VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Giedrius GIRSKAS

SINTETINIU CEOLITU MODIFIKUOTO CEMENTBETONIO ATSPARUMAS ŠALČIUI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
STATYBOS INŽINERIJA (02T)

VGTU
LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2015

Disertacija rengta 2010–2015 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

doc. dr. Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – 02T).

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

Pirmininkas

prof. habil. dr. Gintaris KAKLAUSKAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – 02T).

Nariai:

prof. dr. Aleksandrs KORJAKINS (Rygos technikos universitetas, statybos inžinerija – 02T),
prof. dr. Arnoldas NORKUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – 02T),
prof. habil. dr. Henrikas SIVILEVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – 02T),
prof. dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Statybos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2015 m. birželio 15 d. 14 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@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2015 m. gegužės 14 d.

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

VGTU leidyklos TECHNIKA 2318-M mokslo literatūros knyga
http://leidykla.vgtu.lt

ISBN 978-609-457-808-3
© VGTU leidykla TECHNIKA, 2015
© Giedrius Girskas, 2015
giedrius.girskas@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Giedrius GIRSKAS

FREEZING-THAWING RESISTANCE OF CONCRETE MODIFIED WITH SYNTHETIC ZEOLITE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
CIVIL ENGINEERING (02T)

VGTU
LEIDYKLA
TECHNIKA
Vilnius 2015

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2010–2015.

Supervisor

Assoc Prof Dr Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – 02T).

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

Chairman

Prof Dr Habil Gintaris KAKLAUSKAS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – 02T).

Members:

Prof Dr Aleksandrs KORJAKINS (Riga Technical University, Civil Engineering – 02T),
Prof Dr Arnoldas NORKUS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – 02T),
Prof Dr Habil Henrikas SIVILEVIČIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – 02T),
Prof Dr Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kaunas University of Technology, Materials Engineering – 08T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Civil Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **2 p. m. on 15 June 2015**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.
Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 14 May 2015.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Internet website http://dspace.vgtu.lt/ and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Betono irimo procesas dėl cikliško užšaldymo ir atšildymo veikiant betoną druskų tirpalais, pagreitėja 4–5 kartus. Ledą tirpdančių druskų poveikis pasireiškia kelių betonuose, betoniniuose aplinkos tvarkymo gaminiuose, tiltų ir viadukų konstrukcijose ir kt. Mokslininkai atlieka daug tyrimų modifikuojant betonus aktyviais mineraliniais priedais kaip silicio mikrodulkės, lakieji pelenai, katalizatoriai iš katalitinio naftos krekingo reaktoriaus bei ceolitais.

Pagrindinis darbo tikslas – nustatyti sintetinio ceolito priedo, gauto iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, poveikį, cementinio akmens, betono ir vibropresuoto betono gaminių savybėms.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, rezultatų apibendrinimas ir išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai.

Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei 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 atlikta literatūros apžvalga. Nagrinėti moksliniai tyrimai apie ceolitą bei jo struktūrą, aprašyta sintetinių ceolitų gamyba. Šiame skyriuje aprašytas ceolitinių ir pucolaninių priedų panaudojimas cementinėse sistemose. Atlikta literatūros analizė, betono poringumo ir ilgaamžiškumo klausimais. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašomos tyrimams naudojamos medžiagos, mišinių sudėtys ir tyrimų metodai.

Trečiajame skyriuje analizuojamos ceolitinių priedų savybės. Nagrinėjama ceolitiniais priedais modifikuotų cementinių tešlų reologija. Aprašomi cementinio akmens, betono ir betoninių grindinio trinkelių poringumo ir ilgaamžiškumo tyrimų rezultatai.

Disertacijos tema paskelbta 10 straipsnių: penki – straipsnių rinkinyje, įtrauktame į Thomson ISI sąrašą, du – konferencijų medžiagose, įtrauktose į ISI Proccedings leidinių sąrašą, du – recenzuojamuose mokslo žurnaluose; bei vienas – recenzuojamoje užsienio tarptautinės konferencijos medžiagoje. Disertacijos tema perskaityti 8 pranešimai Lietuvos bei kitų šalių konferencijose.

Abstract

Concrete exposed to salt solution deterioration process by freezing-thawing cycles is accelerated by 4–5 times. Deicing salts effect appear to road concrete, concrete pavement products, bridge and viaducs constructions and so on. Scientists make a lot of research with modifying concrete with active mineral additives as silica fume, fly ash, a catalyst for the oil catalytic cracking reactor and zeolites.

The main targets of the study – to investigate the synthetic zeolite additive obtained from aluminum fluoride manufacture waste-effect on hardened cement paste, concrete and vibro-pressed concrete products properties.

The dissertation consists of introduction, three chapters, conclusions, used literature list and authors publications on the dissertation topic list.

In the introductory chapter discusses the research problem and topicality of the work, described object of research, aim of work and objectives, describes the research methodology, scientific novelty, the practical significance of the results, and defended statements. At the end of the dissertation topic presents the author's publications on conferences and thesis structure.

In the first chapter carried out the literature review. Investigated the scientific research about zeolite and its structure described the production technology of synthetic zeolites.This chapter describes the zeolite and pozzolanic additives used in cement systems. The analysis carried out, on concrete porosity and durability issues. In the end of the chapter conclusions and revised dissertation tasks are prepared.

In the second chapter the research material, the composition of the mixture and research methods are described.

In the third chapter are analysed properties of zeolite additive. The present rheology research with cement paste which modified with zeolite additives. Also present research durability, freeze-thaw resistance, compressive strength tests results of hardened cement paste, concrete and concrete paving blocks.

Regarding the topic of the dissertation, 10 scientific articles have been published: 5 articles were published in the journals included into the Thomson ISI list; 2 – in peer-reviewed scientific journals; 2 – in conference material included in the ISI proceedings list and 1 – in peer-reviewed international conference material abroad. Eight oral presentations have been made on the subject of the dissertation at local and international conferences.

Žymėjimai

Simboliai

V/C – vandens ir cemento santykis;
V/K – vandens ir kietosios medžiagos santykis.

Santrumpos

4A – 4A modifikacijos sintetinis ceolitas;
AX – ceolitinis priedas gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos;
B – betono mišinys, betonas be orą įtraukiančio priedo;
B-0 – betonas be ceolito;
BAX-10 – betonas su 10 % AX sintetinio ceolito;
BAX-5 – betonas su 5 % AX sintetinio ceolito;
BO – betono mišinys, betonas su orą įtraukiančiu priedu;
BO-0 – betonas be ceolito su orą įtraukiančiu priedu;
BOAX-10 – betonas su 10 % AX sintetinio ceolito ir orą įtraukiančiu priedu;
BOAX-5 – betonas su 5 % AX sintetinio ceolito ir orą įtraukiančiu priedu;
C_3AH_6 – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (hidroaliuminatas);
C_3S – alitas;
CA-0 – cementinis akmuo be ceolito;
CA4A-10 – cementinis akmuo su 10 % 4A modifikacijos ceolito;
CA4A-5 – cementinis akmuo su 5 % 4A modifikacijos ceolito;
CAAX-10 – cementinis akmuo su 10 % AX sintetinio ceolito;
CAAX-5 – cementinis akmuo su 5 % AX sintetinio ceolito;

CAN-10 – cementinis akmuo su 10 % natūralaus ceolito;

CAN-5 – cementinis akmuo su 5 % natūralaus ceolito;

CH – kalcio hidroksidas;

CT-0 – cementinė tešla be ceolito;

CT4A-10 – cementinė tešla su 10 % 4A modifikacijos ceolito;

CT4A-5 – cementinė tešla su 5 % 4A modifikacijos ceolito;

CTAX-10 – cementinė tešla su 10 % AX sintetinio ceolito;

CTAX-5 – cementinė tešla su 5 % AX sintetinio ceolito;

CTN-10 – cementinė tešla su 10 % natūralaus ceolito;

CTN-5 – cementinė tešla su 5 % natūralaus ceolito;

GTA-1 – grindinio trinkelių apdailis sluoksnis be ceolitinio priedo;

GTA-2 – grindinio trinkelių apdailinis sluoksnis su 5 % AX sintetinio ceolito;

GTP-0 – grindinio trinkelių pagrindinis sluoksnis;

K – $CaCO_3$ (kalcitas);

M-FK – plastiklis Muroplast FK 63.30;

NC – natūralus ceolitas;

P – portlanditas ($Ca(OH)_2$ – kalcio hidroksidas).

Terminai ir apibrėžimai

Atsparumas šalčiui – prisotintos vandeniu ar druskos tirpalais medžiagos sugebėjimas be žymių irimo požymių išlaikyti daugkartinį užšaldymą ir atšildymą.

Ceolitas – mineralas, priskiriamas karkasinės sandaros šarminių arba žemės šarminių metalų aliumosilikatų hidratams.

Ciklas – cikliškas bandinio paviršiaus veikimas užšaldymu ir atšildymu.

Ilgaamžiškumas – medžiagos gebėjimas tam tikrą laiko tarpą, priešintis aplinkos poveikiams iki tam tikros leidžiamos suirimo ribos.

Natūralus ceolitas – tai kalnų uolienos mineralai, kristalinės struktūros aliumosilikatai, kurių pagrindinis aktyvus komponentas – klinoptelolitas.

Priedas – medžiaga, kuri pridedama į ruošiamą betono mišinį ir kurios kiekis cemento masėje modifikuoja betono mišinio arba betono savybes.

Sintetinis ceolitas – tai ceolitas gautas atliekant žematemperatūrę sintezę iki 105º C. Šis ceolitas yra gaunamas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, natrio hidroksido ir aliuminio hidroksido, gautus produktus modifikuojant $CaCl_2$ tirpalu.

Paviršinis įmirkymas – bandinių viršutinio sluoksnio prisotinimas vandeniu, veikiant paviršių 72 valandas (taikomas prieš atliekant vienpusį atsparumo šalčiui tyrimą).

Kapiliarinis įmirkymas – bandinių apatinio sluoksnio prisotinimas šaldomuoju tirpalu panardinant bandinį 10±1 mm į šaldomąjį tirpalą (taikomas prieš atliekant atsparumo šalčiui tyrimą).

Turinys

ĮVADAS 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. CEOLITINIO PRIEDO SAVYBIŲ IR MINERALINIAIS PRIEDAIS MODIFIKUOTO CEMENTBETONIO ILGAAMŽIŠKUMO ANALIZĖ 7
1.1. Ceolitai ir jų struktūra 7
1.2. Sintetinių ceolitų gamyba 12
1.2.1. Sintetinio ceolitinio priedo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos sintezė 14
1.2.2. Sintetinio ceolito savybės 16
1.3. Ceolitinių ir pucolaninių priedų panaudojimas cementinėse sistemose 18

1.3.1. Mineraliniais priedais modifikuoto cemento hidratacija ir cementinio akmens mikrostruktūra ... 23
1.3.2. Mineraliniais priedais modifikuto cementinio akmens poringumas ir ilgaamžiškumas ... 28
1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas ... 35

2. ŽALIAVŲ IR TYRIMŲ METODIKOS APŽVALGA ... 37
2.1. Naudotos medžiagos ... 37
2.2. Mišinių sudėtys ... 42
2.3. Bandinių formavimas ... 44
2.4. Tyrimų metodikos ... 45
2.5. Antrojo skyriaus išvados ... 50

3. SINTETINIO CEOLITO ĮTAKA BETONO PORINGUMUI IR ATSPARUMUI ŠALČIUI ... 51
3.1. Sintetinio ceolito savybės ... 51
3.1.1. Sintetinio ceolito ir rišamosios medžiagos granuliometriniai tyrimai ... 55
3.1.2. Sintetinio ceolito ir rišamosios medžiagos elektros laidumo ir pH tyrimai ... 56
3.2. Ceolitiniais priedais modifikuotų cementinių tešlų tyrimai ... 59
3.2.1. Modifikuotų cementinių tešlų reologija ... 59
3.2.2. Modifikuotų cementinių tešlų elektros laidumo ir pH tyrimai ... 64
3.3. Sintetiniu ceolitu modifikuoto cementinio akmens tyrimai ... 65
3.3.1. Modifikuoto cementinio akmens fizikinės ir mechaninės charakteristikos ... 65
3.3.2. Modifikuoto cementinio akmens rentgenografiniai tyrimai ... 71
3.3.3. Modifikuoto cementinio akmens ilgaamžiškumo tyrimai ... 74
3.3.4. Modifikuoto cementinio akmens mikrostruktūros tyrimai ... 78
3.4. Sintetiniu ceolitu modifikuoto betono tyrimai ... 80
3.4.1. Modifikuoto betono mišinio savybės ... 80
3.4.2. Modifikuoto betono fizikinės ir mechaninės charakteristikos ... 81
3.4.3. Sintetiniu ceolitu modifikuoto betono poringumo parametrai ... 85
3.4.4. Modifikuoto betono atsparumo šalčiui tyrimai ... 90
3.5. Sintetiniu ceolitu modifikuotų vibropresuotų betoninių gaminių tyrimai ... 94
3.5.1. Modifikuotų betoninių grindinio trinkelių fizikinės ir mechaninės charakteristikos ... 94
3.5.2. Modifikuotų betoninių grindinio trinkelių atsparumo šalčiui tyrimai ... 99
3.6. Trečiojo skyriaus išvados ... 102

BENDROSIOS IŠVADOS ... 105

LITERATŪRA IR ŠALTINIAI ... 107

AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS 117

SUMMARY IN ENGLISH 119

PRIEDAI[1] 133

A priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje 134

B priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos 144

[1]Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRODUCTION 1
Problem formulation 1
Relevance of the thesis 2
Research object 2
Aim of the thesis 2
Objectives of the thesis 3
Research methodology 3
Scientific novelty of the thesis 3
Practical value or research findings 4
Defended statements 4
Approval of the research findings 4
Structure of the thesis 5

1. THE ANALYSIS OF ZEOLITE ADDITIVE PROPERTIES AND DURABILITY OF CONCRETE MODIFIED WITH MINERAL ADDITIVES 7
1.1. Zeolites and their structure 7
1.2. Production of synthetic zeolites 12
1.2.1. Synthetic zeolite additive synthesis from aluminium flouride production waste 14
1.2.2. Properties of synthetic zeolite 16
1.3. The use of zeolite and puzzolanic additives in cement systems 18

1.3.1. Hydration of the cement modified with mineral additives and microstructure of hardened cement paste 23
1.3.2. Porosity and durability of mineral additives modified hardened cement paste 28
1.4. Conclusions of Chapter 1 and the formulation of objectives 35

2. REVIEW OF RAW MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH 37
2.1. Used materials 37
2.2. Compositions of mixtures 42
2.3. Casting of speciments 44
2.4. Reasearch methodology 45
2.5. The conclusions of Chapter 2 50

3. SYNTHETIC ZEOLITE INFLUENCE ON CONCRETE POROSITY AND FREEZING-THAWING RESISTANCE 51
3.1. Properties of synthetic zeolite 51
3.1.1. Synthetic zeolite and binding material granulometric tests 55
3.1.2. Synthetic zeolite and binding material electric conductivity and pH tests 56
3.2. Research of cement pastes modified with zeolite additive 59
3.2.1. Rheology of modified cement pastes 59
3.2.2. Modified cement pastes electric conductivity and pH tests 64
3.3. Reasearch of hardened cement paste modified with synthetic zeolite 65
3.3.1. Physical and mechanical characteristics of modified hardened cement paste 65
3.3.2. X-ray research of modified hardened cement paste 71
3.3.3. Durability research of modified hardened cement paste 74
3.3.4. Microstructural research of hardened cement paste 78
3.4. Research of concrete modified with synthetic zeolite additive 80
3.4.1. The properties of modified concrete mixture 80
3.4.2. Physical and mechanical characteristics of modified concrete 81
3.4.3. Porosity parameters of concrete modified with synthetic zeolite 85
3.4.4. Freezing-thawing resistance of modified concrete 90
3.5. Research of vibro pressed concrete products modified with synthetic zeolite additive 94
3.5.1. Physical and mechanical characteristic of modified concrete paving blocks 94
3.5.2. Freezing-thawing resistance of modified concrete paving blocks 99
3.6. The conclusions of Chapter 3 102

GENERAL CONCLUSIONS 105

REFERENCES 107

LIST OF PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION 117

SUMMARY IN ENGLISH 119

ANNEXES[1] 133

Annex A. The co-authors agreement to present publications 134

Annex B. Copies of scientific publications by the author on the topic of the dissertation 144

[1]The annexes are available in the CD attached to the dissertation.

Įvadas

Problemos formulavimas

Šiaurinėje Europoje druskų sukeltas betoninių aplinkos tvarkymo elementų irimas kelia rimtų bėdų ir yra didelis rūpestis. Gerai žinoma, kad plačiai paplitęs tirpdančių ledą druskų naudojimas žiemos metu, norint užtikrinti tinkamas eismo sąlygas, sukelia greitą betoninių kelių, šaligatvio plytelių, gatvės bordiūrų ir tiltų būklės pablogėjimą. Betoniniai paviršiai patiria pakartotinį užšalimą ir atitirpinimą nuo ledą tirpdančių druskų, kurios sukelia smarkų jų pleišėjimą. Atsivėrę plyšiai leidžia cheminėms medžiagoms pakliūti į betono struktūros vidų ir taip sukelia nepageidaujamus reiškinius, t. y. šarmines reakcijas ir armatūros koroziją. Nors didelė šios problemos dalis gali būti priskirta netinkamai šių statinių priežiūrai, tačiau bet kuriuo atveju, daugumos betoninių konstrukcijų pablogėjimas siejamas su tirpdančių ledą druskų naudojimu.

AB „Lifosa“ gaminant aliuminio fluorido trąšas yra gaunama atlieka, kurios vidutiniškai per metus susidaro apie 5927 tonos. Lietuvos mokslininkai yra plačiai nagrinėję šios atliekos galimą panaudojimą statybinių medžiagų gamyboje. Vienas iš rezultatų – LT 5756 patentas „Kompozicinis ceolitinis priedas ir jo gavimo būdas“. Remiantis anksčiau atliktais tyrimais buvo padarytos išvados, kad reiktų laboratoriniu būdu gautą sintetinį ceolitą panaudoti cementbetonyje kaip ilgaamžiškumą didinantį priedą. Naudojant sintetinį ceolitą, gaunamą iš aliuminio

fluorido gamybos atliekos, galima žymiai padidinti betono gaminių ilgaamžiškumą. Atlikta daug tyrimų kur rišamąją medžiagą keičiant ceolitiniais priedais yra gaunamas didesnio stiprio cementbetonis. Naudojant sintetinį ceolitą betoninuose aplinkos tvarkymo elementuose būtu išspręsta labai daug šiandien dienai kylančių betono ilgaamžiškumo problemų.

Darbo aktualumas

Pastaruoju metu visame pasaulyje yra atliekama labai daug tyrimų su modi-fikuotais betonais. Mokslininkai atlieka daug tyrimų modifikuojant įvairiais plastifikuojančiais priedais ar įmaišant į betono mišinius aktyvius mineralinius priedus, tokius kaip silicio mikrodulkes, lakiuosius pelenus, katalizatorius iš katalitinio naftos krekingo reaktoriaus, ceolitus ir kt.

Disertacijoje atlikti tyrimai įmaišant sintetinį ceolitinį priedą į cemento tešlą, betoną, bei vibropresavimo būdų pagamintas betonines grindinio trinkeles. Betono bandinių ir grindinio trinkelių ilgaamžiškumas buvo nustatomas pagal standartines metodikas. Betonas buvo modifikuojamas ceolitu, gautu sintetinant AIF_3 gamybos atlieką. Dar niekada nebuvo tirtas cementbetonio modifikuoto sintetiniu ceolitu, iš AIF_3 gamybos atliekos, ilgaamžiškumas. Taip pat sintetinis ceolitas iš AIF_3 atliekos nebuvo panaudotas betono gaminių gamyboje t. y. formuojant betoninius aplinkos tvarkymo elementus šiuo atveju betonines grindinio trinkeles.

Tyrimų objektas

Tyrimų objektas – sintetinis ceolitinis priedas, gautas sintetinant aliuminio fluorido gamybos atlieką, bei gautus produktus modifikuojant $CaCl_2$ tirpalu. Kad detaliai ištirti sintetinio ceolito poveikį cementinių struktūrų savybėms buvo formuojami cementinio akmens, betono su stambiaisiais užpildais bandiniai. Vibropresavimo būdu formuojamos betoninės grindinio trinkelės. Maksimalus sintetinio ceolito kiekis – 10 %.

Darbo tikslas

Darbo tikslas – nustatyti sintetinio ceolito priedo, gauto iš AIF_3 gamybos atliekos poveikį, cementinio akmens, betono ir vibropresuoto betono gaminių savybėms.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti buvo sprendžiami šie uždaviniai:

1. Ištirti sintetinio ceolito, gaunamo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, savybes.
2. Nustatyti ceolitinio priedo poveikį modifikuotų cementinių tešlų reologinėms savybėms.
3. Nustatyti ceolitinio priedo įtaką cementinio akmens savybėms.
4. Nustatyti sintetinio ceolito iš AlF_3 atliekos poveikį betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
5. Ištirti ceolitinio priedo poveikį cementbetonio atsparumui šalčiui ir ledą tirpdančių druskų poveikiui.
6. Nustatyti betoninių grindinio trinkelių, modifikuotų sintetiniu ceolitiniu priedu, ilgaamžiškumo bei stiprumines savybes.

Tyrimų metodika

Cementinio akmens struktūros tyrimams buvo taikyti skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir rengenografinės analizės metodai. Cementinių tešlų reologija buvo tiriama pagal autoriaus sudarytą metodiką. Cementinio akmens, betono ir grindinio trinkelių savybių tyrimams buvo taikyti standartizuoti tyrimų metodai, skirti nustatyti įmirkį, kapiliarinį įmirkį, tankį, gniuždymo stiprį, poringumą, grindinio trinkelių dilumą, tempimo stiprį skeliant. Cementinio akmens bandinių ilgaamžiškumui nustatyti buvo sudaryta metodika, matuojant bandinių deformacijas ir ultragarso sklidimo greitį ir masės nuostolius. Betono ir grindinio trinkelių atsparumas šalčiui buvo nustomas veikiant bandinių viršutinį paviršių 3 % NaCl tirpalu (EN 1338:2003/AC:2006), bei veikiant bandinių apatinį paviršių šaldymo tirpalais, naudojant kapiliarinio įmirkymo metodą (CEN/TS 12390-9:2006).

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie statybos inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatyta, kad įvedus į cementbetonį sintetinio ceolito, gauto sintetinant AlF_3 gamybos atlieką, padidėja gniuždymo stipris, mažėja įmirkis, didėja atsparumas šalčiui, ko pasekoje yra gaunamas ilgaamžiškesnis cementbetonis.

2. Nustatyta sintetinio ceolitinio priedo įtaka betono poringumui ir ilgaamžiškumui.
3. Sukurtos betoninės grindinio trinkelės su sintetinio ceolito priedu, apdailiniame sluoksnyje, turinčios didelį atsparumą šalčiui ir druskų poveikiui.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Sintetinant pramonės atliekas (aliuminio fluorido gamybos atlieka) buvo gaunamas sintetinis ceolitas. Sintetiniu ceolitu modifikuotą cementbetonį, galima būtų naudoti pastatų, tiltų statyboje kaip konstrukcinę medžiagą, tinkamą naudoti agresyviomis Baltijos regiono klimato sąlygomis. Remiantis atliktais tyrimais buvo suformuotos grindinio trinkelės kurių viršutiniame sluoksnyje buvo įvedamas sintetinis ceolitinis priedas, kuris padidina betoninių aplinkos tvarkymo gaminių ilgaamžiškumą.

Ginamieji teiginiai

1. Sintetinis ceolitas, gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, dalyvauja cemento hidratacijos procese ir sudaro papildomą kiekį hidratacijos produktų.
2. Sintetinio ceolito priedas keičia cementinio akmens poringumo parametrus kaupiantis papildomiems hidratacijos produktams cementinio akmens porose.
3. Sintetinio ceolito priedas didina betono atsparumą šalčiui ir druskų poveikiui.
4. Naudojant ceolitinį priedą cementbetonio modifikavimui gaunami ilgaamžiškesni betoniniai gaminiai.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra atspausdinta dešimt mokslinių straipsnių: penki – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į Thomson ISI sąrašą (Nagrockienė D. *et al*. 2011; Skripkiūnas G. *et al*. 2012; Nagrockienė D. *et al*. 2013; Skripkiūnas G. *et al*. 2013; Nagrockienė D. *et al*. 2014); du – recenzuojamuose mokslo žurnaluose (Girskas G. *et al*. 2012; Girskas G. *et al*. 2013), du – konferencijos medžiagoje, įtrauktose į ISI Proccedings leidinių sąrašą (Skripkiūnas G. *et al*. 2012; Skripkiūnas G. *et al*.

2013), vienas – recenzuojamoje užsienio tarptautinės konferencijos medžiagoje (Skripkiūnas G. *et al*. 2012).

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

1. Respublikinė konferencija „Medžiagų inžinerija 2010“, 2010 m., Kaunas, Lietuva;
2. Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“ 2011 m., Vilnius, Lietuva;
3. Tarptautinė konferencija 20 th International Baltic Conference „Materials Engineering 2011“, 2011 m., Kaunas, Lietuva;
4. Tarptautinėje konferencijoje „International Congress on Durability of Concrete“ 2012 m., Trondheim, Norvegija;
5. Tarptautinėje konferencijoje „Concrete in the Low Carbon Era“ 2012 m., Dundee, Didžioji Britanija;
6. Respublikinė konferencija „Medžiagų inžinerija 2012“, 2012 m., Kaunas, Lietuva;
7. Tarptautinėje konferencijoje „Naujos statybinės medžiagos, konstrukcijos ir technologijos“ 2013 m., Vilnius, Lietuva;
8. Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2015 m., Vilnius, Lietuva.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir šaltinių bei autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba ir du priedai.

Disertacijos apimtis su santrauka yra 131 puslapiai (neįskaitant priedų), tekste yra 77 paveikslai ir 14 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 143 literatūros šaltiniai.

1

Ceolitinio priedo savybių ir mineraliniais priedais modifikuoto cementbetonio ilgaamžiškumo analizė

Skyriuje yra aprašomi ceolitai, jų struktūra, pateikiama ceolitų raida bei ceolitų skirstymas. Išanalizuota sintetinių ceolitų gamyba, detaliai aprašyta ir pateikta sintetinio ceolito gavimo schema iš aliuminio fluorido gamybos atliekos. Aprašytos ceolitų savybės, bei ceolitų ir pucolaninių priedų įtaka cementinių sistemų hidratacijai, poringumui ir ilgaamžiškumui.

