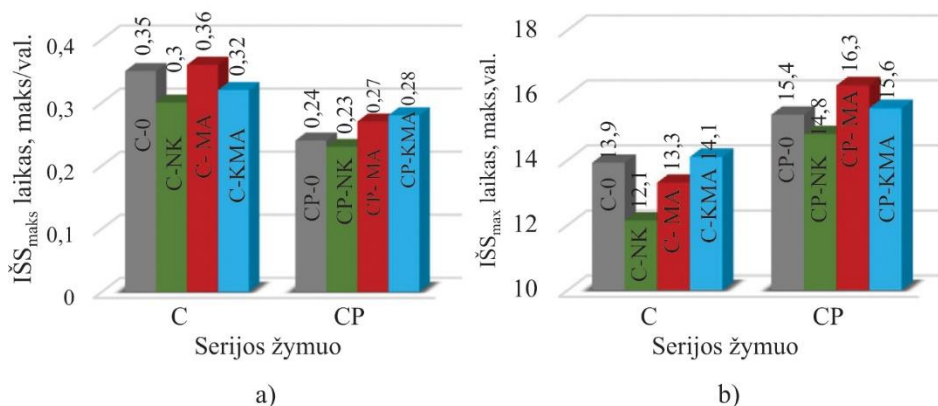
3.2 pav. Cemento tešlos su pucolaniniais priedais bandinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto (a, c) ir šilumos kiekio (b, d) kinetinės kreivės:

a, b – be superplastiklio įmaišos; c, d – su superplastiklio įmaiša

Fig. 3.2. Kinetic curves of heat flow (a, c) and heat content (b, d) of cement paste with pozzolanic additives during hydration process: a, b – without superplasticiser addition; c, d – with superplasticiser mixture

Naudojant 3.2 pav., a ir c, tyrimų rezultatus atlikta analizė ir 3.3 pav. pateiktas tiriamų mišinių I – pirminių reakcijų ir III – pagreitėjimo etapų išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo (ISS_{maks}) laikas t_{1maks} ir t_{2maks} , nurodytas metodinėje 2.8 paveikslo dalyje. C-NK ir CP-NK kompozicijose (C ir CP serijos tešloje) naudoto katalizatoriaus priedas sutrumpina cemento tešlų ir t_{1maks} , ir t_{2maks} . Palyginus su kontrolinių bandinių C-0 ir CP-0, t_{2maks} patrupėjo 40 min. ir 110 min. atitinkamai. Tai reiškia, kad NK priedas pagreitina cemento hidrataciją jos ankstyvuoju periodu. Pirmas ir greičiausias iš visų kompozicijų šilumos išsiskyrimas kompozicijoje su NK yra susietas su šio priedo poringųjų dalelių sudrėkinimo efektu, kurio metu dalis vandens absorbuojama NK dalelėmis ir kaip pasekmė susidaro lokalinis ir palyginti mažesnis V/C santykis cemento sistemoje (Wilinska et al., 2022). Tuo pat metu vyksta cemento mineralų tirpimas – Ca^{2+} jonų išsiskyrimas į

tirpalą (fiksuojame $t_{1\text{maks}}$). Šiame procese Ca^{2+} jonai gali būti iš dalies absorbuoti NK dalelių paviršiaus aktyviuose centruose (Wilinska et al., 2014; Lomas et al., 2007). Dėl tokio NK veikimo pagreitinėja C_3S hidratacija ir etringitas formuojasi per trumpesnę laiką (tai susieta su $t_{2\text{maks}}$).



3.3 pav. Išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo ($I\check{S}S_{\text{maks}}$) laikas cemento tešloje:
a – I etapo $t_{1\text{maks}}$; b – III etapo $t_{2\text{maks}}$

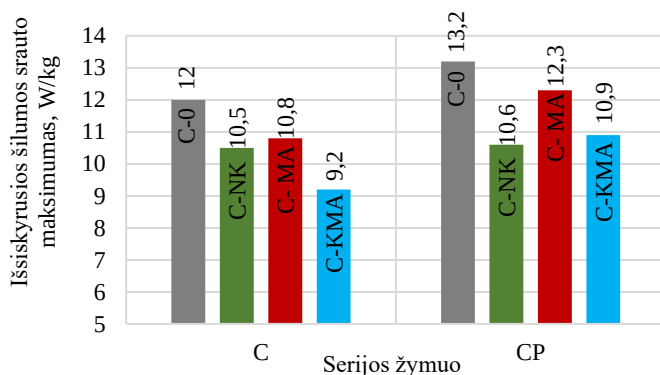
Fig. 3.3. Maximum time of heat release rate of hydration periods I and III
in cement paste: a – $t_{1\text{maks}}$; b – $t_{2\text{maks}}$

Metakaolininės atliekos priedas C-MA ir CP-MA kompozicijose pailgina $t_{1\text{maks}}$, tačiau $t_{2\text{maks}}$ – tik CP-MA bandinyje (~ 40 min). C-MA mišinyje $t_{2\text{maks}}$ yra trumpesnis nei kontroliniame bandinyje (~ 30 min). Cemento hidratacijos lėtinimo efektą galima paaiškinti remiantis Pustovgar ir kt. (2017) darbo rezultatais. Mokslininkai nurodo, kad kai cementinėse sistemose padidėja $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ jonų kiekis (nagrinėjamu atveju tirpstant metakaolinui), kurie pasyvina cemento mineralų paviršių, tai sulėtina cemento hidrataciją. Hidratacijos etapo pagreitinėjimo rezultatas C-MA mišinyje, rodantis metakaolininio priedo rezultatų nepastovumą, pastebėtas ir kituose darbuose. Snelson ir kt. (2010) pažymi nepastovų metakaolino – cemento tešlų – elgesį, tiriant tokių kompozicijų rišimosi laikus. Buvo nustatyta, kad nedidelis metakaolino kiekis prailgina rišimosi laikus (lėtina cemento hidrataciją), o didesnis sutrumpina. Tačiau dar didesnis priedo kiekis vėl prailgina kompozicijos rišimosi laiką. Mokslininkai aiškina tai sudėtingu hidratacijos mechanizmu, kai vandens ir Ca^{2+} jonų prieinamumas (kiekis) cemento mineralų hidratacijai ir metakaolino CH–H funkcinių grupių reakcijai gali būti skirtingas. Krajci ir kt. (2015) nurodo, kad tai būdinga neaukštos rūšies metakaolinui, kuris turi cemento rišimąsi lėtinančių savybių.

Naudojant mišrųjį priedą, susidedantį iš NK ir MA (C-KMA ir CP-KMA kompozicijos), pastebimas ir nežymus $t_{1\text{maks}}$ laiko trumpėjimas (C-KMA), ir pailgėjimas (CP-KMA), palyginus su atitinkamų serijų kontroliniu bandiniu (3.3 pav., a). Tačiau abiejų serijų su mišriuoju priedu $t_{2\text{maks}}$ pailgėjo (~20 min.), palyginus su atitinkamų serijų kontroliniu bandiniu (3.3 pav. b). Tai reiškia, kad mišrusis priedas lėtina cemento hidrataciją jos ankstyvuoju periodu. Matyt kompozicijoje su mišriuoju priedu NK dalelės negali taip efektyviai kaip C-NK kompozicijoje absorbuoti Ca^{2+} jonų iš tirpalo ir tokiu būdu greitinti cemento hidrataciją. Šiose kompozicijose MA priedas su savo lėtinančiu efektu turi dominuojantį poveikį cemento hidratacijai.

Superplastiklis gerokai pailgina cemento teslos $t_{2\text{maks}}$ (3.3 pav., b), palyginus su kompozicijomis be superplastiklio: nuo ~1,5 val. iki ~3 val. Tokį efektą galima paaiškinti superplastiklio sudėtimi, kurioje gausu hidrataciją lėtinančiomis savybėmis pasižymintio melamino (Yilmaz et al., 1989). Nors įprastai superplastiklio molekulės absorbuojasi cemento dalelių paviršiuje (Zingg et al., 2009), hidratacijos sulėtėjimas siejamas su superplastiklio molekulių koncentracijos padidėjimu cemento teslos porų tirpale (Sowoidnich et al., 2009) ir jų absorbcija susidarancio etringito paviršiuje. Dėl šio proceso etringito kristalų augimas slopinamas (Heikal et al., 2008). Didžiausias sulėtėjimo efektas ankstyvuoju hidratacijos periodu pastebimas CP-MA kompozicijoje, greičiausiai dėl papildomo MK atliekos lėtinančio efekto.

Analizuojant III pagreitėjimo hidratacijos etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo (IŠS_{maks}) dydžius (3.4 pav.), galima pastebėti, kad kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais IŠS_{maks} yra apie 7–24 % mažesnis negu kontroliniame bandinyje (lyginant rezultatus atskirose serijose). Tai galima paaiškinti cemento praskiedimo efektu (kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais cemento yra mažiau).



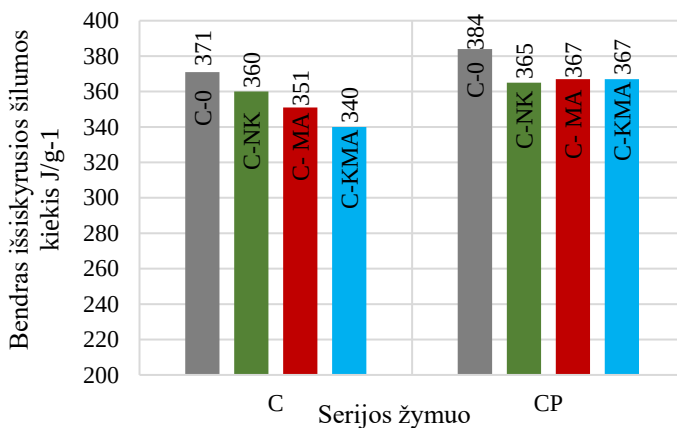
3.4 pav. III pagreitėjimo hidratacijos etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo dydis cemento tesloje

Fig. 3.4. Magnitude of the maximum rate of heat release in the III hydration stage in cement paste

Mažiausias $I\dot{S}_{maks}$ dydis kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais fiksuojamas kompozicijose su mišriuoju priedu C-KMA (9,2 W/kg), didžiausias yra naudojant C-MA priedą (10,8 W/kg), nepaisant lėtinančio superplastiklio poveikio cemento tešlai (3.4 pav.). $I\dot{S}_{maks}$ CP serijos kompozicijose didėja, palyginus su kompozicijomis be superplastiklio. Toks efektas gali būti susietas su V/C santykiu, kuris yra mažesnis kompozicijose su superplastikliu (0,25), palyginus su cemento tešla be šio priedo (0,35). Toks pat efektas nustatytas ir kitų tyrėjų darbuose (Bentz et al., 2009; Hu et al., 2014), kai išsiskiratinčios šilumos srautas padidėja mažinant V/C. Tai siejama su mažesniu cemento dalelių praskiedimo laipsniu (Hu et al., 2014).

Kompozicijoje CP-MA, panašiai kaip C-MA, pastebimas didesnis išsiskyrusios šilumos srauto dydis (3.4 pav.), lyginant su NK ir mišriojo priedo kompozicijomis. Tai galima susieti su „greitojo“ etringito formavimuisi, apie kurį buvo paminėta literatūros skyriuje ir 1.3 pav.

Naudojant 3.2 pav., b ir d, tyrimų rezultatus, atlikta analizė ir 3.5 pav. pateiktas bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (BIŠK) po 72 val. Nustatyta, kad serijose su cementine tešla šis rodiklis yra nuo ~3 iki ~8 % mažesnis kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais – pasireiškia cemento praskiedimo efektas (atitinkamas priedo kiekis įdedamas į mišinį vietoj cemento).



3.5 pav. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis per hidratacijos 72 val.

Fig. 3.5. Total heat released during a 72 h hydration

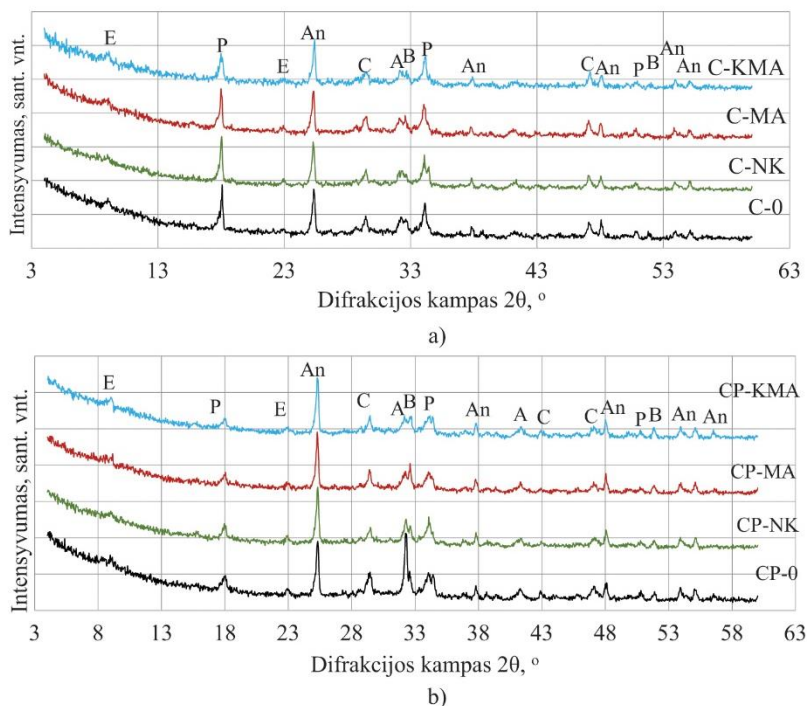
Mažiausias BIŠK pastebėtas naudojant mišrųjį C-KMA priedą (340 J/g), palyginti su kontroliniu bandiniu (374 J/g). Superplastiklio naudojimas ir tuo pačiu metu V/C sumažinimas skatina didesnę BIŠK kiekio išsiskyrimą kontroliniame bandinyje (384 J/g), (3.5 pav., CP serija). Kompozicijose su aliumosilikatiniais

pucolaniniais priedais BIŠK tampa praktiškai vienodas. Tačiau jis yra ~4,5 % mažesnis negu kontroliniame bandinyje.

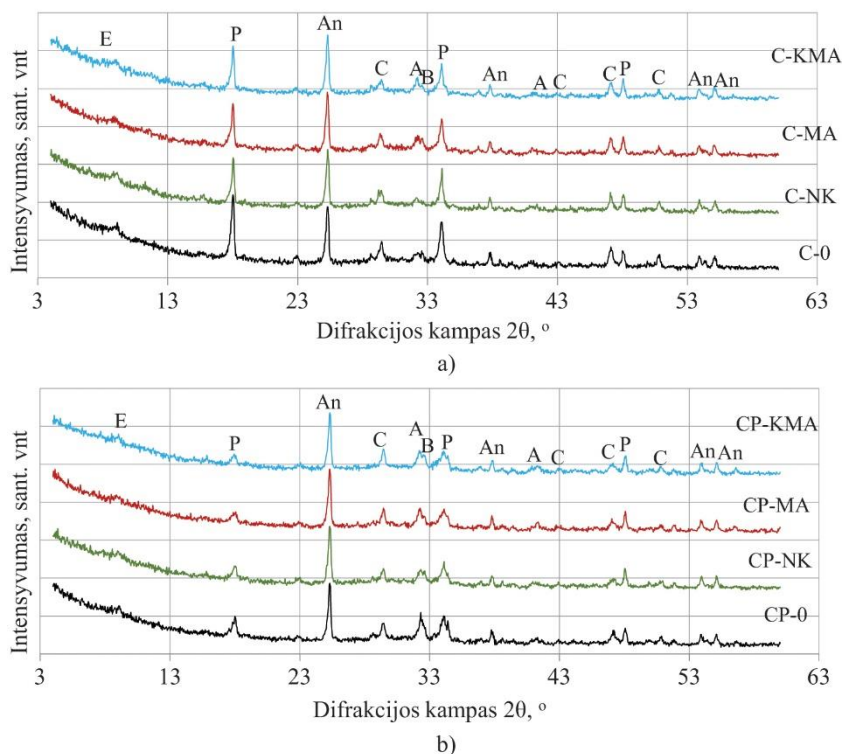
Atlikti kalorimetriniai tyrimai parodė, kad NK ir MA priedų veikimas cemento hidratacijai yra skirtingas, kai jų kiekis cemento kompozicijoje siekia 9 %. Todėl, naudojant mišrų pucolaninį priedą, susidedantį iš NK ir MA, galima reguliuoti cemento hidratacijos laiką ankstyvuoju periodu, turint omenyje, kad vienas iš pucolaninių priedų greitina hidrataciją, kitas ją lėtina.

3.1.3. Hidratacijos produktų analizė

Pucolaninių priedų įtaka portlandcemenčio hidratacijos produktų fazinei sudėčiai nustatyta rentgenografiniais ir termografiniais, o cementinio akmens mikrostruktūrai – SEM tyrimais. XRD tyrimų rezultatai (3.6, 3.7 pav.) parodė, kad po 7 ir 28 parų cementinio akmens kietėjimo visose kompozicijose buvo identifikuoti analogiški hidratacijos produktai: etringitas ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 (\text{H}_2\text{O})$), portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ir kalцитas (CaCO_3).



3.6 pav. Cementinio akmens rentgenogramos po 7 kietėjimo parų: a – C serija; b – CP serija; E – etringitas, P – portlanditas, C – kalцитas, A – alitas, B – belitas, An – anatazas
Fig. 3.6. XRD pattern of cement stone after seven days of curing: a – C series; b – CP series; E – ettringite, P – portlandite, C – calcite, A – alite, B – belite, An – anatase



3.7 pav. Cementinio akmens rentgenogramos po 28 kietėjimo parų: a – C serija; b – CP serija; E – etringitas, P – portlanditas, C – kalcitas, A – alitas, B – belitas, An – anatazas
Fig. 3.7. XRD pattern of cement stone after 28 days of curing: a – C series; b – CP series; E – ettringite, P – portlandite, C – calcite, A – alite, B – belite, An – anatase

Nepriklausomai nuo kompozicijos sudėties ir kietėjimo periodo (po 7 ir 28 parų) vienas iš pagrindinių cemento hidratacijos produktų CSH (CASH) rentgenogramose nebuvo identifikuotas. Tai galima paaiškinti tuo, kad susidarę CSH yra amorfinis ir neturi akivaizdžių difrakcijos smailių (Hu, 2017; Wang et al., 2020; Pereira et al., 2022). Rentgenogramų kreivėse buvo identifikuoti ir nesureagavę cemento mineralai – alitas ir belitas – bei naudojamas tiriamiesiems mišiniams paruošti anatazas (3.6 ir 3.7 pav.). Jį naudojant buvo atliktas cemento mišinių kreivių kalibravimas.

3.1 lentelėje pateikti pagrindinių hidratacijos produktų smailių intensyvumai. Galima pastebėti, kad cemento kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais portlandito (3.6 ir 3.7 pav.) smailių intensyvumas yra mažesnis, palyginant su kontroline kompozicija (nagrinėjant bandinių grupes pagal kietėjimo

trukmę ir sudėtį). Tai galima paaiškinti cemento sumažinimo efektu – kompozicijose su pucolaniniais priedais yra 9 % mažesnis cemento kiekis nei kontrolinėje kompozicijoje.

Lyginant portlandito smailių intensyvumus kompozicijose tik su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, visais atvejais didžiausias portlandito intensyvumas fiksuojamas kompozicijose su naudotu katalizatoriumi (C-NK ir CP-NK), mažiausias su mišriu pucolaniniu priedu (C-KMA ir CP-KMA). Gauti rezultatai gali reikšti, kad NK ne tik greitina cemento hidrataciją ankstyvuoju periodu (3.1.1 skyrelis), bet ir spartina hidratacijos produktų (portlandito) susidarymą vėlesniuose cementinės medžiagos kietėjimo perioduose. Naudojant metakaolininės atliekos priedą (atskirai ir kartu su NK), stebimas jo lėtinantis hidrataciją efektas. Kompozicijoje su mišriu priedu šis dominuojantis poveikis yra dar stipresnis.

3.1 lentelė. Cementinio akmens hidratacijos produktų difrakcijos smailių santykinis intensyvumas

Table 3.1. Relative intensity diffraction peaks of cement hydration products

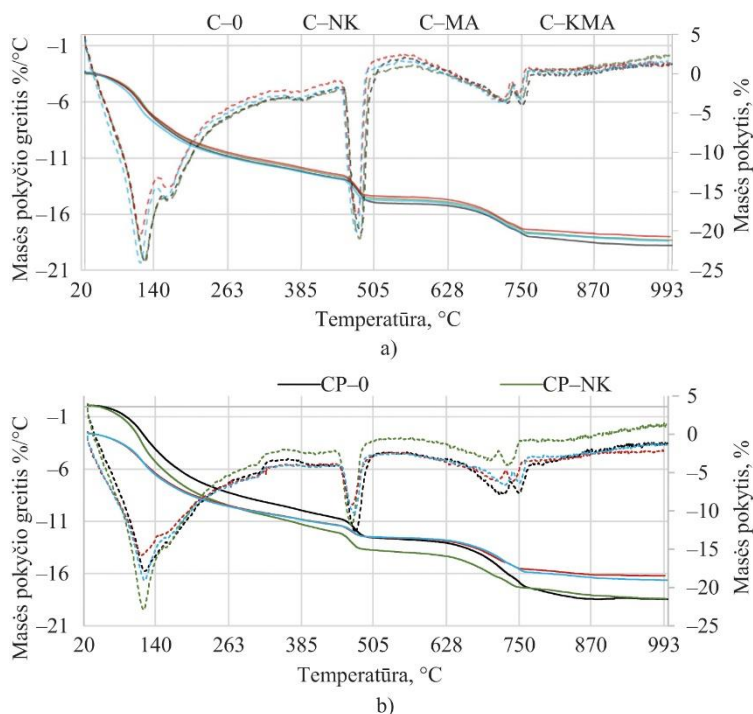
Kompozicijos žymuo	Portlanditas ($d = 2,63$ nm)		Etringitas ($d = 9,67$ nm)		Kalcitas ($d = 3,04$ nm)	
	po 7 parų	po 28 parų	po 7 parų	po 28 parų	po 7 parų	po 28 parų
C-0	297,0	299,4	46,7	58,0	113,1	90,3
C-NK	231,4	238,1	29,3	45,2	80,2	66,0
C-MA	200,5	229,0	29,7	46,0	73,9	55,0
C-KMA	174,7	232,5	56,5	46,1	63,2	68,8
CP-0	80,0	102,0	48,6	45,2	132,2	74,0
CP-NK	79,5	69,9	45,2	23,8	71,2	67,5
CP-MA	66,4	54,7	46,0	38,1	93,3	79,6
CP-KMA	55,5	51,5	43,1	43,7	76,0	86,6

Svarbu pažymėti, kad CP serijos kompozicijose su superplastikliu, portlandito smailių santykinis intensyvumas yra žymiai mažesnis nei C serijos kompozicijose. Kaip nurodo Wang ir kt. (2020), tam turi įtakos lėtinančių priedų (mūsų atveju metakaolino atliekos ir superplastiklio) poveikis cemento hidratacijai dėl to sumažėja hidratacijos produktų kiekis, CP serijos kompozicijų hidratacijos laipsniui turi įtakos ir mažesnis V/C santykis jose. Tai pastebi ir Pereira ir kt. (2022) – esant mažesnėms V/C, cemento kompozicijose matomas mažesnis portlandito smailių intensyvumas.

Tarp 7 ir 28 paros dažniausiai pasireiškia pucolaninės medžiagos poveikis (Badogiannis et al., 2004), kai jos reakcijos metu sunaudojamas portlanditas. Toks efektas aiškiai atomas CP serijos kompozicijose, kai portlandito smailių intensyvumas po 28 parų nepriklausomai nuo pucolaninio priedo rūšies sumažėja. Tačiau portlandito smailių intensyvumai C serijos kompozicijose iki 28 parų dėl tęsiančio hidratacijos proceso vis didėja, tai rodo, kad portlandito sunaudojimas pucolaninėje reakcijoje nėra dominuojantis procesas.

Nagrinėjant etringito smailės intensyvumus (3.1 lentelė) galima pažymėti, kad jų intensyvumas po 28 parų yra mažesnis kompozicijose su NK (C-NK, CP-NK). Kalcito, kuris susiformuoja bandinių kietėjimo metu dėl karbonizacijos proceso (Wang et al., 2020), smailių intensyvumas po 28 parų C serijos kompozicijose beveik nesiskiria, o mažiausias jo intensyvumas pastebimas CP serijos kompozicijoje su NK (CP-NK).

Tikslesnis susidariusio portlandito kiekis cementiniame akmenyje, palyginti su XRD analize, gali būti nustatytas iš termografinių tyrimų rezultatų, TG-DTA cementinių kompozicijų kreivės po 7 ir 28 parų pateiktos 3.8 ir 3.9 pav.