1.1. Ceolitai ir jų struktūra

Ceolitas pirmą kartą buvo paminėtas švedų minerologo Alex Fredrik Cronstedt 1756 m. Nuo tada ceolitas buvo pripažintas kaip atskira mineralų grupė. Išvertus iš graikų kalbos ceolitas reiškia verdantis akmuo. „Zeo“ – virinti, „lithos“ – akmuo. 1862 m. pirmą kartą buvo bandoma sintetinti ceolitą t. y. imituoti geologines sąlygas, pagal kurias ceolitai formavosi gamtoje. Tai atlikinėjo Saint Claire

de Ville iki 1948 m., kai M. R. Barrer pranešė pirmasis galutinai susintetinęs ceolitą, tai buvo kaip gamtoje randamo ceolito analogas. 1950 m. Milton ir bendradarbiai kompanijoje „Union Carbide“ atliko ceolito sintetinimą žematemperatūriniu režimu iki 100 °C, naudojant šarminių metalų aliumosilikatų gelius. Lentelėje 1.1 pateikiama kompanijos „Union Carbide“ tyrimai su ceolitais.

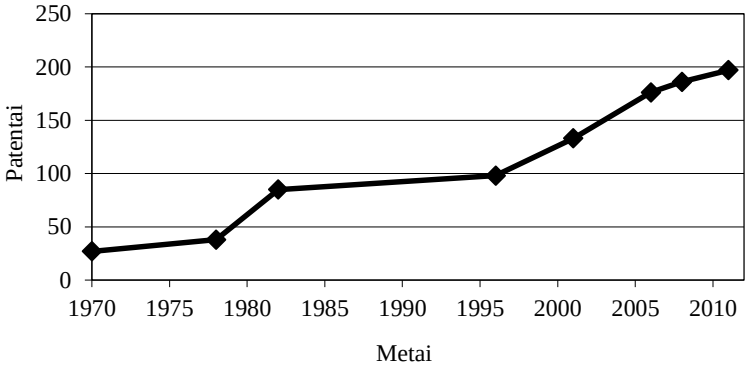
1.1 lentelė. „Union Carbide“ kompanijos su ceolitu atlikti darbai (Houssin 2003; Reyes 2008; Earl *et al*. 2006; Georgiev *et al*. 2009)
Table 1.1. “Union Carbide” company to carry out works with zeolite (Houssin 2003; Reyes 2008; Earl *et al*. 2006; Georgiev *et al*. 2009)

Metai	Atlikti darbai
1950	Sintezė A ir X modifikacijos ceolitų
1953	Užpatentuoti A ir X ceolitai
1954	A ir X ceolitai parduodami kaip naujausios pramonės naudojamos valymo ir skaidymo-atskyrimo medžiagos
1956	Y modifikacijos ceolitų gavimas panaudojant X modifikacijos ceolitus su dideliu silicio, aliuminio santykiu
1956	Paskelbta A modifikacijos ceolitų struktūra
1958	Paskelbta X modifikacijos ceolitų struktūra
1959	Gautas patentas “Molecular sieve adsorbents” United States Patent Office. 2 882 243, Balandžio 14 d., 1959 metai.

1960 m. M. R. Barrer ir 1961 m. Denny buvo pirmieji, kurie atliko ceolitų sintezę naudojant organinius katijonus vietoj šarminių metalų katijonų. 1962 m. kompanija „Mobil Oil“ užpatentavo („Hydrogen-Ion-Exchange of zeolites“ United States Patent Office. 3 059 993, Spalio 23 d. 1962 m.) sintetinio ceolito X panaudojimą krekingo katalizatoriui, bei sintetinį ceolitą ZSM-5. 1978 m. Grose ir Flanigen pirmieji užpatentavo ceolito sintetinimą (Houssin 2003; Reyes 2008).

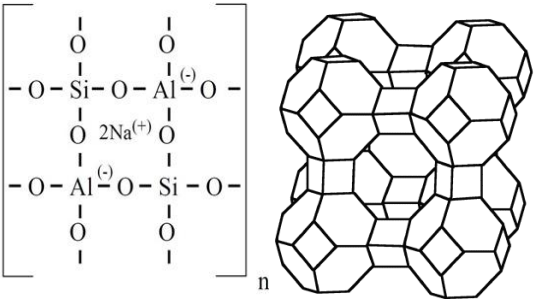
Asociacijos (International Zeolite Association) duomenų bazės duomenimis naujai susintetininamų ceolitų skaičius sparčiai didėja: nuo 1970 metais – 27, 2001 metais – 133, šiandien yra žinoma ne mažiau kaip 197 sintetinių ceolitų (Earl *et al*. 2006; Georgiev *et al*. 2009).

Vieni iš žinomiausių sintetinių ceolitų: A, X, Y, L, ZSM-5, ir omega modifikacijos (Meier *et al.* 1996).



1.1 pav. Patentų, susijusių su ceolitų išradimais kiekis
Fig. 1.1. Patents relating to inventions zeolites quantity

Ceolitus galima rasti gamtoje tačiau ne visus gamtinius ceolitus galima susintetinti taip pat nevisų sintetinių ceolitų analogus galima rasti gamtoje. Sintetiniai ceolitai yra dažniau naudojami nei gamtiniai, nes jie yra švaresni, sintetinių ceolitų dalelės yra vienodesnės. Nereiktų pamiršti, kad sintetiniai ceolitai yra gaunami iš gamybos atliekų, kas šiai dienai yra aktualu – gamybos atliekų utilizavimas.



1.2 pav. A modifikacijos ceolito struktūra: a) molekulinė (Hera 2004); b) ceolito karkasinis modelis (Gillett 1997)
Fig. 1.2. A modification zeolite structure: a) molecular (Hera 2004); b) zeolite frame model (Gillett 1997)

Sintetinio ceolito struktūrinė formulė (Houssin 2003; Reyes 2008; Earl *et al.* 2006; Georgiev *et al*. 2009):

$$Me_{x/n} \cdot [(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O, \quad (1.1)$$

čia Me – katijonas, kurio valentingumas n; santykis x/n, sudaro skaičiai nuo 1 iki 5 priklausomai nuo ceolito struktūros; w – vandens molekulių kiekis.

Ceolitai yra priskiriami karkasiniams aliumosilikatams su atvira kristaline gardele. Aliumosilikatinio karkaso topologija yra vienintelis kriterijus, pagal kurį galima būtų identifikuoti ceolitų struktūrą. Teoriškai gali būti daug karkaso struktūrų, tačiau išaiškinta yra tik apie 32 tipus.

Remiantis ceolitų struktūros ypatumais galima paaiškinti pagrindines ceolitų savybes, tokias kaip:

- aukštas hidratacijos laipsnis ir ceolitinio vandens egzistavimas;
- mažas tankis ir didelis tūris;
- jonų mainų savybės;
- garų ir dujų absorbcija;
- įvairios fizikines savybes, tokios kaip elektros laidumas;
- kristalinės struktūros stabilumas (Брек 1976).

Pagrindinis ceolitų klasifikacijos kriterijus yra susietas su kristalų morfologija. Pagal šią klasifikaciją ceolitai priklauso trims grupėms:

- trimatės karkasinės struktūros (analcimas, dakiarditas, filipsitas, harmotomas);
- pluoštinės struktūros, sudarytos iš tetraedrų su silpnai sujungtomis tarpusavyje išilginėmis grandinėmis (erionitas, edingtonitas, lomontitas, honarditas, ferieritas);
- plokštelinės struktūros, sudarytos iš tetraedrų, stipriai sujungtų vienoje plokštumoje ir silpnai – statmena kryptimi (geilanditas, klinoptilolitas, stibitas, briusteritas).

W. M. Meier, ceolitus susintetintus aliumosilikatinėse sistemose arba gautus jonų mainų būdu, naudoja tokius ceolitų klasifikacijos terminus kaip (Meier 1968):

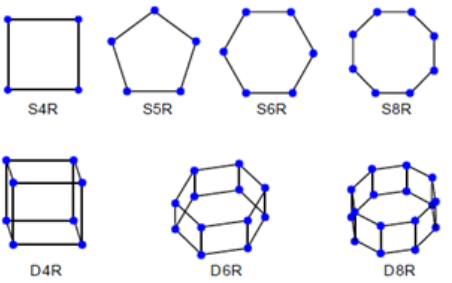
- ceolitai su dideliu $SiO_2 : Al_2O_3$ santykiu;
- rūgštims atsparūs ceolitai.

J. V. Smith pirmasis ceolitus pagal jų struktūrą suskirtstė į 6 grupes remdamasis kiekvienai grupei būdingais struktūriniais elementais (1.2 lentelė) (Smith 1963).

W. M. Meier papildė J. V. Smith ceolitų suskirtymą įvesdama septynias ciklines tetraedrų grupes (1.3. paveikslas), į kurias įeina struktūros su charakteringu tetraedrų susijungimu į struktūrinius elementus. Šiuos struktūrinius elementus W. M. Meier pavadino antriniais struktūriniais vienetais ir suskirstė į grupes pagal jų karkasų susijungimą (Meier 1968).

1.2 lentelė. Ceolitų klasifikacija (Smith 1963)
Table 1.2. Zeolites classification (Smith 1963)

Sodalito grupė				
Sodalitas	Ceolitas Na-A	Fožazitas		
$Na_4Al_3(SiO_4)_3Cl$	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$	$(Na_2Ca)_{30}[(Al,Si)_{192}O_{384}] \cdot 260H_2O$		
Analcimo grupė				
Analcimas	Vairakitas	Polucitas	Leucitas	Vizeitas
$Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$	$Ca(AlSi_2O_6) \cdot 2H_2O$	$Cs(AlSi_2O_6) \cdot 2H_2O$	$K(AlSi_2O_6)$	$NaCa_5[(Al_{10}Si_3P_5(OH)_{18})] \cdot 18H_2O$
Šabazito grupė				
Šabazitas	Gmelinitas	Erionitas	Levinitas	
$Ca_2(Al_4Si_8O_{24}) \cdot 13H_2O$	$Na_2(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$	$(Ca,K_2,Mg)_{4,5}(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 27H_2O$	$Ca(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$	
Natrolito grupė					
Natrolitas	Skolecitas	Mezolitas	Edingtonitas	Tomsonitas	Gonarditas
$Na_2(Al_2Si_3O10) \cdot 2H_2O$	$Ca(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$	$Na_2Ca_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 8H_2O$	$Ba(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$	$NaCl_2O(Al_5Si5O_{20}) \cdot 6H_2O$	$Ca(Al_2Si2O8) \cdot 4H_2O$
Filipsito grupė				
Filipsitas	Garmotomas	Žismonditas	Garonitas	
$(K,Na)_5(Al_5Si_{11}O_{32}) \cdot 10H_2O$	$Ba_2(Al_4Si_{12}O_{32}) \cdot 12H_2O$	$Ca(Al_2Si_2O_8) \cdot 4H_2O$	$NaCa_{2,55}(Al_6Si_{10}O_{32})_3 \cdot 13,5H_2O$	
Mordenito grupė				
Mordenitas	Darniarditas			
$Na(AlSi_5O_{12}) \cdot 3H_2O$	$(Na,Ca)_2(Al_4Si_{20}O_{48}) \cdot 12H_2O$			



1.3 pav. Antriniai struktūriniai vienetai ceolitinėse struktūrose: S4R – viengubas keturių narių žiedas; S6R – viengubas šešių narių žiedas; S8R – viengubas aštuonių narių žiedas; D4R – dvigubas keturių narių žiedas; D6R – dvigubas šešių narių žiedas; T_5O_{10} – kompleksas 4-1; T_8O_{16} – kompleksas 5-1; $T_{10}O_{20}$ – kompleksas 4-4-1 (Breck 1974)

Fig. 1.3. Secondary structural units of zeolite structures: S4R – single four-member ring; S6R – single six-membered ring; S8R – single eight-membered ring; D4R – double four-membered ring; D6R – double six-membered ring; T_5O_{10} – complex 4-1; T_8O_{16} – complex 5-1; $T_{10}O_{20}$ – 4-4-1 complex (Breck 1974)

1.2. Sintetinių ceolitų gamyba

Sintetiniai ceolitai susidaro kaitinant šarminių aliumosilikatinių mišinių suspensijas, t. y. mišinius, sudarytus ir SiO_2, Al_2O_3, šarmo ir vandens. Ceolitai gali būti sintetinami iš kristalinių ar amorfinių medžiagų, iš aliumosilikatinių gelių ar šarminių metalų. Pradinis ceolitų struktūros formavimas gali vykti tik dalyvaujant vandeniui (Жданов *et al.* 1968; Горшков 1988).

Ceolitų sintezei yra būtinos šios pagrindinės salygos:

- reaktyvios pradinės medžiagos: geliai ar kietos amorfinės medžiagos;
- palyginti didelis pH;
- hidroterminės sąlygos.

Aliuminio silikato gelis ar kiti cheminiai reagentai vienintelės žaliavos, tinkamos ceolitų sintezei. Iš atliktų tyrimų žinoma, kad ceolitus galima gauti, veikiant paprastą stiklą, šlaką (Štuopys 1997; Skvara 1997), molius (Валюс 1981) ar katalizatoriaus atliekas (Štuopys 1996).

E. Baur atliko eksperimentinius tyrimus naudojant SiO_2, $Na_2O \cdot Al_2O_3$ bei Al(OH) mišinį, sintezę atliekant 350–550 °C temperatūroje. Iš gautų rezultatų padarė išvadą, kad temperatūros keitimas rezultatams žymios įtakos nedaro, geriausiai sintezę atlikti šarminėje aplinkoje (Брек 1976).

A. A. Mostafa su kolegomis susintetino A modifikacijos ceolitą iš Egiptietiško koalino jį degant 800 °C temperatūroje. Degimo metu gautas produktas – metakoalinas. Sintezė vyko 100 °C temperatūroje, trukmė – 3 val. ir 5 val. hidroterminėse sąlygose (Mostafa 2011).

Ispanų ir italų mokslininkai hidroterminėse sąlygose atliekant sintezę gavo Na ceolitus (Na-A, Na-P, Na-X) ir hydrosodalitą. Visa tai buvo gauta iš 650 °C temperatūroje degto koalino. Degimo metu gautas produktas – metakoalinas. Ceolito Na-A kristalizacijai sąlygos buvo gautos kai SiO_2/Al_2O_3 – 2,2, hidrosadolitas susidarė po 8 val. sintezės, Na-X ir Na-P kristalizacijos salygos kai SiO_2/Al_2O_3 – nuo 4 iki 7. Hydrosodalitas susidarė atitinkamai po 382 val. ir 190 val. (Di Sabatino 2011)

J. Fang su bendraautoriais ceolitų sintezei naudojo stiklą, kurio dalelių dydžiai buvo nuo 1,2–2,0 ir 2,7–4,0 mm. Sintezė buvo vykdoma 150 ir 210 °C temperatūrose (Fang *et al.* 2004). Y. Inagaki su kolegomis taip pat naudojo stiklo atlieką. Iš atliktų tyrimų matoma, kad ceolitai susidaro, kai pH yra daugiau nei 11, nors jo susidarymas priklauso ir nuo šarminių jonų rūšies ir jų koncentracijos tirpale (Inagaki *et al.* 2006).

Japonijos tyrėjai Takaami Wajima ir Yasuyuki Ikegami atliko šarminę sintezę iš porceliano atliekų, ir gavo sintetinį ceolitą 13 X modifikacijos. Sintezė buvo vykdoma 600 °C temperatūroje, 6 val., prieš tai į 10 g atliekos įmaišius 12 g NaOH. Vėliau pilant destiliuoto vandens ir laikant 24 val. Gauti produktai sintetinami 80 °C temperatūroje, 12 val. Galutinėje stadijoje vyksta medžiagų plovimas ir džiovinimas 60 °C (Takaaki *et al.* 2009).

M. Sathupunya sintezę atlikinėjo mikrobanginio kaitinimo ir zelio gelio būdais. Sintezė buvo atliekama iš alumatrano ir silatrano. Ceolitai susidarė mikrobanginio kaitinimo metu esant 130 °C temperatūrai po 8 val. sintezės (Sathupunya *et al.* 2002).

X. Querol su bendraautoriais atliko tyrimus su anglies degimo pelenais. Sintezė buvo atlikinėjama 60 °C ir 150 °C temperatūrose, 24, 168, 336 val. veikiant NaOH ir KOH tirpalais. Rezultatai parodė, kad sintezės produktuose buvo pastebėta analcimas, ceolitas Na-Pl ir filipsitas (Querol *et al.* 1997).

Lakiesiems pelenams reaguojant su NaOH tirpalu buvo gauti trijų tipų ceolitai. Tai nustatė W. Yanxin su bendraautoriais. NaPl, analcimas ir šabazitas buvo gauti hidroterminės sintezės metu, po 48 val. hidroterminio apdorojimo 110–160 °C temperatūroje (Yanxin *et al.* 2003).

Yanqing Yu su kolegomis susintetino ceolitus ZFA0, ZFA32, ZFA42, ZFA76, ZFA88 iš akmens anglies pelenų. Pelenai buvo maišomi su NaOH 1 : 1,2

santykiu ir džiovinami 550 °C, trukmė – 2 val. Gauti produktai buvo maišomi su destiliuotu vandeniu. Maišymas vyko 24 val. Vėliau produktai buvo sintetinami 100 °C, trukmė – 6 val. Po sintezės produktai nuplaunami etilo alkoholiu, bei vandeniu ir 12 val. džiovinami (Yanqing *et al.* 2014).

Pattaranun su bendraautoriumi gavo Na-X ceolitą iš lakiųjų pelenų. Pelenai buvo maišomi su kaustine soda. Mišiniai buvo lydomi 550 ºC temperatūroje. Gauti sintezės produktai buvo sumaišomi su vandeniu ir maišomi 3 valandas kambario temperatūroje. Gauti produktai buvo išlaikomi 70 ºC temperatūroje 24 valandas. Vėliau medžiaga buvo plaunama ir džiovinama 120 ºC temperatūroje 12 valandų (Pattaranun et al. 2011).

Sintetinius ceolitus taip pat galima gauti sintetinant gamtinį klinkerį, tai įrodė tyrėjas M. V. Sandoval. Sintezė buvo atliekama hidroterminio apdorojimo metu. Temperatūra buvo 150 °C, trukmė – 24 val. Autoriai pažymėjo, kad ceolito kiekis sintezės produktuose priklauso nuo gamtinio klinkerio pradinio SiO_2/Al_2O_3 santykio (Sandoval *at al.* 2009).

1.2.1. Sintetinio ceolitinio priedo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos sintezė

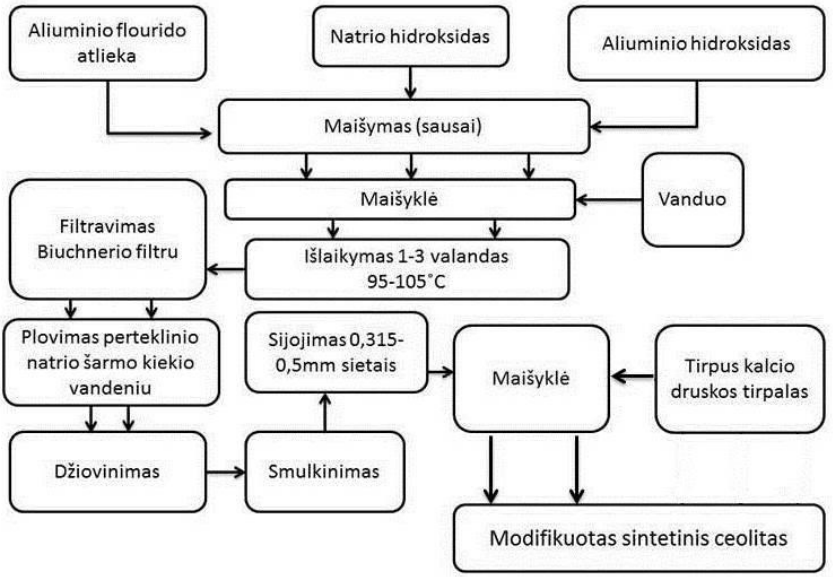
Gaminant ekstrakcinę fosforo rūgštį, kaip atlieka, susidaro silicio heksafluorinė rūgštis. Šią rūgštį neutralizuojant aliuminio hidroksidu, gaunamas aliuminio fluoridas ir atliekos. Lietuvoje aliuminio fluorido gamyba užsiima šalia Kėdainių įsikūrusi trąšų gamyla AB „Lifosa“. Aliuminio fluoridas naudojamas aliuminio gamyboje kaip elektrolito komponentas. Kiekvienais metais aliuminio flourido atliekos gaunama vidutiniškai apie 5927 tonos. AlF_3 gamybos atlieka – amorfinė, smulkiadispersinė medžiaga, vadinama silikageliu.

Bendradarbiaujant su AB „Lifosa“ trąšų gamykla Lietuvos mokslininkai jau daug metų bando naudojant AlF_3 atlieką gauti ceolitinius priedus. D. Palubinskaitė jau 1998 metais susintetino ceolitą iš AlF_3 gamybos atliekos po 0,5 val. hidroterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje. Buvo nustatyta, kad technogeniniame silikagelyje esantys flouridai turi aktyvuojantį – mineralizuojantį poveikį ir sumažina sintezės trukmę (Palubinskaitė 1998).

D. Vaičiukynienė, G. Skripkiūnas su bendraautoriais laboratoriniu būdu susintetino gryną hidrosodalitą. Sintezė vyko 105 °C temperatūroje, trukmė – 2 valandos. Gauti sintezės produktai buvo džiovinami 60 °C temperatūroje. Autoriai nurodo sintezės metu gauto gryno hidrosodalito cheminę sudėtį: SiO_2 – 34,58 %; Al_2O_3 – 37,16 %; N_2O – 23,88 %. Gryno hidrosodalito Na jonai buvo keičiami į Ca modifikuojant gryną hidrosodalitą $CaCl_2$. Jonų mainai buvo atliekami 85 °C temperatūroje 5 minutes. Pateikiama modifikuoto hidrosodalito cheminė sudėtis: SiO_2 – 34,07 %; Al_2O_3 – 37,32 %; N_2O – 16,55 %, CaO – 7,78 % (Vaičiukynienė *et al*. 2012).

K. Sasnauskas, V. Sasnauskas ir D. Palubinskaitė, 1998 metais yra užpatentavę ceolitų gavimo būdą paremtą natrio šarmo ir amorfinio silicio gelio reakcija vandeninėje terpėje „Ceolitų gavimo būdas“ LT 4357 B. Išradime kaip reakcijos komponentas naudojama pramonės gamybos atliekos – agresyvios technogeninės medžiagos, tokios kaip SiO_2 n H_2O užterštas fluoridų priemaišomis. Sintezė vykdoma 90–200 °C temperatūrose arba atmosferiniame slėgyje, sintezės trukmė 0,5–2 valandos. Gauti produktai – analcimas ir hidrosodalitas (Sasnauskas *et al*.1998).

Patente LT 5756 B „Kompozicinis ceolitinis priedas ir jo gavimo būdas“ G. Skripkiūnas, D. Vaičiukynienė, V. Sasnauskas ir M. Daukšys užpatentavo sintetinį ceolitą, kuris gaunamas sintezę vykdant 95–105 °C, trukmė 1–3 val. (Skripkiūnas *et al*. 2011).



1.4 pav. Sintetinio ceolito iš aliuminio fluorido atliekos gamybos schema
Fig. 1.4. Synthetic zeolite from aluminum flouride waste production scheme

Patento autoriai pateikia cementinio akmens su ceolitiniu priedu keturis panaudojimo pavyzdžius, ir vieną etaloninį pavyzdį be priedo, bei pateikia gautus rezultatus:

- gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, padidėja nuo 27,9 iki 78,5 %;

- gniuždymo stipris po 7 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, padidėja nuo 27,5 iki 89,2 %;
- gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, padidėja nuo 11,7 iki 21,6 %;
- tankis po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, padidėja nuo 1,8 iki 2,9 %;
- $Ca(OH)_2$ kiekis cementiniame akmenyje po 3 parų kietinimo normaliomis sąlygomis sumažėja nuo 2,2 iki 2,8 karto;
- $Ca(OH)_2$ kiekis cementiniame akmenyje po 3 parų kietinimo normaliomis sąlygomis sumažėja nuo 2,0 iki 2,3 karto.

Iš pateiktų ceolito panaudojimo pavyzdžių galima daryti išvadą, kad dedant į cementinį akmenį sintetinį ceolitinį priedą gautą iš aliuminio flurido gamybos atliekos galima padidinti bandinių gniuždymo stiprį, tankį bei sumažinti $Ca(OH)_2$ kiekį, ko pasekoje sumažėja korozijos tikimybė, padidėja cementinio akmens tankumas ir sumažėja poringumas, dėl to sumažėja vandens pralaidumas. Be to, šis ceolitinis priedas gali įeiti į betono ar skiedinio sudėtį, pagerindamas jų eksploatacines savybes. Taip pat šis ceolitinis priedas pasižymi nedidele savikaina, nes pagrindinė žaliava, gauti šį priedą, yra aliuminio fluorido gamybos atlieka.

1.2.2. Sintetinio ceolito savybės

Ceolitai priskiriami trimatei karkasinės struktūros kristalinių aliumosilikatų struktūrai su atvira gardele, sudaryta iš $(Al,Si)O_4$ tetraedrų, ir yra klasifikuojami priklausomai nuo $SiO_2 : Al_2O_3$ santykio. Ceolitų privalumai: taisyklinga struktūra, didelis vidinis savitasis paviršius (apie 600–800 m^2/g), vienodo dydžio poros, geras terminis stabilumas (Babel *et al.* 2003).

Tyrimai parodė, kad gamtiniams, kaip ir sintetiniams, ceolitams būdingos molekulinių sietų savybės, didelė sorbcijos, esant mažiems slėgiams, galia, be to, jos mažas priklausomumas nuo temperatūros, kai ši esti 10–150 °C (Wojsz *et al.* 1990).