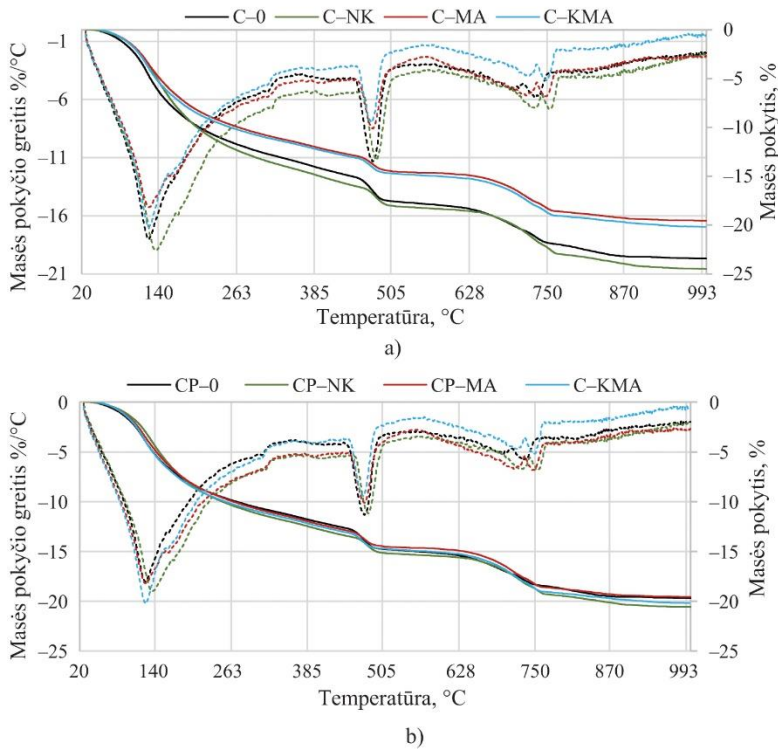


3.8 pav. Cementinio akmens TG–DTA kreivės po 7 kietėjimo parų:

a – C serija; b – CP serija

Fig. 3.8. TG–DTA curves of cement stone after seven days of curing:

a – C series; b – CP series



3.9 pav. Cementinio akmens TG–DTA kreivės po 28 kietėjimo parų:
a – C serija; b – CP serija

Fig. 3.9. TG–DTA curves of cement stone after 28 days of curing:
a – C series; b – CP series

DTA kreivėse matomi trys endoterminiai efektai: pirmas (30–300 °C) susietas su vykstančiais šiame temperatūros intervale procesais – laisvojo vandens pašalinimu (30–105 °C temperatūroje), CSH (115–120 °C), etringito (100–180 °C) ir CAH bei CASH (180–240 °C) dehidratacija; antras (430–550 °C) – su portlandito skilimu; trečias (650–750 °C) – su dekarbonizacijos procesu (Agredo et al., 2012; Kaminskas et al., 2015; Mikhailenko et al., 2018; Vaičiukynienė et al., 2020).

3.2 lentelėje pateikti portlandito kiekio vertinimo rezultatai (pagal 2.1 formulę), kurie iš esmės koreliuoja su XRD tyrimų rezultatais (CH smailių intensyvumas 3.6 ir 3.7 pav.). Portlandito kiekis kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, palyginus su kontroline kompozicija, po 7 parų yra 8,6–11,1 % ir 15,1–20,4 % mažesnis C ir CP serijose atitinkamai, po 28 parų – 7,4–9,5 % ir 3–10,2 %.

Apibendrinant 3.1.3 skyrelio tyrimo rezultatus, galima pažymėti kad:

- didžiausias (nuo ~2,3 iki ~8,0 %) portlandito kiekis, palyginus su kompozicijomis, turinčiomis pucolaninį priedą, formuojasi kompozicijose su NK. Tai rodo, kad NK spartina cemento hidrataciją kietėjimo metu (kaip po 7, taip ir po 28 parų), padidinamas portlandito kiekis cementiniame akmenyje;
- mažiausias portlandito kiekis susidaro kompozicijose su MA ir mišriu pucolaniniu priedu (išskyrus CP-KMA po 28 parų). Matyt, rišamojoje medžiagoje dominuoja lėtinantis portlandcemenčio hidrataciją metakaolininės atliekos poveikis.

3.2. lentelė. Portlandito kiekis cemento kompozicijose, masės %

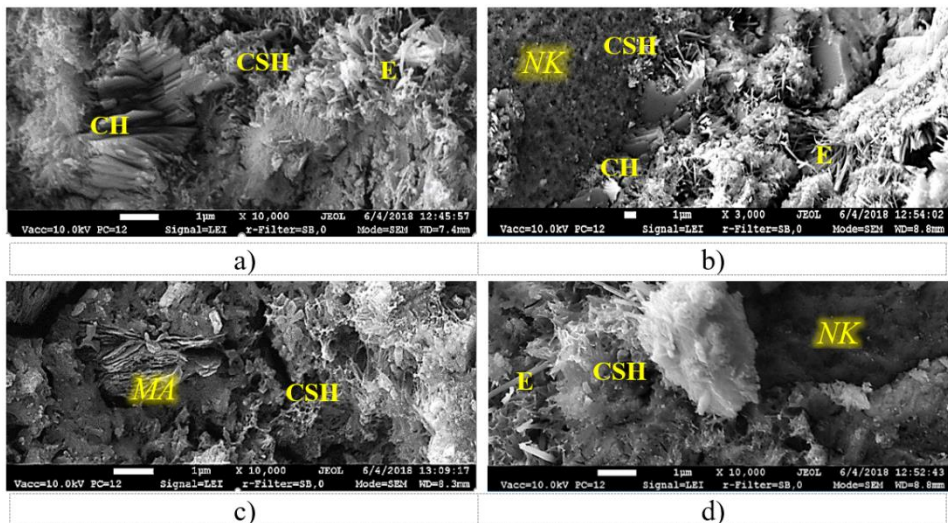
Table 3.2. CH content in hydrated cement compositions, wt. %

Kompozicijos žymuo	po 7 parų	po 28 parų
C-0	13,32	14,22
C-NK	12,17	12,33
C-MA	11,88	12,33
C-KMA	11,84	12,05
CP-0	8,47	9,87
CP-NK	7,19	8,22
CP-MA	7,19	7,61
CP-KMA	6,74	7,77

TG tyrimų rezultatai rodo, kad 110–350 °C temperatūroje masės nuostoliai kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais (vertinant atskiras grupes) yra šiek tiek didesni (nuo 0,3 iki 2,1 %), palyginus su kontroliniu bandiniu (išskyrus C-0 po 28 parų) (3.8–3.9 pav.). Turint omenyje, kad šiose kompozicijose yra 9 % mažesnis cemento kiekis, tai reiškia, kad pucolaninėje reakcijoje formuojasi CSH ir CASH fazės.

3.1.4. Cementinio akmens mikrostruktūros formavimosi ypatumai

C serijos cementinio akmens kompozicijų mikrostruktūros SEM nuotraukos po 7 kietėjimo parų pateiktos 3.10 pav.

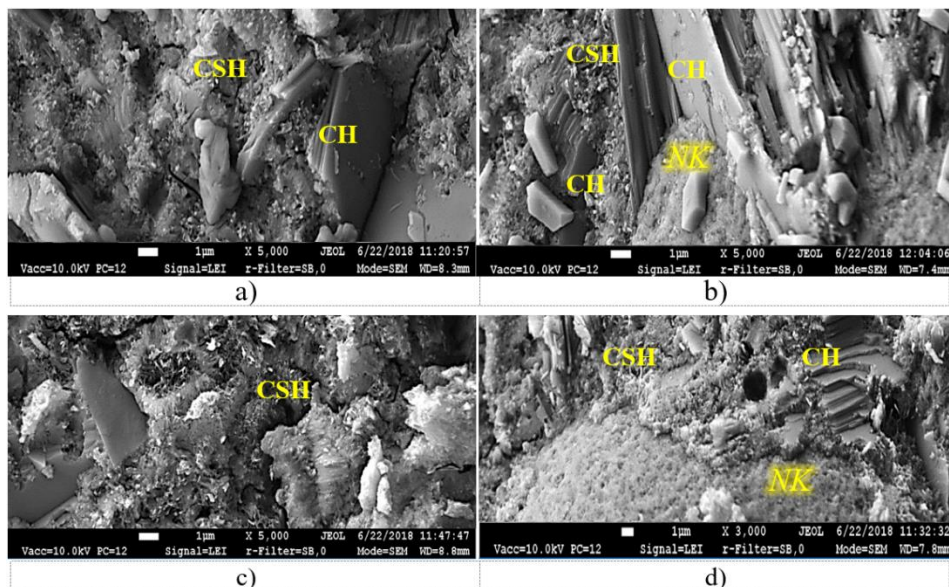


3.10 pav. C serijos cementinio akmens mikrostruktūra po 7 kietėjimo parų: a – C-0; b – C-NK; c – C-MA; d – C-KMA; CH – portlanditas, E – etringitas, CSH- kalcio hidrosilikatas, NK – naudoto katalizatoriaus dalelė, MA – metakaolino dalelės

Fig. 3.10. Microstructure of C series cement stone samples after seven days: a – C-0; b – C-NK; c – C-MA; d – C-KMA; P – portlandite, E – ettringite, CSH – calcium silicate hydrate, NK – catalyst waste particle, MA – metakaolin particles

Kontrolinio bandinio (C-0, 3.10 pav., a) mikrostruktūroje aiškiai matomi šie hidratacijos produktai: plokštelių formos su pakopiniu išdėstymu portlanditas (CH), pavieniai adatos formos etringito kristalohidratai (E) ir smulkios amorfinio CSH dalelės. C-NK kompozicijoje (3.10 pav., b) naudoto katalizatoriaus dalelės paviršiuje gana gausiai formuojasi plokštelių formos portlanditas, jo kristalai išdėstyti statmenai dalelės paviršiui, tarp portlandito kristalų įsiterpia smulkios CSH fazės dalelės. Kompozicijose su MA (C-MA, 3.10 pav., c, ir C-KMA, 3.10 pav., d) yra didelis amorfinės CSH fazės kiekis. Naudojant mišrųjį pucolaninį priedą, matyt, dėl MA poveikio NK dalelėje ryškių plokštelių formos su pakopiniu išdėstymu portlandito kristalohidratų nepastebėta. Šioje kompozicijoje stebimas etringito formavimasis per CSH struktūras, susidariusias NK dalelių paviršiuje.

Po 28 parų visų kompozicijų mikrostruktūra dėl truncančios cemento hidratacijos akivaizdžiai sutankėja. Kompozicijose su NK, jo dalelių paviršiuje padidėja portlandito kristalohidratų kiekis ir dydis (3.11 pav., b). Kompozicijoje su mišriu priedu katalizatoriaus dalelių paviršius padengtas tankiu CSH sluoksniu su mažesnio dydžio portlandito kristalohidratų tarpais (3.11 pav., d). Tačiau tai mažai atsiliepa cementinio akmens tankiui po 28 kietėjimo parų (3.12 pav., b), palyginus su tankiu po 7 parų (3.12 pav., a): atskirose kompozicijose jis praktiškai nekinta, kitose jis padidėja iki 2 %.

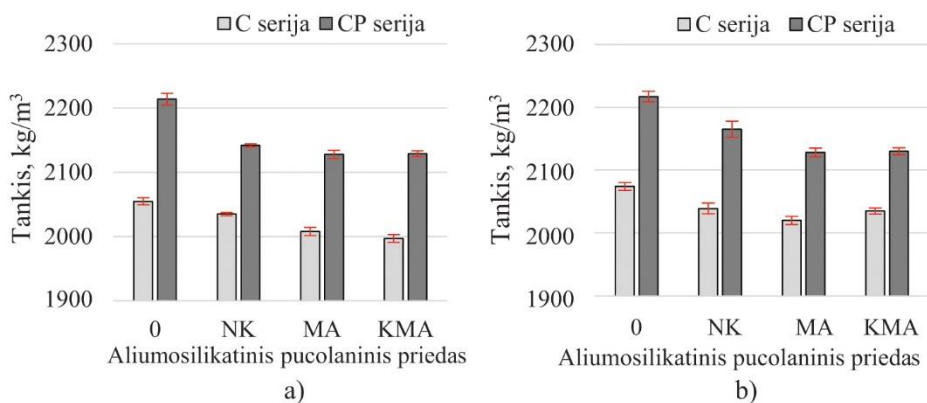


3.11 pav. C serijos cementinio akmens mikrostruktūra po 28 kietėjimo parų: a – C-0 kompozicija; b – C-NK; c – C-MA; d – C-KMA; CH – portlanditas, E – etringitas, CSH – kalcio hidrosilikatas, NK – naudoto katalizatoriaus dalelė, MA – metakaolino dalelės

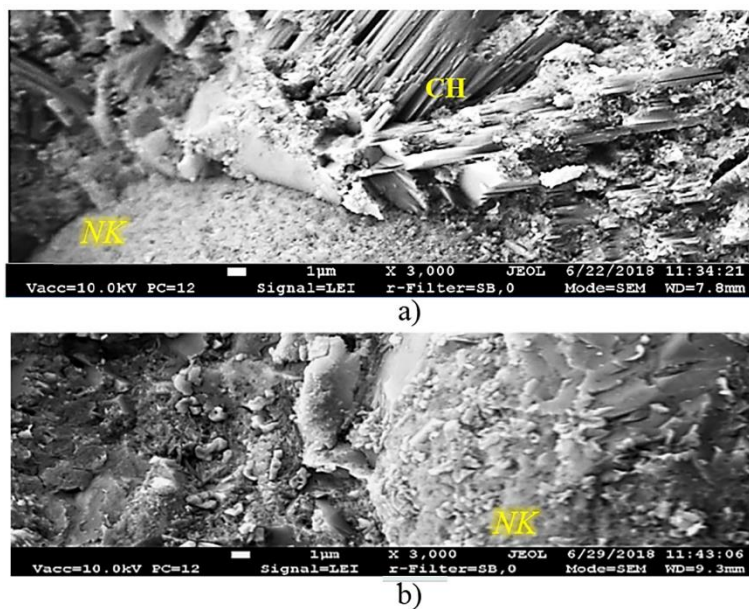
Fig. 3.11. Microstructure of C series cement stone samples after 28 days: a – composition C-0; b – C-NK; c – C-MA; d – C-KMA; P – portlandite, E – ettringite, CSH – calcium silicate hydrate, NK – catalyst waste particle, MA – metakaolin particles

Kompozicijų su superplastikliu (CP serijos) cementinio akmens tankis (3.12 pav.) ir po 7, ir po 28 parų yra nuo 5 iki 8 % didesnis negu C serijos kompozicijų tankis. Todėl SEM nuotraukose stebėti ir identifikuoti atskirus jos komponentus labai sunku. Pažymėtina, kad pakeičiant dalį cemento aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais nedaug sumažėja tokių kompozitų tankis, palyginus su kontroliniais bandiniais. Tai galima susieti su mažesniu aliumosilikatinių pucolaninių priedų piltiniu tankiu, palyginus su cemento piltiniu tankiu.

3.13 pav. po 28 cemento kompozicijų kietėjimo parų galima pamatyti analogiškus mikrostruktūros ypatumus, nustatytus C serijos kompozicijose: CP-NK bandinyje aplink NK sferines daleles akivaizdžiai formuojasi portlandito kristalohidratai, kompozicijoje su mišriuotu priedu sąlyčio zona tarp NK dalelių ir cemento matricos yra labai tanki ir joje susiformavusių portlandito kristalohidratų nepastebėta.



3.12 pav. Cementinio akmens tankis po 7 (a) ir 28 (b) kietėjimo parų
Fig. 3.12. The density of cement stone samples after seven days (a) and 28 days (b)



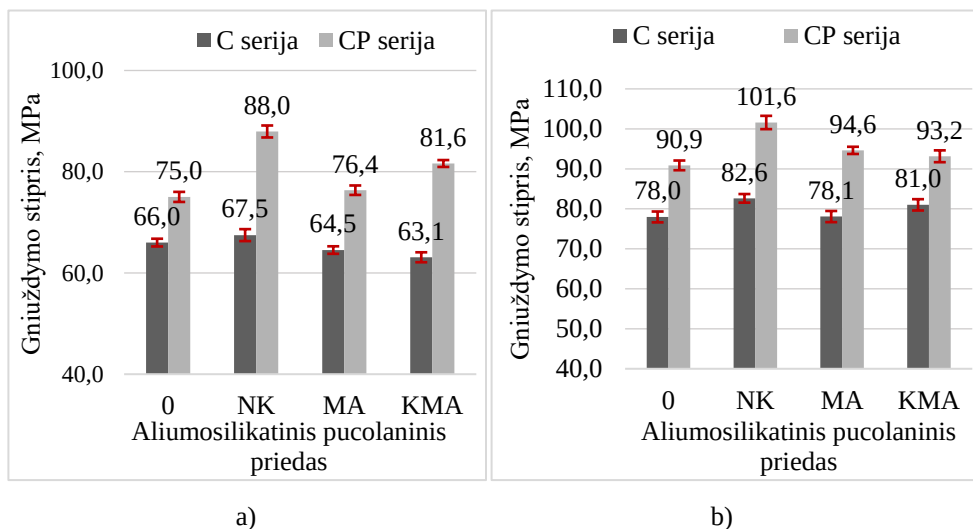
3.13 pav. CP serijos cementinio akmens mikrostruktūra po 28 kietėjimo parų:
 a – C-NK kompozicija; b – C-KMA; CH – portlanditas,
 NK – naudoto katalizatoriaus dalelė
Fig. 3.13. Microstructure of CP series cement stone samples after 28 days:
 a – composition C-NK; b – C-KMA; P – portlandite,
 NK – catalyst waste particle

3.1.5. Cementinio akmens mechaninės charakteristikos po 7 ir 28 kietėjimo parų

3.14 paveiksle pateikti cementinio akmens stiprio rezultatai, kurie rodo, kad panaudoti aliumosilikatiniai priedai yra aktyvios pucolaninės medžiagos – jais pakeičiant dalį cemento, rišamosios medžiagos gniuždymo stipris po 28 kietėjimo parų liko toks pat arba padidėjo, palyginus su bandiniu be priedu. Panašūs mechaninių savybių tyrimų rezultatai gauti ir kitų autorių tyrimuose: su naudoto katalizatoriaus priedais cemento medžiagose – Pacewskos et al. (2002), Žvyronaitės et al. (2010), Vaičiukynienės et al. (2015), su metakaoliniu atlieka – Pundienės et al. (2014), Barkausko et al. (2022) darbuose.

Superplastiklio naudojimas (CP serija) leido pagaminti tankesnę cementinį akmenį (3.12 pav.) ir jo gniuždymo stipris kontroliniame bandinyje ir po 7, ir po 28 parų padidėjo ~15 %, palyginus su C serijos kontroliniais bandiniais. Kompozicijų su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais gniuždymo stipris padidėja ~17–30 %.

Taip pat pažymėtina, kad visų NK kompozicijų gniuždymo stipris (3.14 pav.) po 7 ir po 28 parų yra didžiausias (~3–8 % C ir 8–15 % CP serijoje), palyginus su MA ir NK+MA priedų turinčiomis kompozicijomis. Jų gniuždymo stipris mažai skiriasi.



3.14 pav. Cementinio akmens gniuždymo stipris po 7 (a) ir 28 (b) kietėjimo parų

Fig. 3.14. Compressive strength of cement stone samples after seven days (a) and 28 days (b)

Apibendrinant 3.1 poskyrio tyrimo rezultatus, galima teigti, kad pakeičiant cemento dalį katalizatoriaus atlieka, stebimas jo greitinantis cemento hidrataciją poveikis, o naudojant MA priedą jis lėtina hidrataciją.

NK poveikis cemento hidratacijai susietas su jo vandens adsorbcijos savybėmis ir pucolaniniu aktyvumu. Rišamosios medžiagos maišymo su vandeniu metu NK dalelės absorbuoja dalį vandens. Lokaliai sumažėjus V/C santykiui cemento tesloje, reakcijos ankstyvuoją hidratacijos periodu vyksta greičiau, Medžiagai sukiėtėjus, vanduo iš NK dalelių, kaip iš savotiško rezervuaro, naudojamas tolesniam hidratacijos procesui. Tokiu būdu cementiniame akmenyje pasiekiamas didesnis hidratacijos laipsnis nei kontroliniame bandinyje ir po 7, ir po 28 kietėjimo parų. Nustatyta, kad aplink katalizatoriaus daleles formuojasi, stebint iki 28 parų portlandito kristalohidratai. Tokiu būdu cementinio akmens struktūroje lokaliai išsidėsto savotiški struktūrizuoti elementai. Dėl didesnio hidratacijos laipsnio ir NK pucolaninio aktyvumo kompozicijos su NK pasižymi didesniu gniuždymo stipriu nei gryno cemento bandiniai.

Kompozicijose su mišriu pucolaniniu priedu NK kiekis yra perpus mažesnis nei kompozicijoje su pavieniu NK ir jo poveikis cemento hidratacijai rišamojoje medžiagoje yra slopinamas lėtinančiai veikiančių MA priedų. Skirtingai veikiančių cemento hidrataciją priedų bendras naudojimas leidžia tam tikrame intervale reguliuoti rišamosios medžiagos hidratacijos laiką. Stebima ir pasikeitusi sąlyčio zonos tarp cementinės matricos ir NK dalelių struktūra – joje vyrauja didesnis amorfinio CSH fazės kiekis su portlandito intarpais. Pucolaninis dviejų priedų efektas, vertinamas pagal gniuždymo stiprio padidėjimą, palyginus su gryno cemento bandinio gniuždymo stipriu, panašus į kompozicijų su MA poveikiu šiai charakteristikai.

Katalizatoriaus atlieka dėl vandens adsorbcijos iš cementinės sistemos labai padidina cemento teslos klampą kompozicijose su NK ir NK+MA iškart po rišamosios medžiagos sumaišymo su vandeniu. Naudojant superplastiklį, keletą minučių, sumaišius rišamąją medžiagą su vandeniu, klampa praktiškai nekinta (slopinamas adsorbcijos procesas NK dalelėmis), paskui per tris minutes klampa padidėja tris kartus. Toks priedo poveikis gali būti svarbus, kuriant 3D spausdinti naudojamus cemento mišinius. Reguluojamos klamos cementiniai mišiniai yra patogūs ir įvairių tinkų gamyboje.

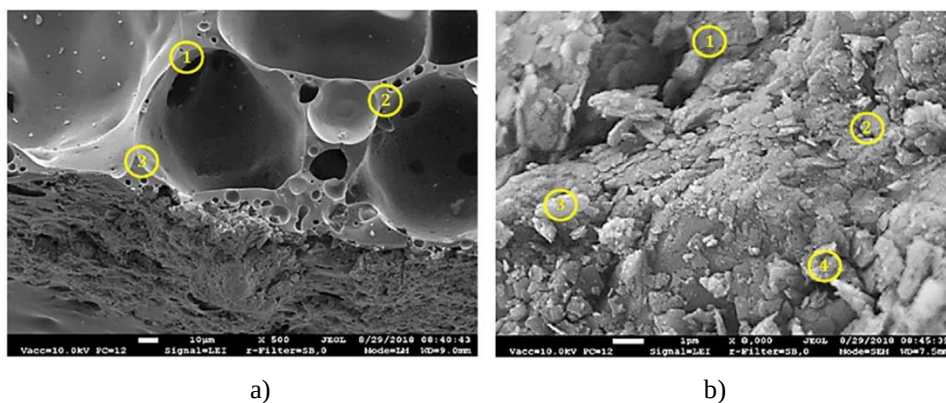
3.2. Pucolaninių priedų poveikis cementinio kompozito su pūsto stiklo granulių užpildu struktūrai ir fizikinėms mechaninėms savybėms

Šiame poskyryje pateikiami lengvojo kompozito, susidedančio iš portlandcemento, pūsto stiklo granulių ir su aliumosilikatinių pucolaninių priedų (2.6 lentelė),

tyrimų rezultatai. Lengvųjų kompozitų sudėčių žymenys yra šie: LK-0 (kontrolinis bandinys be pucolaninio priedo), LK-NK (su katalizatoriaus atliekos priedu), LK-MA (su metakaolininės atliekos priedu), LK-KMA (su mišriu pucolaniniu priedu); mišinių su superplastikliu LKS-0, LKS-NK, LKS-MA, LKS-KMA.

3.2.1. Pūsto stiklo granulių sąveika su cementine matrica

Pūsto stiklo granulės yra panaudotos kaip užpildas lengviesiems kompozitams pagaminti. Galima pastebėti, kad prie stikliškos granulės medžiagos jos paviršiuje prilipęs $\sim 1 \mu\text{m}$ smulkių dalelių sluoksnis (3.15 pav.).



3.15 pav. Pūsto stiklo granulės vidinė struktūra (a) ir išorės paviršius (b);

1, 2, 3, 4 – taškuose nustatyta cheminė sudėtis

Fig. 3.15. The internal structure of an expanded glass granule (a) and its outer surface (b) 1, 2, 3, 4 – points where the chemical composition is determined

Granulės stiklo medžiagoje (vidinė struktūra) identifikuoti silicis, kalcis, magnis, natriis ir aliuminis (3.3 lentelė). Aliuminio kiekis jame yra nedidelis ($<0,45\%$). Išoriniame paviršiuje (prilipusių prie PSG dalelių sluoksnyje) pastebimas kur kas didesnis aliuminio kiekis ($\sim 4\%$).

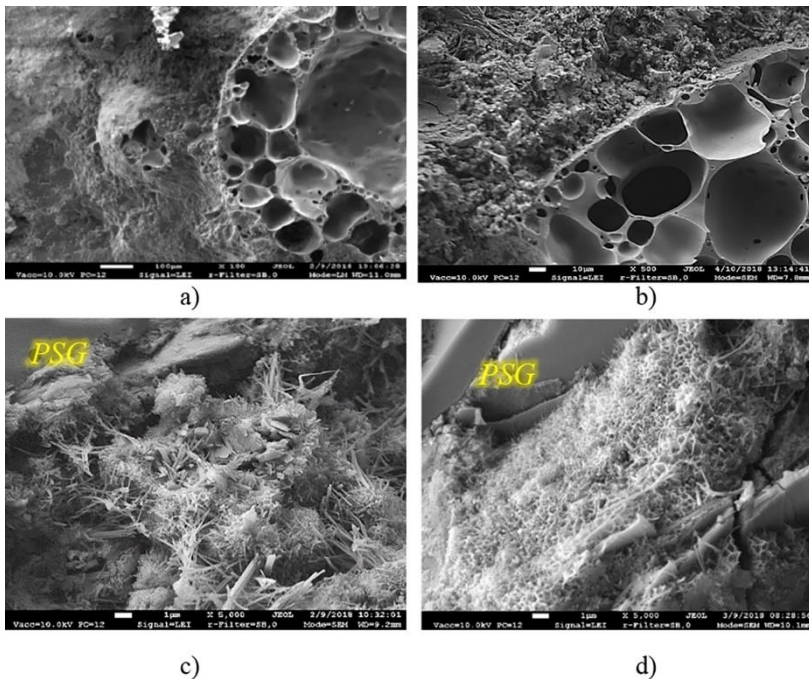
3.3 lentelė. PSG vidinės struktūros ir išorinio paviršiaus sluoksnio cheminė sudėtis

Table 3.3. Chemical composition of the internal structure and the outer surface layer of EGG

Paviršius	Plotas	Cheminė elementų sudėtis, masė, %					
		O	Na	Mg	Al	Si	Ca
Vidinis	1.	50,67	10,56	2,30	0,55	31,39	4,52
	2.	53,07	9,95	1,87	0,25	30,40	4,47

3.3 lentelės pabaiga

Paviršius	Plotas	Cheminė elementų sudėtis, masė, %					
		O	Na	Mg	Al	Si	Ca
	3.	46,46	10,11	1,78	0,36	36,21	5,07
	Vidurkis	50,07	10,21	1,98	0,39	32,67	4,69
Išorės	1.	49,64	6,93	1,17	2,81	37,02	2,43
	2.	51,25	7,54	1,15	5,39	32,69	1,98
	3.	52,34	7,93	1,37	3,21	35,37	2,20
	4.	48,35	7,83	1,14	4,78	35,37	2,53
	Vidurkis	50,39	7,56	1,21	4,05	34,51	2,28

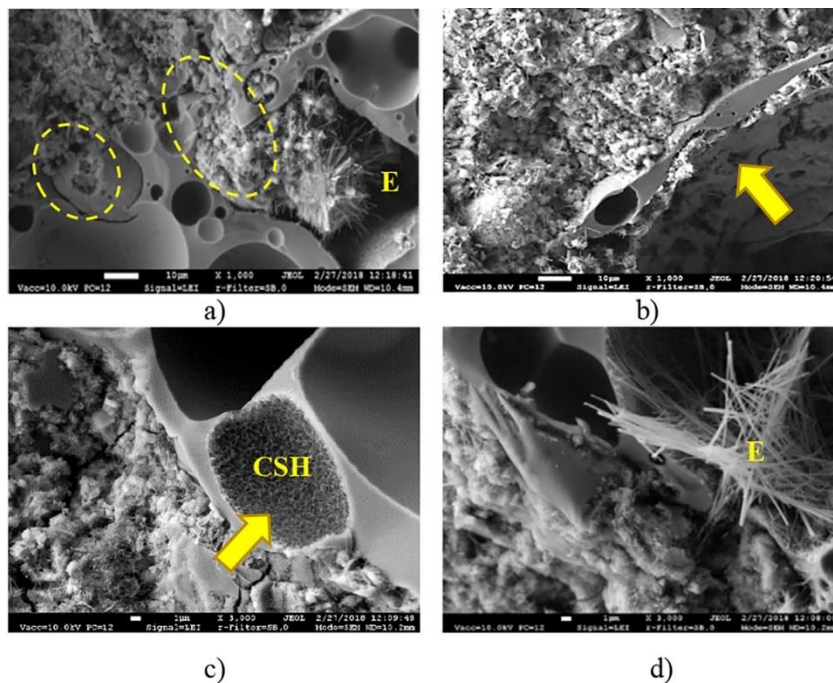


3.16 pav. Pūsto stiklo granulės ir cemento matricos sąlyčio zonos SEM nuotraukos:
a, b – charakteringas vaizdas visoms lengvųjų kompozitų sudėtimis po 7 kietėjimo parų,
×100 ir ×500; b – LK-0; c – LKS-0, ×5000

Fig. 3.16. SEM images of the contact zone of expanded glass granules and cement matrix: a, b – characteristic image for all compositions after 7 days of curing, ×100 and ×500; bLK-0 mark composite; c – LKS-0 mark composite, ×5000

Šios prilipusios plokštelių pavidalo dalelės yra metakaolinas, susidaręs gamybos metu iš kaolino aukštoje temperatūroje. Kaolinas buvo naudojamas granulėms paruošti prieš jų pūtimą. Akivaizdu, kad toks metakaolino sluoksnis hidratacijos reakcijoje su cementu ir vandeniu gali būti pucolaniškai aktyvus. Tai patvirtina 3.16 pav., a, pateiktas charakteringas visoms lengvųjų kompozitų sudėtims (2.6 lentelė) LK-0 bandinio po 7 kietėjimo parų vaizdas, kuriame stebimas labai geras PSG sąlytis su cementine matrica. Aišku, kad prilipusios prie granulės paviršiaus metakaolino dalelės dalyvauja cemento hidratacijos procese, susidaro CSH fazės ir tai pagerina PSG sukibimą su cementine matrica. Susidariusios sąlyčio zonoje folijos pavidalo (Vaičiukynienė et al., 2022) CSH struktūros ypač gerai matomos LKS-0 kompozicijoje su superplastikliu (3.16 pav., b, c).

Pastebėta (3.17 pav.), kad nepriklausomai nuo lengvojo kompozito sudėties, hidratacijos produktai susidaro ir PSG porose, kurios yra šalia jų paviršiaus.

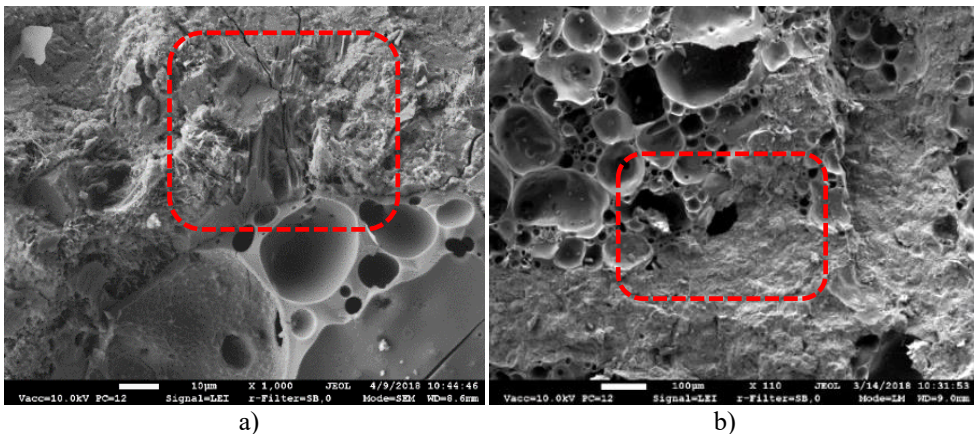


3.17 pav. Hidratacijos produktų susidarymas lengvojo kompozito granulių porose (charakteringas vaizdas): a – rišamosios medžiagos parsiskverbimas per granulės atviras poras; b, c – hidratacijos sluoksnio susidarymas poros sienelėje; d – etringito formavimas poros erdvėje

Fig. 3.17. Formation of hydration products in the pores of the composite granules (characteristic picture): a – penetration of the binding material through the holes of the granules; b, c – formation of a hydration layer in the pore wall; d – ettringite formation in the pore space

Cemento tešlai prasiskverbiant per ertmės granulėje (3.17 pav., a), susidaro papildomos jungtys tarp granulės ir cemento matricos. Kadangi granulių įgėris yra gana didelis, t. y. iki 25 % (2.3 lentelė), dalis vandens taip pat prasiskverbia į granulės poras. Šis vanduo yra prisotintas cemento mineralų ir pucolaninės medžiagos jonais. Hidratacijos metu, vykstant vandens persiskirstymui, tokių porų paviršiuje formuojasi įvairaus tankio hidratų sluoksneliai (3.17 pav., b, c, pažymėta rodyklėmis). Kaip matome, porų erdves iš dalies užpildo ir susidarę etringito kristalai (3.17 pav., a, d). Tai reiškia, kad PSG cemento hidratacijos ir kietėjimo metu yra aktyvus lengvojo kompozito struktūrinis elementas, lokaliai veikiantis lengvojo kompozito hidratacijos procesą ir struktūros formavimąsi. Taip pat galima prognozuoti, kad granulių viduje susidarę hidratacijos produktai padidina mechanines savybes.

Pastebėti keli svarbūs lengvųjų kompozitų mikrostruktūros ypatumai, kai jose naudojamas superplastiklis: akivaizdžiai padidėjęs mikroįtrūkių kiekis cementinėje matricoje aplink PSG (3.18 pav., a) ir stambių porų susidarymas šalia granulių (3.18 pav. b). Šis efektas galbūt atsiranda dėl to, kad cemento tešla išspaudžia orą iš granulių, o jis lieka cemento matricoje.



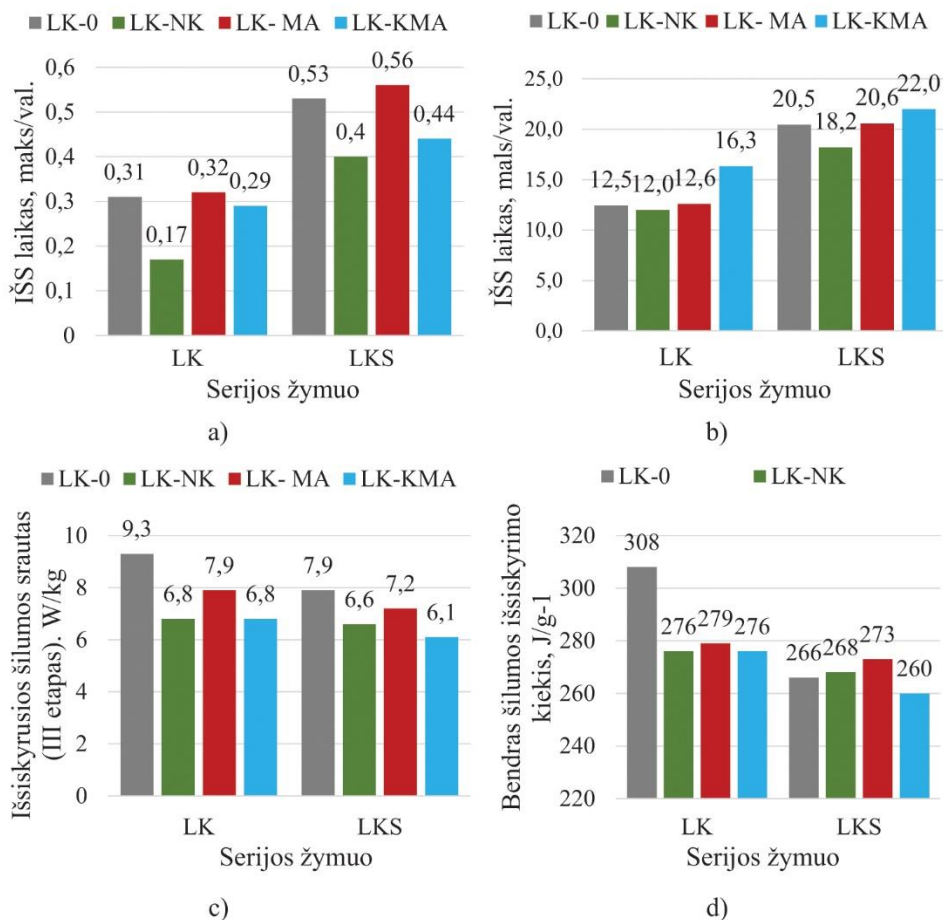
3.18 pav. Lengvojo kompozitų su superplastikliu mikrostruktūros vaizdai:
a – mikroįtrūkiai cemento matricoje; b – susidariusi pora šalia granulės

Fig. 3.18. Microstructure images of composites with superplasticizer:

a – microcracks in the cement matrix; b – formed pore near the granule

3.2.2. Pucolaninių priedų poveikis lengvojo kompozito hidratacijos šilumai

Pūsto stiklo granulių ir pucolaninių priedų poveikiui cemento hidratacijai įvertinti buvo atlikti kalorimetriniai lengvojo kompozito tyrimai (3.19 pav.), analogiški 3.1.1 skyrelyje atliktiems cemento tešlos tyrimams.



3.19 pav. Lengvųjų kompozitų kalorimetrinių tyrimų rezultatai: I ir III hidratacijos etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo laikas $t_{1\text{maks}}$ (a) ir $t_{2\text{maks}}$ (b); c – III hidratacijos etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo dydis; d – bendras išsiskyrusios šilumos kiekis per hidratacijos 72 val.

Fig. 3.19. Results of calorimetric investigations: maximum time of heat release rate of hydration periods I and III $t_{1\text{max}}$ (a) and $t_{2\text{max}}$ (b); (c) the magnitude of the maximum heat release rate in the III hydration period; (d) total heat released during a 72 h hydration

Rezultatai rodo (3.19 pav., a, b), kad NK priedas sutrumpina, o MA prailgina lengvojo kompozito tešlų $t_{1\text{maks}}$ ir $t_{2\text{maks}}$, palyginus su kontrolinių bandinių (LK-0 ir LKS-0). Tai reiškia, kad lengvajame kompozite NK priedas analogiškai cemento tešlai (3.1.1 skyrelis, 3.2 pav.) pagreitina, o MA prailgina cemento hidrataciją jos ankstyvuoju periodu.

Naudojant mišrųjį priedą iš NK ir MA, $t_{2\text{maks}}$ pailgėjo $\sim 3,8$ h ir $\sim 1,5$ h atitinkamai LK-KMA ir LKS-KMA (palyginus su atitinkamų serijų kontroliniais bandiniais (3.19 pav., b), ir šis pailgėjimas yra didesnis nei cemento tešloje (3.2 pav., b). Tai galima paaiškinti tuo, kad lengvojo kompozito atveju į medžiagą pridedamas papildomas metakaolino kiekis, kuris yra prilipęs prie granulių paviršiaus.

Superplastiklis pailgina kompozito $t_{2\text{maks}}$, palyginus su kompozicijomis be superplastiklio, nuo ~ 6 iki ~ 8 h (cemento tešlose tik nuo ~ 1 , 5h iki ~ 3 h, 3.2 pav.).

Analizuojant III pagreitėjimo hidratacijos etapo išsiskyrusios šilumos srauto maksimumo ($I\text{SS}_{\text{maks}}$) dydžius (3.19 pav., c), galima pastebėti, kad kompozicijose su aliumosilikatiniais priedais $I\text{SS}_{\text{maks}}$ yra mažesnis negu kontroliniame bandinyje. Mažiausias $I\text{SS}_{\text{maks}}$ dydis kompozicijose su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais fiksuojamas kompozicijose su mišriuoju priedu, o didžiausias naudojant MA priedą. Šie $I\text{SS}_{\text{maks}}$ tyrimo rezultatai yra panašūs į rezultatus, gautus tiriant cemento tešlą (3.3 pav.). Tačiau, priešingai nei cemento tešloje, LKS serijos lengvųjų kompozitų rezultatai rodo $I\text{SS}_{\text{maks}}$ sumažėjimą, lyginant su serija be superplastiklio (LK). Matyt, šiuo atveju, papildomas metakaolino priedo kiekis, įdedamas su PSG, lėtina cementinio kompozito hidrataciją.

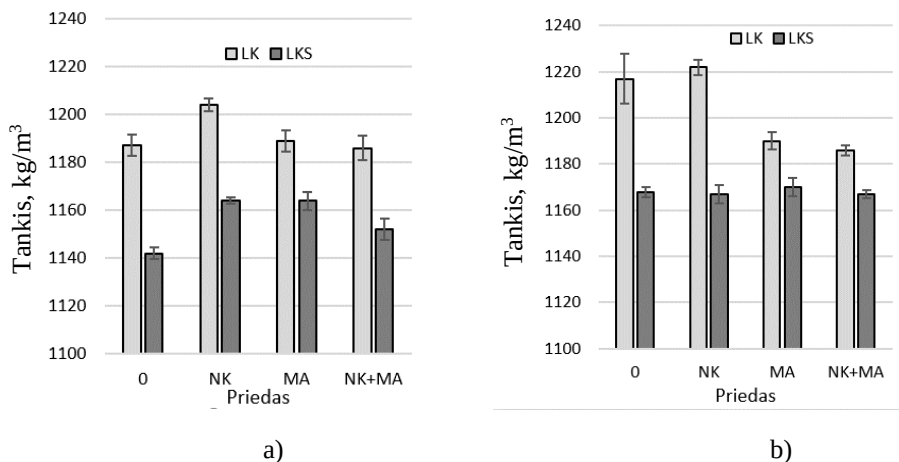
Priešingai negu cemento tešlos bandiniuose (3.4 pav.), LK serijos kompozito atveju visų kompozicijų su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais bendras šilumos išsiskyrimo kiekis (BIŠK) po 72 val. yra praktiškai vienodas (276–279 J/g) ir ~ 10 % mažesnis negu kontrolinio bandinio (3.19 pav., d). Šis skirtumas, būdingas lengvojo kompozito bandiniams, yra kur kas didesnis, palyginus su cemento tešlų serijomis.

LKS serijos lengvųjų kompozitų BIŠK yra mažesnis (~ 3 – 6 %) negu LK serijos kompozicijų (3.19 pav., d). Taip pat pažymėtina, kad LKS serijos kontrolinio bandinio ir kompozicijų su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais BIŠK yra praktiškai vienodas. Tai reiškia, kad LKS serijose superplastiklis, nepriklausomai nuo cemento kiekio lengvajame kompozite, vienodai sulėtina hidratacijos procesą.

Atlikti kalorimetriniai tyrimai parodė, kad dėl papildomo metakaolino kiekio, patekusio su PSG, lengvajame kompozite su MA ir NK+MA priedais matomas didesnis nei cemento tešloje lėtinantis cemento hidrataciją efektas. Lengvajame kompozite su NK priedu dominuoja šio priedo poveikis, greitinantis hidrataciją.

3.2.3. Fizikinės ir mechaninės lengvojo kompozito savybės

Nustatyta (3.20 pav.), kad lengvojo kompozito su NK priedu tankis po 7 ir po 28 kietėjimo parų praktiškai nesiskiria nuo kontrolinio bandinio (~ 1200 kg/m³ LK ir ~ 1160 kg/m³ LKS serijoje). Lengvųjų kompozitų su MA ir NK+MA tankis po 7 parų yra beveik vienodas, o po 28 parų dėl lėtinančio MA priedo poveikio iki 1,5 % mažesnis negu kontrolinio ir su NK priedu bandinių tankis.



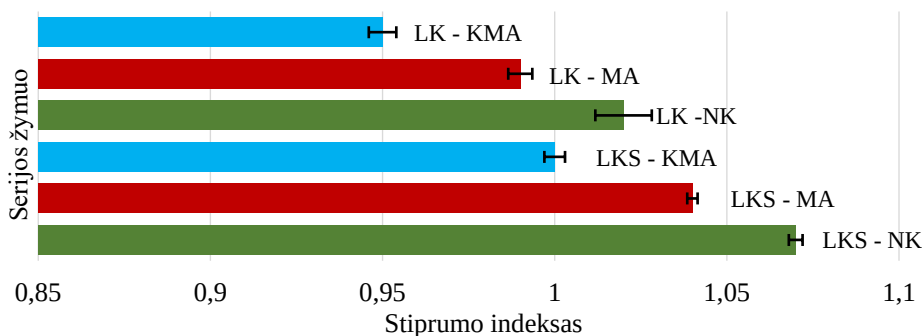
3.20 pav. Lengvojo kompozito tankis po 7 (a) ir 28 (b) kietėjimo parų
Fig. 3.20. Density of composite samples after seven days (a) and 28 days (b)

Taip pat galima pastebėti, kad LKS serijos lengvųjų kompozitų tankis yra 2–5 % mažesnis nei kompozicijų be superplastiklio. Tiriant cementinį akmenį, gauta atvirkštinė tendencija – kompozicijų su superplastikliu tankis yra didesnis negu neturinčių tokio priedo kompozicijų tankis. Galimai tai susiję su superplastiklio potencialu įtraukti papildomą orą į lengvojo kompozito mišinį (Łaźniewska-Piekarczyk et al., 2017) arba su savotišku oro užrakinimu cemento matricoje, kai jo dalis išspaudžiama iš PSG (3.17 pav., b). Aišku, kad lengvųjų kompozitų tankis turi įtakos jo mechaninėms charakteristikoms (Hedjazi, 2019), kai dažniausiai matoma tokia priklausomybė – kuo mažesnis tankis, tuo mažesnės mechaninės charakteristikos. Analogiškas rezultatas nustatytas ir mūsų atveju – didesnio tankio kontrolinio bandinio be superplastiklio gniuždymo stipris siekia 19 MPa ir 20 MPa, mažesnio tankio lengvojo kompozito su superplastikliu – 17 MPa ir 19 MPa po 7 ir 28 kietėjimo parų atitinkamai.

Pucolaninių priedų aktyvumas lengvuosiuose kompozituose buvo įvertintas pagal stiprumo indeksą SI. Tai medžiagos su pucolaniniu priedu gniuždymo stiprio ir kontrolinės medžiagos gniuždymo stiprio santykis. Pakeitus dalį cemento pucolaniniu priedu, pagal SI dydį galima spręsti apie priedo veikimo aktyvumą cementinėje medžiagoje.

Kompozitų su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais SI tyrimo rezultatai po 7 kietėjimo parų pateikti 3.21 pav. (SI skaičiavimuose LK-0 kontrolinės kompozicijos gniuždymo stipris – 19 MPa, LKS-0 – 17 MPa). Tyrimo rezultatai rodo, kad SI kompozicijose su NK priedu ir LK, ir LKS serijose yra didesnis nei 1, (didžiausias LKS-NK kompozicijoje – 1,07). Mažiausiu SI pasižymi kompozicijos su mišriuotu priedu LK-KMA ir LKS-KMA, kuris atitinkamai siekia 0,95 ir

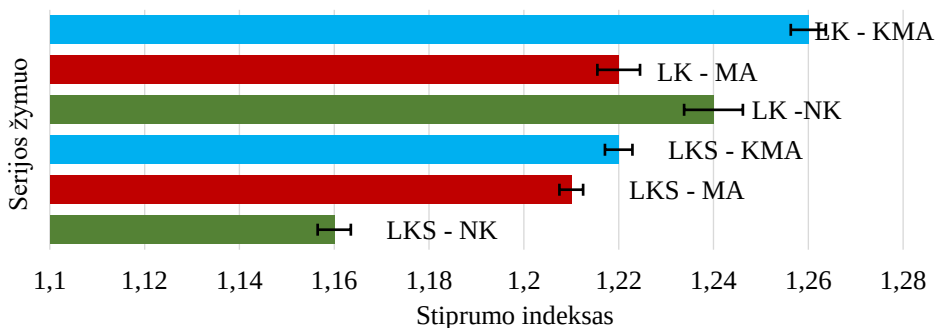
1,0. Į lengvojo kompozito mišinį su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais įdėjus superplastiklio visų LKS serijos bandinių SI po 7 kietėjimo parų yra ≥ 1 (3.21 pav.).



3.21 pav. Lengvojo kompozito stiprumo indeksas po 7 kietėjimo parų

Fig. 3.21. Composite SI after seven days of curing

Po 28 bandinių kietėjimo parų (3.22 pav.) visų sudėčių kompozitų SI yra >1 ir siekia 1,16–1,27 (SI skaičiavimuose LK-0 kompozicijos gniuždymo stipris – 20 MPa, LKS-0 – 19 MPa).