Sintetiniai ceolitai, palyginti su gamtiniais, tinkamesni tyrinėjimams ir geriau dėl savo grynumo ir homogeniškumo atitinka pramonės reikalavimus. Dėl savitos struktūros ceolitai turi nemažai naudingų savybių: absorbcinių – efektyviai absorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų; molekulinių sietų – praleidžia tik atitinkamo dydžio molekules; katijoninių – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeisti kitais katijonais; katalizinių – kristalinės gardelės porose esančių molekulių aktyvacijos energija kai kuriose reakcijose sumažėja. Ceolitai – ekologiškai švari, inertinė ir netoksinė medžiaga, tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, šalinant ekologinių katastrofų pasekmes ir kitur (Барер 1985; Martuccia *et al.* 2012)

Matulio teigimu svarbiausios ceolitų savybės:

- intensyvi hidratacija ir ceolitinis vanduo;
- mažas hidratuoto produkto tankis (2,0–2,3 g/cm^3) ir struktūroje daug tuštumų;
- patvari dehidratuotų ceolitų struktūra;
- jonų pakaitų reakcijų savybė;
- dehidratuotoje struktūroje vienodo dydžio kanalų buvimas;
- įvairios fizikinės (laidumo elektrai) savybės;
- geba adsorbuoti dujas;
- katalizatorių savybės (Matulis *et al*. 2011).

Adsorbcinėms ceolitų savybėms paaiškinti buvo pateikta daug hipotezių. R. Barreris teigia, kad adsorbuotos medžiagų molekulės išsidėsto dihidratuotų ceolitų kanaluose ir porose, išlaiko savo judrumą ir su ceolito sienelėmis sudaro įterptinius tirpalus. Termiškai patvarių ceolitų trimatės gardelės adsorbuoja vandens molekulėms ekvivalentišką dujų tūrį. Dehidratuoti ceolitai įgauna adsorbcines tuštumas, kuriomis gali adsorbuoti dujų arba skysčių molekules. Jie gali adsorbuoti ne tik vandenį, bet ir skystą alkoholį, benzeną, chloroformą, anglies disulfidą. Ceolitų metalų katijonai judrūs ir gali dalyvauti jonų mainų reakcijose (Matulis *et al*. 2011).

Ceolituose ceolitinis vanduo pasišalina palaipsniui ir grįžtamai, nekeisdamas struktūros. Ceolitai turi gerai sutvarkytą vidinių porų struktūrą. Adsorbciniai procesai ant jų vyksta pagal grįžtamas izotermas. Porų užpildymas medžiagomis susijęs su jų ir ceolitų kristalų sąveika. Medžiagų adsorbcijos ir desorbcijos izotermos sutampa. Ceolitų struktūros poros, kanalai, tuštumos suteikia jiems išskirtines savybes, stiprią adsorbcinę gebą. Ceolitų struktūros kanaluose išsidėsto ceolitinio vandens molekulės ir katijonai. Ceolitai negali adsorbuoti didesnių (0,3–1,0 nm) molekulių negu jų poros ir kanalai. Gerus molekulinius sietus sudaro dehidratuoti ceolitai. Ceolitų kanalai ir tuštumos, kurie eina per ceolitų struktūrą, turi vidinį paviršių, geba selektyviai adsorbuoti molekules. Difunduojančios molekulės atitinka kanalų skersmenį. Vienos molekulės gali, o kitos negali praeiti pro kanalus. Adsorbcijos ir difuzijos selektyvumą lemia: ceolitai adsorbuoja tik tokias molekules, kurios savo dydžiu atitinka karkaso kanalų dydžius ir konfigūraciją; selektyvumą skatina kai kurios molekulių savybės, pvz., jų pastovus dipolio momentas (Bruce *et al*. 2011; Matulis *et al*. 2011; Maurice *et al*. 2007; Martuccia *et al*. 2012).

Be adsorbcinių savybių ceolitai būna geri cheminių reakcijų katalizatoriai. Ceolituose esantys tetraedriniai $[SiO_4]^{4-}$ ir $[AlO_4]^{5-}$ anijonai sudaro kristalinį jų pagrindą. Jų struktūroje tetraedrai būna sujungti viršūnėmis siloksaniniais Si-O-Si arba aliumosiloksaniniais Al-O-Si ryšiais (Matulis *et al*. 2011).

1.3. Ceolitinių ir pucolaninių priedų panaudojimas cementinėse sistemose

Ceolitai yra plačiai naudojami tiek gamtiniai, kurių gamtoje randama apie 50 rūšių (klinoptilolitas, mordenitas, filipsitas, ernonitas, šabazitas, ir kt.), tiek specialiai kuriami sintetiniai (A, X, Y, L, ZSM-5 ir kt.) (Meier 1996).

Sintetiniai ceolitai naudojami yra pagrinde šiose srityse: katalizatoriai, dujų atskyrimui ir jonų mainams. Tačiau jie vis dažniau ir plačiau yra naudojami įvairiose taikymo srityse: pramonės, žemės ūkio, aplinkos apsaugos, medicinoje, statyboje ir kt. (Šiška 2005).

Plačiausiai praktikoje naudojami trys sintetinių ceolitų tipai (Караханов *et al.* 1986; Ахметов 2006):

- A tipas – Na $[AlSiO_4] \cdot 23H_2O$;
- X tipas – Na $[AlSi_{1\text{-}1,5}O_{4\text{-}5}] \cdot 34H_2O$;
- У tipas – Na $[AlSi_{1,5\text{-}3}O_{5\text{-}8}] \cdot 34H_2O$.

A tipo ceolitas pagal savo sudėtį neturi gamtinių analogų, X ir Y artimas fožazitui.

Pagrindinės statybinių medžiagų su ceolitais gamyba vyksta šiomis kryptimis: rišamųjų medžiagų, betonų, neautoklavinių silikatinių gaminių (Nan *et al.* 2000). Sintetiniai ceolitai gali būti naudojamas kaip adsorbentai ar tradiciniai vandens minkštinimo agentai, plovikliai (Rege *et al.* 1997; Eken-Saracoglu *et al.* 1999).

Ceolitai turi didelį kiekį aktyvaus SiO_2 ir Al_2O_3. Silicio dioksidas ir pelenai, panašūs į kitas pucolanines medžiagas, gali pagerinti betono stiprumą, reaguojant $Ca(OH)_2$ su pucolanais. Ceolitas kaip ir kitos pucolaninės medžiagos, suteikia didesnį stiprumą betonui, negu cementas. Ceolitai taip pat skatina nepageidaujamų produktų, tokių kaip šarmai ir kiti kompleksiniai junginiai atsiradimą. Mokslininkų nustatyta, kad įvairių modifikacijų ceolitai betonuose veikia kaip pucolaninis priedas (Mravec *et al.* 2005).

Sintetiniai ceolitai yra vienas iš perspektyviausių betono komponentų kuriant naujas statybines medžiagas tokias kaip labai stiprūs betonai, specialūs betonai, turintys savybę sugerti sunkius metalus arba slopinti radiacinį spinduliavimą. Naudojant ceolitus galima palengvinti pastatų konstrukcinių elementų svorį, nesusilpninant stiprumo rodiklių. Ceolitai plačiai naudojami apdailai, gaunami lygesni paviršiai, skiedinys greičiau stingsta. Ceolitiniai priedai keičia ir leidžia pagreitinti portlandcemenčio hidratacijos procesą, keičia jo fizikines ir mechanines savybes (Di Sabatino *et al.* 2011).

Y. Xu ir D. Chung teigimu SiO_2 dalelės skersmuo net 100 kartų mažesnis nei cemento, todėl naudojant šį priedą betone, smulkios SiO_2 mikrodulkių dalelės užpildo tarpus tarp didesnių cemento dalelių taip sudarydamos tankesnę matricą.

SiO_2 turinčios medžiagos plačiai naudojamos pagerinti ryšį tarp matricos ir užpildų. Tam tikrą kiekį cemento pakeitus mikrodulkėmis, jos gerina betonų stiprumą, plastiškumą, poringumą tuo pačiu ir ilgaamžiškumą (Xu *et al.* 2000).

Yun-Sheng S., Chen-Lin H., tyrėjų teigimu įdėjus į cemento masę iki 15 % ceolito, padidėja ankstyvasis gniuždymo stipris. Naudojant ceolitus sutrumpėja hidratacijos trukmė (Yun-Sheng *et al.* 2005).

F. Canpolat su kolegomis tyrinėjo betono kuriame buvo naudojamas aktyvus mineralinis priedas – ceolitas. Cementas buvo keičiamas ceolitu nuo 5 iki 35 %. Taip pat buvo nustatinėjama modifikuoto betono su ceolito priedu ir lakiaisiais pelenais stipruminės savybės. Lakiųjų pelenų buvo dedama 5 % nuo cemento masės. Gniuždymo stipris buvo nustatinėjamas po 2, 7, 28 ir 90 parų. Tyrimų rezultatai rodo, kad didžiausias gniuždymo stipris po 28 parų kietinimo yra pasiekiamas kai naudojama 20 % ceolito. Naudojant lakiuosius pelenus kartu su ceolitu optimali riba būtų naudoti nuo 10 iki 25 % ceolito ir 5 % lakiųjų pelenų (Canpolat *et al.* 2004).

Graikijos mokslininkė Perraki su kolegomis atliko tyrimus su ceolitu. Nustatytė, kad tirtame ceolite daugiausia yra heulandito (II) ir jis turi didelį pucolaninį aktyvumą. Ceolito naudojimas cementinės tešlos bandiniuose sumažina $Ca(OH)_2$ kiekį, susidariusį hidratuojantis cemento mineralams ir dėka jo susiformuoja hidratacijos produktai panašūs į cemento hidratacijos produktus. Nustatyta, kad puculaninės ceolito reakcijos yra gana lėtos hidratacijos pradžioje, bet jos ženkliai pagreitėja po 28 parų hidratacijos (Perraki *et al.* 2010).

Mokslininkai E. A. Ortega, C. Cheeseman, J. Knight ir M. Loizidou atliko šarmiškai aktyvuoto su $Ca(OH)_2$ ceolito savybių tyrimą. Nustatė, kad bandinių gniuždymo stipris priklauso nuo $Ca(OH)_2$ kiekio ceolite, ceolito dalelių dydžio ir kietėjimo sąlygų. Nustatyta, kad, sumažinus ceolito daleles, mažėja ir bandinių sorbcijos geba, tačiau padidėja bandinių kapiliarinis poringumas (Ortega *et al.* 2000).

Italų mokslininkai D. Caputo, B. Liguori, C. Colella atliko ceolitų struktūros įtakos cemento skiediniui tyrimą. Buvo paruošti mišiniai iš cemento tešlos su dejonizuotu vandeniu, kuriems, sukietėjus po 3–28 parų, buvo atlikti mechaniniai stiprumo matavimai. Abiem atvejais naudoti ceolitai parodė, kad ceolitai veiksmingos pucolaninės medžiagos. Buvo įrodyta, kad pucolaninė reakcija priklauso nuo ceolito struktūros (Caputo *et al.* 2008).

Atlikti tyrimai parodė, kad didėjant ceolitinio priedo kiekiui nuo 0; 3; 5 ir 7 %, cementinio akmens mineralinėje sudėtyje mažėja $Ca(OH)_2$ kiekis: po 28 parų su $Ca(OH)_2$ susiję svorio nuostoliai buvo nuo 4,40 iki 3,5 ir 3,24 % atitinkamai imat priedo 5 ir 7 % po 28 parų hidratacijos. Nustatyta, kad tirtą sintetinį ceolitą galima naudoti cementinėse sistemose kaip pakaitalą dalį portladcemenčio pakei-

tus pigesne medžiaga. Geriausi rezultatai buvo gauti 5 % portlandcemenčio pakeitus ceolitu. Gniuždymo stipris šiuo atveju išaugo apie 10 % (nuo 40 iki 44 MPa) (Vaičiukynienė *et al.* 2014).

Mokslininkai yra atlikę detalius tyrimus su katalizatoriumi gaunamu iš naftos. Jie susideda iš silicio dioksido bei aliuminio oksido ir betonuose veikia kaip pucolaniniai priedai. R. Stonys su kolegomis yra nustatę, kad panaudojus betone iki 5 % katalizatoriaus betono gniuždymo stipris padidėja 25 % (Stonys *et al.* 2008). Paya su kolegomis taipogi betono mišiniuose naudojo katalizatoriaus atlieką iki 20 %, bandinių gniuždymo stipris gautas didesnis lyginant su kontroliniais bandiniais (Paya *et al.* 1999). M. Aleknavičiaus ir V. Antanovič teigimu katalizatoriaus atlieka (ceolitinė atlieka) gali būti naudojama ugniai atspariose cementinėse medžiagose (Aleknavičius *et al.* 2009).

Bandinių stipris gerokai padidėjo, kai smulkaus užpildo dalis buvo pakeista ceolitine katalizatoriaus atlieka (Pacewska *et al.* 2008; Sasnauskas *et al.* 2013).

Yun-Sheng Tseng ir bendraautorių teigimu betono su 10 % katalizatoriaus priedu, kietinant 3–28 paras gniuždymo stipris padidėja 7–11 %. Skiediniuose naudojant 10 % katalizatoriaus jų gniuždymo stipris padidėja 8–18 % (Yun-Sheng *et al.* 2005).

Lietuvos tyrėjai nustatinėjo sintetinio ceolito (hidrosodalito) poveikį cementbetonio gniuždymo stipriui. Buvo formuojami bandiniai su 2 %, 5 %, 10 % ir 15 % ceolitinio priedo. Rezultatai parodė, kad didžiausias gniuždymo stipris pasiektas naudojant 10 % ceolitinio priedo (Vaičiukynienė *et al.* 2011).

G. Skirpkiūnas, V. Sasnauskas ir bendraautoriai nustatinėjo cementinio akmens su skirtingais kiekiais (5 %, 10 %, 15 %, 20 %) ceolitinio priedo (hidrosodalito) gniuždymo stiprį po 3, 7 ir 28 parų kietinimo. Naudojant 5 % ceolitinio priedo buvo pastebimas cementinio akmens gniuždymo stiprio sumažėjimas. Gniuždymo stiprio augimas buvo pastebimas kai buvo naudojama 5–20 % ceolitinio priedo, ypatingai tai buvo pastebima po 3 ir 7 parų kietinimo (Skirpkiūnas *et al.* 2009).

Turkijos mokslininkai atliko tyrimus naudojant 5, 10, 20 ir 40 % ceolito. Gniuždymo stipris buvo nustatinėjamas po 1, 2, 7 ir 28 parų. Iš rezultatų matyti, kad po 24 val. kietinimo betonas su ceolitiniu priedu mažina bandinių gniuždymo stiprį, lyginant su kontroliniais bandiniais. Ta pati tendencija pastebima ir po 2 bei 7 parų kietinimo. Po 28 parų kietinimo naudojant 5 % ceolito gniuždymo stipris padidėja 6,8 % lyginant su kontroliniais bandiniais, naudojant 10% ceolito – padidėja 15,9 %, 20 % ceolito – 22,3 %, 40 % ceolito – 4,1 % (Yılmaza *et al.* 2007).

Cahit Bilim atlikinėjo tyrimus su cementiniais skiediniais. Mišiniai buvo maišomi 1 : 3 : 0,5 (cementas, smėlis, vanduo) santykiu. Cementą keičiant ceolitu 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, o smėlį ir vandenį paliekant tokius pačius. Kietinami buvo 2, 7, 28, 56 ir 90 paras. Po 2 parų kietinimo pastebimas nežymus gniuždymo stiprio didėjimas naudojant 5 ir 10 % ceolito. Po 7 parų kietinimo naudojant

10 % ceolito gniuždymo stipris lyginant su kontroliniu bandiniu padidėja 18,3 %, po 28 parų kietinimo naudojant nuo 5 iki 30 % ceolito visos reikšmės gaunamos didesnės lyginant su kontroliniu bandiniu. Didžiausias gniuždymo stipris gaunamas kai yra naudojama 15 % ceolito, lyginant su kontroliniu gniuždymo stipris padidėja – 19,63 %. Po 56 parų kietinimo bandinių gniuždymo stipris išlieka didžiausias naudojant 15 % ceolito, lyginant su kontroliniu gniuždymo stipris padidėja 13,76 %. 90 parų kietinimo bandinių gniuždymo stipris padidėja dar apie 3,0 MPa. Didžiausią reikšmė lyginant su kontroliniais bandiniais yra kai naudojama 20 % ceolito, padidėja – 16,09 %. Tyrėjas atliko atsparumo šalčiui tyrimus su šiomis sudėtimis. Buvo atlikti 50 užšaldymo ir atšildymo ciklų, po kurių buvo išbandyta bandinių gniuždymo stipris. Gauta, kad kontrolinių bandinių gniuždymo stipris po 50 užšaldymo ir atšildymo ciklų sumažėjo 6,66 MPa, naudojant 5 % ceolito sumažėjo 3,16 MPa, naudojant 10 % – 13,45, 15 % – 17,28, 20 % – 15,69, 30 % – 10,69.

Mokslininkai B. Ahmadi ir M. Shekarchi tyrinėjo ceolito įtaką betono mechaninėms savybėms ir ilgaamžiškumui, palyginti su kitais cemento priedais. Eksperimentais buvo įrodyta, kad nors ir ceolitas su portlanditu reaguoja kitaip nei SiO_2 mikrodulkės, jis turi gerą pucolaninį aktyvumą. Be to, nustatyta, kad betono, kurio sudėtyje yra skirtingas ceolito kiekis, gniuždymo stiprio, vandens absorbcijos, deguonies pralaidumo, chloridų skvarbos ir elektrinės varžos betone savybės pagerėjo ir netgi buvo panašios arba geresnės nei mišinio, paruošto su SiO_2 mikrodulkėmis (Ahmadi *et al.* 2009).

Irano mokslininkas B. Ahmadi su kolega tyrimams atlikti naudojo pucolaninius priedus: ceolitą ir silicio mikrodulkes. Bandiniuose buvo naudojama 5 %, 10 %, 15 %, 20 % ceolito pakeičiant cementą. Silicio mikrodulkių buvo naudojama 5 %, 10 %, 12,5 % nuo cemento masės. Buvo nustatytas gniuždymo stipris po 3, 7, 28 ir 90 parų. Iš atliktų tyrimų galima pastebėti, kad po 3 parų kietinimo bandinių su ceolitiniu priedu gniuždymo stipris didesnis nei kontrolinių t. y. pastebimas nuo 12 iki 25 % gniuždymo stiprio padidėjimas. Po 7 parų kietinimo naudojant 5, 10 ir 20 % ceolito priedo matomas iki 26 % gniuždymo stiprio padidėjimas, naudojant 15 % priedo gniuždymo stipris padidėja nežymiai. Po 28 parų kietinimo naudojant 15–20 % ceolitinio priedo cementbetonyje pasbetimas didžiausias gniuždymo stiprio didėjimas – 23 %. Po 90 parų kietinimo didžiausias gniuždymo stipris pasiekiamas kai yra naudojama 15 % ceolitinio priedo lygus 54 MPa, kontrolinių bandinių – 44 MPa. Naudojant silicio mikrodulkes jau po 3 parų kietinimo pastebimas žymus gniuždymo stiprio padidėjimas iki 25 %. Po 7 ir po 28 parų kietinimo didžiausios reikšmės buvo gautos naudojant 15 % ceolitinio priedo. Po 90 parų kietinimo buvo pasiektas 62 MPa gniuždymo stipris, naudojant 5 % silicio mikrodulkių, kai kontrolinio bandinio gniuždymo stipris – 44 MPa. B. Ahmadi atliko ir vandens įgėrio tyrimus 28 paras bandinius mirkant vandenyje. Gauta, kad kontroliniai bandiniai įgėrė – 2,6 %, naudojant ceolitinio

priedo 5 % įgėris – 2,1 %, naudojant 10 % – 2,2 %, 15 % – 2,0 %, bei naudojant 20 % įgėris – 1,98 %. Naudojant silicio mikrodulkes buvo gauta, kad naudojant vis didesnį kiekį šio priedo mažėja įgeriamumas atitinkamai 5 % priedo – įgėris 2,3 %, 10 % priedo – įgėris 2,0 %, 12,5 % priedo – 1,8 % įgėris (Ahmadi *et al.* 2010).

D. Vaičiukynienės, G. Skripkiūno ir kitų bendraautorių teigimu dėl hidrosodalito puculaninio aktyvumo ir hidroaliuminatinių fazių susidarymo cementiniame akmenyje jis turi teigiamą efektą cementinio akmens gniuždymo stipriui, ypač cemento hidratacijos pradžioje. Atlikti tyrimai parodė, kad didžiausią gniuždymo stiprį turėjo bandiniai su 15 % modifikuoto hidrosodalito. Bandinių stiprio padidėjimas gali būti susijęs su aktyviu SiO_2 ir Al_2O_3, esančiu modifikuotame hidrosodalite (Vaičiukynienė *et al.* 2012).

V. Sasnauskas, Š. Liuizas ir D. Vaičiukynienė atliko cementinių bandinių su ceolito priedu tyrimus. Nustatyta, kad tirtomis sąlygomis po 28 hidratacijos parų didžiausią gniuždymo stiprį turėjo bandiniai su 10 % gamtinio ceolito priedo kiekiu. Galima daryti prielaidą, kad gamtinio ceolito pucolaninės savybės reiškiasi ne iš karto, bet jos išryškėja po 28 hidratacijos parų. Taip pat nustatyta, kad betonuose iki 5 % cemento gali būti pakeista ceolitu, nepakeičiant betono gaminių mechaninių savybių (Sasnauskas *et al.* 2013).

V. Tydlitat tyrėjas nagrinėjo hidratacijos procesus vykstančius betonuose. Jo manymu efektyviausiai yra naudoti 10 % ceolito priedo, didinant priedo kiekį cementinėse struktūrose ceolitas atlieka daugiau smulkaus užpildo vaidmenį (Tydlitát *et al.* 2014).

C. Karakurt su kolegomis, atliko gniuždymo stiprio tyrimus su cemento skiediniais, kuriuose naudojo 10 %, 20 %, 30 %, 40 % ir 45 % ceolito. Gniuždymo stipris buvo nustatinėjamas po 2, 7, 28 ir 180 parų. Rezultatai parodė, kad po 2 ir 7 parų kietinimo bandinių su ceolitiniu priedu gniuždymo stipris buvo mažesnis už kontrolinius. Po 28 parų bandinių kietinimo naudojant 10–20 % ceolito buvo pastebimas 3,76–6,64 % stiprio padidėjimas. Po 180 parų buvo pastebėta, kad naudojant 10 % ceolitinio priedo yra padidinamas cemento mišinių gniuždymo stipris iki 12,6 %. Naudojant didesnį kiekį nei 30 % gniuždymo stipris yra mažesnis už kontrolinius (Karakurt *et al.* 2011).

Buvo tirta A modifikacijos sintetinio ceolitinio priedo įtaka cementinėms sistemoms. Nustatyta, kad ceolitinis priedas sumažina $Ca(OH)_2$ kiekį cementiniame akmenyje (Dabic *et al.* 2008).

Kinijos mokslininkai Gai-Fei Peng, Qiang Ma su kolegomis tyrė silicio mikrodulkių ir lakiųjų pelenų poveikį betono atsparumui šalčiui ir poringumui. Buvo gauta, kad įvedus į betono sudėtį pucolaninių priedų padidėjo porų tūrio kiekis, bei padidėjo vidutinis porų dydis, ko pasekoje yra gaunamas atsparesnis šalčiui betonas. Autorių teigimu pagrindiniai veiksniai lemiantis betono ilgaamžiškumą yra šie: vandens ir rišančiosios medžiagos santykis turi būti kuo mažesnis, naudoti

orą įtraukiančius bei pucolaninius priedus tokius kaip silicio mikrodulkes ar lakiuosius pelenus (Gai-Fei *et al.* 2007).

Paskutiniu metu paskelbta daug publikacijų, kuriose nagrinėjami ceolitų, kaip aktyvaus mineralinio priedo, hidratacijos procesai cementinėse sistemose. Daugelyje tyrimų ceolitai (gamtiniai ir sintetiniai) buvo naudoti kaip portlandcemenčio pakaitalai. Tačiau nėra duomenų, kaip ceolitų panaudojimas įtakoja betono atsparumą šalčiui, veikiant ciklišk ai užšaldant ir atšildant cementinį akmenį, betoną ar vibropresuotus betono gaminius, priklausomai nuo naudoto ceolito priedo kiekio.

1.3.1. Mineraliniais priedais modifikuoto cemento hidratacija ir cementinio akmens mikrostruktūra

Portlandcemenčio didžiąją dalį sudaro kalcio silikatai. Jų gali būti iki 80 %, likusią dalį sudaro aliuminatai ir aliumoferitai, bei malimo metu pridedamas gipsas apie 5 %.

Sumaišius cementą su vandeniu, skirtingi cemento mineralai sudaro įvairius hidratuotus junginius. Prasideda fizikiniai ir cheminiai procesai: hidratacija, koloidacija, kristalizacija. Portlandcemenčio hidratacija ir kietėjimas yra sudėtingas procesas, kurio metu įvairaus dydžio dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus (Lothenbach *et al.* 2006; Eisinas *et al.* 2009).

H. F. W. Taylor teigimu cemento hidrataciją pagrinde įtakoja šie veiksniai (Taylor 1997):

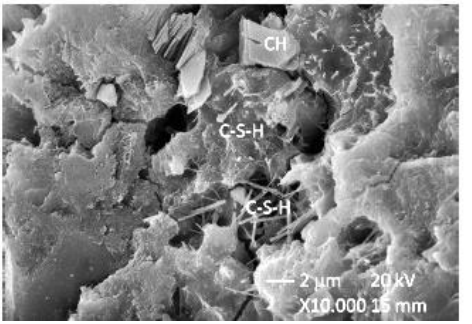
- cemento dalelių smulkumas ir granuliometrinė sudėtis;
- vandens ir cemento santykis (V/C);
- klinkerio mineralinė sudėtis;
- priedai, skirti klinkerio malimui gerinti ir cemento tešlos savybėms koreaguoti, skirti daliai klinkerio pakeisti, t. y. mikrosilicio dioksido dulkės, šlakai ir kt.

H. F. W. Taylor, E. Gallucci ir kitų tyrėjų teigimu cemento hidratacijoje išskiriami trys etapai (Gallucci *et al.* 2010):

- pradinis arba paruošiamasis – sotaus tirpalo susidarymas produkto atžvilgiu;
- koloidacijos – tiesioginė hidratacija, susidarant geliniams produktams;
- kristalizacijos etapas koloidinių dalelių persikristalizavimas į didesnius kristalų darinius.

Pradiniame arba paruošiamąjame etape iškarto po susilietimo su vandeniu prasideda savaiminis cemento tirpimas. Kietojoje fazėje išsiskiria nedidelis kiekis

etringito, kalcio hidrosilikatai ir kalcio hidroksidas. Tai trunka apie 6 valandas. Antrajame etape iš persotinto tirpalo toliau susidaro ir didėja kalcio hidrosilikatai. Reaguojant klinkerio aliuminatiniams junginiams su gipsu susidaro trisulfačio kalcio hidrosulfoaliuminato kitaip vadinamo etringito hidratai. Maksimali šio hidrato koncentracija pasiekiama antrosios stadijos pabaigoje. Šis etapas trunka nuo 6 iki 24 valandų. Po 24 valandų hidratacijos vykstantys procesai vadinami kristalizacijos etapu. Šiame etape etringito junginiai su likusiais klinkerio mineralais sudaro viensulfačius kalcio hidrosulfoaliuminatų hidratus. Kalcio hidrosilikatų ir kalcio hidroksidų kiekiai bei kristalų matmenys didėja (Taylor 1997; Lothenbach *et al.* 2006).



1.5 pav. Kalcio hidrosilikatai (C-S-H) ir kalcio hidroksidas (CH) (Trigo *et al.* 2013)
Fig. 1.5. Calcium hydrosilicate (C-S-H) and calcium hydroxide (CH) (Trigo *et al.* 2013)

G. Skripkiūno teigimu cemento hidratacijos metu bei hidratavusio cementinio akmens sudėtyje svarbiausi produktai, yra (Skripkiūnas 2007):

- kalcio hidrosilikatai;
- kalcio hidroksidas;
- kalcio hidrosulfoaliuminatas – trisulfatė (AF_t) arba viensulfatė (Af_m) forma.

Kalcio hidrosilikatas tai yra portlandcemenčio ir vandens sąveikos rezultatas. Hidratuojantis pagrindiniams portlandcemenčio klinkerio mineralams C_3S ir β-C_2S, susidaro submikroskopiniai gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai. Šiems kalcio hidrosilikatams priskiriami pusiaskristaliniai, neturintys aiškios kristalų struktūros tobermorito grupės mineralai – C-S-H (I) ir C-S-H (II), kurie kietėjančiame cemente sudaro Teiloro tobermorininį gelį. Nuo tobermoritinio gelio kiekio ir sudėties priklauso cemento tešlos savybės (Martusevičius *et al.* 2002; Skalny *et al.* 1980).

Tobermoritinis gelis, kitaip vadinamas naujadarų geliu, yra koloidinė sistema, kurios dispersinė fazė yra kalcio hidrosilikatų submikrokristalai, sudarantys portlandcemenčio klinkerio silikatinių fazių (trikalciosilikato ir dikalciosilikato) hidratacijos metu. Tobermoritinis gelis yra svarbiausias cemento akmens struktūros komponentas, nuo kurio kiekio ir sudėties priklauso cemento tešlos ir cemento akmens savybės. Tobermoritinis gelis užima 50–60 % cementinio akmens struktūros (Skripkiūnas 2007; Jeffery *et al.* 2004)

Kalcio hidrosilikato C-S-H struktūra yra labai panaši į tobermorito $C_3S_2H_3$ struktūrą, kuris randamas gamtoje ir galimai išreikštinas $C_5S_{4\text{-}6}H_n$ formule. Šis junginys labai lengvai susidaro kambario temperatūroje (Richardson 1999).

T. C. Powers and T. L. Brownyard pirmieji 1940 m. pradėję tyrimus su kalcio hidrosilikatais. 1950 metais buvo pradėta, elektroninio mikroskopo pagalba, stebėti C-S-H morfologiją. Iki 1970 metų tyrėjas S. Diamond buvo aprašęs keturis portlandcementyje pastebėtus morfologijos tipus (Diamond 1977). S. Diamond C-S-H klasifikavimo sistema, išliko pakankamai ilgą laiką. C-S-H morfologija priklausomai nuo kietėjimo sąlygų yra skirtoma į du pagrindinius tipus (Skripkiūnas 2007; Jeffery *et al.* 2004; Diamon *et al.* 1971):

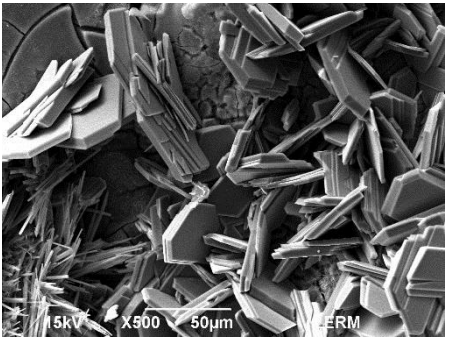
- kambario temperatūroje susidarantys mažo bazingumo C-S-H (I) tipo, kai Ca/Si santykis yra nuo 0,67 iki 1,5;
- kietėjant vandens persotintoje aplinkoje susidarantys didelio bazingumo C-S-H (II) tipo, kai Ca/Si santykis yra nuo 1,5 iki 2,0.

Hidratacijos metu drėgstant C_3S milteliams, dėl miltelių drėkimo ir mineralų tirpimo išskiriama šiluma. H. F. W. Taylor teigimu šilumos išsiskirimas skirstomas į tris stadijas. Pirmojoje stadijoje, kalcio hidrosilikatas apie C_3S daleles sudaro difuzinį hidrato sluoksnį, kuris neleidžia vandeniui skverbtis į gilesnius C_3S sluoksnius. Ši stadija trunka apie 30 minučių. Pasibaigus pirmąjai reakcijai (difuzinio hidrato sluoksnio susidarymui), vyksta difuzinis masės mainų per hidrato plėvelę procesas, kitaip vadinamas indukcinis periodas. Trukmė – nuo 4 iki 5 valandos. Trečioji stadija apibūdinama kaip reakcija tarp gilesnių C_3S sluoksnių ir vandens. Šios stadijos metu susidarantys kalcio hidrosilikatai sunaudojami anksčiau susidariusių hidratų augimui (Taylor 1997).

Didėjant Ca/Si, mažėja C-S-H kristališkumas. Atitinkamai nuo Ca/Si priklauso ir C-S-H morfologija: C-S-H (I) tipo hidrosilikatai būna plokštelių (lapelių) pavidalo, o C-S-H (II) plaušelių pavidalo (Skripkiūnas 2007).

Kalcio hidroksidas kitaip vadinamas portlanditu. Jis sudaro apie 25% hidratavusio cemento tūrio. Portlanditas cemento hidratacijos metu sudaro net iki 1000 kartų didesnius kristalus už C-S-H daleles. $Ca(OH)_2$ kristalai, kurių dydis 0,1 mm, auga vandeniu užpildytose porose, ne visiškai hidratavusių cemento dalelių paviršiuje. Paprastai kristalai susidaro heksagonalinių arba kitokios formos plokštelių pavidalo. Kristalų dydis ir forma priklauso nuo cemento akmens kietėjimo tem-

peratūros. Kalcio hidroksidas neturi gerų rišamųjų savybių pradiniu cemento kietėjimo metu, bei turi neigiamą įtaką sukietėjusio cemento akmens atsparumui drėgmei ir rūgščių poveikiui dėl didelio jo tirpumo (Skripkiūnas 2007).



1.6 pav. Portlanditas (Shi 2001)
Fig. 1.6. Portlandite (Shi 2001)

Pirminis trisulfatis kalcio hidrosulfoaliuminatų (etringito) formavimasis iš C_3A ir gipso esančio kalcio hidrokside prasideda tik cemento dalelėms susilietus su vandeniu.

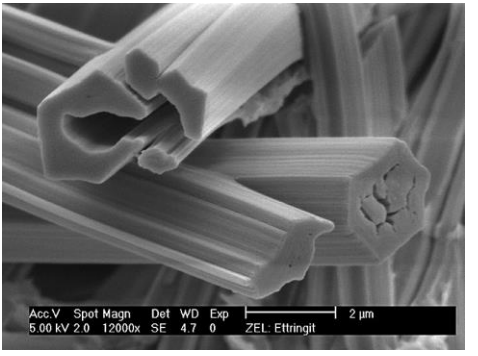
Etringitas ($C_6AS_3H_{32}$) šešiakampės prizmės formos kristalai, kurių ilgis iki 10 kartų didesnis už storį kitaip vadinami adatomis. Kalcio hidrosulfoaliuminatai sudaro iki 20 % hidratavusio cemento tūrio. Etringito susidarymas yra siejamas su dideliu kietosios fazės tūrio padidėjimu – tai dažniausiai aiškinama dideliu kiekiu kristalizacinio vandens etringite (Skripkiūnas 2007; Stark 2000). H. W. F. Taylor'o teigimu kalcio hidrosulfoaliuminato kristalų dydis – 10 µm, vidutinis tankis 1750 kg/m³ (Тейлор 1969).

Monosulfatis kalcio hidrosulfoaliuminatas ($C_5AŚH_{12}$) yra vienas iš grupės komponentų, kurių formulė $C_4AŚ_nH_y$. Šie komponentai susidaro cemento hidratacijos metu iš etringito ir kalcio hidroaliuminatų. Jo kristalai yra heksagonalinių plokštelių arba netaisyklingos, „rožės" formos, 0,1 µm ilgio, tankis 1950 kg/³. Kalcio hidroaliuminatai, hidroferitai ir etringitas sudaro cementinio akmens kristalinę sąaugą. Cementinio akmens kristalinė sąauga susidaro kristalizuojantis iš skystosios fazės įvairiems kristalams ir jiems vėliau suaugant. Cementinio akmens kristalinė sąauga susidaro iš mikroskopinių kristalų, atskirtų tobermoritinio gelio (Skripkiūnas 2007; Тейлор 1969).

Kumar teigimu pucolaninė reakcija tai yra kai reaguoja kalcio hidroksidas ir pucolaninis priedas. Skirtumas tarp pucolaninės reakcijos ir cemento hidratacijos:

- pucolaninė reakcija yra lėtesnė, nes pucolaninis priedas lėtina šilumos išsiskyrimą;

- pucolaninės reakcijos produktai efektyviai užpildo kapiliarines erdves, todėl pagerėja gaminių stipruminės savybės ir vandens nepralaidumas (Kumar *et al.* 1993).



1.7 pav. Etringitas (Stark *et al.* 2000)
Fig. 1.7. Ettringite (Stark *et al.* 2000)

Ceolito naudojimas cementinės tešlos bandiniuose sumažina $Ca(OH)_2$ kiekį, susidariusį hidratuojantis cemento mineralams ir dėka jo susiformuoja hidratacijos produktai panašūs į cemento hidratacijos produktus. Nustatyta, kad pucolaninės ceolito reakcijos yra gana lėtos hidratacijos pradžioje, bet jos ženkliai pagreitėja po 28 parų hidratacijos (Perraki *et al.* 2010).

A. S. Brykov ir kolegų teigimu lakieji pelenai ir SiO_2 mikrodulkės, naudojamos cementiniame mišinyje veikia cemento mineralų hidratacijos eigą bei galutinio produkto savybes (Brykov *et al.* 2010).

R. Snellings, G. Mertens, O. Cizer ir J. Elsen ankstyvąją bandinių iš cemento ir ceolito mišinių hidrataciją ir pucolaninę reakciją tyrė taikydami sinchotrono rentgeno spindulių miltelių difrakcijos metodą ir Rietveldo kiekybinę analizę. Šabazitas ir Na+, K+ ir Ca_2+ jonų mainų reakcijose dalyvavęs ceolitas buvo sumaišyti, masės santykiu 3 : 7, su portlandcemenčiu. Bandiniai hidratuoti 40 °C temperatūroje. Atliekant eksperimentą paaiškėjo, kad pridėjus ceolito yra paspartinama C_3S hidratacijos pradžia. Kinetinė C_3S sąnaudų analizė parodė, kad gaubiamasis C-S-H sluoksnis yra plonesnis ir ne toks tankus. Autorių nuomone, ceolito pucolaninis aktyvumas priklauso nuo ceolito kintamo katijonų kiekio ir jo kristališkumo laipsnio. Pridėjus ceolito keičiasi struktūrinis C-S-H produktų išsiskyrimas. Ilgesnės silikatų grandinės ir žemesnis C/S santykis nustatomi remiantis C-S-H reakcijos beta dalelių parametro išsiskyrimu (Snellings *et al*. 2010).

Kauno technologijos universiteto mokslininkai teigia, kad ceolitiniai priedai cementinėse sistemose jų hidratacijos procese įtakoja portlandito mineralo persikristalinimą į kalcio hidrosilikatinius produktus ir į susidariusių kalcio hidrosilikatų naujadarų morfologiją (Vaičiukynienė *et al*. 2014).

Mokslininkai B. Pacewska, I. Wilinska, M. Bukowska ir W. Nocun-Wczelik analizavo ceolitinio katalizatoriaus atliekos priedo įtaką cemento hidratacijai ir cementinių skiedinių savybėms, pakeičiant juo cemento arba smėlio dalį. Tyrimais buvo nustatyta, kad esant ceolitiniam priedui dėl pucolaninės reakcijos cemento masėje sumažėjo $Ca(OH)_2$ kiekis, padidėjo bandinių hidratuotos masės paviršiaus plotas ir sumažėjo vidinių porų skersmuo (Pacewska *et al*. 2002).

Nustatyta, kad A modifikacijos ceolitinis priedas sumažina $Ca(OH)_2$ kiekį cementiniame akmenyje. Ceolito priedas cementinėse sistemose skatino monosulfoaluminatinių ir karboaluminatinių junginių susidarymą (Dabic *et al*. 2008).

1.3.2. Mineraliniais priedais modifikuoto cementinio akmens poringumas ir ilgaamžiškumas

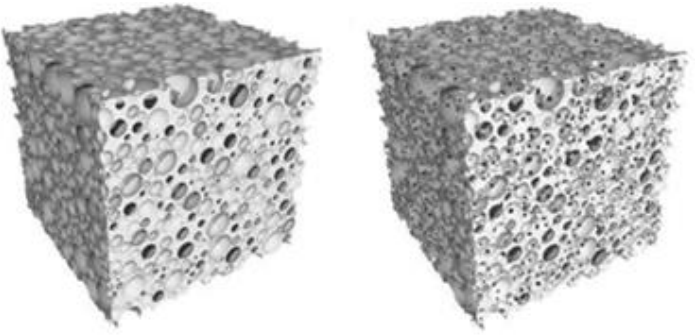
Poringos medžiagos struktūra yra labai svarbus mikrostruktūros rodiklis dėl savo įtakos medžiagos fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei ilgaamžiškumui. Poringos medžiagos fizikinės ir mechaninės savybės labai priklauso nuo to, kaip įvairiausių dydžių poros yra pasiskirsčiusios medžiagoje. Medžiagos, kurių bendras poringumas yra vienodos gali turėti visiškai skirtingas savybes dėl to, kad jose yra mažas skaičius didelių porų arba didelis skaičius mažų porų. Poringąją struktūrą yra labai sunku charakterizuoti dėl egzistuojančių skirtingos formos ir dydžio porų bei jų tarpusavio ryšio (Kallipi 2006).

Sukietėjęs cementinis akmuo, cementinis skiedinys ar betonas yra poringos medžiagos, į kurias gali įsiskverbti dujos bei skysčiai. Poros gali daryti įtaką medžiagos savybėms įvariais būdais. Gniuždymo stipriui ir tamprumui visų pirma turi įtakos bendro porų tūrio, porų dydžio, porų pasiskirstymas medžiagoje, didžiausių porų dydis, forma ir ryšis tarp porų. Susitraukimas daugiausia yra porų sienelių paviršiaus energijos pasikeitimo funkcija, kuri priklauso nuo poringosios sistemos bendrojo paviršiaus ploto. Ilgaamžiškumas, priklauso nuo atsparumo šalčiui ir yra kontroliuojamas įtrauktų oro porų tūriu ir tarpu tarp jų (Brown *et al.* 1991; Hearn *et al.* 1994).

Hidraulinio slėgio jėgos dydis priklauso nuo porų užpildymo vandeniu laipsnio ir šaldymo greičio. Jeigu vandeniu užpildoma mažiau kaip 75 % porų, užšąlančio vandens slėgis nepavojingas. Manoma, kad užšąlančiame gaminyje veikia ir osmosinio slėgio jėgos. Vandenyje, kuris yra porose, būna ištirpusių junginių ir druskų. Vandeniui virstant ledu, tirpalo koncentracija didėja, ir per porų sieneles vyksta osmoso reiškiniai, kuo medžiaga mechaniškai stipresnė, tampresnė ir kuo mažiau užpildytos vandeniu poros, tuo medžiaga atsparesnė šalčiui. Cementinio

akmens vandens įmirkis ir atsparumas šalčiui priklauso nuo porų bei kapiliarų dydžio, jų pasiskirstymo ir pobūdžio, porų uždarumo. Uždaros ir nedidelės poros nevisiškai užsipildo vandeniu. Neužsipildžiusios arba nevisiškai užsipildžiusios vandeniu poros yra vadinamos rezervinėmis. Šąlant į tokias poras gali pereiti dalis kitose, visiškai užpildytose porose esančio vandens, ir taip gali susidaryti vietą plėstis ledui. Kad šąlantis vanduo spėtų pereiti iš pilnų į pustuštes poras, atstumas tarp jų turi būti nedidelis. Yra duomenų, kad cementiniame akmenyje pakankamas nuotolis tarp porų yra 0,25 mm (Невиль 1972).

Cementinio akmens atsparumą šalčiui mažina atviros poros ir kapiliarai, kurie susidaro garuojant iš cementinio akmens laisvajam vandeniui. Tokių porų ir kapiliarų kiekis priklauso nuo V/C santykio dydžio. Kuo daugiau į cementinio akmens mišinį pripilama vandens, tuo daugiau lieka nesurišto vandens, o jam išgaravus, atvirų porų (Vektaris 2006).



a) b)

1.8 pav. Betono poringumas: a) uždaros poros, b) atviros poros (Whiting *et al.* 1998)
Fig. 1.8. Concrete porosity: a) closed pores, b) the open pores (Whiting *et al.* 1998)

Uždarosios poros formuojasi iš aplinkos įtraukiant orą ir dėl kietėjančio cementinio akmens kontrakcijos. Oro įtraukimą skatina kai kurie specialūs priedai, o kontrakcija įvyksta savaime. Įtraukto oro poros ir kontrakcinės poros sudaro uždaras poras, kurios pagerina atsparumą šalčiui. Cementiniame akmenyje yra dar vadinamosios cementinio gelio poros, tačiau jos yra labai mažos. Manoma, kad jose ledas susidaryti negali ir nagrinėjant cementinio akmens atsparumą šalčiui, į jas nekreipiama dėmesio.

Didelis įtraukto oro kiekis taip pat yra nepageidautinas, nes gali sumažinti cementinio akmens mechaninį stiprumą ir pabloginti kitas jo savybes. Paprastai, kiekvienam procentui įtraukto oro tūrio, cementinis akmuo praranda apie penkis procentus savo gniuždymo stiprio (Vektaris 2006).

Egzistuoja betono atsparumo šalčiui kriterijus $K_š$ − tai yra uždaro poringumo P_u (įtrauktas oras + kontrakcinės poros) ir atviro poringumo P_a (kapiliarinės poros) santykis: $K_š = P_u / 0{,}09$ Pa. Oro kritinis kiekis yra apie 3 %. Vadinasi, jeigu betono arba skiedinio sutankintame mišinyje − gaminio pusfabrikatyje įtraukto oro yra daugiau kaip 3 %, galima tikėtis, kad gaminys bus šalčiui atsparus. Reikalingas įtraukto oro kiekis dar priklauso ir nuo betono mišinio sudėties, cemento kiekio, V/C santykio, užpildų dydžio, įtraukto oro porų pasiskirstymo bei dydžio ir kt. (Шейкин *et al.* 1989).

Cementinio akmens stiprumo, ilgaamžiškumo rodikliai daugiausia priklauso nuo cemento sąnaudų bei vandens ir cemento santykio (V/C) sąnaudų kuriam didėjant betono kokybė blogėja (Kallipi 2006).

K. P. Mehta teigimu cementiniame akmenyje esančios poros pagal formą ir dydį gali būti skirtomos į tris pagrindines grupes: kapiliarinės poros, gelio poros, oro poros (Mehta *et al.* 1993).

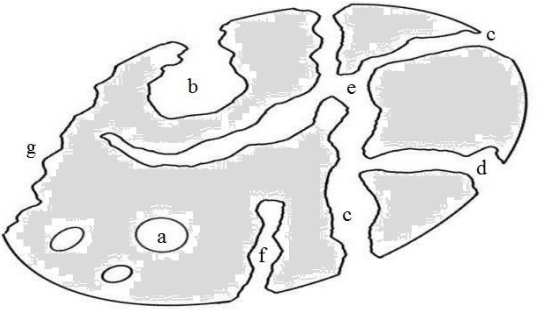
Kapiliarinės poros cementiniame akmenyje atsiranda išgaravus pertekliniam vandeniui kuris susidaro gaminant betono mišinį. Dažniausiai, gaminant mišinius, imama daugiau vandens nei reikia cheminėms reakcijoms, kurios vyksta cementiniam akmeniui kietėjant. A. K. Kallipi teigimu kapiliarinės poros yra atviros ir lengvai užsipildo vandeniu. Nuo vandens kiekio cementiniame akmenyje priklauso sukeliamas ardomasis poveikis šaldymo metu. Galima teigti, kad kuo didesnis kapiliarinių porų kiekis bei dydis, tuo mažesnis jo atsparumas šalčiui (Kallipi 2006). I. Soroka ir G. Skripkiūno teigimu kapiliarinių porų kiekis sukietėjusiame cementiniame akmenyje priklauso nuo V/C santykio (Skripkiūnas 2007; Soroka 1979). T. C. Powers nuomone cementinio akmens atsparumas šalčiui padidėja sumažėjus V/C santykiui iki 0,4 ir mažesnio (Powers 1949). R. Feldman nustatė, kad kapiliarinėse porose esantis vanduo visiškai užšąla, kai jo temperatūra tampa mažesnė kaip –13 °C, o temperatūros atkarpa nuo 0 °C iki –13 °C yra ledo formavimosi kapiliarinėse porose periodas (Feldman 1970).

Gelio poros neturi įtakos cemento akmens atsparumui šalčiui, nes jos yra labai smulkios. Jų dydis nuo 1,5 iki 2,0 nm (Skripkiūnas 2007; Taylor 1997; Kallipi 2006; Rostam 1992; Naujokaitis 2007). H. Romberg yra nustatęs, kad gelio poros dėl savo smulkumo ir nebuvimo laisvo vandens porose, neturi didelės įtakos betono stiprumui ir laidumui (Romberg 1978).

S. Zhenhua su bendraautoriais nustatė, kad naudojant orą įtraukiančius priedus pastebimas mažesnis cementinių bandinių plėtimasis ir sumažinamas paviršiaus irimas naudojant druskų tirpalus (Zhenhua *et al*. 2010).

A. K. Kallipi teigimu oro poros atlieka rezervinių tūrių funkciją. Oro poros, skirtingai nei kapiliarinės poros didina cementinio akmens atsparumą šalčiui, nes jos yra uždaros ir vanduo į jas nepatenka, jų forma artima sferai, dydis svyruoja nuo 50 iki 300 μm, susidaro maišant mišinius (Kallipi 2006).

Poros gali būti suskirstytos pagal jų ryšį su aplinka (1.9 paveikslas). Poros, kurios jungiasi su išorine aplinka yra atviros (b, c, d, e ir f). Atviros tik iš vieno galo(b, f). Jos taip pat apibūdinamos kaip aklosios (baigtinės) poros. Kitos gali būti atviros abiejuose galuose (e). Poros neturinčios jokio ryšio su aplinka – uždarosios (a).



1.9 pav. Porų klasifikacija pagal jų ryšį su aplinka: a – uždaros poros; b, f – atviros poros iš vieno galo; c, d, g – atviros poros; e – atviros poros abiejuose galuose
Fig. 1.9. Pore classification by their relationship to the environment: a – closed pores; b, f – open pores at one end; c, d, g – open pores; e – open pores at both ends

Oro porų smulkumas, tai dar viena savybė kuri įtakoja cementinio akmens atsparumą šalčiui. Cemento akmenyje esant tam pačiam oro kiekiui, smulkesnių oro porų yra daugiau ir atstumai tarp jų mažesni. Šiuo atveju vanduo, veikiamas ledo slėgio, turi prasiskverbti iki oro poros. Kai vidutinis atstumas tarp oro porų yra mažiau kaip 200 μm cementinis akmuo atsparus šalčiui (Skripkiūnas 2007; Kallipi 2006; Naujokaitis 2007; Attiogbe *et al.* 1997; Attiogbe *et al.* 1996).

Medžiagos irimas dėl cikliško užšaldymo ir atšildymo vyksta dėl kelių priežasčių (Skripkiūnas 2007; Powers 1945; Macinni *et al.* 1973; Hudec 2000):

- vandens hidrostatinio slėgio, susidarančio užšąlant vandeniui ir didinat tūrį;
- ledo kristalų susidarymo ir didėjimo kapiliarinėse porose;
- osmosinio slėgio, susidarančio dėl šarmų arba druskų koncentracijų skirtumų skystojoje fazėje.

Mikrokapiliarai, kurių spindulys mažesnis nei 0,1 μm, gali pasidengti plėvele dėl garų absorbcijos iš aplinkos. Makrokapiliarai, kurių spindulys didesnis kaip 0,1 μm, skysčiu gali būti užpildyti tik esant tiesioginiam kontaktui su juo. Be to, makrokapiliarų bruožas – jie ne tik nesugeria drėgmės iš aplinkos, bet iš savęs atiduoda drėgmę aplinkai (Kallipi 2006).

Pagrindinė irimo, trūkinėjimo, trupėjimo ir aižėjimo priežastis yra ta, kad gaminio porose užšąlančio vandens, virtusio ledu, tūris didėja. Vandens tankis yra 1 g/cm^3, o ledo 0,917 g/cm^3. Ledas užima 9 % didesnį tūrį negu vanduo. Ledo kristalai slegia sukietėjusio cementinio akmens porų bei kapiliarų sieneles, plečia visą gaminį ir gali jį suardyti (Cai *et al.* 1998; Zuber *et al.* 2000).