3.22 pav. Lengvojo kompozito stiprumo indeksas po 28 parų kietėjimo

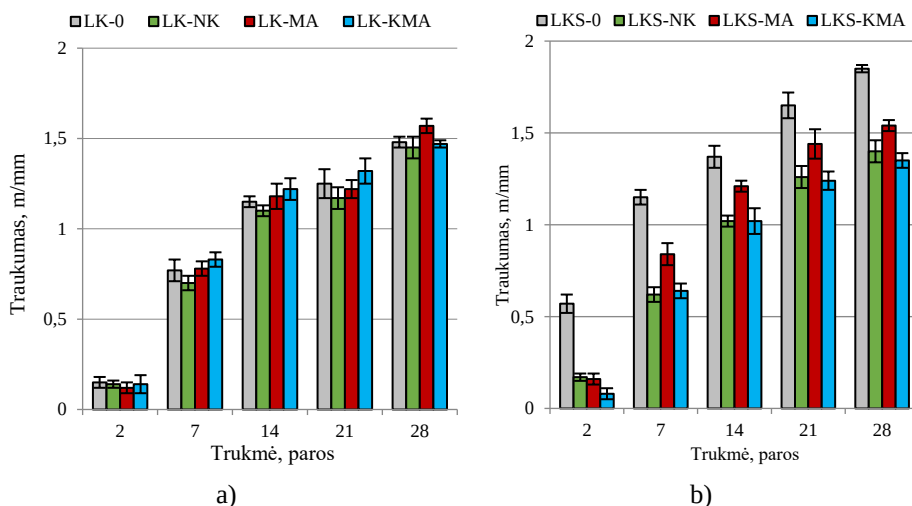
Fig. 3.22. Composite SI after 28 days of curing

Tai reiškia, kad kompozicijų su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais stiprumo indeksas (SI) yra 16–27 % didesnis negu kontrolinių kompozicijų gniuždymo stipris. Ir LK, ir LKS serijose kompozicijų su NK priedu SI po 28 kietėjimo parų yra kiek mažesnis, palyginus su kitų kompozicijų SI (nors po 7 kietėjimo

parų jų SI buvo didesnis). Pastebėta, kad bandinių su mišriu priedu SI yra didesnis nei kompozicijų su pavieniais aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais (3.22 pav.). Taip pat pažymėtina, kad kompozito mišiniai be superplastiklio (LK serija) po 28 kietėjimo parų pasižymėjo didesniu gniuždymo stipriu (SI – 1,24–1,27) palyginus su LKS serijos kompozicijų gniuždymo stipriu (SI – 1,16–1,23). Atlikus mechaninių savybių tyrimus buvo pastebėta, kad didesniu SI pasižymi lengvojo kompozito mišiniai su mišriu pucolaniniu priedu tiek serijose LK-KMA tiek LKS-KMA.

Naudojant lengvąją kompozitą tinkų gamybai, svarbi charakteristika yra jo džiūstamasis traukumas, dėl to pagamintame tinke gali formuotis įtrūkiai. Tyrimo rezultatai parodė (3.23 pav., a), kad LK serijos kompozicijose su NK priedu (LK-NK) džiūstamasis traukumas kietėjimo metu visais matavimo periodais buvo nežymiai mažesnis negu kontrolinio bandinio (LK-0). Jo traukumas po 28 parų pasiekė 1,48 %, MA priedas padidino LK serijos lengvojo kompozito traukumą po 28 parų iki 1,57 %.

Nustatyta (3.23 pav., b), kad superplastiklio naudojimas padidina kontrolinės kompozicijos (LKS-0) džiūstamąjį traukumą iki 1,85 % ir 16–27 % sumažina lengvojo kompozito su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais traukumo dydžius, palyginus su LK serijos kompozicijų traukumu, LKS serijoje mažiausiu traukumu pasižymi kompozicija su mišriu priedu (po 28 parų šis rodiklis siekia 1,35 %).



3.23 pav. Lengvojo kompozito traukumas kietėjimo metu:

a – LK serija; b – LKS serija

Fig. 3.23. Composite shrinkage during curing:

a – LK series; b – LKS series

3.3. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis cementinio akmens ir lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis struktūrai ir savybėms

Tolesniuose dispersiškai PVA plaušu armuoto kompozito tyrimuose buvo naudojama sudėtis su mišriuoju pucolaniniu priedu ir superplastikliu. Tokio sprendimo motyvai:

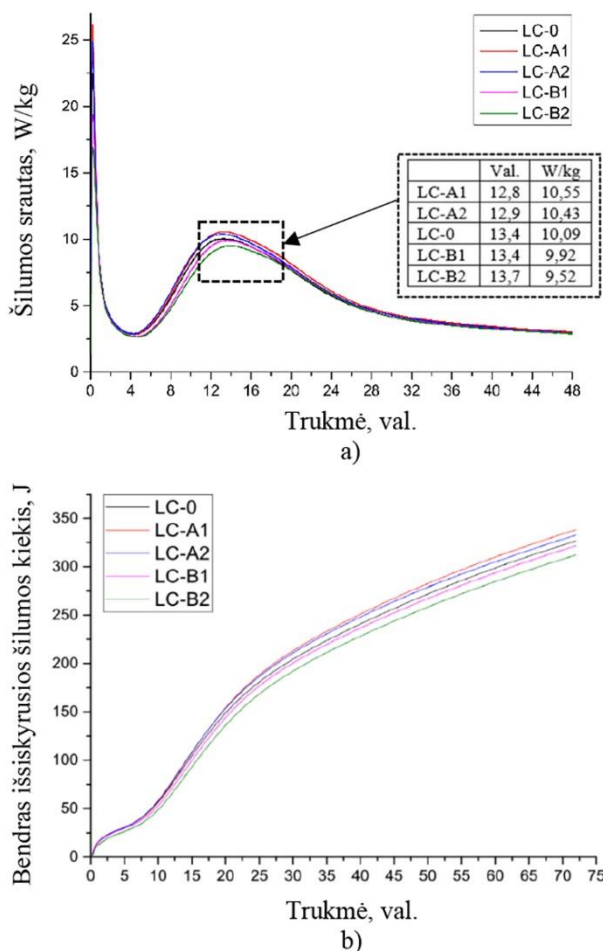
1. Naudojant pucolanines atliekas, kaip ir bet kokios kitos atliekos, jų charakteristikos gali svyruoti. Pavyzdžiui, šiame darbe naudoto MA pucolaninis aktyvumas siekia 1148 mg/g, kitu periodu iš tos pačios gamyklos MA aktyvumas siekia 927 mg/g (Barkauskas et al., 2022). Dėl to teigiamas priedo poveikis cementinės medžiagos savybėms gali būti žymiai mažesnis. Mišraus priedo naudojimas gali sušvelninti mechaninių charakteristikų svyravimo įtaką cementinio akmens savybėms, jei vieno priedo aktyvumo charakteristikos bus blogesnės.
2. Mišraus pucolaninio priedo ir superplastiklio naudojimas parodė šiuos privalumus – ypatingas cemento tešlos klampio kitimo charakteristikas, mažesnę kompozito su PSG džiūstamąjį traukumą ir didesnę jo gniuždymo stiprį, palyginus su kompozicijomis, kuriose buvo naudojami pavieniai aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai.

Pradžioje buvo įvertinta PVA plaušo sąveika su rišamąja medžiaga, tam paruošiant cementinę tešlą (sudėtytys pateiktos 2.6 lentelėje). Vėliau buvo nustatytas plaušo poveikis lengvojo kompozito su PSG fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

3.3.1. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis šilumos išsiskyrimui cemento tešloje

Analizuojant kalorimetrines kreives (3.24 pav.) galima pamatyti, kad cementiniuose mišiniuose, kuriuose buvo panaudotas smulkus 40 μm skersmens A tipo PVA plaušas, hidratacijos procesas ankstyvuoją jo periodu vyko greičiau: maksimumas pasiektas po $\sim 12,8$ val., lyginant su kontroliniais bandiniais (13,4 val.) (3.24 pav., a).

Su stambiu 200 μm skersmens B tipo plaušu procesas vyko analogišku kontroliniam bandiniui (be plaušo) greičiu, kai panaudota 0,25 % plaušo ir šiek tiek lėčiau, kai B tipo plaušo kiekis buvo 0,5 % (13,7 val.). Bendrojo išsiskyrusio šilumos kiekio rezultatai parodė (3.24 pav., b), kad mažiausias šilumos kiekis išsiskiria naudojant B tipo plaušą (312–322 J/g), kuris yra stambesnis ir kurio bendras paviršiaus plotas mišinyje yra mažesnis lyginant su A tipo plaušu.



3.24 pav. Cementinės tešlos su PVA plaušu išsiskyrusios šilumos srauto (a) ir bendro išsiskyrusios šilumos kiekio (b) kreivės

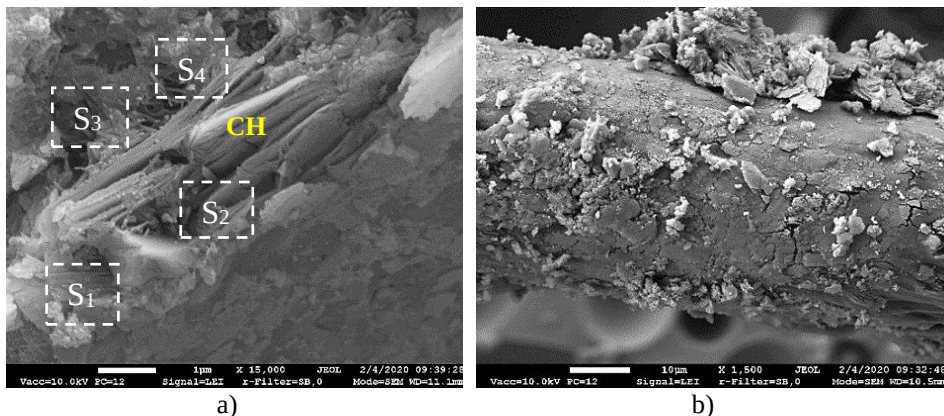
Fig. 3.24. Heat release rate (a) and amount of released heat (b) of cement pastes with PVA fibres

Naudojant 0,25 % A tipo plaušą bendrasis išsiskyrusios šilumos kiekis, lyginant su kontroliniu bandiniu, padidėja apie 20 J/g. Padidinus šio plaušo kiekį iki 0,5 %, bendrasis išsiskyrusios šilumos kiekis beveik susilygina su kontroliniu bandiniu. Matyt, kai naudojamas vienodas plaušo kiekis (pagal masę), smulkaus A tipo plaušas, turintis didesnį paviršiaus plotą ir kuris kaip ir B tipo, yra hidrofilus, lokaliai pakeičia vandens pasiskirstymą cementinėje matricoje ir suaktyvina hidrataciją aplink plaušo paviršiaus. Apie tokį PVA plaušo poveikį pažymi ir kitų tyrėjų darbuose (Qiu et al., 2017; Li et al., 2018).

Atlikti tyrimai parodė, kad PVA plaušas turi didelę įtaką cementinės kompozicijos, susidedančios iš cemento, mišraus pucolaninio priedo ir superplastiklio, hidratacijos procesui. Tad toliau pateikiamas šios įtakos detalesnis mechanizmas.

3.3.2. Polivinilo alkoholio plaušo ir cementinės matricos sąveikos įvertinimas

Cementinio akmens su PVA plaušo priedu SEM analizė parodė, kad zonoje aplink mažo skersmens ($40\ \mu\text{m}$) A tipo PVA plaušą po 28 parų formuojasi iki $3\ \mu\text{m}$ storio sutankintas cementinių hidratų sluoksnis (3.25 pav., a). Ištraukto iš cementinio akmens plaušo paviršiuje stebimos gerai prie jo prikibusios rišamosios medžiagos dalelės (3.25 pav., b). Tai liudija apie gerą plaušo ir cementinio rišiklio sąlytį, kuri užtikrina nelygus pačio plaušo paviršius (matomas 2.5 pav.).



3.25 pav. Cementinio akmens su A tipo plaušu sąlyčio zonos mikrostruktūra (a) ir plaušo paviršius (b) po 28 parų, S1–S4 – EDS analizės plotai

Fig. 3.25. Microstructure of a contact zone between the cement matrix and A-type fibre (a) and pulled out PVA fibre after 28 days (b). S1–S4 the area of EDX analysis

Zonos aplink A tipo PVA plaušus, kur mikrostruktūra sutankėja, EDS analizė (S1 ir S2 plotai, 3.4 lentelė) parodė, kad jame vyrauja kalcis ir deguonis, identifikuoti nedideli kiekiai silicio ir labai mažas aliuminio kiekis. Tai rodo, kad šioje zonoje daugiausia susidaro CH (portlanditas), CSH bei galimai nedidelis kiekis CASH. Iš dalies tai patvirtina SEM nuotraukoje stebimas nemažas plokštelių formos su pakopiniu išdėstymu portlandito kiekis (3.25 pav., a). Cementiniame akmenyje už susiformavusio sluoksnio ribų (S3, S4 plotai) didėja silicio ir mažėja kalcio kiekis (3.4 lentelė). Tai rodo, kad lokaliai susidariusio aplink A tipo PVA plaušo cementinio akmens sluoksnio ir pačio cementinio akmens hidratų sudėtis yra skirtinga. Heinz ir kt. (2012) pažymi, kad aplink užpildus (mūsų atveju aplink

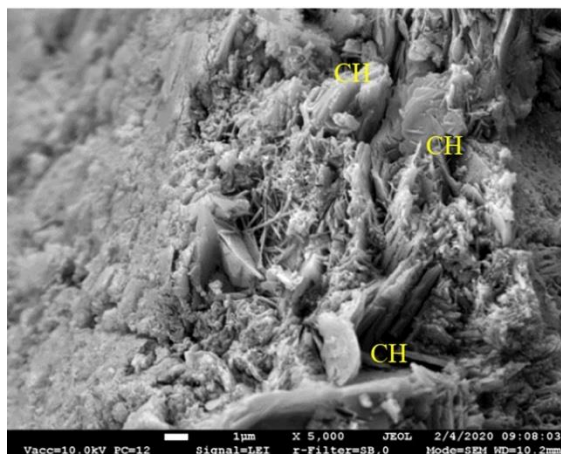
plaušą) dažnai formuojasi didesnis portlandito kiekis. Cementiniame akmenyje už susiformavusio sluoksnio ribų, kai panaudoti aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai (mūsų atveju NK ir MA), portlandito kiekis mažėja. Tačiau, kais būdinga cementinei medžiagai, su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais susidaro daugiau CSH ir CASH.

3.4 lentelė. Sutankinto sluoksnio aplink A tipo PVA plaušą ir cementiniame akmenyje už sluoksnio ribų elementinė sudėtis

Table 3.4. Elemental composition of the compacted layer around the A-type PVA fibre and in the cement matrix outside the layer

Ploto EDS tyrimams žymėjimas	Cheminis elementas (%)			
	Ca	O	Si	Al
S ₁	75,4	22,4	1,8	0,4
S ₂	72,2	24,2	3,3	0,3
S ₃	59,9	31,7	7,5	0,9
S ₄	54,1	37,2	7,9	0,8

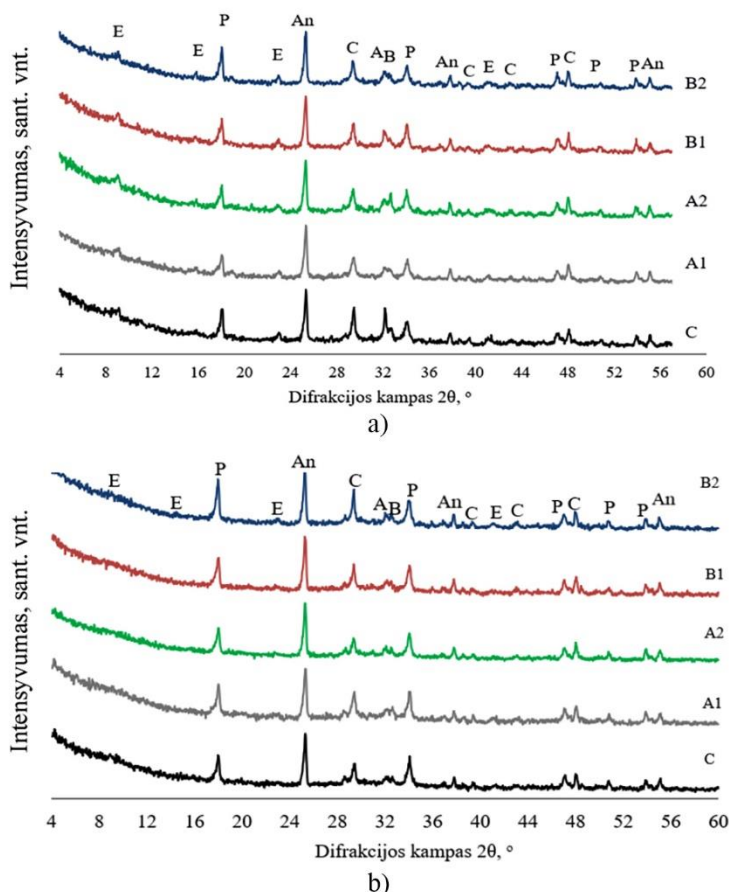
Nagrinėjant cementinio akmens mikrostruktūrą su didelio skersmens (200 µm) B tipo PVA plaušu (3.26 pav.), tokių aiškiai išsiskiriančių sutankintų sluoksnių aplink plaušus, kaip A tipo PVA plaušo atveju, nepastebėta.



3.26 pav. Cementinio akmens su B tipo plaušu sąlyčio zonos mikrostruktūra po 28 kietėjimo parų

Fig. 3.26. Microstructure of the contact zone between the cement matrix and B-type fibre after 28 days (b)

Sąlyčio zonos mikrostruktūra analogiška visam cementiniam akmeniui, kai nevaržomai susidaro stambūs portlandito (CH) kristalohidratai. Kim et al. (1998) nurodo, kad PVA plaušai gali varžyti kristalohidratų augimą. Lyginant cementinio akmens mikrostruktūrą su A ir B tipo plaušu, galima manyti, kad smulkesnis A tipo PVA plaušas gali sudaryti tankesnę plaušų tinklą medžiagoje ir tai gali varžyti portlandito augimą – jis išsidėsto sistemingai. Naudojant stambesnę B tipo plaušą, kai jo atskirų plaušelių kiekis, palyginus su A tipo plaušu, yra mažesnis, tokio suvaržymo galimybės yra mažesnės – portlanditas išsidėsto chaotiškiau.

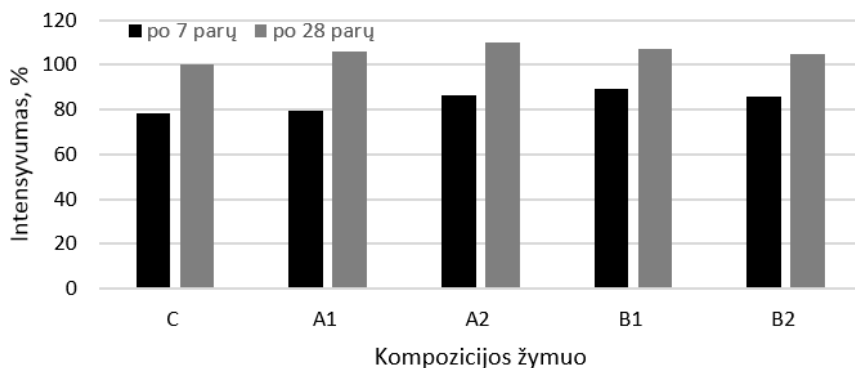


3.27 pav. Cementinio akmens su PVA plaušu XRD rentgenogramos po 7 (a) ir 28 (b) kietėjimo parų: E – etringitas, P – portlanditas, An – anatazas (vidinis standartas). A – alitas, B – belitas, C – kalcitas

Fig. 3.27. XRD diffractogram of hardened blended cement paste after seven days (a) and 28 days (b): E – ettringite, P – portlandite, An – anatase (internal standard). A – alite, B – belite, C – calcite

XRD tyrimų rezultatai po 7 ir 28 cementinio akmens kietėjimo parų parodė, kad visose kompozicijose, kaip ir 3.1.3 skyrelyje tirtose cementinio akmens kompozicijose, buvo identifikuoti analogiški mineralai: etringitas, portlanditas, kalciatas, alitas, belitas ir anatazas (3.27 pav.).

Vertinant pagrindinės portlandito smailės ($d = 2,63$) intensyvumą, galima pamatyti, kad bandiniuose su plaušais portlandito intensyvumas yra didesnis nei kontrolinėse kompozicijose ir po 7, ir po 28 kietėjimo parų (3.28 pav.).

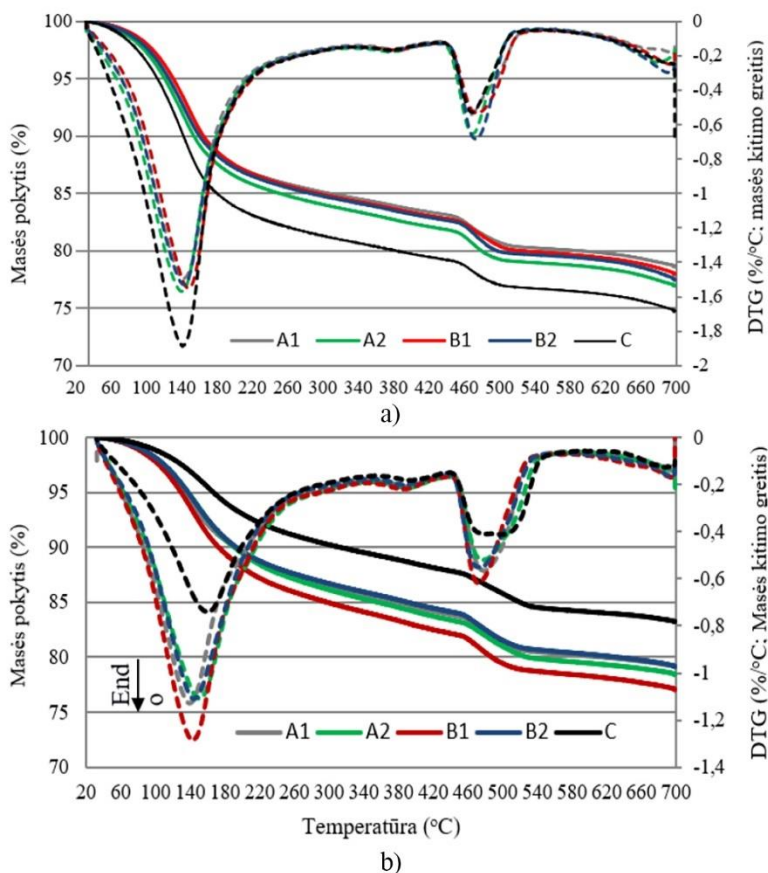


3.28 pav. Portlandito pagrindinės smailės santykinis intensyvumas cemento kompozicijose su PVA plaušu, kai priimtas 100 % intensyvumas C kompozicijai po 28 kietėjimo parų

Fig. 3.28. The relative intensity of portlandite main peak in cement compositions with PVA fibre, assuming 100% intensity for composition C after 28 days

DTG tyrimų rezultatai (3.29 pav.) parodė, kad, išdegant bandinius iki 700 °C temperatūros, visose kompozicijose matomi du pagrindiniai endoterminiai efektai. Vienas endoterminis efektas stebimas nuo ~30 °C iki ~230 °C temperatūros intervale, kurio metu su kitais hidratacijos produktais skyla CSH ir CASH (detalesnis aprašymas pateiktas 3.1.3 skyrelyje). Kitas endoterminis efektas, priskiriamas portlandito skilimui, kompozicijose su PVA priedu užfiksuotas temperatūrų intervale nuo ~430 °C iki 540 °C.

Atliktų tyrimų rezultatai (3.5 lentelė) parodė, kad pagal masės nuostolius 430–560 °C temperatūros intervale PVA plaušas nežymiai padidina portlandito kiekį cementiniame akmenyje po 7 ir 28 parų kietėjimo. Matyt, tai vyksta lokaliai, cemento matricos ir plaušo sąlyčio zonose (3.25 pav.). Po 28 parų kietėjimo 110–170 °C ir 180–350 °C temperatūrų intervaluose bandiniuose su PVA plaušu taip pat nustatyti didesni masės nuostoliai, lyginant su kontrolinių bandinių. Galima manyti, kad bandiniuose su PVA plaušu susiformavo ir didesnis CSH bei CASH kiekis.



3.29 pav. Cementinio akmens su PVA plaušu TG–DTG kreivės po 7 (a) ir 28 (b) kietėjimo parų
Fig. 3.29. TG–DTG curves of cement stone with PVA fibre after seven days (a) and after 28 days (b)

3.5 lentelė. Masės pokytis cementiniame akmenyje su PVA plaušu atitinkamuose temperatūros intervaluose po 7 ir 28 kietėjimo parų, %

Table 3.5. Mass loss of cement stone with PVA fibre in the corresponding temperature ranges after seven and 28 days, %

Kompozicijos žymuo	110–170 °C	180–350 °C	430–560 °C
po 7 parų			
C	9,6	4,5	2,7
A1	7,7	4,1	3,1
A2	8,0	4,4	3,1

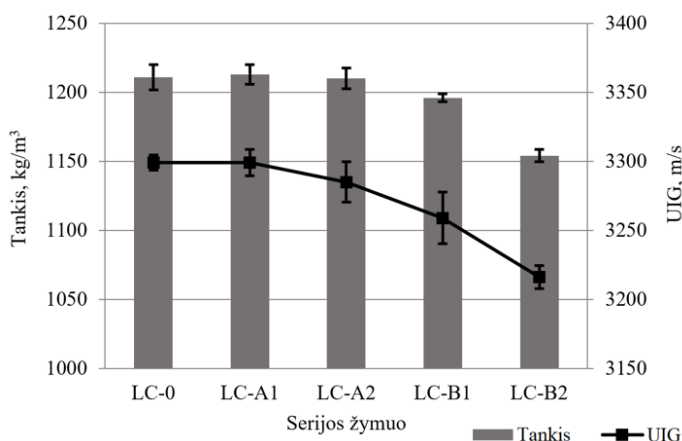
3.5 lentelės pabaiga

Kompozicijos žymuo	110–170 °C	180–350 °C	430–560 °C
B1	7,9	4,3	3,1
B2	7,8	4,3	3,2
po 28 parų			
C	3,7	4,7	3,6
A1	5,9	5,1	3,7
A2	5,9	5,6	3,8
B1	6,8	5,5	3,8
B2	5,9	5,1	3,8

Vertinant gautus rezultatus galima manyti, kad PVA plaušas skatina cemento su mišriuoju pucolaniniu priedu hidrataciją lokaliuose zonose šalia plaušo. Viena iš priežasčių – vandens lokalizavimas plaušo paviršiuje maišant cemento kompoziciją su vandeniu. Dėl galimai skatinamos ir pucolaninės reakcijos.

3.3.3. Polivinilo alkoholio plaušo poveikis lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis fizikinėms mechaninėms ir savybėms

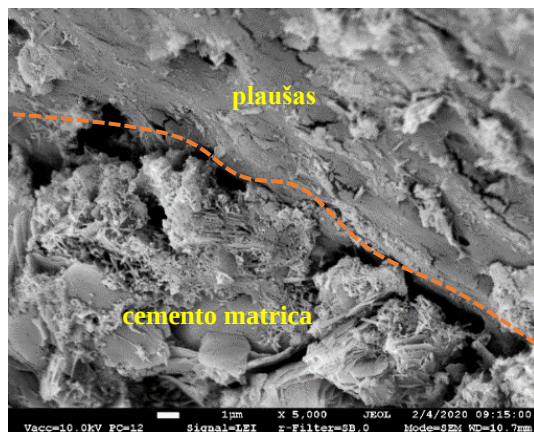
Lengvojo kompozito su PSG kontrolinio bandinio LC-0 tankis po 28 kietėjimo parų ir A tipo PVA plaušu modifikuotų bandinių LC-A1 tankis yra beveik identiškas (3.30 pav.).



3.30 pav. Lengvųjų kompozitų su PSG tankio ir UIG rezultatai po 28 kietėjimo parų
Fig. 3.30. Density and UPV results in lightweight composites containing GEG after 28 days

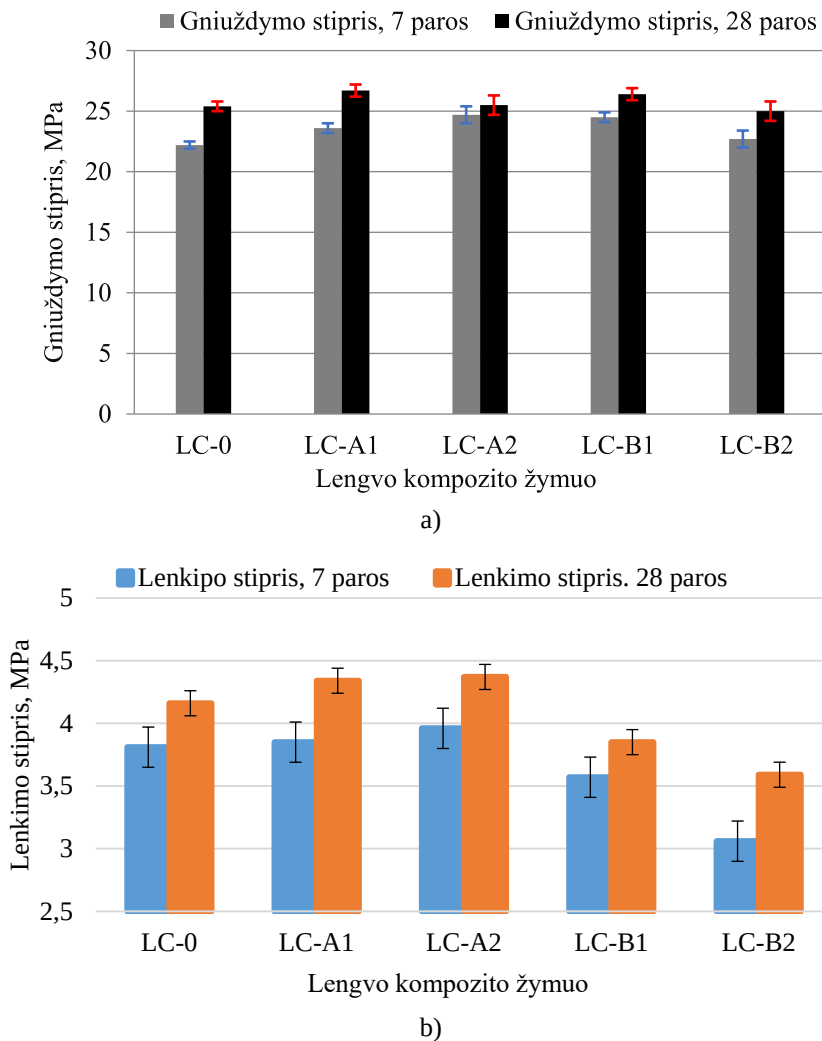
Tačiau bandinių, modifikuotų B tipo plaušu, tankis buvo mažesnis negu kontrolinio bandinio. Tankis sumažėjo 3,5 %, kai plaušo kiekis buvo padidintas nuo 0,25 % iki 0,5 %. Ta pati rodiklio mažėjimo tendencija pastebėta ir su UIG rezultatais (3.30 pav.). Yra žinoma, kad struktūriniai pažeidimai ar poros sutrikdo ultragarso bangos sklaidimą ir mažina jos greitį, taip pat ultragarso bangos kristalinėse struktūrose sklinda lėčiau nei amorfinėse (Xu et al., 2020). Galima manyti, kad didesnio skersmens ir ilgesnis B tipo plaušas (2.4 lentelė) blogiau pasiskirsto tarp granuliu, o tai skatina tuštumų (porų) susidarymą. Atitinkamai sumažėja lengvojo kompozito tankis ir UIG. Medžiagos poringumo padidėjimui galėjo turėti įtakos ir oro įtraukimas į mišinį jį maišant. Kim et al. (1998) nustatė, kad 0,35–1,40 % PVA plaušo turinčiose cemento kompozicijose įtraukto oro kiekis padidėjo nuo 1,0 iki 4,0 % priklausomai nuo plaušo dydžio. Tuštumų atsiradimas plaušo ir cementinės matricos sąlyčio zonoje buvo pastebėtas ir šiame disertacijos darbe – lengvuosiuose kompozituose su B tipo plaušu (3.31 pav.).

Lengvojo kompozito gniuždymo stipris (3.32 pav.) mažai priklauso nuo naudoto plaušo tipo ir kiekio. Galima pastebėti tik nereikšmingą gniuždymo stiprio padidėjimo tendenciją bandiniuose LC-A1 su 0,25 % plaušo kiekiu ir mažėjimo tendenciją padidinus plaušo kiekį iki 0,5 %. Reikia pažymėti, kad ir pastaruoju atveju gniuždymo stipris išlieka panašus į kontrolinių bandinių stiprį. Šiek tiek didesnę gniuždymo stiprį su A tipo plaušu galima paaiškinti atsižvelgus į gautus rezultatus, tiriant cementines kompozicijas. Šiuose lengvuosiuose kompozituose po 28 parų galėjo susidaryti didesnis CSH ir kitų hidratacijos produktų kiekis ir papildomai armuojančios sutankintos zonos aplink plaušus (3.25 pav., a).



3.31 pav. Cemento matricos ir B tipo plaušo sąlyčio zonos SEM nuotrauka po 28 lengvojo kompozito su PSG kietėjimo parų

Fig. 3.31. SEM image of the contact zone of B-fibre and cement matrix in composite with GEG after 28 days

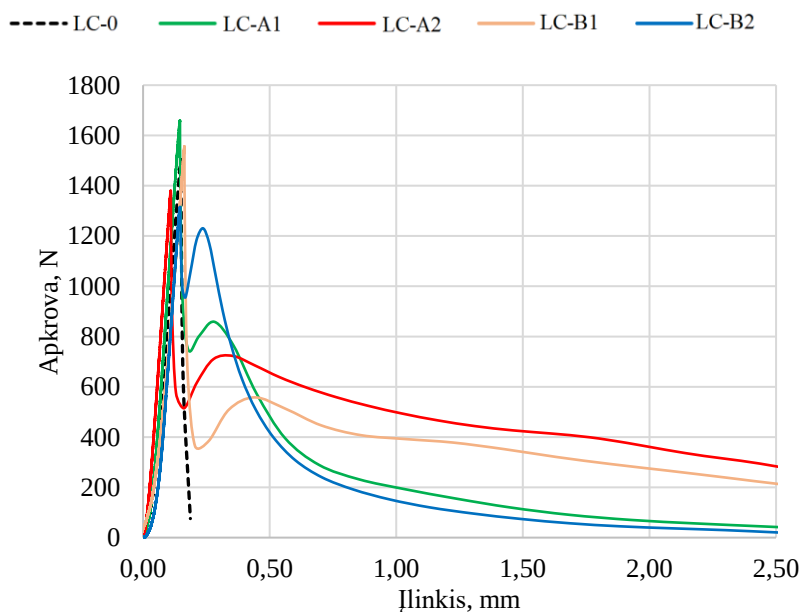


3.32 pav. Lengvųjų kompozitų gniuždymo stipris (a) ir lenkimo stipris (b) po 7 ir 28 kietėjimo parų

Fig. 3.32. Compressive and flexural strength of lightweight composites after seven and 28 days

Lengvojo kompozito lenkimo stiprio pokyčio tendencijos yra reikšmingesnės nei gniuždymo stiprio pokyčio tendencija. Kaip parodyta (3.32 pav.), naudojant A tipo plaušą lenkimo stipris išlieka analogiškas kontrolinių bandinių stipriui. Tačiau, naudojant stambesnę B tipo plaušą, lenkimo stipris po 28 parų yra iki ~10 % mažesnis.

Visos bandinių serijos po 28 kietėjimo parų taip pat buvo išbandytos trijų taškų lenkimo bandymo metodu LST EN 1015–11:2007. Charakteringos kiekvienos serijos kreivės parodytos 3.33 paveiksle. Staigus lūžis įvyko tik kontroliniuose LC-0 bandiniuose (be plaušo). Pastebėta, kad jėga sumažėja pasiekus didžiausią apkrovą ir bandinys suskyla. Bandiniuose, armuotuose PVA plaušais, apkrova smarkiai sumažėja pasiekus didžiausiąją vertę, paskui stebima apkrovos stabilizavimo fazė.



3.33 pav. Lenkiamųjų lengvojo kompozito 4×4×16 cm bandinių po 28 kietėjimo parų „apkrovos ir deformacijos“ kreivės

Fig. 3.33. “Load-deflection” diagrams for 4×4×16 cm specimens after 28 days subjected to three-point bending

Galima pamatyti, kad bandiniai su mažesniu plaušo kiekiu (kompozicijos LC-A1 ir LC-B1) atlaikė didžiausiąją lenkimo apkrovą (F_{maks}): atitinkamai 1649 N ir 1525 N (LC-B1 šis dydis yra ~7,5 % mažesnis) (3.6 lentelė). Bandiniuose su didesniu plaušo kiekiu (LC-B2 ir LC-A2) maksimali lenkimo apkrova siekia 1333 N ir 1330 N.

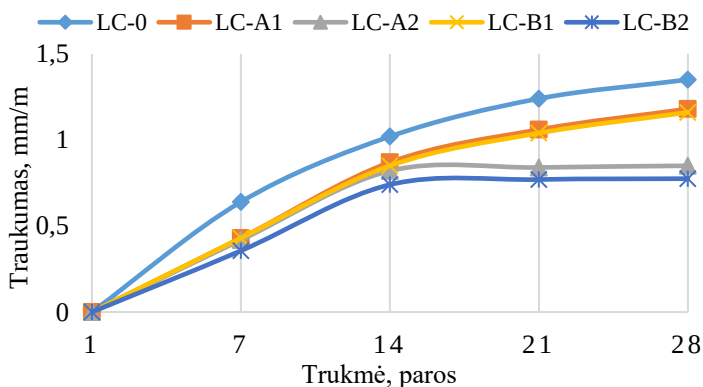
Išanalizavus likutinės apkrovos vertes, kai buvo pasiektos 0,5–2,5 mm deformacijos (bandiniai jau įtrūko), nustatyta, kad LC-A2 ir LC-B1 bandinių likutinės apkrovos vertės buvo didesnės nei LC-A1 ir LC-B2 bandinių analogiškas rodiklis (3.33 pav.).

3.6 lentelė. Lengvojo kompozito bandinių lenkimo charakteristikų vertės**Table 3.6.** Bending characteristics values for tested specimens

Kompozicijos žymuo	F_{maks} (N)	G_f (N/m)
LC-0	1646	100
LC-A1	1649	259
LC-A2	1330	830
LC-B1	1525	497
LC-B2	1333	317

Suskaiciuota, kad energija (G_f), reikalinga kontroliniam bandiniui suirti, siekia 100 N/m (3.6 lentelė). Didžiausias lenkimo deformacijų energijos dydis nustatytas LC-A2 bandinio, kuris ~8 kartus viršijo kontrolinio bandinio rezultatus. LC-A1 serijos bandinio G_f buvo tik ~2,5 karto didesnis, palyginus su kontroliniu bandinio lenkimo deformacijų energijos dydžiu. Fahad et al. (2019), Haque et al. (2020) nurodytos tendencijos sutampa su tyrimo rezultatais: lenkimo deformacijų energija didėja padidėjus plaušo kiekiui iki tam tikros ribos. Ją viršijant, priklausomai nuo plaušo matmenų ir kiekio, plaušas pradeda aglomeruotis. Didesnis stambesnio B tipo plaušo (LC-B2 bandinis) kiekis lemia ne tik poringesnę lengvojo kompozito struktūrą, dėl kurios sumažėjo stipris (3.32 pav.), bet šis lengvasis kompozitas pasižymėjo ir mažesne lenkimo deformacijų energija (317 N/m), palyginti su LC-B1 bandinio rezultatu (497 N/m).

Svarbi tiriamojo lengvojo kompozito charakteristika – jo džiūstamasis traukumas. Šios charakteristikos tyrimo rezultatai (3.34 pav.) parodė, kad A ir B tipo PVA plaušas sumažina lengvojo kompozito bandinių su PSG džiūstamąjį traukumą kietėjimo metu beveik identiškai.

**3.34 pav.** Lengvojo kompozito džiūstamasis traukumas 28 kietėjimo parų metu**Fig. 3.34.** Drying shrinkage of lightweight composite for 28 days of curing

Įdėjus 0,25 % tiek A, tiek B tipo plaušo tokių lengvųjų kompozitų bandinių džiūstamasis traukumas, lyginant su kontroliniu bandiniu, tolygiai sumažėja ~13 %. Padidinus plaušo kiekį iki 0,5 %, džiūstamasis traukumas iki 14 kietėjimo paros yra labai panašus į lengvųjų kompozitų su mažesniu plaušo kiekiu džiūstamajam traukumui. Tačiau didesnio plaušo kiekio efektas išryškėja po 28 parų, kai jis sumažėja ~28 % A tipo plaušo ir ~34 % B tipo plaušo atveju. Lyginant su kontrolinių bandinių, lengvojo kompozito džiūstamasis traukumas sumažėja dar daugiau – ~37 % A tipo plaušo ir ~42 % B tipo plaušo atveju.

Atlikti tyrimai parodė, kad PVA plaušas gali labai suvaržyti lengvojo kompozito su PSG džiūstamąjį traukumą. SEM tyrimais nustatytas geras plaušo sukibimas su cementine matrica ir tai suvaržo lengvojo kompozito džiūstamąjį traukumą. Tai pažymi ir kiti tyrėjai (Zhang, 2001; Li, 2006).

3.3.4. Lengvojo kompozito naudojimas pramoniniame įrenginyje

Remiantis fizikinių ir mechaninių tyrimų rezultatais energinių katilų tinkui įrengti buvo pasiūlyta lengvojo kompozito sudėtis (masės %): portlandcementis CEM I 42,5 R – 63 %, katalizatorius – 3,5 %, metakaolininė atlieka – 3,5 %, pūsto stiklo granulės – trijų skirtingų frakcijų (1,0–2,0 mm, 0,5–1,0 mm ir 0,25–0,5 mm) po 10 %, superplastiklis „Melment F10“ – 1 %, A tipo PVA plaušas – 0,5 %, V/C 0,4. Tokios sudėties lengvojo kompozito nustatytos charakteristikos: tankis ~1200 kg/m³, gniuždymo stipris ~20 MPa, lenkimo stipris ~4 MPa; džiūstamasis traukumas ~1,0 % ir šilumos laidumo koeficientas ~0,24 W/m·K.

2017 m. UAB „Izola“ panaudojo sukurtą tinko prototipą apie 10 m² ploto energinio katilo sienos fragmento padengimo sluoksniui įrengti (3.35 pav.).



a)



b)

3.35 pav. Energetinis katilas (a, b) ir jo sienos fragmentas gaminamas iš sukurto lengvojo kompozito

Fig. 3.35. Energy boiler (a, b) and the fragment of its wall made of the created lightweight composite

Tinkas buvo armuotas metaliniu tinklu, jo storis – 20 mm. Pirmaisiais katilo eksploatacijos metais vizualių eksperimentinio fragmento defektų (įtrūkių) nepastebėta (A priedas). Sukurta medžiaga yra asbestinių dangų alternatyva, gali atlaikyti energinių įrenginių vibracinį poveikį ir užtikrinti jų hermetiškumą dėl didesnio atsparumo pleišėjimui.

3.4. Trečiojo skyriaus išvados

1. Atlikti cemento teslos su melamino pagrindo superplastikliu klampos tyrimai parodė, kad 9 % naftos krekinge naudoto katalizatoriaus atliekos priedas turi įtakos teslos klampai, kai šis rodiklis per trumpą laiką (~5 min) gali staigiai ~8 kartus padidėti. Mišrusis priedas, susidedantis iš naudoto katalizatoriaus ir metakaolininės atliekos, susidaranti iš pūsto stiklo granulių gamyboje, santykiu 1:1, turi analogišką poveikį.
2. Nustatyta, kad 9 % naudoto katalizatoriaus priedas, lyginant su kontroliniu bandiniu, greitina portlandcemenčio su superplastikliu arba be jo hidratacijos procesą ankstyvuoju periodu 40 ir 110 min atitinkamai. Toks pat kiekis metakaolininės atliekos cemento kompozicijoje su superplastikliu lėtina hidrataciją iki 40 min. Naudojant mišriąją dviejų priedų kompoziciją, galima reguliuoti cemento teslos hidratacijos greitį. Naudojant cemento tesloje su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais superplastiklio įmaišą, visų kompozicijų hidratacijos procesas sulėtėja. Naudoti priedai ir parinktas jų kiekis dėl skirtingo priedų poveikio CEM I 42,5 R tipo portlandcemenčio hidratacijai (lėtinančio arba greitinančio) leidžia reguliuoti hidratacijos trukmę. Pastebėta, kad kartu su katalizatoriumi naudojant cemento hidrataciją lėtinantį metakaolininės atliekos priedą santykiu 1:1, rišamojoje medžiagoje dominuoja lėtinantis portlandcemenčio hidrataciją metakaolininės atliekos poveikis.
3. Rentgenografiniais tyrimais, nepriklausomai nuo naudotų pucolaninių priedų tipo, cementiniame akmenyje identifikuoti analogiški hidratacijos produktai: etringitas, portlanditas ir kalcitas tiek po 7 parų, tiek po 28 parų. Lyginant portlandito smalių intensyvumus kompozicijose tik su aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais, visais atvejais didžiausias portlandito intensyvumas fiksuojamas kompozicijose su naudotu katalizatoriumi, mažiausias – su mišriu pucolaniniu priedu. Gauti rezultatai gali reikšti tai, kad naudoto katalizatoriaus priedas ne tik greitina cemento hidrataciją ankstyvuoju periodu, bet ir spartina hidratacijos produktų (portlandito) susidarymą vėlesniuose cementi-

nės medžiagos kietėjimo perioduose. Naudojant metakaolininės atliekos priedą (atskirai ir kartu su naudotu katalizatoriumi), vyksta jo lėtinantis hidrataciją efektas. Kompozicijoje su mišriuoju priedu šis dominuojantis poveikis yra dar stipresnis. Tokias pucolaninių priedų poveikio hidratacijai tendencijas patvirtino ir terminės analizės rezultatai bei cementinio akmens mikrostruktūros vertinimas: nuo ~2,3 iki ~8,0 % didesnis portlandito kiekis, palyginus su kompozicijomis, turinčiomis kitus pucolaninius priedus, formuojasi kompozicijose su naudotu katalizatoriumi; katalizatoriaus dalelių ir cemento dalelių zonų mikrostruktūroje matomi portlandito kristalohidratai. Naudojant mišrųjį pucolaninį priedą šis procesas slopinamas, mikrostruktūroje stebimas didesnis CSH kiekis.

4. Darbe ištirti aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai yra aktyvūs ir cementinio akmens gniuždymo stipris po 28 parų yra toks pat arba didesnis (iki ~13 %) nei bandinyje be pucolaninių priedų.
5. Nustatyta, kad granulių paviršius yra padengtas metakaolinu, dėl to lengvojo cementinio kompozito kietėjimo metu aplink granulę formuojasi papildomi hidratacijos produktai ir granulės gerai suauga su lengvojo kompozito cementine matrica. Cemento hidratacijos produktai taip pat prasiskverbia į granulės vidines struktūras, tokiu būdu papildomai jas sustiprina. Taip pat pastebėta, kad dėl metakaolino kiekio, papildomai patenkančio su granulėmis į lengvąjį kompozitą, hidratacijos procesas medžiagoje ankstyvuoju hidratacijos periodu yra lėtesnis nei cemento tesloje.
6. Atlikus lengvojo kompozito su įvairiais aliumosilikatiniais pucolaniniais priedais mechaninių savybių tyrimus, buvo nustatyta, kad didesniu gniuždymo stipriu po 28 parų pasižymi lengvieji kompozitai su mišriuoju pucolaniniu priedu tiek serijoje su superplastikliu, tiek be jo ir buvo 26 % ir 22 % didesnis nei kontrolinio bandinio atitinkamai. Taip pat nustatyta, kad mažiausiu traukumu pasižymi kompozicija su mišriuoju pucolaniniu priedu ir superplastikliu (po 28 parų šis rodiklis siekia 1,35 mm/m, kontrolinio bandinio – 1,85 mm/m).
7. Kalorimetrinės analizės tyrimų rezultatai parodė, kad smulkesnis ($\varnothing 40 \mu\text{m}$, $L = 8 \text{ mm}$) A tipo polivinilo alkoholio plaušas pagreitina (~30 min) cemento kompozicijos su mišriu pucolaniniu priedu ir superplastikliu hidrataciją, o stambesnis ($\varnothing 200 \mu\text{m}$, $L = 12 \text{ mm}$) B tipo plaušas praktiškai neturi įtakos hidratacijos laikui.
8. Nustatyta, kad ir A, ir B tipo hidrofiliniai polivinilo alkoholio plaušai turi gerą sukibimą su cemento matrica dėl aplink plaušą susidariusių sutankintų hidratų zonų. Šiose lokaliuose zonose aiškiai matomas didesnis portlandito kiekis, ypač bandiniuose su smulkesniu A tipo

plaušu. Tai patvirtina rentgenografinių tyrimų ir terminės analizės rezultatai – didesnis portlandito kiekis susidaro bandiniuose su plaušu nei kontroliniame bandinyje (be plaušo). Po 28 parų kietėjimo temperatūrų intervale nuo 110 iki 350 °C didesnis masės praradimas rodo, kad bandiniuose su polivinilo alkoholio plaušu lokaliuose zonose aplink plaušą galimai susidarė ir didesnis CSH ir CASH kiekis.

9. Nustatyta, kad 0,5 % A ir toks pat kiekis B tipo polivinilo alkoholio plaušo priedo naudojimas leido sumažinti lengvojo kompozito su pūsto stiklo granulėmis džiūstamąjį traukumą po 28 kietėjimo parų ~40 %. Matyt, džiūstamasis traukumas sumažėjo dėl stipraus fizinio ryšio tarp plaušo ir cementinės matricos bei lokaliuose zonose susiformavusio didesnio hidratacijos produktų kiekio.
10. Tyrimai parodė, kad smulkus A tipo polivinilo alkoholio plaušas nemažina lengvojo kompozito tankio ir nebloginia mechaninių savybių, taip pat turi didesnę efektą lengvojo kompozito džiūstamajam traukumui, palyginus su B tipo plaušo poveikiu šioms charakteristikoms. Bandiniai su smulkiu A tipo plaušu pasižymėjo didesnėmis ultragarso impulso greičio vertėmis (~3300 m/s) nei lengvasis kompozitas su B tipo plaušu, kurio ultragarso impulso greitis ~3250 m/s. Tai rodo tankesnės cemento matricos struktūros susidarymą lokaliuose zonose tarp A tipo plaušo ir cementinės matricos.
11. Nustatyta, kad lengvasis kompozitas su 0,5 % smulkesniu A tipo plaušu pasižymi didžiausiu lenkimo deformacijų energijos dydžiu (~800 N/m), kuris, palyginus su kontroliniu bandiniu, yra apie 8 kartus didesnis (~100 N/m). Naudojant 0,5 %, stambesnio B tipo plaušo lenkimo deformacijų energijos dydis tesiekia ~300 N/m. Didesnis B tipo plaušo kiekis skatina akytesnės struktūros formavimąsi, mažinantį lengvojo kompozito lenkimo deformacijų energiją.
12. Remiantis tyrimo rezultatais, energinių įrenginių paviršiams tinkuoti buvo pasiūlyta ši lengvojo kompozito sudėtis: portlandcementis CEM I 42,5 R – 63 %, naudotas katalizatorius – 3,5 %, metakaolininė atlieka – 3,5 %, trijų skirtingų frakcijų pūsto stiklo granulės (1,0–2,0 mm, 0,5–1,0 mm ir 0,25–0,5 mm santykiu) 1:1:1 – 30 %, superplastiklis „Melment F10“ – 1 %, A tipo PVA plaušas – 0,5 %. Tokios sudėties lengvasis kompozitas pasižymi šiomis charakteristikomis: tankis ~1200 kg/m³, gniuždymo stipris ~20 MPa, lenkimo stipris ~4 MPa; džiūstamasis traukumas ~1,0 mm/m ir šilumos laidumo koeficientas ~0,24 W/m·K. Sukurtas lengvasis kompozitas buvo panaudotas apie 10 m² ploto energinio katilo sienos fragmento paviršiui tinkuoti.