Ledas yra labai stipri medžiaga ir jo adhezija su hidrofilinėmis medžiagomis, kaip kad cementinis akmuo yra didelė. W. Micah Hale kartu su kitais mokslininkais nustatė, kad vanduo, esantis kapiliarinėse porose, ne visuomet užšąla 0 °C temperatūroje. Šią užšalimo temperatūrą lemia porų dydis ir sudėtis. Kai poros mažėja, temperatūra, reikalinga vandeniui užšalti, taip pat mažėja. Pavyzdžiui, porose, kurių skersmuo 10 nm, vanduo neužšals iki –5 °C, o porose, kurių skersmuo 3,5 nm, vanduo neužšals iki –20 °C (Shang *et al.* 2008; Coussy *et al.* 2008).

Cementinio akmens irimas dėl šalčio poveikio yra dažniausiai pasitaikantis cementinio akmens gaminių destrukcijos atvejis. Ciklišk ai šaldomas ir atšildomas vandens prisotintas cementinis akmuo, kaip ir kitas mineralinis kietasis kūnas, gali suirti (Vektaris *et al.* 2006).

Cementinio akmens ilgaamžiškumas gali būti suprastas ir pagerintas tik analizuojant kompleksą sąveikų tarp poringos struktūros ir aplinkos. Daugiausia ilgaamžiškumą bloginančių mechanizmų yra susiję su migracijos procesais. Vandens absorbcija ir druskos tirpalų judėjimas kapiliarais yra keli iš migracijos procesų, kurie žymiai sutrumpina cementinio akmens eksploatacinį laiką – kontroliuojamą poringumo ir porų dydžio pasiskirstymo. Ištirpę jonai gali taip pat prasiskverbti į cementinį akmenį difuzijos būdu per porose esantį skystį. Taip pat, dujos kaip CO_2 gali patekti į medžiagą per dalinai vandeniu užpildytas poras ir inicijuoti reakcijas su vientisa medžiaga. Migracijos mechanizmas labai priklauso nuo porų dydžio pasiskirstymo, kuris cementiniame akmenyje yra pakankamai platus ir svyruoja nuo nanometrų iki milimetrų (Kallipi 2006).

R. Mačiulaitis yra plačiai nagrinėjęs drėgmės migracijos klausimus. Autoriaus teigimu, greičiau suįra tie bandiniai, kurie yra šaldomi tūriniu metodu, nes ledui skverbiantis į gilesnius struktūros sluoksnius, drėgmės migracija neribojama – ji migruos ir išsiskirstys visų užšaldomų ir atšildomų paviršių link (Мачюлайтис 1980). Kitame savo darbe autorius pabrėžia, kad vandens užšalimo atveju nedidelio kapiliarinio įgerio keramikoje (struktūros artimesnėje betonui), vandens migracija vyksta šilumos nukreipimo kryptimi (Мачюлайтис 1997).

Cementinio akmens korozijai mažinti mokslininkų teigimu galima būtų naudoti pucolaninius priedus (Tutanli *et al.* 2005; Goktepe *et al.* 2006). N. Asrara teigimu amorfinio silicio dioksidas pagerina apsaugą nuo korozijos ir didina betono stiprumą, mažinant struktūros poringumą bei reaguojant su kalcio hidroksidu, formuojant CSH kristalus. Reakcija baigiasi $Ca(OH)_2$ sumažėjimu, bei C-S-H kiekio padidėjimu, kuris suteikia betonui tvirtumą ir ilgaamžiškumą (Asrara *et al.* 1999).

Pirmuosius tyrimus užšaldant ir atšildant cementinį akmenį atliko T. C. Powers (Powers 1945; Powers 1949), kartu su savo bendradarbiais T. L. Brownyard ir R. A. Helmuth (Powers *et al.* 1947; Powers *et al.* 1947; Powers *et al.* 1953). T. C. Powers pristatė vandens hidrostatinio slėgio teoriją, kurioje pareiškė, kad užšaldant ir atšildant cementinį akmenį vanduo užšąla pirmiausiai didelėse porose, vėliau vanduo skverbiasi į mažesnes kapiliarines poras. Užšąlus vandeniui mažose kapiliarinėse porose, užšąlusio vandens plėtimasis ir sukeliai hidrostatinį slėgį, ko pasekoje betonas suyra. Taip pat T. C. Powers nustatė, kad vienas svarbiausių betoną ardančių veiksnių užšaldymo ir atšildymo metu yra neužšąlusio vandens judėjimas betono porose link užšąlusių zonų veikiant slėgiui kapiliarinėse porose (Powers 1945; Powers 1949).

Everett ir Haynes paskelbė, kad ledo kristalai susidarę porose, pastoviai didėja, ir skverbiasi gilyn į cementinio akmens mažesnes poras, taip užpildydamas kapiliarines poras vandeniu ar šaldomuoju tirpalu. Vandeniui ar šaldomajam tirpalui šąlant t. y. tūriui didėjant apie 9 % cementinis akmuo yra veikiamas vidinių įtempimų, ko pasekoje cemento akmuo suyra (Everett 1961; Everett *et al.* 1965).

Užšąlant vandeniui kapiliarinėse porose ir susidarant ledui, jo tūris didėja iki 9 %, dėl to susidaro didelis neužšąlusio vandens hidraulinis slėgis bei vidiniai įtempimai rišiklio matricoje. Pakartotinai vykstant vandens užšąlimo procesui konglomerato porose ir mirkymui atšildymo metu, jos vis daugiau užsipildo vandeniu ir vis labiau ardo konglomerato struktūrą iki visiško suirimo. Šis procesas vyksta nuo paviršiaus į konstrukcijos gilumą (Skripkiūnas 2007; Everett 1961; Everett *et al.* 1965; Macinni *et al.* 1973).

G. Litvan teigimu betoną veikiant cikliškai užšaldant ir atšildant, irimas vyksta ne tik dėl užšąlančio vandens plėtimosi betono uždarose ir atvirose porose, bet ir dėl kapiliarinėse betono porose užšąlančio vandens (Litvan 1973).

C. Macinnis ir J. Beaudoin nagrinėdami cikliškai užšąldomo ir atšildomo betono ilgaamžiškumo priklausomybę nuo konglomerato užsipildymo (įsotinimo) vandeniu laipsniu, nustatė, kad vienas svarbiausių veiksnių ardantis betoną cikliško užšalimo ir atšilimo metu pradinėje konglomerato kietėjimo stadijoje yra vandens slėgis, susidarantis kapiliarinėse porose, užšąlant vandeniui (Macinni *et al.* 1973).

T. C. Powers nustatė, kad porų vanduo juda iš tų kapiliarinės erdvės dalių, kuriose iš pradžių susidaro ledas, į kitas betono matricos dalis, tai vyksta dėl osmosinio slėgio, kurį sukelia medžiagos neįeinančios į susiformavusio ledo struktūrą (Powers 1953).

Naudojant druskos tirpalus cikliškai užšaldant ir atšildant cementinį akmenį atsiranda osmosinio slėgio mechanizmas, kuris susidaro dėl šarmų arba druskų koncentracijų skirtumų skystojoje fazėje (Hudec 2000). J. J. Valenza II teigimu, osmosinis slėgis nėra pagrindinė betono ilgaamžiškumo mažėjimo priežastis, veikiant NaCl tirpalu (Valenza *et al.* 2007a).

J. Šelih teigimu veikiant cemento akmenį druskų tirpalais, jo irimas dėl cikliško užšaldymo ir atšildymo pagreitėja dėl susidarančio osmosinio slėgio, ko pasekoje irimo procesas pagreitėja 4–5 kartus. Ledą tirpdančių druskų poveikis pasireiškia kelių betonuose, betoniniuose aplinkos tvarkymo gaminiuose ir kt. Dažniausiai ledą tirpdančios druskos yra: NaCl (natrio chlorido) iki –11 °C, $MgCl_2$ (magnio chlorido) iki –24 °C, $CaCl_2$ (kalio chlorido) iki –25 °C (Šelih 2010).

J. J. Valenza II ir G. W. Scherer pateikė šalčio teoriją, kur teigiama, kad betono paviršiuje formuojantis ledui bei vykdant šaldymą ledas pradeda trauktis, ko pasekoje lede yra sukeliami tempimo įtempimai. Priklausomai nuo tirpalo koncentracijos yra pasekmės kurios skirstomos kai yra naudojama 0,1 % druskos koncentracija, 1–5 % druskos koncetracija ir 10–20 % druskos koncetracija. Pirmuoju atveju dėl ledo formavimosi ir tolimesnio ledo užšąlimo susidarę tempimo įtempiai neviršija ledo tempimo stiprio, todėl ledas ir betonas neskilinėja. Antruoju atveju kai yra naudojama pavojinga druskos koncentracija – dėl ledo formavimosi ir tolimesnio ledo užšąlimo, susidarę tempimo įtempiai viršija tempimo stiprį. Trečiuoju atveju esant dideliai druskos koncentracijai ledo sluoksnis yra per silpnas sudaryti įtempimus, todėl ledas suskilinėja, o atpleišėjimas nevyksta (Valenza *et al.* 2006).

Mokslininkai Hudec, Kaufmann, Marchand ir kt. yra labai plačiai nagrinėję, ciklišką užšaldymą ir atšildymą, naudojant druskų tirpalus, bei jų poveikį betonams bei cementiniam akmeniui (Hudec 2000; Kaufman 2004; Marchand *et al.* 1999).

J. Marchand, J. Valenza ir kitų tyrėjų duomenimis didžiausias druskų poveikis cementiniam akmeniui, veikiant cikliniu atšildymu ir užšaldymu, yra tada kai naudojama 3 % druskų tirpalai (Marchand *et al.* 1999; Valenza *et al*. 2007a; Valenza *et al*. 2007 b).

J. Šelih teigimu didžiausias ardomasis poveikis yra veikiant cementines medžiagas $CaCl_2$ tirplais (Šelih 2010). Sutter teigimu pavojingiausi druskos tirpalai tiltų konstrukcijų ilgaamžiškumui yra $MgCl_2$ ir $CaCl_2$ (Sutter *et al.* 2006).

E. Janavičius yra tyręs betono atsparumą šalčiui ir ledą tirpdančių druskų poveikį. Buvo naudojami šaldymo tirpalai: H_2O, NaCl 5 %, $CaCl_2$ 5 % ir $MgCl_2$ 5 %. Gauta, kad po 28 užšaldymo atšildymo ciklų mažiausi masės nuostoliai buvo gauti naudojant šaldomąjį tirpalą – vandenį (0,002 kg/m^2), o didžiausi – 5 % $CaCl_2$ (0,355 kg/m^2). Naudojant NaCl ir $MgCl_2$ šaldymo tirpalus masės nuostoliai gauti atitinkamai 0,281 kg/m^2 ir 0,076 kg/m^2. Po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų buvo matuojamas betono gniuždymo stipris, gauta, kad veikiant betono paviršių 5 %$CaCl_2$ tirpalu betono gniuždymo stipris sumažėjo 12,4 %, naudojant 5 % NaCl ir 5 % $MgCl_2$ ledą tirpadančių druskų tirpalus gniuždymo stiprio sumažėjimas yra atitinkamai 5,1 % ir 7,5 %. Kai šaldymo tirpalas buvo naudotas vanduo po 28

užšaldymo ir atšildymo ciklų gniuždymo stipris nežymiai padidėjo 3,2 % (Janavičius 2011).

Z. Kamaičio teigimu žiemą barstant tiltus cheminiais elementais yra taikomi tam tikri apribojimai, tačiau chloridų ant tiltų paprastai patenka nuo pravažiuojančio transporto ratų. Taigi chloridų poveikio tiltams, gatvių konstrukcijoms tikimybė yra visiškai reali. Įrodyta, kad natrio ir kalcio chloridams patekus į betoną, aktyviau tirpsta cemento sudedamosios dalys ir dėl to silpnėja betono struktūrinio karkaso kontaktai, o tuo pačiu ir jo stipris (Kamaitis 1995).

1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Išanalizuotoje literatūroje daugiausiai nagrinėjamas ceolitinių priedų poveikis betono stipruminėms savybėms. Keičiant cementą iki 10 % aktyviais mineraliniais priedais gaunamas didesnis cementbetonio gniuždymo stipris. Tyrimų apie ceolitinių priedų poveikį cementbetonio atsparumui šalčiui skelbiama labai mažai.
2. Duomenų apie sintetinio ceolito gauto iš aliuminio fluorido gamybos atliekos panaudojimą betonuose, kaip ilgaamažiškumą didinantį priedą nerasta.
3. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad betono modifikavimui visame pasaulyje yra plačiai naudojami aktyvūs mineraliniai priedai, tokie kaip SiO_2 mikrodulkės, pelenai, gamtiniai bei sintetiniai ceolitai.
4. Ceolito naudojimas cementinės tešlos bandiniuose sumažina $Ca(OH)_2$ kiekį, susidariusį hidratuojantis cemento mineralams ir dėka jo susiformuoja hidratacijos produktai panašūs į cemento hidratacijos produktus.

Darbo tikslui pasiekti, darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti sintetinio ceolito, gaunamo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos pagrindines savybes.
2. Nustatyti ceolitinio priedo poveikį modifikuotų cementinių tešlų reologinėms savybėms.
3. Nustatyti ceolitinio priedo įtaką cementinio akmens savybėms, keičiant cementą ceolitiniu priedu iki 10 %.
4. Nustatyti sintetinio ceolito gaunamo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos poveikį sukietėjusio betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
5. Ištirti ceolitinio priedo poveikį cementbetonio ir betono su stambiais užpildais atsparumo šalčiui ir ledą tirpdančių druskų poveikį.
6. Nustatyti betoninių grindinio trinkelių modifikuotų sintetiniu ceolitiniu priedu ilgaamžiškumo bei stiprumines savybes.

2

Žaliavų ir tyrimų metodikos apžvalga

Šiame skyriuje apžvelgiamos darbe naudotos žaliavos, pateikiamos jų savybės bei charakteristikos. Pateikiamos mišinių sudėtys. Aprašomas bandinių formavimas bei jų paruošimas bandymams. Detaliai apžvelgiama tyrimų metodikos, bei įranga.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta šešiuose straipsniuose (Skripkiūnas *et al.* 2014; Nagrockienė *et al.* 2014; Skripkiūnas *et al.* 2013; Girskas *et al.* 2013; Skripkiūnas *et al.* 2012; Girskas *et al*. 2012) ir pristatyta penkiose mokslinėse konferencijose.

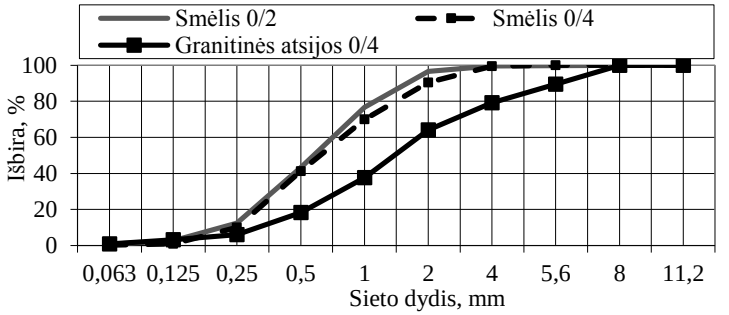
2.1. Naudotos medžiagos

Atliekant tyrimus buvo naudojamas portlandcementis CEM I 42,5 R pagamintas Naujojoje Akmenėje. Rišamosios medžiagos fizikinės, mechaninės savybės ir cheminė bei mineralinė sudėtis pateikiama 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. CEM I 42,5 R fizikinės, mechaninės, cheminės savybės ir mineralinė sudėtis
Table 2.1. CEM I 42.5 R physical, mechanical, chemical properties and mineral composition

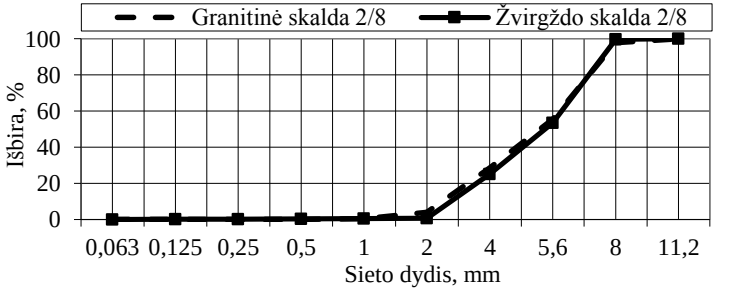
Savybės	Portlandcementis CEM I 42,5 R
Savitasis paviršius, cm^2/g	3700
Dalelių tankis, kg/m^3	3200
Piltinis tankis, kg/m^3	1200
Normalaus tirštumo tešla, %	25,4
Rišimosi pradžia, min	140
Rišimosi pabaiga, min	190
Gniuždymo stipris po 7 parų, MPa	28,9
Gniuždymo stipris po 28 parų, MPa	54,6
Kaitmenys, masės %	1,43
Netirpmenys, masės %	0,22
Cheminė sudėtis, %	
SiO_2	20,76
Al_2O_3	6,12
Fe_2O_3	3,37
CaO	63,50
K_2O	1,00
SO_3	0,8
Na_2O	0,3
Kiti	4,45
Mineralinė klinkerio sudėtis, %	
C_3S	58,54
C_2S	15,29
C_3A	10,40
C_4AF	10,17

Tyrimams buvo naudojamas 0/2 ir 0/4 smėlis, bei 0/4 frakcijos granitinės atsijos. Smulkiųjų užpildų granuliometrinė sudėtis pateikta 2.1 paveiksle.

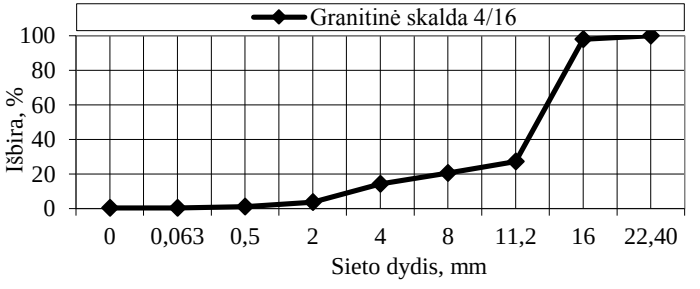


2.1 pav. Smulkiųjų užpildų granuliometrinė sudėtis
Fig. 2.1. Small aggregates granulometry

Tyrimuose kaip stambusis užpildas laboratoriniu būdu formuotame betone buvo naudota granitinė skalda 4/16. Gamykliniuose bandymuose buvo naudojama žvirgždo skalda 2/8, granitinė skalda 2/8 (2.2–2.3 paveikslai).



2.2 pav. Granitinės skaldos 2/8 ir žvirgždo skaldos 2/8 granuliometrinė sudėtis
Fig. 2.2. Granulometry of granite rubble 2/8 and gravel rubble 2/8



2.3 pav. Granitinės skaldos 4/16 granuliometrinė sudėtis
Fig. 2.3. Granulometry of granite rubble 4/16

Cementbetonio modifikavimui buvo naudojamas ceolitinis priedas, kurio gamybai buvo naudojamos šios medžiagos:

- aliuminio fluorido gamybos atlieka;
- natrio hidroksidas;
- aliuminio hidroksidas.

Visos šios medžiagos kruopščiai sumaišomos iki vienalytės masės (maišyklėje). Po to užpilamas vanduo – 180 g ir vėl maišoma iki vienalytės suspencijos. Toliau yra atliekama sintezė, 1–3 valandas, 95–105 °C temperatūroje. Atlikus sintezę gauti produktai yra filtruojami per Biuchnerio piltuvą, plaunamas perteklinis natrio hidroksido kiekis. Gauti produktai džiovinami 60–100 °C temperatūroje 24 valandas. Išdžiovinti produktai yra sijojami per 0,315 mm sietą. Išdžiovinti ir persijoti sintezės produktai yra modifikuojami kalcio chlorido ($CaCl_2$) tirpalu, jį maišant su minėtais produktais 80 °C temperatūroje 5 minutes. Gautas modifikuotas sintetinis ceolitas yra smulkinamas iki cemento dalelių dydžio.

Ceolitiniam priedui gauti naudota AB „Lifosa“ gaunama AlF_3 gamybos atlieka. AlF_3 atliekos ir modifikuoto ceolitinio priedo cheminės sudėtys pateikiamos 2.2–2.3 lentelėse.

2.2 lentelė. AlF_3 atliekos cheminė sudėtis, masės %
Table 2.2. AlF_3 waste chemical composition, wt %

SiO_2	Al_2O_3	F	Na_2O	CaO	Cl	Fe_2O_3	SO_3	PbO	H_2O
60,19	14,47	7,46	0,42	0,06	0,07	0,05	0,03	0,03	17,22

2.3 lentelė. Modifikuoto $CaCl_2$ ceolitinio priedo cheminė sudėtis, masės %
Table 2.3. $CaCl_2$ modified zeolite chemical composition, wt%

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	H_2O
39,3	26,6	7,2	7,5	19,4

Formuojant cementbetonio bandinius buvo naudojamas polikarboksilinių dervų pagrindu pagamintas superplastiklis, dervų kocentracija tirpale 36,1 %, pH verė 5,05; elektrinis laidumas 1,480 mS/cm, tirpalo tankis 1040 kg/m^3. Rekomenduojamas priedo kiekis 0,2–2,5 %.

Betono mišinuose kaip priedas buvo naudojamas superplastiklis sudarytas iš modifikuotų akrilinių polimerų. Tankis – 1060 kg/m^3, pH vertė 6,5; chlorido kiekis % <0,05; šarmų kiekis % <2,5. Rekomenduojamas priedo kiekis 0,2–2,0 %.

Kaip orą įtraukiantis priedas buvo naudojamas aktyvus priedas, kuris skatina mažų oro burbulų susidarymą. Tankis – 1010 kg/m^3, pH vertė 7,05; chlorido kiekis % <0,05; šarmų kiekis % ≤0,5.

Atliekant gamybinius bandymus buvo naudojamas plastifikuojantis priedas Plastolith.

2.4 lentelė. Techninio natrio chlorido savybės
Table 2.4. Technical characteristics of the sodium chloride

Fizikinės savybės	
Tankis (esant 20 °C), kg/m^3	2162
pH vertė	7,1
Tirpumas vandenyje, g/l	359
Cheminė sudėtis, %	
Natrio chloridas	98,5
Kalcis+magnis	0,3
Sulfatas	0,7
Drėgmė	0,3

2.5 lentelė. Korundo savybės
Table 2.5. Properties of corundum

Fizikinės ir cheminės savybės	
Kietumas pagal Moso skalę	8
Tankis, kg/l	1,45
Grudėtumas, μm	100–500
Cheminė sudėtis, %	
Al_2O_3	30
SiO_2	50
Fe_2O_3	12
CaO	4
K_2O	4

Atliekant atsparumo šalčiui tyrimus buvo naudojama mažinanti slidumą keliuose, ledą ir sniegą tirpdanti techninė druska – natrio chloridas. Natrio chloridas

yra mažai kainuojanti ir greitai tirpdanti sniegą ir ledą druska. Lietuvoje ji yra dažniausiai naudojama, barstant kelius smėlio ir druskos mišinius ar tiesiog druską. Natrio chlorido savybės pateikiamos 2.4 lentelėje.

Nustatinėjant grindinio trinkelių atsparumą dilinimui, buvo naudojama medžiaga – korundas, kurio grūdelių dydis F80. Korundo savybės pateikiamos 2.5 lentelėje.

2.2. Mišinių sudėtys

Įvertinant ceolitinių priedų poveikį cementinių sistemų savybėms, buvo formuojami cementinio akmens, betono su stambiais užpildais bei vibropresuoto betono bandiniai.

2.6 lentelė. Cementinių tešlų sudėtys, 1 m^3
Table 2.6. Cement paste compositions, 1 m^3

Medžiagos	Mišinio žymuo						
	CT-0	CTAX-5	CTAX-10	CTN-5	CTN-10	CT4A-5	CT4A-10
Ceolitinis priedas, kg	0	58	116	63	126	53	106
Cementas, kg	1647	1565	1482	1565	1482	1565	1482
Vanduo,kg	445	445	445	445	445	445	445
Plastifikuojantis priedas, kg	8,20	8,20	8,20	8,20	8,20	8,20	8,20
V/K	0,27	0,27	0,28	0,27	0,28	0,28	0,28
V/C	0,27	0,28	0,30	0,28	0,30	0,28	0,30

2.6 lenletėje yra pateikiamos cementinių tešlų sudėtys. Pirmoji sudėtis yra kontrolinė, kurioje nebuvo naudojamas ceolitinis priedas (CT-0). Antrojoje (CTAX-5) ir trečiojoje (CTAX-10) sudėtyse buvo naudojamas sintetinis ceolitinis priedas pagamintas iš aliuminio flurido gamybos atliekos, atitinkamai įvedant į cementinę tešlą 5 % ir 10 % nuo cemento masės. Ketvirtoji (CTN-5) ir penktoji (CTN-10) sudėtyse buvo naudojamas natūralusis ceolitas. Šeštoji (CT4A-5), septintoji (CT4A-10) – 4A modifikacijos ceolitas. 2.6 lentelėje pateikta visų mišinių

vandens ir kietosios medžiagos santykiai (V/K), kaip galima pastebėti jos nežymiai kinta nuo 0,27 iki 0,28.

2.7 lentelė. Betono sudėtys, 1 m^3
Table 2.7. Concrete compositions, 1 m^3

Medžiagos	Mišinio žymuo					
	B-0	BAX-5	BAX-10	BO-0	BOAX-5	BOAX-10
Ceolitas, kg	0	10,858	21,716	0	10,858	21,716
Ceolitas, %	0	5	10	0	5	10
Cementas, kg	306	290,7	275,4	306	290,7	275,4
Granitinė skalda 4/16, kg	1006	1006	1006	1006	1006	1006
Smėlis 0/4, kg	925	925	925	925	925	925
Vanduo, kg	169	169	169	169	169	169
Plastifikuojantis priedas, kg	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84
Orą įtraukiantis priedas, kg	–	–	–	0,275	0,275	0,275

Buvo suformuotos 6 betono mišinio sudėtys, kurios pateikiamos 2.7 lentelėje. Kontrolinė (B-0) sudėtis buvo formuojama be ceolitinio priedo. Antroji (BAX-5) ir trečioji (BAX-10) sudėtys buvo formuojamos su ceolitniu priedu atitinkamai 5 % ir 10 % nuo cemento masės. Ketvirtoji (BO-0) sudėtis kaip ir pirmoji buvo formuojama be ceolitinio priedo, tik į ją buvo papildomai įvedamas orą įtraukiantis priedas. Penktoji (BOAX-5) ir šeštoji (BOAX-10) sudėtis buvo su ceolitiniu priedu 5 % ir 10 % bei papildomai su 0,09 % nuo cemento masės įvedamu orą įtraukiančiu priedu. Visose sudėtyse buvo naudojamas plastifikuojantis priedas, kurio buvo naudojama 0,6 % nuo cemento masės. Kaip stambus užpildas buvo naudojama granitinė skalda 4/16 frakcijos, kurios buvo naudojama visose sudėtyse vienodai 1006 kg/m^3, smulkus užpildas buvo smėlis 0/4 frakcijos, kurio buvo naudojama 925 kg/m^3. Cementas buvo pakeičiamas ceolitiniu priedu, jis kito nuo 306 kg/m^3 iki 274,5 kg/m^3.

Formuojant grindinio trinkelių pagrindinį sluoksnį buvo naudojama 350 kg/m^3 cemento, kaip užpildai buvo naudojami žvirgždo skalda 2/11 frakcija – 400 kg/m^3, granito skalda 2/8 frakcija – 400 kg/m^3 ir smėlis 0/4 – 1100 kg/m^3.

Vandens ir cemento santykis buvo 0,34, buvo naudojama ir plastifikuojantis priedas – 1,05 kg/m^3.

2.8 lentelė. Grindinio trinkelių pagrindinio sluoksnio sudėtis, 1 m^3
Table 2.8. The core layer composition of paving bolcks, 1 m^3

Mišinio žymuo	Cementas, kg	Žvirgždo skalda 2/8, kg	Granito skalda 2/8, kg	Smėlis 0/4, kg	Vanduo, kg	Plastikas, kg	V/C
GTP-0	350	400	400	1100	120	1,05	0,34

Grindinio trinkelių apdailinis sluoksnis buvo formuojamas be ceolitinio priedo (GTA-0) ir su 5 % nuo cemento masės ceolitinio priedo kiekiais (GTA-5). GTA-5 sudėtyje cementas buvo keičiamas 5 % sintetiniu ceolitiniu priedu (17,74 kg/m^3). Užpildai buvo smėlis 0/4 frakcija – 814 kg/m^3 ir granitinės atsijos 0/2 frakcijos – 750 kg/m^3. Apdailio sluoksnio betono mišinio V/C – 0,26.

2.10 lentelė. Grindinio trinkelių apdailinių sluoksnių sudėtys, 1 m^3
Table 2.10. The cladding layers compositions of paving blocks, 1 m^3

Mišinio žymuo	Cementas, kg	Granitinės atsijos 0/2, kg	Smėlis 0/4, kg	Ceolitinis priedas, kg (%)	Vandu, kg	Plastikas, kg	V/C
GTA-0	500	750	814	–	128	2,00	0,26
GTA-5	482,26	750	814	17,74 (5)	128	2,00	0,26

2.3. Bandinių formavimas

Cementinio akmens ir betono bandiniams ruošti buvo naudojamos sausos medžiagos. Cementas ir ceolitniai priedai buvo dozuojamas pagal masę, o vanduo ir cheminiai priedai pagal tūrį. Cheminiai priedai buvo sumaišomi su vandeniu ir tik tada buvo maišomi su cementu ir ceolitiniais priedais. Cemento tešlos buvo maišomos priverstinio maišymo maišykle „Automix“, maišymo trukmė 90 sekundžių. Betono mišinai buvo maišomi privertinio maišymo maišyklėje, maišymo trukmė 120 sekundžių. Buvo maišomos skirtingų sudėčių cementiniai mišiniai keičiant cementą ceolitinių priedų iki 10 % nuo cemento masės. Betono mišinio slankumas buvo nustatomas pagal LST EN 12350-2:2009/P:2011 standarto reikalavimus, oro

kiekis buvo nustatomas pagal LST EN 12350-7/P standarto reikalavimus, betono mišinio tankis pagal LST EN 12350-6:2009/P:2011.

Nustačius cementinių tešlų konsistencijas, buvo formuojamos cementinio akmens sijelės (40x40x160 mm), nustatyti cementinio akmens fizikinėms ir mechaninės savybėms bei atsparumui šalčiui. Bandiniai buvo tankinami vibruojant ant vibracinės aikštelės 20±2 s. Formose bandiniai buvo laikomi 24 val. 20±2 °C temperatūros aplinkoje, po to išformuojami ir 6 arba 27 paras 20±2 °C temperatūroje kietinami vandenyje.

Betono bandiniai buvo formuojami naudojant drėgmę neįgeriančias ir vandeniui nelaidžias išardomas 100x100x100 mm formas. Bandiniai buvo tankinami vibruojant ant vibracinės aikštelės 30±2 s. Suformuoti bandiniai buvo laikomi formose vieną parą, vėliau išformuojami ir kietinami pagal LST EN 12390-2:2009/P:2011 standarto reikalavimus.

Grindinio trinkelės buvo gaminamos gamykloje, vibropresavimo būdu. Trinkelių matmenys buvo 198x98x80 mm. Betono mišiniai buvo maišomi priverstinio maišymo maišyklėmis. Viena maišyklė skirta pagrindiniam mišiniui ruošti, antroji – apdailiniam. Medžiagos maišyklėse maišomos 210±5 sekundžių. Išmaišyti mišiniai buvo pilami į formavimo mašinos bunkerius. Trinkelės buvo formuojamos dviem etapais. Pirmuoju etapu į formas buvo užpilamas pagrindinio sluoksnio betono mišinys ir tankinamas, vėliau ant sutankinto pagrindinio sluoksnio buvo pilamas apdailinio sluoksnio mišinys kuris buvo taip pat tankinamas. Grindinio trinkelės buvo gaminamos su 5 % nuo cemento masės ceolitinio priedo apdailiniame sluoksnyje. Suformuoti gaminiai buvo 48 val. kietinami kietinimo kameroje kurioje buvo 16±2 °C, drėgmė 85±4 %. Po dviejų parų kietinimo kameroje grindinio trinkelės rankiniu būdu buvo atrenkamos ir dedamos ant padėklų, sandeliuojamos esant vidutinei 18±2 °C temperatūrai, oro drėgmė 40±5 %. Po 7 ir 28 parų kietinimo buvo nustatoma grindinio trinkelių dilumas, tempimo stipris skeliant, tankis, atsparumas šalčiui.

2.4. Tyrimų metodikos

Cementinių tešlų reologijai nustatyti buvo naudojamas SV-10 vibroviskozimetras. Cementinės tešlos buvo maišomos rankiniu mikseriu. Pirmas 60 sekudžių buvo maišoma pirmu greičiu, paskui 60 sekundžių tešla buvo nemaišoma, vėliau dar 60 sekundžių tešla buvo maišoma 2 greičiu. Modifikuotos cementinės tešlos buvo maišomos esant 20±0,5 °C temperatūrai. Tyrimams buvo imama 45–50 ml pagamintos tešlos. Į indą su tešla buvo įmerkiamos vienodu dažniu judančios plokštelės, kurios fiksavo tešlos klampą pagal pasipriešinimo jėgą. Modifikuotų cementinių tešlų parametrai buvo matuojami pradžioje, po 5, 10, 15, 20, 25, 30 ir 60 minučių.

Cementinio akmens, betono ir grindinio trinkelių vandens įgeriamumo nustatymui buvo imama po 6 cementinio akmens bandinius 40x40x160 mm sijelės, 6 betono 100x100x100 mm kūbus ir 9 grindinio trinkeles 198x98x80 mm. Cementbetonio įgėrio kinetikai nustatyti, bandiniai buvo išdžiovinami iki pastovios masės, pasveriami, pamerkiami į vandenį ir sveriami ore po 15 min., 30 min., 45 min., 60 min., 90 min., 120 min., 4 val., 8 val., 24 val., 48 val., 72 val.

Ceolitinių priedų bei modifikuoto cementinio akmens bandinių (natūralus ceolitas, 4A ceolitas ir sintetinis ceolitas iš AlF_3 atliekos) struktūros analizei buvo naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas SEM JOEL JSM-7600F, kurio skiriamoji geba yra 1,5 nm, didinimas nuo 25 iki 1 000 000 kartų; bandymų metu naudota 10,0 kV įtampa, tiriamų bandinių paviršius padengtas auksu.

Rengenografiniai tyrimai atlikti difraktometru DRON-7, kurio antikatodas – varinis, filtras – nikelinis, anodo įtampa – 30 kV, anodo srovė 12 mA, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02º, smailių iššifravimui naudota ICDD duomenų bazė.

Rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų dalelių dydis ir jų pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granuliometru CILAS 1090 Liquid sausuoju/šlapiuoju būdu. Kaip dispersinė terpė naudotas vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje 8–12 %. Dalelių dydis išmatuotas 0,01–500 μm intervale.

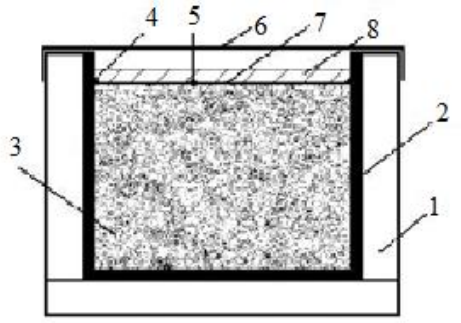
Cementinių tešlų pH ir elektros laidumas buvo nustatinėjamas naudojant Mettler-Toledo MPC 227 prietaisą (pH elektrodas InLab 410, matavimo tikslumas 0,01; elektros laidumo elektrodas InLab 730, matavimo diapazonas (0–1000 μS/cm). pH ir elektros laidumas buvo nustatinėjama po 1 val., 2 val., 3 val., 4 val., 6 val., 8 val., 10 val., 24 val. Buvo sumaišomi tirpalai 1 : 5 (sausos medžiagos : vandens) santykiu. Modifikuotų suspensijų matavimai atlikti 20±0,5 °C temperatūroje.

Betono stipris gniuždant buvo nustatomas laikantis LST EN 12390-3 standarto „Sukietėjusio betono bandymai. 3 dalis. Bandinių gniuždymo stipris“ reikalavimų.

Grindinio trinkelių bendrasis vandens įgėris nustatytas pagal LST EN 1338:2003+AC:2006 standarto „Betoninės grindinio trinkelės. Reikalavimai ir bandymo metodai“ E priedą, tempimo stipris skeliant pagal F priedą, dylamojo atsparumo nustatymas pagal G priedą.

Betono ir betoninių grindinio trinkelių poringumo bandymai buvo atliekami diaskopinio/episkopinio apšvietimo mikroskopu su poliarizacija Elipse 50 i (NIKON Instruments). Bandiniai buvo supjaustyti į 17±2 mm storio plokšteles, šios plokštelės buvo nuplaunamos po tekančiu vandeniu ir 24 valandas buvo džiovinamos 95 ºC temperatūroje. Ant bandinių paviršiaus buvo brėžiamos linijos viena nuo kitos nutolusios 10±1 mm atstumu. Linijos storis – 500 μm, bendras linijos ilgis 100 cm. Buvo stebimos bei fiksuojamos bandinių paviršiuje (ant linijos) esančios poros.

Ilgaamžiškumo tyrimui buvo ruošiami cementinio akmens bandiniai 40x40x160 mm prizmės, betono bandiniai 100x100x100 mm kūbai ir grindinio trinkelės 198x98x80 mm. Cementinio akmens bandinių ilgaamžiškumas buvo nustatomas po 28 parų po suformavimo juos 27 paras išlaikius 20±2 °C temperatūroje vandenyje, betono bandinių ir grindinio trinkelių ilgaamžiškumas buvo nustatomas po 28 parų po suformavimo. Cementinio akmens, betono bandinių ir grindinio trinkelių ilgaamžiškumo tyrimas buvo atliekamas veikiant juos vienpusiais užšaldymo ir atšildymo ciklais. Ant visų bandinio paviršių, išskyrus bandomąjį, buvo klijuojamas 3 mm storio, atsparus druskos tirpalams, guminis lakštas. Guminiam lakštui priklijuoti buvo naudojamas vieno komponento, neutralus sanitarinis silikonas (sluoksnis buvo 0,3 – 0,5 mm, tai priklausė nuo paviršiaus lygumo). Guminio lakšto kraštas buvo daromas 20 mm aukščiau bandinio paviršiaus. Tarpai tarp bandinio ir guminio lakšto buvo sandarinami visu bandinio perimetru, kad kai bus pilamas šaldomasis tirpalas, jis neturėtų galimybės patekti po guma. Iki cikliško vienpusio užšaldymo ir atšildymo visi bandinio paviršiai, išskyrus bandomąjį paviršių, turi būti termiškai izoliuoti. Iš 20 mm storio putų polistereno buvo klijuojama dežė, į kurią dedami bandiniai. 2.4 paveiksle pateikiama bandinių schema iš šono.



2.4 pav. Cementbetonio bandinių užšaldymo ir atšildymo nustatymo schema: 1 – terminė izoliacija; 2 – 3 mm techninės gumos lakštas; 3 – bandinys; 4 – hermetiko juosta; 5 –temperatūros matuoklis; 6 – polietileno lakštas; 7 – bandomasis paviršius; 8 – šaldymo terpė

Fig. 2.4. Concrete samples of freezing and thawing setting scheme: 1 – thermal insulation; 2 – 3 mm technical rubber sheet; 3 – sample; 4 – sealant tape; 5 – the temperature meter; 6 – polyethylene sheet; 7 – the test surface; 8 – freezing solution

Ant paruoštų bandinių paviršių buvo pilamas 20±2 °C temperatūros vanduo, laikomas ant bandomojo paviršiaus 72±2 valandas. Iki bandinių patalpinimo į klimatinę kamerą likus 30 – 15 min ant bandomojo paviršiaus pilamas 3 % NaCl

tirpalas 5 – 2 mm sluoksniu, kurio storis matuojamas nuo bandinio paviršiaus. Nuo išgaravimo tirpalas apsaugomas uždengiant horizontaliu polietileno lakštu.

Atliekant cementinio akmens atsparumo šalčiui tyrimą, buvo fiksuojamos bandinių išilginės deformacijos. Matavimams atlikti bandiniai išimami tirpalo atitirpimo fazės metu, pradedant 23-iąja ir iki 24-osios ciklo valandos pabaigos, ciklo trukmė 24 valandos. Buvo fiksuojamos pradinės po 7, 14, 21 ir 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų. Deformacijoms nustatyti buvo naudojamas mikrometras 0,001 mm tikslumo. Bandiniai buvo matuojami po 20 kartų.

Ultragarso sklidimo greičiui cementinio akmens bandiniuose nustatyti buvo naudojamas Pundit 7 įrenginys. Bandinių galuose buvo priklijuoti stikliniai reperiai, per kuriuos buvo matuojamas ultragarso sklidimo laikas.

Atliekant cementinio akmens atsparumo šalčiui tyrimą, buvo matuojami masės nuostoliai kurie fiksuojami kas 7, 14, 21, 28 užšaldymo ir atšildymo ciklus, betono po 7, 14, 21, 28 ciklų, grindinio trinkelių po 7, 14, 21, 28, 42, 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų. Bandinio bandomasis paviršius buvo plaunamas ir valomas su šepetėliu kol nelieka atskilusios medžiagos, kuri nuplaunama į indą. Atskilusi medžiaga atsargiai supilama į filtrą ir perplaunama su mažiausiai vienu litru geriamojo vandens, kad būtų pasišalinęs likęs NaCl. Filtro popierius su surinkta medžiaga džiovinamas 24 val., 95±5 °C temperatūroje. Sausos atskilusios medžiagos masė nustatoma ±0,2 g tikslumu, atsižvelgiant į filtro popieriaus masę. Nustačius atskilusios medžiagos kiekį yra apskaičiuojamas masės nuostolis bandinio ploto vienetui L, kilogramais kvadratiniam metrui pagal šią lygtį:

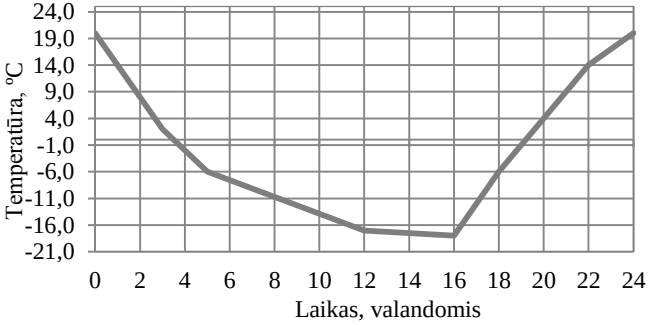
$$L = M / A, \qquad (2.1)$$

čia M – visa atskilusios medžiagos masė, apskaičiuota po 28 ciklų, kilogramais;
A – bandomojo paviršiaus plotas, kvadratiniais metrais.

Užšaldymo ir atšildymo ciklas buvo valdomas automatine šaldymo kamera RUMED 3001 bis 3601, kurioje buvo reguliuojama temperatūra bei trukmė. Vykdant užšaldymo ir atšildymo tyrimą bent viename iš bandinių paviršiuje buvo fiksuojama temperatūra, kuri yra pateikiama kompiuteryje. Tokiu būdu yra reguliuojamas užšaldymo ir atšildymo ciklas.

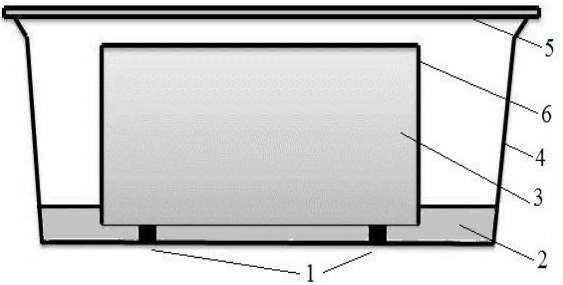
Vieno ciklo trukmė trunka 24 valandas. Užšaldymo ir atšildymo ciklo ir temperatūros pokyčių kameroje grafikas yra pateikiamas 2.5 paveiksle.

Kaip minėta ankščiau, kas 7 ciklus yra nustatomi nuo bandinio paviršiaus masės nuostoliai, deformacijos ir ultragarso sklidimo greitis bandiniuose. Visa tai yra atliekama paeiliui. Atlikus šiuos matavimus ant bandomojo paviršiaus yra vėl užpilamas 3 % NaCl tirpalas 5 – 2 mm sluoksniu, kurio storis matuojamas nuo bandinio paviršiaus, bandiniai dedami į kamerą tęsti ilgaamžiškumo tyrimą.



2.5 pav. Užšaldymo ir atšildymo ciklo ir temperatūros kreivė
Fig. 2.5. Freezing-thawing cycle and temperature curve

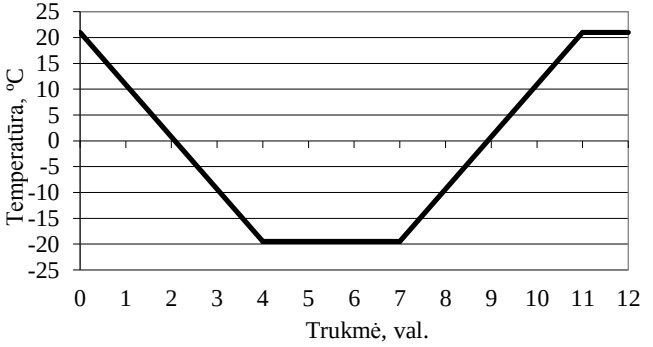
Betono ir betoninių grindinio trinkelių atsparumas cikliškam užšalimui ir atitirpimui taip pat buvo nustatomas pagal CEN/TS 12390-9:2006 CF ir CDF bandymą, šaldymo tirpalas atitinkamai vanduo ir 3 % NaCl tirpalas.



2.6 pav. Cementbetonio bandinių užšaldymo ir atšildymo nustatymo schema pagal CEN/TS 12390-9:2006: 1 – tarpiklis; 2 – šaldymo terpė; 3 – bandinys; 4 – indas kuriame atliekamas bandymas; 5 – indo dangtis; 6 – epoksidinės dervos sluoksnis
Fig. 2.6. Cement samples of freezing and thawing setting scheme in accordance with CEN/TS 12390-9: 2006: 1 – spacer; 2 – freezing solution; 3 – sample; 4 – container for the test; 5 – the container lid; 6 – epoxy resin coating

Šoniniai bandinių paviršiai buvo ištepami tirpiklio neturinčia epoksidine derva, patvaria –20 °C temperatūrai. Atliekant užšaldymo ir atšildymo ciklus, bandiniai laikomi nerūdijančio plieno induose. Tarpiklis 5 mm aukščio, padėtas indo dugne bandiniui laikyti ir užtikrinti nustatytą skysčio sluoksnį tarp bandomojo paviršiaus.

Atsparumo šalčiui bandymas pradedamas po 28 parų kietinimo, iš naujo atliekant bandinių įgėrimą. 7 paras 20±2 °C temperatūroje yra atliekamas kapiliarinis bandinių įgeriamumas. Užšaldymo ir atšildymo ciklas trunka 12 val. Temperatūros kreivė pateikiama 2.7 paveiksle. Betono bandinių po 28, grindinio trinkelių po 7, 28 ir 56 ciklų atliekamas bandomojo paviršiaus valymas ultragarsu, kai temperatūra 20±2 ºC. Atskilusi bandinio medžiaga yra filtruojama, džiovinama, sveriama.



2.7 pav. Užšaldymo ir atšildymo ciklo ir temperatūros kreivė
Fig. 2.7. Freezing-thawing cycle and temperature curve

2.5. Antrojo skyriaus išvados

1. Naudojant aliuminio fluorido atlieką, natrio hidroksidą, aliuminio hidroksidą, atlikta sintetinio ceolito žematemperatūrė sintezė, bei nustatyta sintetinio ceolito cheminė sudėtis.
2. Siekiant nustatyti ceolitinių priedų poveikį modifikuotų cementinių tešlų reologijai, elektros laidumui bei pH buvo parinktos tyrimų metodikos.
3. Cementinio akmens, betono ir betoninių grindinio trinkelių fizikinėms ir mechaninėms savybėms nustatyti panaudoti standartiniai bandymų metodai pagal galiojančius Lietuvos perimtus Europos standartų reikalavimus. Atsparumo šalčiui tyrimai atlikti panaudojus du skirtingus metodus: vienpusio įmirkymo, kapiliarinio įmirkymo.
4. Įvertinus ceolitinio priedo savybes parinkta ir suprojektuota vibropresuotų betoninių gaminių sudėtis, apdailiniame grindinio trinkelių sluoksnyje iki 5 % cementą keičiant sintetiniu ceolitu, gautu iš aliuminio flourido gamybos atliekos.

3

Sintetinio ceolito įtaka betono poringumui ir atsparumui šalčiui

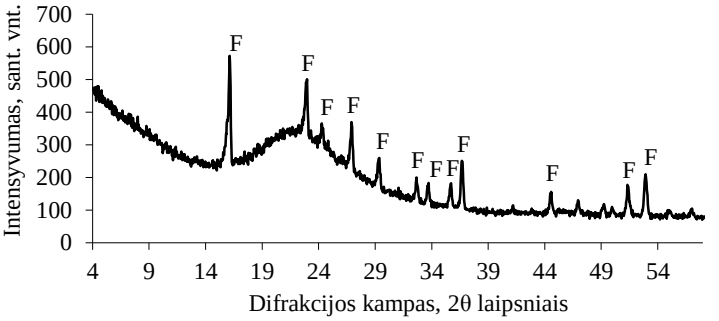
Šių tyrimų tikslas nustatyti skirtingų ceolitiniu priedų (AX, NC, 4A), savybes. Įvertinti ceolitinių priedų poveikį cementinių tešlų elektros laidumo ir pH vertėms, bei reologijai. Nustatyti ceolitinių priedų įtaką cementinio akmens, betono ir vibropresuoto betono gaminių (grindinio trinkelių) fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei atsparumui šalčiui.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta keturiuose straipsniuose (Nagrockienė *et al.* 2014; Girskas *et al.* 2013; Skripkiūnas *et al.* 2012; Girskas *et al*. 2012) ir pristatyta 3 mokslinėse konferencijose.

3.1. Sintetinio ceolito savybės

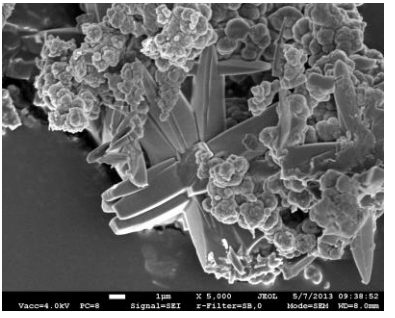
Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, plačiai taikoma ceolitų bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti, t. y. cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams nustatyti (Šiaučiūnas *et al.* 2007).

Rentgeno difrancinės analizės metodu buvo nustatyta, AlF_3 atliekos bei modifikuoto $CaCl_2$ sintetinio ceolitinio priedo kristalinės struktūros.



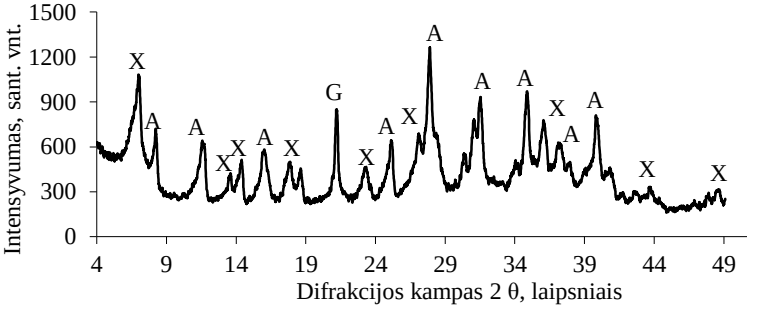
3.1 pav. AlF_3 atliekos rentgenograma: F – aliuminio fluoridas ($AlF_3 \cdot 3H_2O$)
Fig. 3.1. AlF_3 waste radiograph: F – aluminum fluoride ($AlF_3 \cdot 3H_2O$)

Aliuminio fluorido gamybos atlieka yra pagrindinis komponentas gaunant sintetinį ceolitą. Sintetinio ceolito gavimas plačiau aprašomas antrajame skyriuje. Kaip matome 3.1 paveiksle aliuminio fluorido gamybos atliekoje pagrinde vyrauja aliuminio fluoridas F (0,549, 0,387, 0,365, 0,331, 0,304, 0,274, 0,266, 0,251, 0,245, 0,219, 0,203, 0,193, 0,185, 0,182, 0,178, 0,173, 0,167, 0,162, 0,139 nm).