Bendrosios išvados

1. Naftos krekingo aliumosilikatinio katalizatoriaus atliekos 9 % priedas greitina portlandcemenčio hidrataciją ankstyvuoju periodu ir skatina šį procesą kietėjimo metu ir po 7, ir po 28 parų, kai portlandito kristalohidratai formuojasi ir auga jo dalelių paviršiuje kartu su kalcio hidrosilikatais. Su katalizatoriumi, naudojant metakaolininės atliekos, susidarančios pūsto stiklo granulių gamybos procese, priedą santykiu 1:1, rišamojoje medžiagoje dominuoja lėtinantis portlandcemenčio hidrataciją metakaolininės atliekos poveikis. Todėl darbe ištirti aliumosilikatiniai pucolaniniai priedai – naftos krekingo katalizatorius ir metakaolininė atlieka arba jų kompozicija santykiu 1:1, gali būti naudojami portlandcemenčio hidratacijos parametrams reguliuoti.
2. Išsiaiškinta, kad pūsto stiklo granulės cementinėje medžiagoje nėra inertinis užpildas. Dėl jų paviršiuje esančio metakaolino granulės ir cemento matricos sąlyčio zonoje, vykstant pucolaninei reakcijai, susiformuoja papildomas hidratacijos produktų kiekis, per esančias ertmes granulių paviršiuje dalis cemento teslos prasiskverbia į jų poras ir susidaro papildomos armuojančios jungtys tarp granulės ir cemento matricos. Dėl vandens adsorbcijos granulės paviršinių porų sienelėse formuojasi įvairūs cemento hidratacijos produktai. Nustatyta, kad didesniu gniuždymo stipriu po 28 parų pasižymi lengvasis kompozitas su mišriuoju pucolaniniu priedu bandinių gniuždymo stipris iki 26 % yra didesnis nei kontrolinio bandinio be pucolaninių priedų.

3. Lengvajame kompozite su pūsto stiklo granulėmis ir mišriu aliumosilikatiniu pucolaniniu priedu lokaliai aplink polivinilo alkoholio plaušą susiformuoja sutankintas cementinių hidratų sluoksnis. Dėl dispersinio PVA plaušo armavimo džiūstamasis traukumas po 28 parų sumažėja ~40 %. Lengvasis kompozitas su $\varnothing 40 \mu\text{m}$ ir $L = 8 \text{ mm}$ dydžio plaušu pasižymi apie 8 kartus didesne lenkimo deformacijų energija, palyginus su kontroliniu bandiniu be plaušo priedo. Naudojant stambesnę $\varnothing 200 \mu\text{m}$ ir $L = 12 \text{ mm}$ dydžio plaušą, jo sąlyčio zonoje susidaro tuštumos, todėl tokio lengvojo kompozito lenkimo deformacijų energijos dydis sumažėja.
4. Remiantis tyrimo rezultatais energinių įrenginių paviršiams dengti buvo sukurta lengvasis kompozitas su pūsto stiklo granulėmis ir mišriu aliumosilikatiniu pucolaniniu priedu. Jis pasižymi šiomis charakteristikomis: tankis $\sim 1200 \text{ kg/m}^3$, gniuždymo stipris $\sim 20 \text{ MPa}$, lenkimo stipris $\sim 4 \text{ MPa}$; džiūstamasis traukumas $\sim 1,0 \text{ mm/m}$ ir šilumos laidumo koeficientas $\sim 0,24 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Sukurta medžiaga yra asbestinių dangų alternatyva, galinti atlaikyti energinių įrenginių vibracinį poveikį ir užtikrinti jų hermetiškumą dėl didesnio atsparumo pleišėjimui.

Literatūra ir šaltiniai

- Afroughsabet, V., & Teng, S. (2020). Experiments on drying shrinkage and creep of high-performance hybrid-fibre-reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 106(2020), 103–481. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103481>
- Agámez, P., Oviedo L., Navarro, U., Centeno, M., & Odriozola, J. (2006). Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 30(115), 271–278.
- Agredo, J. T., García, S. I., & Serna, J. T. (2012). Estudio comparativo de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC), y metacaolin (MK). *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 22(1), 7–17. <https://doi.org/10.18359/rcin.246>
- Aleknevičius, M. (2010). *Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms* [Daktaro disertacija]. Technika.
- Al-Jabri, K., Baawain, M., Taha, R., Al-Kamyani, Z. S., Al-Shamsi, K., & Ishtieh, A. (2013). Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. *Construction and Building Materials*, 39, 77–81.
- Al-Khaiat, H., Haque, M. N. (1998). Effect of initial curing on early strength and physical properties of lightweight concrete. *Cem. Concr. Res.*, 28, 859–866. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00051-9)
- Al-Kharabsheh, B. N., Arbili, M. M., Majdi, A., Alogla, S.M., Hakamy, A., Ahmad, J., & Deifalla, A. F. (2023). Basalt fibre reinforced concrete: A compressive review on durability aspects. *Materials*, 16, 429. <https://doi.org/10.3390/ma16010429>

- Amer, A. A., & El-Hoseny S. (2017). Properties and performance of metakaolin pozzolanic cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, 33–44. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6087-9>
- Antonovič, V., Boris, R., Malaiškienė, J., Kizinievič, V., & Stonys, R. (2020). Effect of milled fluidised bed cracking catalyst waste on hydration of calcium aluminate cement and formation of binder structure. *J Therm Anal Calorim*, 142, 75–84. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09771-z>
- Arisoy B., & Wu, H. (2008). Material characteristics of high-performance lightweight concrete reinforced with PVA. *Constr. Build. Mater.*, 22(4), 635–645. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.10.010>
- Ayadi, A., Stiti, N., Boumchedda, K., Rennai, H., & Lerari, Y. (2011). Elaboration and characterization of porous granules based on waste glass. *Powder Technology*, 208(2), 423–426. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.038>
- Badagha, D., & Modhera, C. D. (2017). M55 grade concrete using industrial waste to minimize cement content incorporating CO2 emission concept: An experimental investigation. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 768–9772. doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.264
- Badogiannis, E., Papadakis, V. G., Chaniotakis, E., & Tsimilis, S. (2004). Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value. *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1035–1041. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.014>
- Bagherzadeh, R., Pakravan, H. R., Sadeghi, A., Latifi, M. & Merati, A. (2012). An investigation on adding polypropylene fibres to reinforce lightweight cement composites (LWC). *Journal of Engineered Fibres and Fabrics* 7, 53480161. <https://doi.org/10.1177/155892501200700410>
- Bai, J., Wild, S., & Sabir, B. B. (2022). Sorptivity and strength of air-cured and water-cured PC–PFA–MK concrete and the influence of binder composition on carbonation depth. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1813–1821. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00872-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00872-4)
- Bai, J., Wild, S., Ware, J. A., & Sabir, B. B. (2003). Using neural networks to predict workability of concrete incorporating metakaolin and fly ash. *Advances in Engineering Software*, 34, 663–669. [https://doi.org/10.1016/S0965-9978\(03\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0965-9978(03)00102-9)
- Baltakys, K., & Siauciunas, R. (2010). Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process. *Cement and Concrete Research*, 40(3), 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.004>
- Barkauskas, K., Nagrockiene, D., & Pundiene, I. (2022). The effect of pozzolanic waste of different nature on the hydration products, structure and properties of hardened cement paste. *Ceramics-Silikaty*, 66 (2), 218–227. <https://doi.org/10.13168/cs.2022.0016>
- Bentur, A., Mindess, S., & Skalny, J. (1989). *Fibre Reinforced Cements and Concretes Recent Developments*. Elsevier Applied Science.
- Bentz, D. P., Jensen, O. M., Coats, A. M., & Glasser, F. P. (2000). Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials: I. Experimental and computer modeling studies

on cement pastes. *Cem Concr Res.*, 30, 953–962. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00264-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00264-7)

Bentz, D. P., Peltz, M. A., & Winpigler, J. (2009). Early-age properties of cement-based materials. II: Influence of water-to-cement ratio. *J Mater Civ Eng*, 21(9), 512–517. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:9\(512\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:9(512))

Bumanis, G., Bajare, D., Locs, J., & Korjakins, A. (2013). Alkali-silica reactivity of foam glass granules in structure of lightweight concrete. *Construction and Building Materials*, 47(2013), 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.049>

Chandra, S., & Bjornstrom, J. (2002). Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars Part I. *Cement Concrete Res*, 32(10), 1605–1611. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00839-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00839-6)

Chen, H.-L., Tseng, Y.-S., & Hsu, K.-C. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement & Concrete Composites*, 26, 657–664. [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00048-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00048-9)

Cody, A. M., Lee, H., Cody, R. D., & Spry, P. G. (2004). The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.*, 34, 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.023>

Costa, C., & Marques, J. C. (2018). Feasibility of eco-friendly binary and ternary blended binders made of fly-ash and oil-refinery spent catalyst in ready-mixed concrete production. *Sustainability*, 10, 3136. <https://doi.org/10.3390/su10093136>

Costa, C., & Marques, P. (2012). Low-carbon cement with waste oil-cracking catalyst incorporation. In *IEEE-IAS/PCA 54th Cement Industry Technical Conference* (pp. 1–9). <https://doi.org/10.1109/CITCON.2012.6215691>

Da, Y., He, T., Wang, M., Shi, C., Xu, R., & Yang, R. (2020). The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. *Construction and Building Materials*, 231, 117–203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117203>

Domone, P. L. (2007). A review of the hardened mechanical properties of selfcompacting concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.07.010>

Durán-Herrera, A., Juárez, C. A., Valdez, P., & Bentz, D. P. (2011). Evaluation of sustainable high-volume fly ash concretes. *Cem. Concr. Compos.*, 33, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.020>

El Gamal, S. M. A. (2005). Effect of acrylate-PEG superplasticizer on the mechanical and physico-chemical properties of blended cement pastes containing condensed silica fume. *Silicates Industriels*, 70(12), 19–23.

Emoto, T., Bier, T. B. (2007). Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37(5), 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.009>

- Fahad, A. M., Mingxue, W., Jianyong, C., & Huapeng, Z. (2019). Study on PVA fibre surface modification for strain-hardening cementitious composites (PVA-SHCC). *Construction and Building Materials*, 197(10), 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.072>
- Ferraris, C. F., & Martys, N. S. (2003). Relating fresh concrete viscosity measurements from different rheometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 108(3), 229–234. <https://doi.org/10.6028/jres.108.021>
- García de Lomas, M., Sánchez de Rojas, M. I., & Frías, M. (2006). *Comportamiento científico-co-técnico de los cementos Pórtland elaborados con catalizador FCC*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Tor-roja, CSIC.
- García de Lomas, M., Sánchez de Rojas, M. I., Frías, M. (2007). Pozzolanitic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 443–447. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7921-7>
- Gartner, E., & Sui, T. (2017). Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, 114, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>
- Goberis, S. ir Antonovič, V. (2007). *Kaitrai atsparūs šamotbetonai: monografija*. Technika.
- Gruber, K. A., Ramlochan, T., Boddy, A., Hooton, R. D., & Thomas, M. D. A. (2001). Increasing concrete durability with high reactivity metakaolin. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 479–484. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00097-4)
- Gu, P., Xie, P., Beaudoin, J. J., & Jolicoeur, C. (1994). Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods. *Cement and Concrete Research*, 24(3), 433–442. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90130-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90130-9)
- Güneyisi E., Gesoğlu, M., & Özbay, E. (2010). Strength and drying shrinkage properties of self-compacting concretes incorporating multi-system blended mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 24(10), 1878–1887. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.015>
- Gurdián, H., García-Alcocel, E., Baeza-Brotons, F., Garcés, P., & Zornoza, E. (2014). Corrosion behavior of steel reinforcement in concrete with recycled aggregates, fly ash and spent cracking catalyst. *Materials*, 7, 3176–3197. <https://doi.org/10.3390/ma7043176>
- Han, F., Pu, S., Zhou, Y., Zhang, H., & Zhang, Z. (2022). Effect of ultrafine mineral admixtures on the rheological properties of fresh cement paste: A review. *Journal of Building Engineering*, 51, 104313. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104313>
- Haque, A., Chen, B., Ahmad, M. R., & Farasat Ali Shah, S. (2020). Mechanical strength and flexural parameters analysis of micro-steel. polyvinyl and basalt fibre reinforced magnesium phosphate cement mortars. *Construction and Building Materials*, 235, 117447. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117447>
- Haque, M. A., Chen, B., Ahmad, M. R., & Farasat Ali Shah, S. (2020). Mechanical strength and flexural parameters analysis of micro-steel, polyvinyl and basalt fibre reinforced magnesium phosphate cement mortars. *Constr. Build. Mater.*, 235, 117–447. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019>

- Hedjazi, S. (2019). Compressive strength of lightweight concrete. In P. Kryvenko (Ed.). *Compressive Strength of Concrete*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88057>
- Heikal, M., & Aiad, I. (2008). Influence of delaying addition time of superplasticizers on chemical process and properties of cement pastes. *Ceramics Silikaty*, 52(1), 8–15.
- Heinz, D., Urbonas, L., & Gerlicher, T. (2012). Effect of heat treatment method on the properties of UHPC. In *Proceedings of Hipermat 2012 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for high Performance construction Materials* (pp. 283–290).
- Hemalatha, T., & Ramaswamy, A. (2017). A review on fly ash characteristics towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. *J. Clean. Prod.*, 147, 546–559. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.114>
- Hojaji, H. (1989). Development of foam glass structural insulation derived from fly ash. *MRS Online Proceedings Library*, 136, 185–206. <https://doi.org/10.1557/PROC-136-185>
- Hrma, Y. P. (2009). Effect of heating rate on glass foaming: transition to bulk foam. *J Non-Cryst Solids*, 355(4–5), 257–263.
- Hsiu-Liang, C., Yun-Sheng, T., & Kung-Chung, H. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cem Concr Compos.*, 26, 657–664. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90095-D](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90095-D)
- <https://www.consilium.europa.eu/lt/policies/green-deal/>
- Hu, J. (2017). Comparison between the effects of superfine steel slag and superfine phosphorus slag on the long-term performances and durability of concrete. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(3), 1251–1263. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6107-9>
- Hu, J., Zh Ge, Z., & Wang, K. (2014). Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, 50, 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>
- Huang, C.-H., Lin, S.-K., Chang, C.-S., & Chen, H.-J. (2013). Mix proportions and mechanical properties of concrete containing very high-volume of Class F fly ash. *Construction and Building Materials*, 46, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.016>
- Hurley, J. (2003). *Glass. Research and development final report. A UK market survey for foam glass*. The Waste and Resources Action Programme Publication.
- Imbabi, M. S., Carrigan, C., & McKenna, S. (2012). Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal Sustainable Built Environment*, 1, 194–216. <https://doi.org/10.1016/j.ijlsbe.2013.05.001>
- Inan Sezer G., (2012). Compressive strength and sulfate resistance of limestone and/or silica fume mortars. *Construction and Building Materials*, 26, 613–618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.064>
- Jamil, M., Khan, M.N.N., Karim, M. R., Kaish, A.B.M.A., & Zain, M.F.M. (2016). Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar, *Construction and Building Materials*, 128, 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.029>

Jasaitiene, J., Ivanauskas, E., & Dauksys, M. (2010). Investigation of lightweight concrete with porous aggregates. In *Proceeding of the 2nd international conference advanced construction* (pp. 11–12).

Jayathilakage, R., Rajeev, P., & Sanjayan, J. (2022). Rheometry for concrete 3D printing: A review and an experimental comparison. *Buildings*, 12(8), 1190. <https://doi.org/10.3390/buildings12081190>

Jolicoeur, C., & Simard, M. A. (1998). Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and Concrete Composites*, 20(2–3), 87–101. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00062-0)

Juenger, M.C.G., Snellings, R., & Bernal, S. A. (2019). Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights. *Cement and Concrete Research*, 122, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>

Kaminskas, R., Cesnauskas, V., & Kubiliute, R. (2015). Influence of different artificial additives on Portland cement hydration and hardening. *Construction and Building Materials*, 95, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.113>

Kamseu, E., Cannio, M., Obonyo, E. A., Tobias, F., Bignozzi, M. C., Sglavo, V. B., & Leonelli, C. (2014). Metakaolin-based inorganic polymer composite: effects of fine aggregate composition and structure on porosity evolution, microstructure and mechanical properties. *Cement and Concrete Composites*, 53, 258–269. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.008>

Kayali, O., Haque, M.N., & Zhu, B. (1999). Drying shrinkage of fibre-reinforced lightweight aggregate concrete containing fly ash. *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1835–1840. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00179-9)

Ke, Y., Beaucour, A. L., Ortola, S., Dumontet, H., & Cabrillac, R. (2009). Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2821–2828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.038>

Kim, D. J., Park, S. H., Ryu, G. S., & Koh, K. T. (2011). Comparative flexural behavior of Hybrid Ultra High-Performance Fibre Reinforced Concrete with different macro fibres. *Construction and Building Materials*, 25(11), 4144–4155. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.051>

Kim, J. H., & Robertson, R. E. (1998). Effects of polyvinyl alcohol on aggregate-paste bond strength and the interfacial transition zone. *Advanced Cement Based Materials*, 8(2), 66–76. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(98\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(98)00009-1)

Kismi M., Saint-Arroman, J. C., & Mounanga, P. (2012). Minimizing water dosage of superplasticized mortars and concretes for a given consistency. *Construction and Building Materials*, 28, 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.056>

Kohout, J., Koutník, P., Hájková, P., Kohoutová, E., & Soukup, A. (2022). Effect of Different types of aluminosilicates on the thermo-mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer composites. *Polymers*, 14, 4838. <https://doi.org/10.3390/polym1422483>

- Krajci, L., Mojumdar, S.C., Janotka, I., Puertas, F., Palacios, M., & Kuliffayova, M. (2015). Performance of composites with metakaolin-blended cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 851–863. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4119-2>
- Kurdowski, W. (2010). *Chemia cementu a betonu*. Wydawnictwo. Polski Cement. Kraków a Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Lapeyre, J., & Kumar, A. (2018). Influence of pozzolanic additives on hydration mechanisms of tricalcium silicate. *American Ceramic Society*, 101(8). <https://doi.org/10.1111/jace.15518>
- Łaźniewska-Piekarczyk, B., Miera, P., & Szwabowski, J. (2017). Plasticizer and Superplasticizer compatibility with cement with synthetic and natural air-entraining admixtures. *Materials Science and Engineering*, 245, 032094. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/245/3/032094>
- Lemos, M.S., da Cunha, A.L.C., & Dweck, J. (2017). A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional differential thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130, 573–584. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6461-7>
- Li, Y., Li, W., Deng, D., Wang, K., & Duan, W. H. (2018). Reinforcement effects of polyvinyl alcohol and polypropylene fibres on flexural behaviors of sulfoaluminate cement matrices. *Cement and Concrete Composites*, 88, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.004>
- Li, Z., Perez Lara, M. A., & Bolander, J. E. (2006). Restraining effects of fibres during non-uniform drying of cement composites, *Construction and Building Materials*, 36(9) 1643–1652. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.04.001>
- Lilargem Rocha, D., Tambara Júnior, L.U.D., Marvila, M.T., Pereira, E.C., Souza, D., & de Azevedo, A.R.G. (2022). A Review of the use of natural fibres in cement composites: Concepts, applications and Brazilian history. *Polymers*, 14. <https://doi.org/10.3390/polym1410204>
- Limbachiya, M. C., & Roberts, J. J. (Eds.). (2004). *Sustainable waste management and recycling: Glass waste*. Proceedings of International conference organized by Concrete and masonry research group, held at Kingston University, London on 14–15 September 2004. Thomas Telford publishing.
- Limbachiya, M. C., Meddah, M. S., & Fotiadou, S. (2012). Performance of granulated foam glass concrete. *Construction and Building Materials*, 28, 759–768. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.052>
- Malaiskiene J., Costa, C., Baneviciene, V., Antonovic, V., & Vaiciene, M. (2021). The effect of nano SiO₂ and spent fluid catalytic cracking catalyst on cement hydration and physical mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 299, 124281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124281>
- Malhotra, V. M. (1989). *Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete*. Proceedings of the 3rd International Conference. Amer Concrete Inst.
- Martusevičius, M., Kaminskas, R., ir Mituzas, J. A. (2002). *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija*. Technologija.

- Mastali, M., Kinnunen, P., Isoimoisio, H., Karhu, M., & Illikainen, M. (2018). Mechanical and acoustic properties of fibre-reinforced alkali-activated slag foam concretes containing lightweight structural aggregates. *Construction and Building Materials*, 187(30), 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.228>
- Matos, A. M., Nunes, S., Costa, C., & Barroso-Aguiar, J. L. (2019). Spent equilibrium catalyst as internal curing agent in UHPFRC. *Cem. Concr. Compos.*, 104, 103362. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103362>
- Meng, W., Lunkad, P., Kumar, A., & Khayat, K. (2016). Influence of silica fume and polycarboxylate ether dispersant on hydration mechanisms of cement. *J Phys Chem C*, 120, 26814–26823. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08121>
- Menhosh, A., Wang, Y., Wang, Y., & Augusthus-Nelson, L. (2018). Long term durability properties of concrete modified with metakaolin and polymer admixture. *Construction and Building Materials*, 172(30), 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.215>
- Mikhailenko, P., Cassagnabere, F., Emam, A., & Lachemi, M. (2018). Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin. *Construction and Building Materials*, 158, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.021>
- Mueller, A., Sokolova, S. N., & Vereshagin, V. I. (2008). Characteristics of lightweight aggregates from primary and recycled raw materials. *Construction and Building Materials*, 22, 703–712. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.06.009>
- Singh, N. B., Reetika Sarvahi, Singh, N.P., & Shukla, A.K. (1994). Effect of superplasticizers on the hydration of cement
- Nanthagopalan, P., Haist, M., Santhanam, M., & Müller H. S. (2008). Investigation on the influence of granular packing on the flow properties of cementitious suspensions *Cement Concr. Compos.*, 30(9), 763–768. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.005>
- Naqi, A., & Jang, J. G. (2019). Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review. *Sustainability*, 11, 537. <https://doi.org/10.3390/su11020537>
- Nowacka, M., & Pacewska, B. (2020). Effect of structurally different aluminosilicates on early-age hydration of calcium aluminate cement depending on temperature. *Construction and Building Materials*, 235, 117404. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117404>
- Nwankwo, C. O., Bamigboye, G. O., Iyinoluwa, D. E.E., & Temitope, M. A. (2020). High volume Portland cement replacement: A review. *Construction and Building Materials*, 206, 120445.
- Omar, A. T., & Hassan, A.A.A. (2019). Use of polymeric fibres to improve the mechanical properties and impact resistance of light weight SCC. *Construction and Building Materials*, 229(30), 116–944. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116944>
- Ozguven, A., & Gunduz, L. (2012). Examination of effective parameters for the production of expanded clay aggregate. *Cement Concrete Compos.*, 34(6), 781–787. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.007>

Pacewska, B., Bukowska, M., Wilińska, I., & Swat, M. (2002). Modification of the properties of concrete by a new pozzolan – a waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 145–152.

Pacewska, B., Nowacka, M., Aleknevičius, M., & Antonovič, V. (2013). Early hydration of calcium aluminate cement blended with spent FCC catalyst at two temperatures. *Procedia Engineering*, 57, 844–850. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.107>

Pacewska, B., Nowacka, M., Antonovič, V., & Aleknevičius, M. (2012). Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 717–726. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2233-6>

Pacewska, B., Nowacka, M., Wilińska, I., Kubissa, W., & Antonovich, V. (2011). Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 129–140. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1303-5>

Pacewska, B., Wilińska, I. & Bukowska, M. (2009). Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 61–66 <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9668-9>

Pacewska, B., Wilińska, I., & Bukowska, M. (2000). Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 71–78. <https://doi.org/10.1023/A:1010120518062>

Pacewska, B., Wilińska, I., Bukowska, M., & Nocun-Wczelik, W. (2002). Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 32, 1823–1830. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00873-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00873-6)

Pacewska, B., Wilińska, I., Bukowska, M., Blonkowski, G., & Nocun-Wczelik, W. (2004). An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77(1), 133–142. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000033196.30760.af>

Passuello, A., Moriconi, G., Shah, S. P. (2009). Cracking behavior of concrete with shrinkage reducing admixtures and PVA fibres. *Cement and Concrete Composites*, 31(10), 699–704. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.004>

Paya, J., Monzo, J., & Borrachero, M. V. (1999). Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) an excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1773–1779. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00164-7)

Paya, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Velázquez, S. (2003). Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). thermogravimetric analysis studies on FC3R- portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(4), 603–609. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01026-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01026-8)

Paya, J., Monzó, J., Borrachero, M., Serna, P., Velázquez, S., & Ordonez, L. M. (2002). *El factor de eficacia cementante de puzolanas síliceas y silicoaluminosas muy reactivas*. VII congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia.