3.2 pav. AlF_3 atliekos mikrostruktūra
Fig. 3.2. AlF_3 waste microstructure

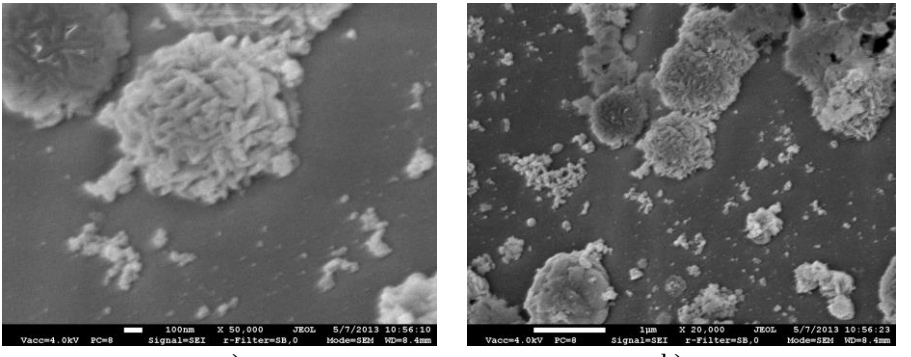
Atlikus AlF_3 atliekos mikroskopinius tyrimus skenuojančiu mikroskopu buvo pastebėta, kad dalelių forma nėra vienoda, tai galima būtų matyti 3.2 paveiksle. 5000 kartų padidinus vaizdą galima matyti aliuminio fluorido darinius kurie yra bukais galais išsišakojantys į visas puses. Jų ilgis iki 10 μm. Taip pat pastebima ir tam tikrų sulipusių į vieną kamuolį pusapvalių dalelių. Jų dydis yra iki 1 μm.



3.3 pav. Ceolitinio priedo modifikuoto $CaCl_2$ rentgenograma: X – X modifikacijos ceolitas; A – A modifikacijos ceolitas; G – gibsitas
Fig. 3.3. Modified with $CaCl_2$ zeolite additive radiograph: X – X zeolite modification; A – A modification of the zeolite; G – gibbsite

Iš 3.3 paveikslo matyti, kad sintetinis ceolitinis priedas yra sudarytas iš X ($Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}H_2O_{220}$) (0,757, 0,643, 0,578, 0,443, 0,381, 0,289, 0,240, 0,207, 0,146 nm) ir A ($Na_{12}Al_{12}Si_{120}O_{48}H_2O$) (1,250, 0,887, 0,716, 0,411, 0,371, 0,329, 0,292, 0,262, 0,250 nm) modifikacijos ceolitų, taip pat pastebimas gibsitas (α-$Al(OH)_3$).

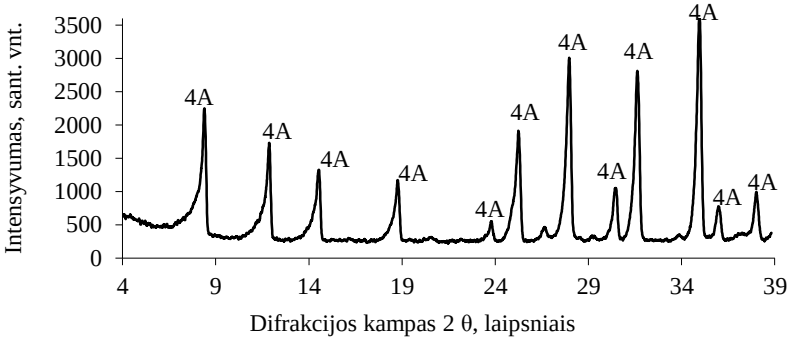
Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo nustatyti ceolitinio priedo, gaunamo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, susidarantys produktai. Kaip matome iš 3.4 paveikslo ceolitinis priedo dalelės yra sferinės formos, vidutinis dalelių dydis – 11 μm, kurios yra sudarytos iš labai daug mažų plokštelių formos kristalų kurie yra netaisiklingai išsidėstę jų dydis apie 100 nm.



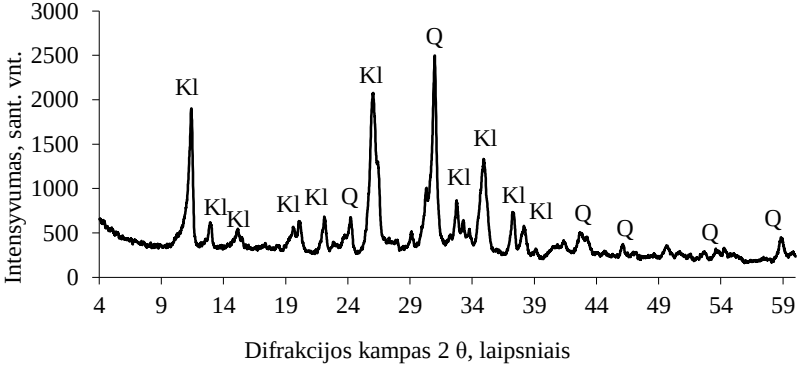
a) b)

3.4 pav. Ceolitinio priedo iš AlF_3 atliekos mikrostruktūra: a) padidinimas 20 000 kartų; b) padidinimas 50 000 kartų
Fig. 3.4. Synthetic zeolite from AlF_3 waste microstructure: a) 20 000 times magnification; b) 50 000 times magnification

Nustatinėjant ceolitinių priedų įtaką cementinių tešlų reologinėms savybėms, bei cementinio akmens fizikines mechanines charakteristikas taip pat buvo naudojama natūralus ceolitinis priedas (klinoptilolito pagrindu) ir ZP-4A ceolitinis priedas (4A modifikacijos). Atlikus ceolitų rentgeno dikfrakcinę analizę buvo nustatyta, kad ZP-4A ceolitinis priedas yra 4A modifikacijos ceolitas (1,255, 0,866, 0,708, 0,548, 0,434, 0,408, 0,370, 0,341, 0,28, 0,298, 0,289, 0,75 nm), cheminė formulė $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 216H_20$. 4A ceolito cheminė sudėtis: Al_2O_3 – 30 %, SiO_2 – 34 %, H_2O – 19 %, Na_2O – 17 %.



3.5 pav. 4A modifikacijos ceolito rentgenograma
Fig. 3.5. Radiograph of 4A modifications zeolite



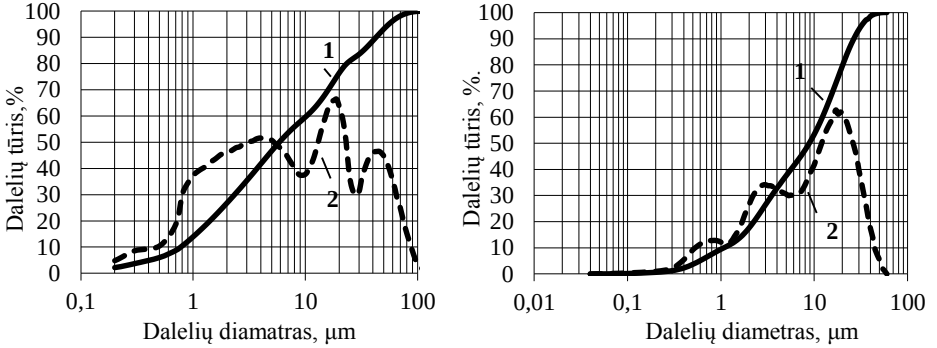
3.6 pav. Natūralaus ceolito rengenograma: Kl – klinoptilolitas; Q – kvarcas
Fig. 3.6. Natural zeolite radiograph: Kl – clinoptilolite; Q – quartz

Taip pat cementiniame akmenyje kaip priedas buvo naudojamas natūralus ceolitas ($Ca(Si_7Al_2)6H_2O$), kurio pagrindinis aktyvus komponentas – klinoptilolitas. Atlikus šio ceolito rengenografinę analizę buvo nustatyta kad pagrinde vyrauja

klinoptilolitas (0,897, 0,796, 0,678, 0,526, 0,512, 0,466, 0,397, 0,342, 0,317, 0,312, 0,298, 0,279, 0,274, 0,253 nm), bei kvarcas (0,426, 0,335, 0,245, 0,243, 0,228, 0,213, 0,182 nm). Natūralaus ceolito cheminė sudėtis: SiO_2 – 71,5 %, Al_2O_3 – 13,1 %, CaO – 2,1 %, MgO – 1,07 %, Fe_2O_3 – 0,9 %, TiO_2 – 0,2 %, H_2O – 11,13 %.

3.1.1. Ceolitinių priedų ir rišamosios medžiagos granuliometriniai tyrimai

Lazeriniu granuliometru buvo nustatyti rišamosios medžiagos (CEM I 42,5 R) ir ceolitinių priedų dalelių dydžiai, kurių pasiskirstymas yra patekiamas 3.1 lentelėje bei 3.7–3.10 paveiksluose.

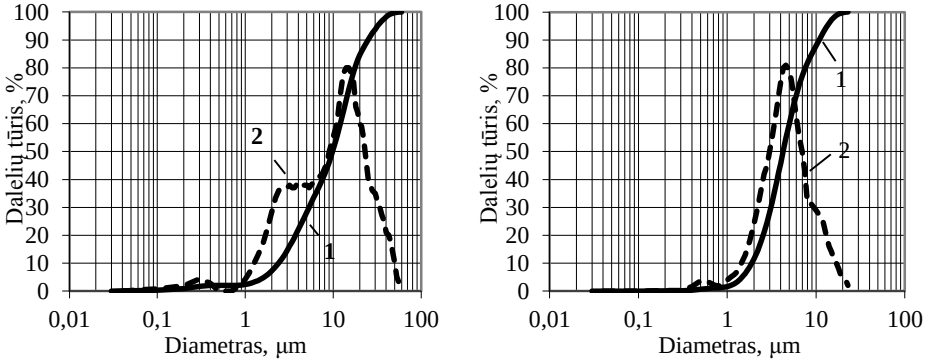


3.7 pav. Cemento ir sintetinio ceolito dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį: a) cementas; b) sintetinis ceolitas; 1 – santykinis dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį; 2 – absoliutinis dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį

Fig. 3.7. Cement and synthetic zeolite particulate levels distribution by size: a) cement; b) synthetic zeolite; 1 – distribution of the relative amount of particles according to size; 2 – distribution of absolute quantity of particles by size

3.1 lentelė. Rišamosios medžiagos ir ceolitų dalelių pasiskirtymas pagal dydį, μm
Table 3.1. Binder and zeolite particles distribution according to size, μm

Medžiaga	CEM I 42,5 R	Sintetinis ceolitinis priedas (AX)	Sintetinis ceolitas (4A)	Natūralus ceolitas (NC)
Vidutinis dalelių dydis, μm	14,24	11,61	5,38	11,82



3.8 pav. Natūralaus ceolito ir 4A modifikacijos sintetinio ceolito dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį:a) natūralus ceolitas; b) 4A modifikacijos sintetinis ceolitas; 1 – santykinis dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį; 2 – absoliutinis dalelių kiekio pasiskirstymas pagal dydį

Fig. 3.8. Natural zeolite and 4A modification synthetic zeolite particulate levels distribution by size: a) natural zeolite; b) 4A modification of synthetic zeolite: 1 – Distribution of the relative amount of particles according to size; 2 – Distribution of absolute quantity of particles by size

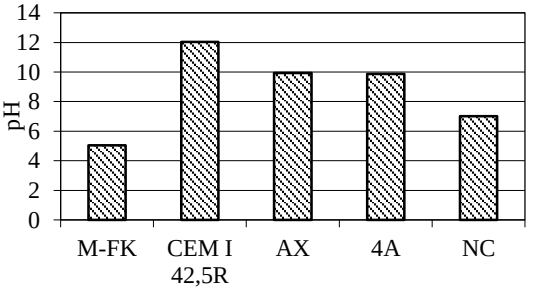
Gauti tyrimų rezultatai parodė, kad dalelių pasiskirstymas bei vidutinis dalelių dydis skiriasi. Pažymėtina, kad didžiausias vidutinis dalelių dydis nustatytas rišamosios medžiagos 14,24 μm, natūralaus ceolito ir ceolito gauto iš aliuminio fluorido atliekos vidutiniai dalelių dydžiai yra labai panašūs, atitinkamai 11,82 μm ir 11,61 μm. Mažiausios dalelės buvo nustatytos 4A modifikacijos ceolito, vidutinis dalelių dydis – 5,38 μm.

3.1.2. Ceolitinių priedų ir rišamosios medžiagos elektros laidumo ir pH tyrimai

Siekiant įvertinti, kaip skirtingi ceolitiniai priedai įtakoja rišamosios medžiagos pH vertes buvo atlikti cementinių tešlų su skirtingais ceolitiniai priedais tyrimai. Buvo naudojama: natūralus ceolitinis priedas (klinoptilolito pagrindu); sintetinis ceolitas 4A modifikacijos ir sintetinis ceolitinis priedas gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos. Tyrimų tikslas buvo išsiaiškinti kaip ceolitinių priedų ir rišamosios medžiagos pH kinta laikui bėgant.

Buvo nustatomos pradinės plastifikuojančios įmaišos, rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų pH vertės, kurios pateiktos 3.9 paveiksle.

Analizuojant 3.9. paveiksle gautus rezultatus galime pastebėti, kad plastifikuojančios įmaišos pH yra 5,05, rišamosios medžiagos (CEM I 42,5 R) pH 12,04. Ceolitinio priedo iš aliuminio fluorido gamybos atliekos (AX) pH vertė – 9,93, natūralaus ceolito (NC) – 7,01, sintetinio ceolito 4A modifikacijos (4A) – 9,88.



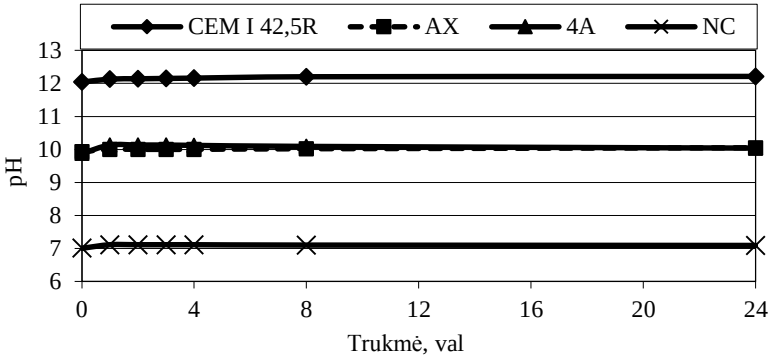
3.9 pav. Pradinės plastifikuojančios įmaišos, rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų pH vertės
Fig. 3.9. Initial pH value of admixtures plasticizers, binders zeolite materials and additives

Atliekant pH verčių kinetikos tyrimą, kuris buvo atliekamas 24 valandas, pastebima, kad pH verčių kitimas yra nežymus t. y. rišamosios medžiagos pH pokytis po 24 valandų bandymo kinta 1,4 %, ceolitinių priedų pH kinta nuo 1,1 iki 1,6 %.

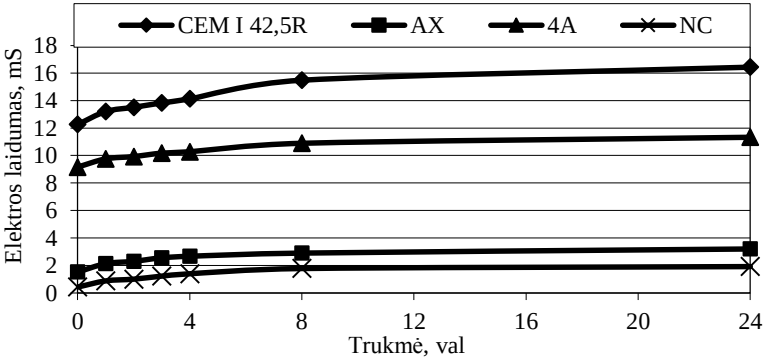
Iš elektros laidumo verčių kinetikos tyrimo galima pastebėti, kad laikui bėgant t. y. per 24 valandas kai buvo atliekamas tyrimas, elektros laidumo reikšmės keitėsi t. y. didėjo. Rišamosios medžiagos elektros laidumo reikšmės per pirmą bandymo valandą kito nuo 12,26 iki 13,2 mS, toliau atliekant tyrimą į valandą buvo pastebimas apie 0,3 mS kitimas. Po 8 valandų tyrimo buvo 15,48 mS, po 24 valandų buvo pastebėta, kad elektros laidumo reikšmė lyginant su pradiniais duomenimis kito 34 %.

Pradinis ceolitinių priedų elektros laidumas buvo skirtingas: AX ceolito – 1,53 mS, NC ceolito – 0,433 mS, 4A ceolito – 9,15 mS. Po valandos bandymo buvo pastebėta, kad elektros laidumo sintetinio ceolito AX reikšmės padidėjo atitinkamai 6,5 ir 7,7 %. NC ceolito reikšmės padidėjo nuo 0,433 iki 0,885, t. y. daugiau nei dvigubai. Atliekant tyrimą toliau reikšmės į valandą padidėdavo apie 0,2 mS ir po 4 valandų bandymo gauta, kad sintetinio ceolito AX elektros laidumo reikšmė lyginant su pradine reikšme padidėjo daugiau kaip 75 %, 4A modifikacijos ceolitinio priedo – 12,2 %, o NC ceolito – daugiau kaip 3,2 karto. Po 24 valandų bandymo buvo gauta, kad AX ceolito elektros laidumas padidėjo nuo 1,53 iki 3,21 mS, 4A ceolito padidėjo nuo 9,15 iki 11,33 mS ir NC ceolito

padidėjo nuo 0,433 iki 1,931 mS. Analizuojant rišamosios medžiagos elektros laidumo kinetikos rezultatus galima įžvelgti panašias tendencijas kaip ir su ceolitiniais priedais. Rišamajai medžiagai sukontaktavus su vandeniu po valandos pastebimas 7,7 % elektros laidumo padidėjimas, toliau į valandą elektros laidumas padidėja po 0,3 mS, po aštuonių valandų bandymo lyginant su pradiniais duomenimis kinta 26,3 %, po 24 valandų 34 %.



3.10 pav. Rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų pH kinetika
Fig. 3.10. pH kinetics of binder and zeolite additives



3.11 pav. Rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų elektros laidumo kinetika
Fig. 3.11. Electrical conductivity kinetics of binder and zeolite additives

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad plastifikuojanti įmaiša yra rūgštinis tirpalas, pH 5,05, o ceolitiniai priedai yra šarminiai jų pH >7, t. y. ceolitinio priedo AX pH vertė – 9,93, NC ceolito – 7,01, 4A ceolito – 9,88. Atlikus pH

kinetikos tyrimą buvo pastebėta, kad per 24 valandas pH kinta nežymiai t. y. nuo 1,1 iki 1,6 %. Elektros laidumas skirtingų ceolitų yra įvairus, didžiausias pokytis po 24 valandų bandymo buvo pastebėtas naudojant NC ceolitinį priedą, mažiausias naudojant 4A ceolitinį priedą. Rišamosios medžiagos pH vertės tirpale kito nuo 12,04 iki 12,21, elektros laidumas nuo 12,26 iki 16,43 mS.

3.2. Ceolitiniais priedais modifikuotų cementinių tešlų tyrimai

3.2.1. Modifikuotų cementinių tešlų reologija

Betono mišinys yra ypatingas tuo, kad jo savybės pastoviai keičiasi ir kinta nuo jo paruošimo iki sukietėjimo. Tai sąlygoja fizikiniai – cheminiai procesai, vykstantys betono mišinyje. Pagrindinį poveikį reologinėms savybėms turi cementinės tešlos kiekis ir kokybė betone. Taip pat didelį poveikį turi vandens kiekis betono mišinyje, nes jis nusako skystosios fazės sudėtį ir tūrį, bei traukos jėgų vystymąsi, kurios nulemia visos sistemos rišlumą ir slankumą.

Cementinė tešla priskiriama taip vadinamoms struktūrinėms sistemoms, kurios apibūdinamos tam tikru pradiniu sistemos stiprumu. Cementinėje tešloje struktūra susidaro dėka molekulinių traukos jėgų veikimo tarp dalelių, apsuptų plonų vandens plėvelių. Skystosios fazės plėvelės sudaro nepertraukiamą erdvinį apvalkalą cementinės tešlos struktūroje, suteikdamos jai plastiškumo savybę, sudarydamos sąlygas sistemos tekėjimui, esant išorinių jėgų poveikiui. Pradinis cemento tešlos struktūros stiprumas, arba struktūrinis klampis, priklauso nuo kietosios fazės koncentracijos vandens suspensijoje (Баженов 1987).

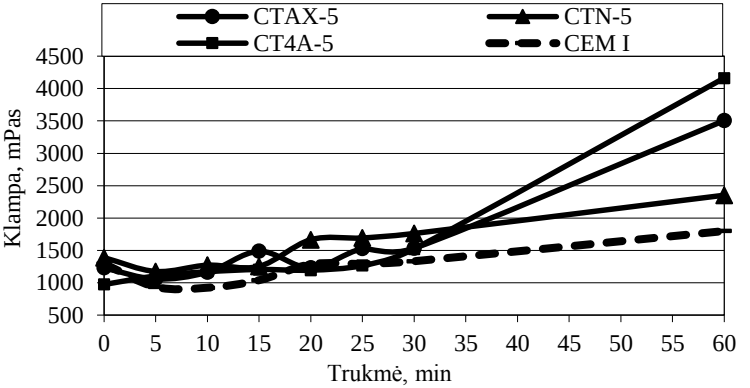
Mišinių reologinės savybės priklauso nuo tokių veiksnių kaip: cemento smulkumo bei jo kiekio ir rūšies; V/C arba V/K santykio; užpildų dalelių formos bei granuliometrinės sudėties; aktyvių mineralinių priedų; cheminių priedų; maišymo būdo; dinaminio poveikio mišiniui; laiko įtakos; temperatūros ir kt.

J. Gallias ir bendraautoriai nagrinėjo smulkių mineralinių priedų tokių kaip dolomito, SiO_2 mikrodulkių diatomito, malto kvarco granuliometrinių charakteristikų įtaką cemento tešlos vandens pareikalavimui, siekiant gauti reikiamą tešlos klojumą be vandens kiekį mažinančių cheminių priedų. Buvo nustatyta, kad mineraliniai priedai, turintys didelį dalelių dydžio išsibarstymą, gali sumažinti vandens pareikalavimą cementinėje tešloje (Gallias *et al.* 2000).

M. Baženovas teigia, kad betono mišinio struktūrinį klampį galima žymiai sumažinti naudojant plastifikuojančius priedus. Naudojamų cheminių priedų e-

fektyvumas priklauso nuo priedo rūšies ir dozavimo kiekio, cemento rūšies, betono mišinio sudėties. Didėjant plastifikuojančių priedų kiekiui iki 0,6 % cemento masės struktūrinis klampis mažėja (Баженов 1987).

Betono mišinio klampa yra vienas iš pagrindiniu parametrų, kuris leidžia įvertinti preliminarų laiką, per kuri turi buti suformuota konstrukcija ar gaminys. Esant betonavimui siurbliais betono mišinys yra gabenamas į objektus, tai gali užtrukti daugiau kaip 60 min. Konstrukcijos ar gaminio formavimo laikas, įvertinus technologinius procesus, gali užtrukti iki 20–30 min. Cementui reaguojant su vandeniu, vyksta hidratacijos procesai, dėl to tešla tirštėja ir, laikui bėgant pasiekus kritine klampos reikšme (12 000 mPas), tampa netinkama gaminių formavimui, todėl analizuojama, kaip kiekvienas iš ceolitinių priedų veikia cementinės tešlos reologines savybes 0–60 min. laikotarpyje. Siekiant nustatyti skirtingo tipo ceolitinių priedų poveikį cementinės tešlos dinaminei klampai buvo atlikti modifikuotų tešlų bandymai. Taip pat buvo bandomos cementinės tešlos be plastifikuojančios įmaišos bei su 0,5 % plastifikuojančios įmaišos nuo cemento masės.

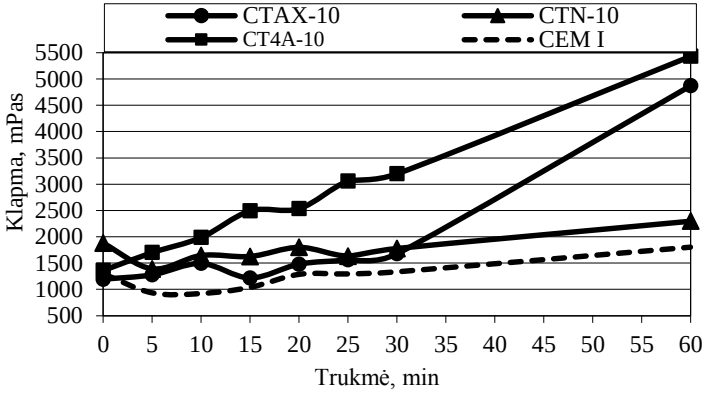


3.12 pav. Cementinės tešlos su 5 % nuo cemento masės ceolito priedo klampos pokytis nuo laiko
Fig. 3.12. Cement paste with a 5 % zeolite additive of cement weight viscosity change of time

Atlikus rišamosios medžiagos ir ceolitinių priedų klampos tyrimus pastebėta, kad nuo ceolitinio priedo kiekio priklauso cementinės tešlos klampis.

Naudojant 5 % nuo cemento masės ceolitinius priedus pirmąsias 30 minučių cementinių tešlų klampa didėja nuo 300 iki 550 mPas, rišamosios medžiagos klampis be priedų padidėja tik 38 mPas. Taigi kaip matome ceolitiniai priedai turi didelį poveikį cementinės tašlos klampiui. Po 60 minučių pastebimas staigus cementinių tešlų su ceolitiniais priedais klampio padidėjimas. Matome, kad naudojant 4A modifikacijos ceolitinį priedą klampa pakyla iki 4160 mPas, naudojant

AlF_3 ceolitinį priedą klampos reikšmė padidėja iki 3505 mPas, mažiausia padidėja naudojant natūralųjį ceolitą iki 2351 mPas.