Pereira, M. M. L., Souza, A. L. R., Capuzzo, V. M. S., & Lameiras, R. (2022). Effect of the water/binder ratio on the hydration process of Portland cement pastes with silica fume and metakaolin. *Rev. IBRACON Estrut. Mater.*, 15(1), <https://doi.org/10.1590/s1983-41952022000100005>

Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C., & Hong J. X. (2015). Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, 78, 81–99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>

Poon, C.S., Kou, S. C., & Lam, L. (2006). Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, 20, 858–865. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001>

Pundienė, I., Kligys, M., & Šeputytė-Jucikė, J. (2014). Portland cement based lightweight multifunctional matrix with different kind of additives containing SiO₂. In *Key Engineering Materials. Engineering Materials & Tribology XXII*. Trans Tech Publications Ltd. Vol. 60 (pp. 305–308). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.604.305>

Pustovgar, E., Mishra, R. K., Palacios, M., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Matschei, T., Andreev, A. S., Heinz, H., Verel, R., & Flatt, R. J. (2017). Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 100, 245–262. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.006>

Qiu, J., Lim, X. N., & Yang, E. H. (2016). Fatigue-induced deterioration of the interface between micro-polyvinyl alcohol (PVA) fibre and cement matrix. *Cement and Concrete Research*, 90, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.021>

Qiu, J., Lim, X. N., & Yang, E. H. (2017). Fatigue-induced in-situ strength deterioration of micro-polyvinyl alcohol (PVA) fibre in cement matrix, *Cem. Concr. Compos.* 82 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.002>

Rashad, A. M. (2013). Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>

Roncero, J., Valls, S., & Gettu, R. (2002). Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 103–108. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00636-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00636-6)

Rubio-Hernández, F. J., Cerezo-Aizpún, I., & Velázquez-Navarro, J. F. (2011). Mineral additives geometry influence in cement pastes flow. *Advances in Cement Research*, 23(2), 55–60. <https://doi.org/10.1680/adcr.9.00009>

Rustamov, S., Kim, S. W., Kwon, M., & Kim, J. (2020). Mechanical behavior of fibre-reinforced lightweight concrete subjected to repeated freezing and thawing. *Construction and Building Materials*, 25, 121–170.

Saikia, N. J., Sengupta, P., Gogoi, P. K., & Borthakur, P.C. (2002). Hydration behaviour of lime-co-calcined kaolin-petroleum effluent treatment plant sludge. *Cement and Concrete Research*, 32(2), 297–302. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00676-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00676-7)

Sakai, E., Kasuga, T., Sugiyama, T., Asaga, K., & Daimon, M. (2006). Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. *Cement Concrete Research*, 36(11), 2049–2053. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.08.003>

Šeputytė-Jucikė, J., & Sinica, M. (2016). The effect of expanded glass and polystyrene waste on the properties of lightweight aggregate concrete. *Engineering Structures and Technologies*, 8(1), 31–40. <https://doi.org/10.3846/2029882X.2016.1162671>

Šeputytė-Jucikė, J., Sezeman, G. A., Sinica, M., Kligys, M., & Vaitkus, S. (2014). Impact of granules from crushed expanded polystyrene package on properties of thermo-insulating plaster. *Journal of Civil Engineering and Management*, 20(4), 581–589. <https://doi.org/10.3846/13923730.2014.922492>

Sha W., & Pereira G. B. (2001). Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement and Concrete composites*, 23, 455–461.

Shi, X., Brescia-Norambuena, L., Tavares, C., & Grasley, Z. (2020). Semicircular bending fracture test to evaluate fracture properties and ductility of cement mortar reinforced by scrap tire recycled steel fiber. *Eng. Fract. Mech.*, 236, 107228. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107228>

Skripkiūnas, G. (2007). *Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės: vadovėlis*. Kauno technologijos universitetas.

Snelson, D., Wild, S., & O'Farrell, M. (2011). Setting times of Portland cement–metakaolin–fly ash blends / Portlandcemenčio, metakaolino ir lakiųjų pelenų mišinių rišimosi terminai. *Journal of Civil Engineering and Management*, 17, 55–62. <https://doi.org/10.3846/13923730.2011.554171>

Soriano, L., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Tashima, M. M. (2016). High strength mortars using ordinary Portland cement–fly ash–fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). *Construction and Building Material*, 106, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.111>

Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., & Scrivener, K. (2015). Pozzolan activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cement and Concrete Research*, 77, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>

Sowoidnich, T., & Röbler, C. (2009). The influence of superplasticizers on the dissolution of C3S. In V. M. Malhotra (Ed.). *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete* (pp. 335–346). Seville.

Su, N., Fang, H., Chen, Z., & Liu, F. (2000). Reuse of waste catalysts from petro-chemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30, 1773–1783. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00401-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00401-4)

Supit, S. W. M., & Makalew, F. (2020). Effects of micro- and ultrafine metakaolin on compressive strength and water sorptivity of high-volume fly ash concrete. In M. Nazri (Ed.). *Lecture Notes in Civil Engineering. Proceedings of AICCE'19, AICCE 2019*, Vol

53 (pp. 415–427), Penang, Malaysia, 21–22 August 2019. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0_27

Talero, R. (2005). Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences. *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1269–1284. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.002>

Tandırlı, E., Akalın, Ö., & Arca, E. (2000). The effect of melamine-based superplasticizers on the properties of concrete. In *Proceedings Second International Conference in Cement and Concrete Technology in the 2000 s* (pp. 453–458).

Taylor, H.F. W. 1997. Cement chemistry. ISBN: 0727725920. Second edition, London.

Topcu, I. B. (1997). Semi lightweight concretes produced by volcanic slags. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 15–21. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00190-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00190-1)

Tran, Y.T., Lee, J., Kumar, P., Kim, K.-H., & Lee, S. S. (2019). Natural zeolite and its application in concrete composite production. *Compos. Part B*, 165, 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.084>

United States Environmental Protection Agency. (2012). *Asbestos-Containing Thermal System Insulation: Facts and Figures - Final Report*. <https://nepis.epa.gov>

Vaičiukynienė, D., Grinys, A., Vaitkevičius, V., & Kantautas, A. (2015). Purified waste fcc catalyst as a cement replacement material. *Ceramics–Silikaty*, 59(2), 103–108.

Vaičiukynienė, D., Mikėlionienė A., Kantautas A., Radzevičius A., & Bajare D. (2021). The influence of zeolitic by-product containing ammonium ions on properties of hardened cement paste. *Minerals*, 11(2), 123. <https://doi.org/10.3390/min11020123>

Vaičiukynienė, D., Pundienė, I., Kantautas, A., Augonis, A., Janavičius, E., Vaičiukynas, V., & Alobeid, J. (2019). Synergic effect of dry sludge from wastewater concrete plants and zeolitic by-product on ternary blended ordinary Portland cements properties. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118493>

Vejmelkova, E., Pavlikova, M., Keppert, M., Kersner, Z., Rovnanikova, P., & Ondracek, M. (2010). High performance concrete with Czech metakaolin: experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 24, 1404–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.017>

Velázquez, S., Monzó, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., & Payá, J. (2016). Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. *Thermochimica Acta*, 632, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.011>

Vereshagin, I. V., & Sokolova, S. N. (2008). Granulated foam glass-ceramic material from zeolitic rocks. *Construction and Building Materials*, 22(5), 999–1003. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.016>

Wang, L., Guo, F., Lin, Y., Yang, H., & Tang, S. W. (2020). Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, longterm hydration heat and volume deformation of cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 250, 118807. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118807>

Weckhuysen, B. M., & Jihong, Yu (2015). Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7022–7024, <https://doi.org/10.1039/c5cs90100f>

- Wetzel, A., & Middendorf, B. (2019). Influence of silica fume on properties of fresh and hardened ultra-high-performance concrete based on alkali-activated slag. *Cement Concrete Composites*, 100(2019), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.023>
- Wilińska, I., & Pacewska, B. (2014). Calorimetric and thermal analysis studies on the influence of waste aluminosilicate catalyst on the hydration of fly ash–cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 689–697. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3749-8>
- Wilińska, I., Pacewska, B., & Antonovič, V. (2022). Hydration processes of four-component binders containing a low amount of cement. *Materials*, 15(6), 2192. <https://doi.org/10.3390/ma15062192>
- Wutz, A., Theussl, H. C., Dausman, J., Jaenisch, R., Barlow, D. P., & Wagner, E. F. (2001). Non-imprinted Igf2r expression decreases growth and rescues the Tme mutation in mice. *Development*, 128(10): 1881–1887. <https://doi.org/10.1242/dev.128.10.1881>
- Xu, J., & Wei, H. (2019). Ultrasonic testing analysis of concrete structure based on S transform. *Shock and Vibration*, 2693141. <https://doi.org/10.1155/2019/2693141>
- Yang, E. H., Wang, S., Yang, Y., & Li, V. C. (2008). Fibre-Bridging Constitutive Law of Engineered Cementitious Composites. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6(1), 181–193. <https://doi.org/10.3151/jact.6.181>
- Yang, Y., Zhou, Q., Deng, Y., & Lin, J. (2020). Reinforcement effects of multi-scale hybrid fiber on flexural and fracture behaviors of ultra-low-weight foamed cement-based composites. *Cement and Concrete Composites*, 108, 103509. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103509>
- Yilmaz, V. T., & Glasser, F. P. (1989). Influence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer on cement hydration and microstructure. *Advances in Cement Research*, 2(7), 111–119. <https://doi.org/10.1680/adcr.1989.2.7.111>
- Yousuf, M., Mollah, A., Palta P., Hess, T. R., Vempati, R. K., & Cocke, D. L. (1995). Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of Portland cement and solidification/stabilization consequences. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 67182. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00055-H](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00055-H)
- Yu, J., Zhang, M., Li, G., Meng, J., & Leung, C. K. Y. (2020). Using nano-silica to improve mechanical and fracture properties of fibre-reinforced high-volume fly ash cement mortar. *Construction and Building Materials*, 239(10), 117–853. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117853>
- Yuan, Q., Liu, Z., Zheng, K., & Ma, C. (2021). Chapter 3 – Portland cement concrete. *Civil Engineering Materials*, 59–204. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822865-4.00003-9>
- Zagorodnyuk Lilia, Sumskoy Dmitry, Lesovik Valery, Fediuk Roman, Modified heat-insulating binder using jet-grinded waste of expanded perlite sand, *Construction and Building Materials*, Volume 260, 2020, 120440, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120440.
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., & Gauckler, L. (2009). Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing

different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005>

Zornoza, E., Payá, J., & Garcés, P. (2008). Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent crackingcatalyst. *Corrosion Science*, 50, 1567–1575. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.001>

Z. Sun., Q. Xu., 2009. Microscopic. physical and mechanical analysis of polypropylene fiber reinforced concrete *Materials Science and Engineering* (2009) A 527: 198–204.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Sikarskas, D., Antonovič, V., Malaiškienė, J., Boris, R., Stonys, R., & Sahmenko, G. (2021). Modification of the structure and properties of lightweight cement composite with PVA fibres. *Materials*, ISSN 1996-1944 (ISI Web of Science). <https://doi.org/10.3390/ma14205983>

Antonovič, V., Sikarskas, D., Malaiškienė, J., Boris, R., & Stonys, R. (2019). Effect of pozzolanic waste materials on hydration peculiarities of Portland cement and granulated expanded glass-based plaster. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, ISSN 1388-6150 (ISI Web of Science). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08464-6>

Straipsniai kituose leidiniuose

Antonovič, V., Sikarskas, D., Malaiškienė, J., Boris, R., & Stonys, R. (2018, 2-6 September). Effects of pozzolan waste on hydration and performance of Portland cement and foam glass-based plaster. In *13th conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis*, Zakopane, Poland. <http://ccta13.umcs.pl>

Sikarskas, D., Antonovič, V., Malaiškienė, J., Boris, R., Stonys, R., & Šahmenko, G. (2020, 1–5 September). Effect of polyvinil alcohol fibre on the microstructure and properties of cement composite with expanded glass aggregates. In *WMCAUS2020. 5th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium*, Prague, Czech Republic. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/960/1/011001>

Summary in English

Introduction

Problem formulation

When designing the composition of cement materials (mortars, plaster, concrete) with expanded glass granules, the volume of this aggregate in the material is important, which depends on its mechanical, insulating, fire resistance and other characteristics, as well as the quality of the cement matrix. Mixed aluminosilicate pozzolanic waste can be used to improve the properties of the cementitious matrix. A spent fluid catalytic cracking catalyst waste additive that accelerates the hydration of cement and metakaolin waste, which is formed in the production of expanded glass granules to retard cement hydration, was used in the work. However, their combined effect on cement hydration, paste rheological characteristics, hardened material structure, and operational properties is unknown.

The drying shrinkage of lightweight composites (especially for plastering) is also important. Fibres can improve the cracking resistance and restrain shrinkage deformation. The work used polyvinyl alcohol fibres with increased adhesion to the cement matrix. The effect of such a fibre must be evaluated not only on the drying shrinkage of the composite material being created but also on physical and mechanical properties.

Relevance of the dissertation

The use of various waste in the production of building materials contributes significantly to the solution of environmental protection problems. Waste with pozzolanic properties,

such as blast furnace ash and silica fume etc., has been used in cementitious materials for a long time. Together with an additive that accelerates or retards the setting of Portland cement, it is not only possible to improve the properties of the cement material but also to regulate the cement hydration process. Such an accelerating and retarding additive can be spent fluid catalytic cracking catalyst waste and metakaolin waste obtained during the production process of expanded glass granules.

Expanded glass granules made from waste glass can be used as an aggregate in the production of lightweight composites (concrete, mortars, and multi-purpose plasters). From an ecological point of view, it is important to expand the application possibilities of such a product, which would promote glass-waste recycling. The use of expanded glass granules as an aggregate in a composite to coat the surfaces of industrial energy boilers can be beneficial. The composite with such aggregates has good insulating characteristics and is fire-resistant and lightweight. By using expanded glass granules with aluminosilicate pozzolanic waste and fibres in cementitious materials, it is possible not only to reduce the amount of cement in their composition but also to improve the operational properties of composites.

Research object

Lightweight composite with expanded glass granule aggregates and polyvinyl alcohol fibre, modified with mixed aluminosilicate pozzolanic additive and intended for plastering the surfaces of industrial energy equipment.

Aim of the dissertation

To research and develop a modified structure lightweight cement composite with an expanded glass granule filler for plastering the surfaces of energy devices, using a mixed aluminosilicate pozzolanic additive and polyvinyl alcohol fibre.

Tasks of the dissertation

The following tasks must be solved to achieve the work goal:

1. To determine the effect of a mixed aluminosilicate pozzolanic additive, consisting of a spent fluid catalytic cracking catalyst waste and metakaolin waste formed in the process of expanded glass production, on Portland cement hydration.
2. To study the effect of mixed pozzolanic additive on the structure and physical and mechanical properties of unplasticised and plasticised lightweight cement composite with expanded glass granule aggregates.
3. To study the interaction of expanded glass granules with the cement matrix.
4. To determine the effect of polyvinyl alcohol fibre on Portland cement hydration and cement stone structure formation.
5. To investigate the effect of polyvinyl alcohol fibre on the drying shrinkage and the physical and mechanical properties of the composite with expanded glass granule aggregates.
6. To evaluate the created lightweight composite under real operating conditions.

Research methodology

Scanning electron microscopy, x-ray, thermographic, and ultrasonic analysis methods were used to investigate the structure of cementitious materials. Differential calorimetry was used to estimate the heat released during the hydration of the binders. The physical and mechanical properties, i.e., density, work of fracture, compressive and bending strength, of cement paste and composites were determined using standard methods.

The scientific novelty of the work

During the preparation of the dissertation, the following new results for materials engineering science were obtained:

1. The use of aluminosilicate pozzolanic additives, which accelerates and retard the hydration of Portland cement (oil catalytic cracking catalyst waste and metakaolin waste formed in the expanded glass production process) in a 1:1 ratio. The binding material and the composite are dominated by the effect of metakaolin waste, which retards the hydration of Portland cement. This knowledge adds to the information on the hydration mechanism of Portland cement with mixed pozzolanic materials.
2. The revealed peculiarities of the interaction between the expanded glass granules with the cement matrix show that such an aggregate is not inert in the cementitious material. This knowledge forms the basis to theoretically justify the development of new cementitious building materials.
3. The determined influence of a polyvinyl alcohol fibre on the microstructure formation of the lightweight composite with expanded glass granules and mixed pozzolanic additive in the contact zone with the cement matrix, showing how a compacted layer of hydrates is formed locally around the fibre and as a result of which the drying shrinkage of the lightweight composite decreases.

The practical value of the research findings

Based on the research, a lightweight composite was developed to replace asbestos plaster for coating the surfaces of industrial energy equipment and ensure their hermeticity. The new knowledge obtained about the effect of aluminosilicate pozzolanic waste on Portland cement hydration, cement paste viscosity, and cement stone structure formation can be used for the design of other cement-based materials.

Defended statements

1. Aluminosilicate pozzolanic additives – a spent fluid catalytic cracking catalyst waste, metakaolin waste formed in the production process of expanded glass granules, or their composition in a ration 1:1 - can be used to regulate the hydration parameters of Portland cement and composite cement material with expanded glass granules.
2. The addition of polyvinyl alcohol fibre to the cement composite with expanded glass granules and aluminosilicate pozzolanic additive affects the formation of a

microstructure in the contact zone with the cement matrix. As a result, the physical and mechanical properties of such material are improved.

Approval of the research findings

Two scientific articles were published on the topic of the dissertation in the Clarivate Analytics Web of Science database publications with a citation index (Antonovič et al., 2018, Sikarskas et al., 2021).

The dissertation research results were presented at four scientific conferences in Lithuania and abroad.

- The conference of young scientists “Science – the future of Lithuania”, a presentation on the topic “Studies of the structure and properties of composite fire-fighting plaster”, 2018–2020, Vilnius, Lithuania.
- The International Conference “13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis”, a presentation on the topic “Effects of Pozzolan Waste on Hydration and Performance of Portland Cement and Foam Glass Based Plaster”, 2018, Poland.
- The International Conference “Organising Committee of the 5th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium WMCAUS 2020”, a presentation on the topic “Effect of polyvinyl alcohol fibre on the microstructure and properties of cement composite with expanded glass aggregates”, 2020, Czech Republic.
- The international conference “International Conference Binders and Materials, 19th ICBM: International Conference on Binders and Materials”, a report on the topic “Influence of PVA Fibre on the Properties of Cement Composite”, 2020, Brno, Czech Republic.

Structure of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, three chapters, and a summary of the results. The volume of the work is 113 pages, 4 numbered formulas, 46 figures, and 18 tables used in the text. 163 literature sources were used to write the dissertation.

1. Overview of the features of the use of lightweight aggregates and active additives in cementitious composites

Granulated expanded glass (GEG) aggregate manufactured from crushed waste glass is a feasible, sustainable alternative to be used as a raw material in the manufacture of lightweight concrete, mortar, and other building materials (Hurley, 2003; Limbachiya et al., 2012). GEG is a promising additive to be used instead of prohibited asbestos in plasters for the lining of energy units or fire-protective plasters for metal structures in oil refineries and chemical plants. The following important parameters must be considered in the design of GEG cement composites: the volume of aggregate additive in the mix, which affects the insulation and mechanical characteristics, and the quality of the cement matrix. Different additives can be used to improve the characteristics of the cement matrix.

Tests of the effect of spent fluid catalytic cracking additive of aluminosilicate catalyst waste (NK) on the hydration of Portland cement revealed that this pozzolanic additive accelerates the hydration of the cement and increases the mechanical properties of the material (Pacewska et al., 2002; Paya et al., 2003). Al-Jabri et al., (2013) claimed that 15–20% of cement or 10% of sand could be substituted with NK without any deterioration in the characteristics of the mortar. Metakaolin – burnt clay obtained from kaolin at 650 to 800 °C temperature – is an effective pozzolanic material. An appropriate amount of this pozzolanic additive can considerably improve concrete properties (Saikia et al., 2002; Amer et al., 2017). Gruber et al., (2001) and Vejmelkova et al., (2010) stated that 10% to 15% is the optimal content of metakaolin in cement mixes. Metakaolin waste generated in the manufacture of expanded granulated glass (Šeputytė-Jucikė et al., 2016) consists of metakaolin and glass waste. It has pozzolanic activity and improves the mechanical properties of the cementitious material. The cementitious characteristics of the material can be further improved by using a mixture of pozzolanic additives.

Polyvinyl alcohol (PVA) fibres were found to significantly improve ductility, fracture toughness, and impact resistance of lightweight concrete (Xu et al., 2011, Thong et al., 2016). The fibres strengthen the surface bond between the aggregate, matrix, and reinforcement and reduce the formation of flocculated structures by cement particles, and the bleeding effect of cement paste improves workability. They also reduce the shrinkage deformations and cracking potential of the composite. PVA fibres could improve the properties of lightweight composites but could also agglomerate and poorly distribute in the mixture, especially because of the lightweight aggregate. In the literature, no analysis was found of various size PVA fibre behaviour in the lightweight composite with GEG and pozzolanic additives.

2. Used materials and methods of testing cementitious composites

To create a lightweight composite, the following additives and components were selected: Portland cement (PC) CEM I 42.5 R produced by “Heidelberg Cement” (Sweden); spent fluid catalytic cracking catalyst waste (NK). SiO_2 ~50.1% and Al_2O_3 ~41.3%; metakaolin waste (MA). SiO_2 ~54.3% and Al_2O_3 ~34.0%; expanded glass granules (EGG) of three fractions (1.0–2.0 mm, 0.5–1.0 mm and 0.25–0.5 mm) produced by UAB “Stikloporas” (Lithuania); polyvinyl alcohol fibre (PVA). A-type diameter – 40 (μm), length – 8 mm, B-type diameter – 200 (μm), length – 12 mm, manufactured by “Tecnochem”, (Italy); superplasticiser “Melment F10 (SP)” is produced by the company “BASF Construction Polymers” (Germany).

In the first stage of the work, cement pastes with aluminosilicate pozzolanic additives, with a W/B ratio of 0.35, and the same cement compositions with 1% of superplasticiser, a W/B ratio of 0.25, were tested. The amount of catalyst and metakaolin waste (9%) was chosen based on the results obtained by other researchers. The mixed additive consists of catalyst and metakaolin waste in a 1:1 ratio (KMA). The compositions of cement pastes are marked as follows: C-0, C-NK, C-MA, C-KMA; cement pastes with superplasticiser CP-0, CP-NK, CP-MA, CP-KMA (Table S.2.1). C-0 and CP-0 control samples without pozzolanic additives.

Table S2.1. Compositions of cement paste (mass, %)

The mark of composition	PC	NK	MA	SP*	W/B
C – 0	100	–	–	–	0.35
C – NK	91	9.0	–	–	0.35
C – MA	91	–	9.0	–	0.35
C – KMA	91	4.5	4.5	–	0.35
CP – 0	100	–	–	1	0.25
CP – NK	91	9.0	–	1	0.25
CP – MA	91	–	9.0	1	0.25
CP – KMA	91	4.5	4.5	1	0.25

* – the content of the components exceeding 100% of dry raw materials.

The II stage of the work studied a lightweight composite with the same aluminosilicate pozzolanic additives in a ratio of 1:9 with cement, without and with superplasticiser. The amount of expanded glass granules of three different fractions in the lightweight composite mixture was the same. The compositions of lightweight composites are marked as follows: LK-0, LK-NK, LK-MA, LK-KMA; mixtures with superplasticiser LKS-0, LKS-NK, LKS-MA, and LKS-KMA (Table S2.2.). LK-0 and LKS-0 are control samples without pozzolanic additives.

Table S2.2. Composition of lightweight composite (mass, %)

The mark of composition	PC	NK	MA	EGG			SP*	W/S
				0.25–0.5 (mm)	0.5–1.0 (mm)	1.0–2.0 (mm)		
LK – 0	70	–	–	10	10	10	–	0.5
LK – NK	63	7.0	–	10	10	10	–	0.5
LK – MA	63	–	7.0	10	10	10	–	0.5
LK – KMA	63	3.5	3.5	10	10	10	–	0.5
LKS – 0	70	–	–	10	10	10	1	0.4
LKS – NK	63	7.0	–	10	10	10	1	0.4
LKS – MA	63	–	7.0	10	10	10	1	0.4
LKS – KMA	63	3.5	3.5	10	10	10	1	0.4

* – the content of the components exceeding 100% of dry raw materials.

The III stage of work examined cement paste (Table S2.3) and lightweight composite (Table S2.4) with PVA fibre admixture (Type A and B), the amounts of which, according to the manufacturer's recommendations (% by weight) – 0.25 and 0.5. Only mixed aluminosilicate pozzolanic additive was used in the mixtures. The compositions of lightweight composites are marked as follows: C, A1, A2, B1 and B2. The composition markers of lightweight composites are, respectively: LC-0, LC-A1, LC-A2, LC-B1 and LC-B2; C and LC-0 are control samples without fibre.

Table S2.3. Composition of cement paste with PVA (mass, %)

The mark of composition	PC	NK	MA	A*	B*	SP*	W/B
C	90	5	5	–	–	1	0.35
A1	90	5	5	0.25	–	1	0.35
A2	90	5	5	0.50	–	1	0.35
B1	90	5	5	–	0.25	1	0.35
B2	90	5	5	–	0.50	1	0.35

* – the content of the components exceeding 100% of dry raw materials.

Table S2.4. Composition of lightweight composite with PVA (mass, %)

Mark	PC	NK	MA	A*	B*	EGG			SP*	W/S
						0.25–0.5 (mm)	0.5–1.0 (mm)	1.0–2.0 (mm)		
LC-0	63	3.5	3.5	–	–	10	10	10	1	0.4
LC-A1	63	3.5	3.5	0.25	–	10	10	10	1	0.4
LC-A2	63	3.5	3.5	0.50	–	10	10	10	1	0.4
LC-B1	63	3.5	3.5	–	0.25	10	10	10	1	0.4
LC-B2	63	3.5	3.5	–	0.50	10	10	10	1	0.4

* – the content of the components exceeding 100% of dry raw materials.

Specimens of blended cement paste and lightweight composite were mixed in a Hobart-type mixer for 2 minutes in dry stirring and for two more minutes after adding water. Specimens of 160×40×40 mm size were formed on the vibration table.

The methods applied for establishing the characteristics of the materials under the investigation included chemical composition identification using X-ray fluorescence spectroscopy with wave dispersion (XRF-WD) using spectrometer ZSX Primus IV (Rigaku Corp); a qualitative phase analysis of materials using X-ray diffractometers “DRON-7”; the microstructure examination by scanning electron microscopy device “JEOL JSM-7600F” with X-ray energy dispersion spectrometer (EDS) Inca Energy 350 (Oxford Instruments); calorimetric investigation of hydration kinetics by calorimeter “ToniCAL III”; differential thermal analysis tests (registration of DTA curves) using the device “Linseis STA PT-1600”.

To determine the physical-mechanical properties, six specimens were used of each lightweight composite batch: three of them were used to determine the mechanical properties at seven days of curing and three at 28 days. The specimens were moulded, cured and hardened following the standard LST EN 1015-11:2007. The flexural and compressive strength of the specimens was measured by a hydraulic press ALPHA3-3000S. The density was calculated according to a specimen’s weight (accuracy 0.01 g) and volume, determined by dimensions (accuracy 0.01 mm). The ultrasonic pulse velocity (UPV) was measured by a direct transmission method using a Pundit 7 device equipped with two 54 kHz transducers (transmitter and receiver).

The fracture work energy was determined using the RILEM TC-50 FMC method. This includes elastic deformation energy and the effect of post-cracking work.

The drying shrinkage deformation of the lightweight composite was measured from the second day to the 28th day of curing. The specimens were cured for 24 hours in moulds at 20 ± 2 °C and at least 90% relative humidity. On the second day, they were demould and cured for 27 days at 20 ± 2 °C temperature and $65 \pm 5\%$ relative humidity.

3. Investigation of the structure and properties of lightweight composite

The addition of 9% catalyst waste, compared to the control sample, was found to accelerate the hydration process of Portland cement with or without superplasticiser in the initial period of 40 and 110 min., respectively (Fig. S3.1).

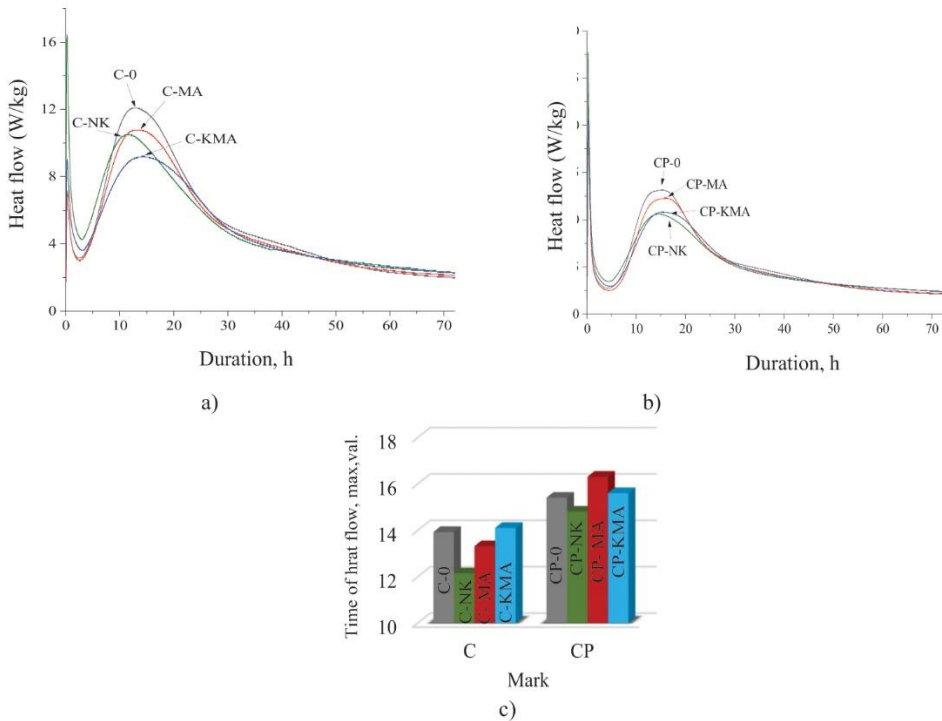


Fig. S3.1. Heat flow curves (a, b) and time of maximum heat release rate during the second acceleration period of hydration (c) in cement paste

The same amount of metakaolin waste in the cement composition with the superplasticiser delays the hydration by up to 40 min. By using a mixed composition of two additives, it is possible to regulate the rate of hydration of the cement paste.

When the superplasticiser mixture is used in cement paste with aluminosilicate pozzolanic additives, the hydration process of all compositions retards (Fig. S3.1b).

The additives used and their selected amount due to the different effects of the additives on the hydration of CEM I 42.5 R type Portland cement (retarding or accelerating) allows for the adjustment of the duration of hydration. It was observed that when the metakaolin waste additive is used together with the catalyst, the retardation effect of metakaolin waste dominates in cement hydration in the binder.

X-ray phase tests, regardless of the type of used pozzolanic additives, identified similar hydration products in cement stone: ettringite, portlandite and calcite after 28 days (Fig. S3.2). When the intensities of portlandite peaks are compared in compositions with only aluminosilicate pozzolanic additives, in all cases, the highest intensity of portlandite is recorded in compositions with catalyst waste, and the lowest is recorded with mixed pozzolanic additives.

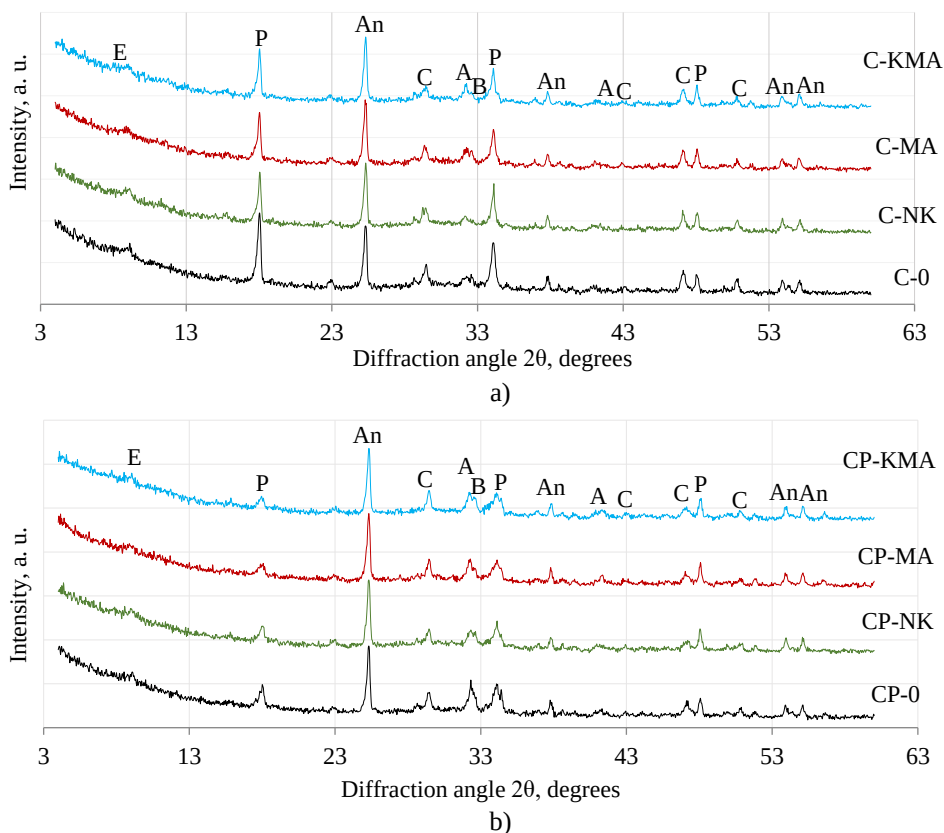


Fig. S3.2. XRD pattern of cement stone after 28 days of curing: (a) C series, (b) CP series; E – ettringite, P – portlandite, C – calcite, A – alite, B – belite, An – anatase

The intensities of portlandite peaks may indicate that the addition of the catalyst used not only accelerates the hydration of cement in the early period but also promotes the formation of hydration products (portlandite) in the later periods of hardening of the cementitious material. Metakaolin waste substantially retards the hydration process independently of the catalyst. In the composition with a mixed additive, this dominant effect is even stronger. Such effect trends of pozzolanic additives on hydration were also confirmed by the results of the thermal analysis Table. S3.1 and the evaluation of the microstructure of cement stone: ~2.3 – ~8.0% higher amount of portlandite, compared to compositions containing other pozzolanic additives, is formed in compositions with the catalyst waste; portlandite is observed in the microstructure of catalyst particles and cement particle zones (Fig. S3.3 a). When a mixed pozzolanic additive inhibits this process, a higher amount of CSH is observed in the microstructure (Fig. S3.3 b).

Table S3.1. CH content in hydrated cement paste (wt., %) estimated from thermal analysis curves

Mark	at 7 days	at 28 days
C-0	13.32	14.22
C-NK	12.17	12.33
C-MA	11.88	12.33
C-KMA	11.84	12.05
CP-0	8.47	9.87
CP-NK	7.19	8.22
CP-MA	7.19	7.61
CP-KMA	6.74	7.77

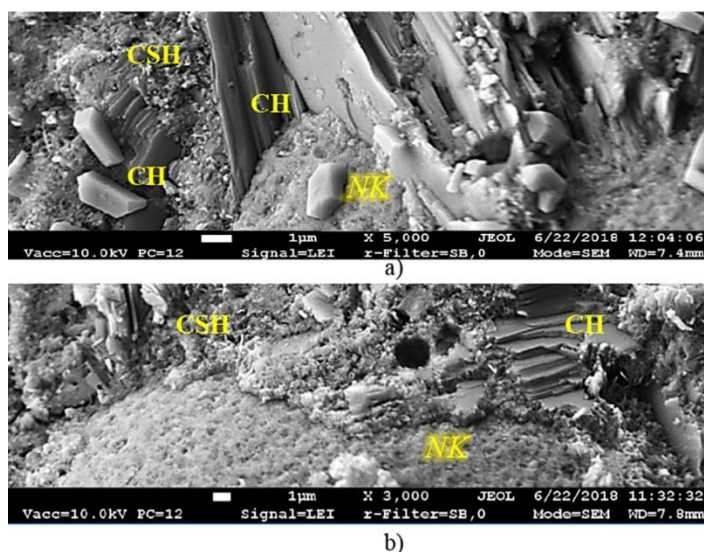


Fig. S3.3. Microstructure of C series cement binder samples after 28 days: (a) C-NK, (b) C-KMA; CH – portlandite, CSH – calcium silicate hydrate, NK – catalyst waste particle

The aluminosilicate pozzolanic additives investigated in the work are active, and the compressive strength of cement stone after 28 days is the same or greater (up to ~13%) than in the sample without pozzolanic additives. The surface of the granules was established to be covered with metakaolin (Fig. S3.4. a), as a result of which additional hydration products are formed around the granules (Fig. S3.4 b) during the hardening of the lightweight cement composite, and the granules grow well with the cement matrix of the lightweight composite (Fig. S3.5. a). The cement hydration products also penetrate the internal structures of the granule (Fig. S3.5. b), further strengthening them. It was also observed that because of the amount of metakaolin added to the lightweight composite with the granules, the hydration process in the material is retarder in the early hydration period than in the cement paste.

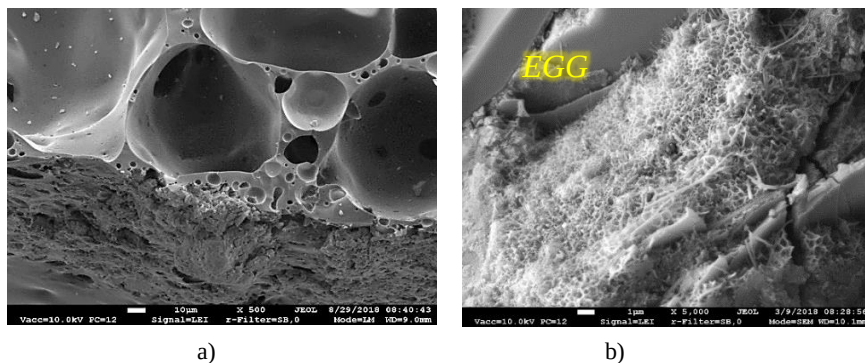


Fig. S3.4. SEM image of an expanded glass granule (a) and the contact zone with cement matrix after seven days of curing

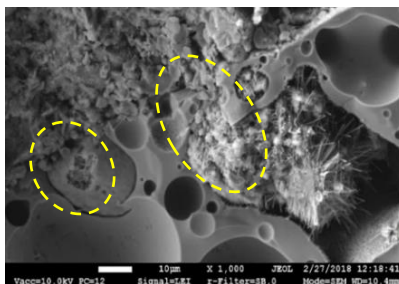


Fig. S3.5. Penetration of the cement paste through the holes of the granules

After researching the mechanical properties (strength index (SI), Fig. S3.6.) of the lightweight composite with various aluminosilicate pozzolanic additives, it was found that lightweight composites with mixed pozzolanic additives in series with and without superplasticiser had higher compressive strength after 28 days and were 26% and 22% higher than the control sample, respectively. It was also determined that the composition with a mixed additive and superplasticiser has the lowest shrinkage (after 28 days, this indicator reaches 1.35 mm/m, and for the control sample, 1.85 mm/m).

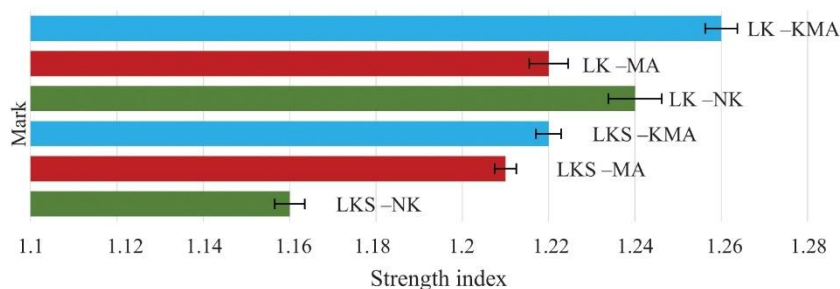
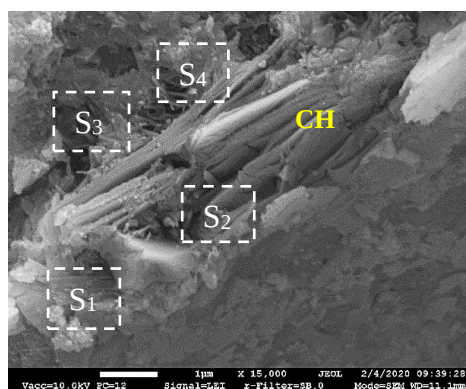


Fig. S3.6. Composite strength index after 28 days of curing

It was established that both type A and type B hydrophilic polyvinyl alcohol fibres have good adhesion to the cement matrix due to the compacted hydrate zones (Fig. S3.7.) formed around the fibre. In these localised zones, a higher amount of portlandite (identified from EDS, Table S3.2.) is visible, especially in the samples with finer A-type fibres. This is confirmed by the results of X-ray examinations and thermal analysis – a higher amount of portlandite is formed in samples with fibre than in the control sample (without fibre). After 28 days of curing, the higher mass loss in the temperature range of 110 to 350 °C indicates that in the samples with polyvinyl alcohol fibre, a higher amount of CSH and CASH was possibly formed in the local zones around the fibre.



a)

Fig. S3.7. Microstructure of contact zone between cement matrix and A type fibre (a) and pulled out PVA fibre after 28 days (b), S1–S4 the area of EDS analysis

The use of 0.5 wt. % A and the same amount of type B polyvinyl alcohol fibre additive was found to reduce the drying shrinkage of the lightweight composite with expanded glass granules by ~40% after 28 days of curing (Fig. S3.8.). The drying shrinkage decreased due to the strong physical bond between the fibre and the cement matrix and the greater amount of hydration products formed in the local zones.

Table S3.2. Elemental composition was estimated through the SEM analysis of the compacted layer around the A-type PVA fibre and in the cement stone outside the layer

Area for EDS analyses	Chemical element (%)			
	Ca	O	Si	Al
S ₁	75.4	22.4	1.8	0.4
S ₂	72.2	24.2	3.3	0.3
S ₃	59.9	31.7	7.5	0.9
S ₄	54.1	37.2	7.9	0.8

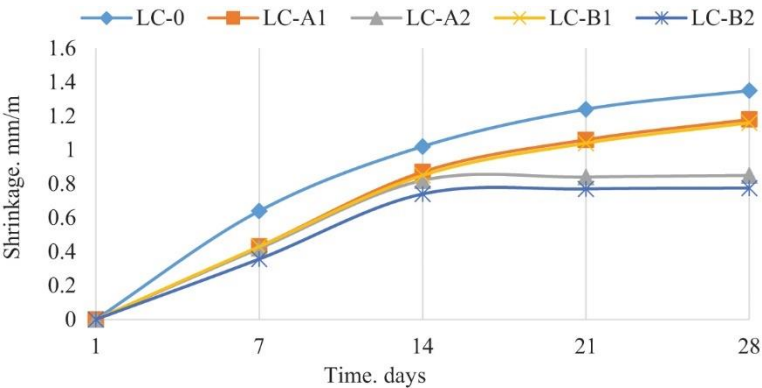


Fig. S3.8. Drying shrinkage of lightweight composite for 28 days of curing

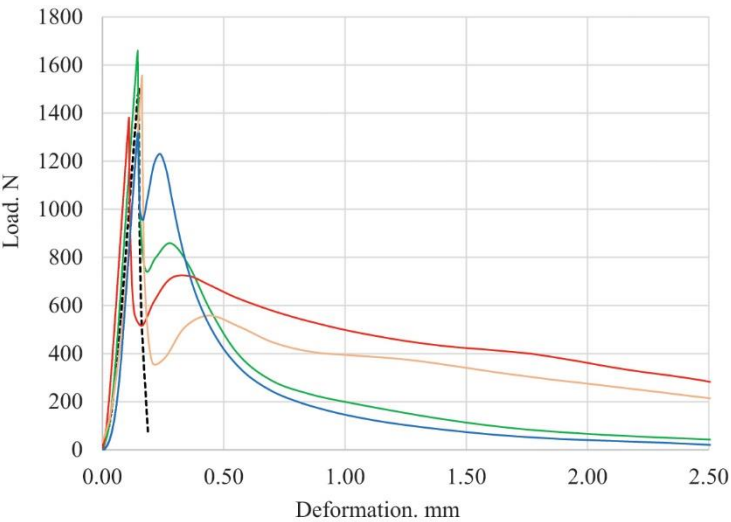


Fig. S3.9. “Load-deflection” curves for specimens after 28 days, subjected to bending

The lightweight composite with 0.5% finer type A fibres was found to have the highest bending energy G_f (~ 800 N/m), calculated from curves (Fig. S3.9.), which is approximately eight times higher than the control sample (~ 100 N/m). When using 0.5% of coarser type B fibre, the decay energy is only ~ 300 N/m; a higher amount of B-type fibre promotes the formation of a more porous structure, which reduces the bending energy of the lightweight composite.

The following composition of the lightweight composite was proposed to plaster the surfaces of energy installations: Portland cement CEM I 42.5 R – 63%, catalyst waste – 3.5%, metakaolin waste – 3.5%, expanded glass granules of three different fractions (1.0–2.0 mm, 0.5–1.0 mm and 0.25–0.5 mm in the ratio) 1:1:1 – 30%, superplasticiser “Melment F10” – 1%. The lightweight composite developed was used for plastering the surface of the fragment on the wall of the energy boiler with an area of approximately 10 m^2 .

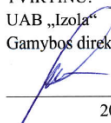
General conclusions

1. Petroleum cracking aluminosilicate catalyst waste 9% additive accelerates the hydration of Portland cement in the early period and promotes this process during hardening (both after 7 and 28 days) when the portlandite crystal hydrates and grows on the surface of its particles together with calcium hydro silicates. Using the mixture additive with the catalyst and metakaolin waste in a ratio of 1:1, the binder is dominated by the effect of metakaolin waste, which retards the hydration of Portland cement. Therefore, the studied aluminosilicate pozzolanic additives, a spent fluid catalytic cracking catalyst and metakaolin waste or their composition (in a 1:1 ratio) can be used to regulate the hydration parameters of Portland cement.
2. It was determined that expanded glass granules are not an inert aggregate in the cementitious material: due to metakaolin on their surface, an additional amount of hydration products are formed during the pozzolanic reaction in the contact zone between the granules and the cement matrix; through the cavities on the surface of the granules, a part of the cement paste penetrates their pores, and additional connections are formed between the granules and the cement matrix, due to the adsorption of water in the walls of the surface pores of the granules, various cement hydration products are formed. The lightweight composite with mixed pozzolanic additive was found to have a higher compressive strength after 28 days; its compressive strength is up to? up to 26% higher than the control sample without pozzolanic additives.
3. In the lightweight composite with expanded glass granules and a mixed aluminosilicate pozzolanic additive, a compacted hydrate layer is formed locally around the polyvinyl alcohol fibres. Due to the reinforcement of the PVA fibre, the drying shrinkage after 28 days is reduced by $\sim 40\%$. The lightweight composite with finer ($\varnothing 40\text{ }\mu\text{m}$, $L = 8\text{ mm}$) fibre has the highest bending energy, which is about eight times higher compared to the control sample without fibres addition. When using a larger ($\varnothing 200\text{ }\mu\text{m}$, $L = 12\text{ mm}$) fibre, voids are formed in its contact zone, due to which the bending energy of this lightweight composite decreases.

4. A lightweight composite with expanded glass granules and a mixed aluminosilicate pozzolanic additive was developed to cover the surfaces of energy equipment, which has the following characteristics: density $\sim 1200 \text{ kg/m}^3$, compressive strength $\sim 20 \text{ MPa}$, bending strength $\sim 4 \text{ MPa}$; drying shrinkage $\sim 1.0 \text{ mm/m}$ and thermal conductivity $\sim 0.24 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. The created material is an alternative to asbestos coatings. It can withstand the vibration effects of energy devices and ensure their hermeticity due to greater resistance to spalling.

Priedas

TVIRTINU:
UAB „Izola“
Gamybos direktorius


Tomas Gečiauskas
2023.02.27

Neasbestinio tinko su pūsto stiklo granulėmis prototipo įdiegimo

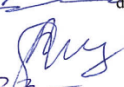
AKTAS

Vilniaus Gedimino technikos universiteto (VILNIUS TECH) Statybinių medžiagų instituto mokslininkai sukūrė neasbestinį tinką, skirtą energetinių katilų ir kitų katilinių bei elektrinių įrenginių termoizoliaciniam sluoksniui įrengti, panaudojant jame pūsto stiklo granules. Naujo tinko savybės po 28 parų: tankis $\sim 1200 \text{ kg/m}^3$, gniuždymo stipris $\sim 20 \text{ MPa}$, lenkimo stipris $\sim 4 \text{ MPa}$; džiūstamasis susitraukimas $\sim 1,0\%$ ir šilumos laidumo koeficientas $\sim 0,24 \text{ W/mK}$,

2017.11.13 metais UAB „Izola“ panaudojo sukurto tinko prototipą apie 10 m^2 ploto energetinio katilo sienos fragmento padengimo sluoksniu įrengimui. Katilo eksploatacijos metu eksperimentinio fragmento defektų nepastebėta.

VILNIUS TECH Statybinių medžiagų institutas  doktorantas Donatas Sikarskas

 dr. Valentin Antonovič

 dr. Rimvydas Stonys

UAB „Izola“

Pirkimų ir transporto vadovas


Vladas Butkus

Donatas SIKARSKAS

ALIUMOSILIKATINIŲ PUCOLANINIŲ PRIEDŲ IR POLIVINILO
ALKOHOLIO PLAUSO POVEIKIS LENGVOJO KOMPOZITO STRUKTŪRAI,
FIZIKINĖMS IR MECHANINĖMS SAVYBĖMS

Daktaro disertacija

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

EFFECT OF ALUMINOSILICATE POZZOLANIC ADDITIVES AND POLYVINYL
ALCOHOL FIBRE ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL
PROPERTIES OF THE LIGHTWEIGHT COMPOSITE

Doctoral Dissertation

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Lietuvių kalbos redaktorė Rita Malikėnienė
Anglų kalbos redaktorė Jūratė Griškėnaitė

2023 05 12. 10,0 sp. I. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2023-027-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino UAB „Ciklonas“,
Žirmūnų g. 68, 09124 Vilnius