3.13 pav. Cementinės tešlos su 10 % nuo cemento masės ceolito priedo klampos pokytis nuo laiko
Fig. 3.13. Cement paste with a 10 % zeolite additive of cement weight viscosity change of time

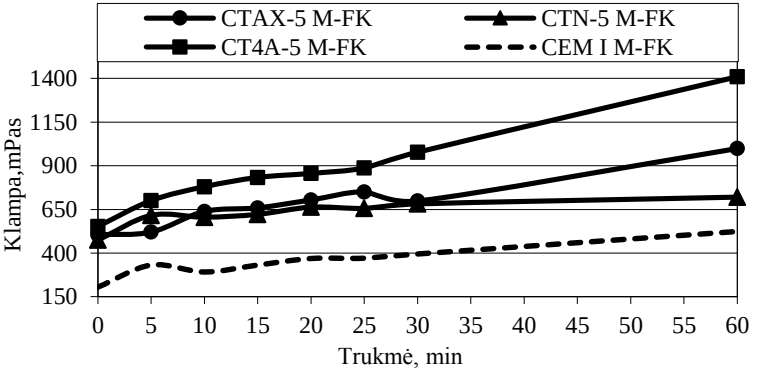
Įvedus į cementines tešlas 10 % ceolitų, buvo pastebėta, kad su 4A modifikacijos ceolitiniu priedu klampa nuo pirmų minučių tik užmaišius tešlą pradeda didėti ir po 15 minučių ji padidėja nuo 1360 iki 2493 mPas, toliau klampa tik didėja – po 30 min – 3197, po 60 minučių 5340 mPas. Naudojant AlF_3 ceolitą per pirmąsias 15 minučių klampa didėja nuo 1194 iki 1217 mPas, po 30 minučių klampa pasiekia 1561 mPas, o po 60 minučių klampa smarkiai didėja ir pasiekia 4872 mPas reikšmę. Mažiausia klampa po 60 minučių bandymo pasižymėjo natūralusis ceolitas. Pradinė cementinės tešlos klampa buvo sąlyginai didelė 1877 mPas, po 15 minučių ji sumažėjo iki 1389 mPas, ir toliau matuojant kas 5 minutes ji vis didėdavo. Po 30 minučių bandymo klampa buvo 1777 mPas, po 60 minučių 2298 mPas.

Tyrimai su plastifikuojančia įmaiša parodė, kad įmaiša turi didelį vaidmenį cementinės tešlos tiek pradinei klampai tiek klampai po tam tikro laiko tarpo. Polikarboksilatinių dervų pagrindu pagamintas superplastiklio veikimo principas grindžiamas elektrostatiniu cemento dalelių atstumimu ir papildomu erdviniu atstūmimo efektu. Šis superplastiklis pasižymi ilgesniu hidratacijos proceso stabdymo laiku.

Atlikus tyrimus nustatyta, kad naudojant 0,5 % plastifikuojančios įmaišos, cementinės tešlos klampis žymiai sumažėja. Lyginant cementinės tešlos be ceolitinių priedų pradinis klampis skiriasi 5 kartus, panaudojus 5 % ceolitinių

priedų klampis sumažėja nuo 1,7 iki 2,4 karto lyginant cementines tešlas su plastifikuojančia įmaiša ir be jos. Naudojant 10 % AlF_3 ir natūralų ceolitinius priedus nuo cemento masės klampis taip pat sumažėja virš 2 kartų naudojant plastifikuojančias įmaišas, tik naudojant 4A modifikacijos ceolitą pradinė klampa tiek su plastikliu tiek be jo išlieka vienoda.

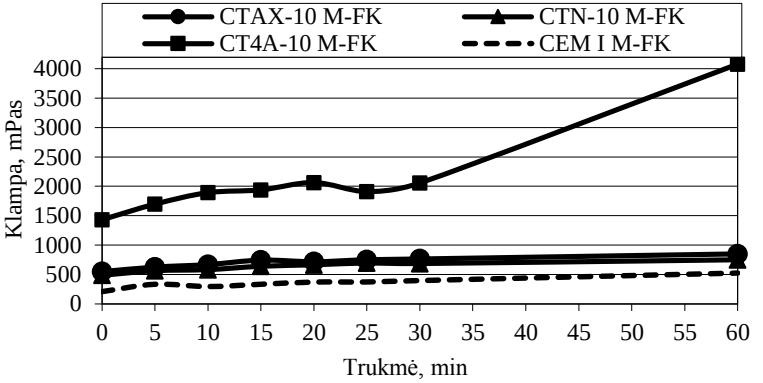
Didinat ceolito kiekį klampa didėja, o įvedus plastifikuojantį priedą klampis mažėja, tai galima būtu paaiškinti tuo, kad vandenyje ceolitai ir plastifikuojančios įmaišos reaguoja su cemento mineralais ir sudaro ploną reakcijos produktų plėvelę ant cemento dalelių paviršiaus, todėl cemento dalelių paviršiaus krūvis pasikeičia iš teigiamo į neigiamą ir dalelės atstumia viena kitą. Taip pat mažėja vandens adsorbcija. Tačiau šis efektas yra sąlyginai trumpalaikis, plevelės nestabilios ir vanduo, patekdamas prie cemento dalelės paviršiaus, didina tešlos klampą.



3.14 pav. Cementinės tešlos su 5 % nuo cemento masės ceolito priedo ir 0,5 % plastifikuojančios įmaišos klampos pokytis nuo laiko
Fig. 3.14. Cement paste with a 5 % of cement by weight of zeolite additive and 0.5 % plastifying admixtures viscosity change from time

Apžvelgiant cementinės tešlos klampio tyrimus po tam tikro laiko pastebima, kad naudojant 5 % ceolitinio priedo su plastifikuojančia įmaiša, cementinė tešla yra plastiškesnė, nors visi ceolitiniai priedai panašiai įtakoja cementinės tešlos klampiui. Po 30 minučių visų cementinių tešlų klampis padidėja nuo pradinio apie 200–400 mPas. Tik po 60 minučių tyrimo pastebimas modifikuotų tešlų pasiskirstymas į didesnio klampio ir mažesnio. Po 60 minučių naudojant 4A modifikacijos ceolitą tešla pasiekia 1409 mPas klampį, lyginant kai nebuvo naudojama plastifikuojanti įmaiša tai yra 2,9 karto mažesnė klampa. Naudojant AlF_3 ceolitinį priedą klampis po 60 minučių pasiekia 998 mPas, o naudojant natūralųjį ceolitą tešlos klampis pasiekia 720 mPas. Galima būtų pastebėti, kad kur buvo naudota 0,5 %

plastifikuojanti įmaiša, tai po 60 minučių klampis yra žemesnis nei be plastifikuojančios įmaišos. Iš gautų rezultatų galima butų teigti, kad maišant cementines tešlas su ceolitiais priedais yra būtina naudoti plastifikuojančias įmaišas.



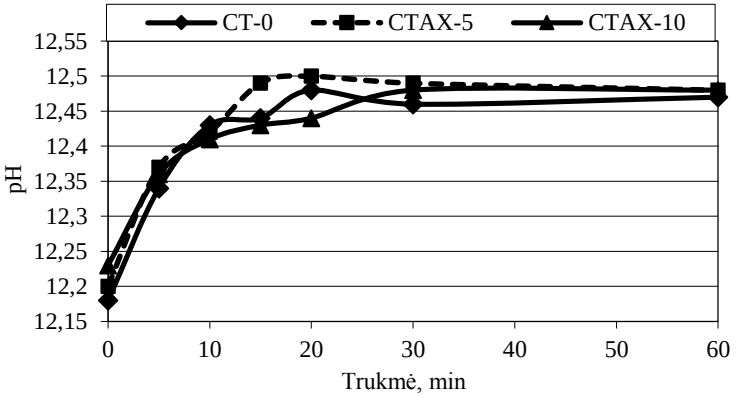
3.15 pav. Cementinės tešlos su 10 % nuo cemento masės ceolito priedo ir 0,5 % plastifikuojančios įmaišos klampos pokytis nuo laiko
Fig. 3.15. Cement paste with a 10 % of cement by weight of zeolite additive and 0.5 % plastifying admixtures viscosity change from time

Naudojant 10 % ceolitino priedo pastebima 4A modifikacijos ceolito žymus klampio padidėjimas lyginant su kitomis tešlomis, pradinis klampis siekia 1431 mPas, tai yra net didesnis klampis nei cementinės tešlos be plastifikuojančios įmaišos. Po 30 minučių tešlos klampis padidėja iki 2056 mPas, po 60 minučių 4079 mPas. Galima būtų teigti, kad parinktas superplastiklis, neturi jokio plastifikuojančio poveikio naudojant 4A modifikacijos ceolitą t. y. reaguojant cemento mineralams su plastifikuojančia įmaiša nesusidaro, arba susidaro labai plona plėvelė, kuri leidžia vandeniui patekti tiek prie ceolito tiek prie cemento dalelių, ko pasekoje didėja klampis. Naudojant AlF_3 ceolitą ir natūralųjį pradinė klampa yra nežymiai didesnė už sudėties kurioje buvo naudojam 5 % ceolito. Stebint cementinės tešlos klampį laikui bėgant galima pažymėti, kad klampa per pirmąsias 15 minučių didėja po 50 mPas kas 5 minutes, nuo 15 minutės iki 30 minutės klampis didėja tik po 15–20 mPas. Pasiekus 30 minučių AlF_3 ceolito klampis – 763 mPas, natūralaus – 685 mPas. Po 60 minučių bandymo cementinė tešla išlieka tokia pati plastiška ir klampis pakyla, AlF_3 ceolito iki 849 mPas, natūralaus iki 749 mPas reikšmių.

3.2.2. Modifikuotų cementinių tešlų elektros laidumo ir pH tyrimai

Siekiant įvertinti ceolitinio priedo, gauto iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, poveikį cementinių tešlų pH vertėms buvo atlikti cementinių tešlų su skirtingais kiekiais (0 %, 5, % 10 %) pH kinetikos tyrimai.

Žinoma, kad rišamosios medžiagos pH vandens tirpale – 12,04, sintetinio ceolito – 9,93, plastifikuojančios įmaišos – 5,05.



3.16 pav. Modifikuotų cementinių tešlų pH kinetika
Fig. 3.16. pH kinetics of modified cement pastes

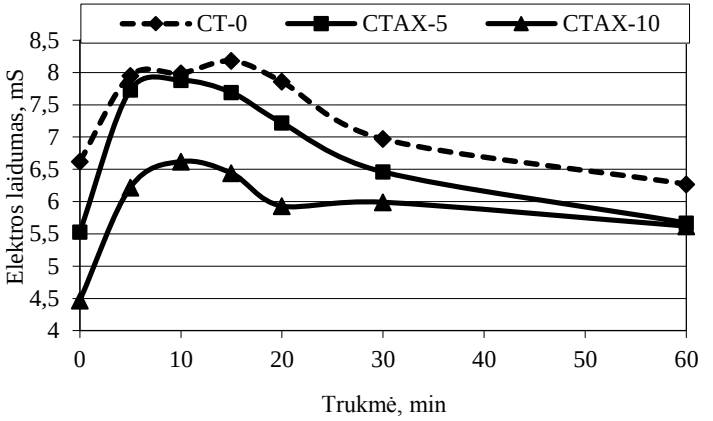
Analizuojant rezultatus pastebima, kad didinant ceolitinio priedo kiekį iki 10 % (cementą keičiant ceolitu), cementinės tešlos pH nežymiai kinta nuo 12,18 iki 12,23. Matuojant tešlų pH po 5 ir 10 minučių stebima tokia pati tendencija, kaip ir pradinės reikšmės. Po 15 minučių pastebimas cementinės tešlos su 5 % ceolito pH vertės padidėjimą tai išlieka iki 30 minutės. Nuo 10 minutės pastebima, kad cementinės tešlos su 10 % ceolito pH vertė iki 25 minutės išlieka žemiausia. Po 30 minutės nuo bandymo pradžios, kai jonai pereina į tirpalą (vykstant hidratacijos procesams), cementinų tešlų pH stabilizuojasi ir išlieka pastovi iki 60 minutės.

Atliekant modifikuotų cementinių tešlų elektros laidumo tyrimą, gauta kad pradinės tešlų elektros laidumo reikšmės skiriasi. Tai galima sieti su tuo, kad iš cementinės tešlos buvo išimamas cementas iki 10 % ir keičiamas ceolitinius priedu.

Iš anksčiau atliktų tyrimų žinoma, kad cemento elektros laidumas per 24 valandas kinta nuo 12,26 iki 16,43 mS, ceolitinio priedo nuo 1,53 iki 3,21 mS.

Iš gautų rezultatų matome, kad ceolitinis priedas turi įtakos cementinių tešlų elektros laidumui. Be ceolitinio priedo pradinis elektros laidumas yra 6,62 mS,

įvedus 5 % ceolito elektros laidumas mažėja iki 5,53 %, įvedus 10 % mažėja iki 4,47mS. Be ceolitinio priedo cementinės tešlos elektros laidumas sparčiai didėja per pirmasias 5 minutes, pastovus išlieka nuo 5 iki 20 minutės, ties 20 minute matomas kreivės mažėjimas ir tai vyksta iki 60 minutės.



3.17 pav. Cementinės tešlų elektros laidumo kinetika
Fig. 3.17. Electrical conductivity kinetics of cement pastes

Naudojant 5 % ceolito pastebimas, dar didesnis elektros laidumo padidėjimas per 5 minutes, bet jau 10 minučių fiksuojamas elektros laidumo mažėjimas, tai išlieka iki bandymo pabaigos. Naudojant 10 % ceolito po pirmų 5 minučių elektros laidumas padidėja iki 6,22 mS, po 10 minučių dar padidėja iki 6,62 mS ir jau ties 15 minute pastebimas staigus mažėjimas, ties 20 ir 30 minutėmis fiksuojamas labai panašios elektros laidumo reikšmės.

Iš atliktų tyrimų galima teigti, kad ceolitinis priedas turi įtakos modifikuotų cementinių tešlų elektros laidumui. Modifikuotų cementinių tešlų pH vertės skiriasi nežymiai

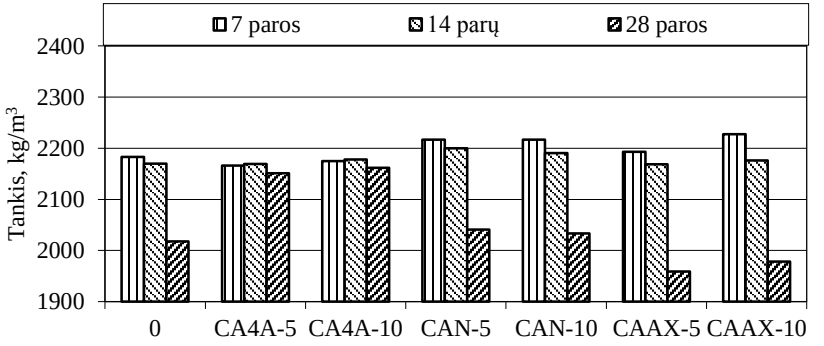
3.3. Ceolitiniais priedais modifikuoto cementinio akmens tyrimai

3.3.1. Modifikuoto cementinio akmens fizikinės ir mechaninės charakteristikos

Buvo formuojamos cementinio akmens prizmės 40x40x160 mm, nustatyti pagrindinės fizikinės ir mechaninės charakteristikos: tankis po 7, 14, 28 parų, gniuždymo stipris po 7 ir 28 parų kietėjimo, bandinių įgėris, bei įgėrio kinetika bandinių

kurie buvo kietinami 7, 14 ir 28 paras. Buvo formuojamos 7 sudėtys iš jų viena kontrolinė (CA-0), bei 6 sudėtys su trimis skirtingais ceolitais. Jų kiekis buvo 5 % ir 10 % nuo cemento masės (cementas buvo keičiamas ceolitu).

Iš 3.18 paveiksle pateiktų rezultatų matome, kad įvedant į cemento akmenį 5 % natūralaus ceolito po 7 parų kietinimo pastebimas nežymus 1,5 % tankio padidėjimas. Po 14 parų kietinimo tankis didėja 1,4 %, po 28 parų 1,1 %. Įvedus 10 % natūralaus ceolito į cementinį akmenį pastebima ta pati tendencija t. y. įvedant ceolitinį priedą tankis kinta nežymiai po 7 parų kietinimo 1,5 %, po 14 parų – 0,9 %, po 28 parų – 0,8 %.

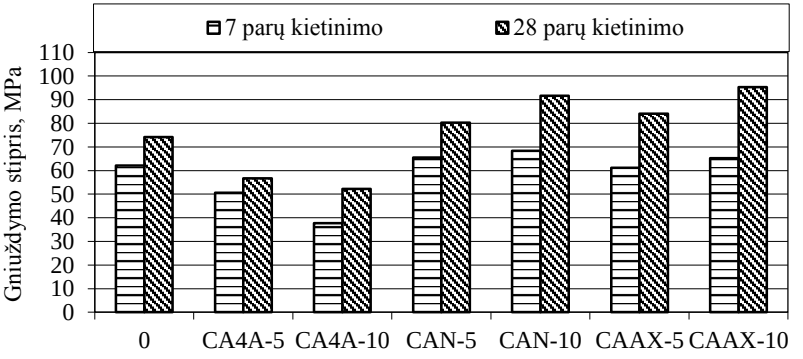


3.18 pav. Cementinio akmens su ceolitiniais priedais vidutinės tankio vertės
Fig. 3.18. Density of hardened cement paste with zeolite additives

Modifikuoto cementinio akmens su sintetiniu ceolitu, gautu sintetinant aliuminio fluorido gamybos atliekas, gaunamos panašios tendencijos kaip ir su natūraliuoju ceolitu. Kaip matome įvedant 5 % ceolito, bandinių tankis kinta po 7 parų kietinimo padidėja 0,4 %, po 14 parų kietinimo tankis yra toks pat kaip ir be ceolitinio priedo, o po 28 parų kietinimo tankis sumažėja 2,9 %. Didinant ceolito kiekį iki 10 % matoma, kad po 7 parų kietinimo tankis padidėja 2,0 %, po 14 parų – 0,2 %, po 28 parų kietinimo tankis mažėja iki 2,0 %. Iš atliktų tyrimų matome, kad cementiniam akmeniui natūralus ceolitas ir ceolitas gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos didelio poveikio tankio reikšmės neturi.

Bandiniai kuriuose buvo naudojamas 4A modifikacijos ceolitas gniuždymo stipris buvo žymiai mažesnis lyginant su kontroliais bandiniais. Po 7 parų kietinimo cementinio akmens su 5 % ceolito bandinių gniuždymo stipris gautas 18,5 %, naudojant 10 % ceolito 39,3 % mažesnis. Tokia pati tendencija pastebima ir po 28 parų kietinimo. Naudojant natūralųjį ceolitą gniuždymo stipris naudojant 5 % ceolito po 7 parų kietinimo didėja 5,4 %, naudojant 10 % priedo 9,9 %. Po

28 parų kietinimo naudojant 5 % priedo gniuždymo stipris didėja 8,3 %, naudojant 10 % priedo – 23,7 %.



3.19 pav. Cementinio akmens su ceolitiniais priedais gniuždymo stiprio vertės po 7 ir 28 parų kietinimo
Fig. 3.19. Hardened cement paste with zeolite additives compressive strength 7, 28 days of hardening

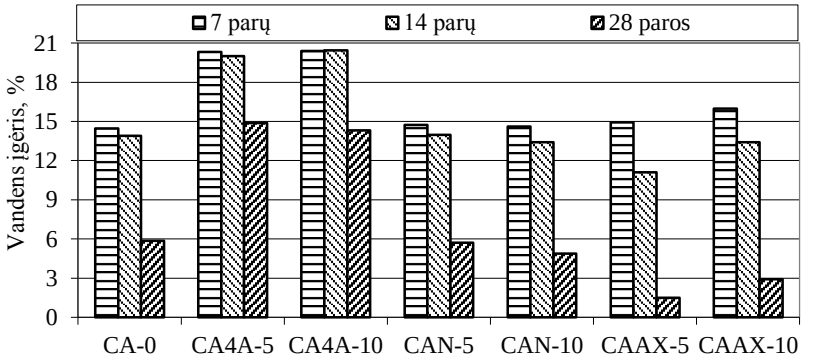
D. Vaičiukynienė, G. Skripkiūno ir kitų bendraautorių teigimu dėl hidrosodalito (ceolito) pucolaninio aktyvumo ir hidroaliuminatinių fazių susidarymo cementiniame akmenyje jis turi teigiamą efektą cementinio akmens gniuždymo stipriui (Vaičiukynienė *et al.* 2012). Bandant bandinius su sintetiniu ceolitu gautu iš aliuminio fluorido gamybos atliekos buvo gauta, kad įvedant 5 % priedo, gniuždymo stipris po 7 parų kietinimo nežymiai t. y. 1,5 % sumažėja, po 28 parų kietinimo gniuždymo stipris padidėja 13,4 %. Naudojant 10 % ceolito po 7 parų kietinimo pastebimas gniuždymo stiprio didėjimas iki 5 %, o po 28 parų kietinimo gniuždymo stipris padidėja iki 28,6 %.

Kauno technologijos Universiteto mokslininkai yra atlikę tyrimus su sintetiniu ceolitu. Buvo nustatinėjamas gniuždymo stipris, geriausi gauti rezultatai buvo kai 5 % portlandcemenčio pakeista ceolitu. Gniuždymo stipris išaugo apie 10 % (Vaičiukynienė *et al.* 2014).

Cemento akmens bandinių stiprio padidėjimas gali būti susijęs su aktyviu SiO_2 ir Al_2O_3, esančiu ceolitinuose prieduose.

Vandens įgėrio rezultatai pateikiami 3.20 paveiksle, iš kurio pastebima, kad didžiausias įgėris buvo fiksuojamas kai buvo naudojama 4A modifikacijos ceolitinis priedas. Po 7 ir 14 parų kietinimo naudojant 5 % ir 10 % 4A modifikacijos sintetinio ceolito matomi labai panašūs rezultatai t. y. įgėris didesnis nei 40 %. Naudojant 5 % natūralaus ceolito cementiniame akmenyje įgėris kinta 1 % ribose.

Įvedus į cementinį akmenį 10 % ceolito pastebima: po 7 parų kietinimo padidėja 1 %, po 14 parų kietinimo sumažėja 3,6 %, po 28 parų kietinimo sumažėja 16,6 %.



3.20 pav. Cementinio akmens su ceolitiniais priedais įgėrio vertės po 7, 14, 28 parų kietinimo
Fig. 3.20. Hardened cement paste with zeolite additives absorption value of 7, 14, 28 days of hardening

Bandinių, kurie buvo formuojami su modifikuotu ceolitiniu priedu, gautu iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, buvo gauti rezultatai: po 7 parų kietinimo įgėris padidėjo. Naudojant 5 % ceolito – 3,2 %, naudojant 10 % – 10,4 %. Po 14 parų kietinimo bandinių įgėris pradėjo mažėti. Naudojant 5% ceolito įgėris sumažėjo 20,2 %, naudojant 10 % – 3,7 %. Po 28 parų kietinimo bandinių įgėris sumažėjo dar daugiau. Naudojant 5 % ceolito priedo kiekį įgėris buvo 3,9 karto mažesnis lyginant su kontroliniu, naudojant 10 % ceolito daugiau kaip 2 kartus mažesnis.

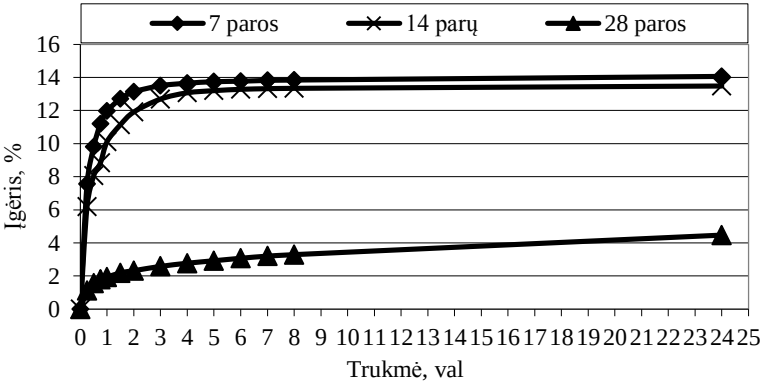
Atsižvelgus į gautus įgėrio rezultatus buvo nuspręsta, vandens įgėrio kinetikos tyrimą atlikinėti CA-0, CAAX-5, CAAX-10 bandinių. Vandens įgėrio kinetika buvo nustatinėjama po 7, 14 ir 28 parų kietinimo (3.21–3.23 paveikslai).

Iš 3.21 paveiksle pateiktų rezultatų matome, kad vandens įgėrio kinetikos tyrimas, parodo cementinio akmens hidratacijos eigą (hidratacijos kitimą). Cementinio akmens kietėjimo metu nesureagavusių dalelių kiekis labai kinta.

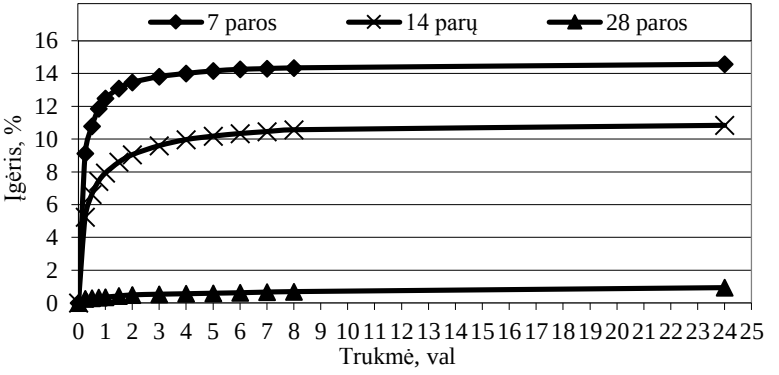
Powers teigimu, 5 μm dydžio cemento dalelės hidratuojasi per 1–3 paras, o dalelės, kurių dydis 5–10 μm, susihidratuoja per 28 paras, ko pasekoje keičiasi cementinio akmens porų struktūrą (Powers 1947).

Kapiliarinių porų kiekis cemento akmenyje daugiausiai priklauso nuo laisvojo vandens kiekio ir hidratacijos laipsnio. Didėjant V/C santykiui ir laisvojo vandens kiekiui, didėja kapiliarinių porų kiekis (Pospkchala *et al.* 2010).

Atlikus vandens įgėrio kinetikos bandymą gauta, kad po 7 ir 14 parų kietinimo cementinio akmens įgėrio kinetika nežymiai skiriasi. Detaliau analizuojant vandens įgėrio kreives, pastebima, kad vandens įgėrimas į bandinius sparčiausiai vyksta per pirmas 60 minučių. Per pirmąsias 15 minučių bandiniai įgėria daugiau kaip 50 % (po 7 ir 14 parų kietintų bandinių) viso įgerto vandens kiekio, per bandymą. Po 60 minučių, 7 paras kietinti bandiniai, pasiekia 85 % įgerto vandens, o 14 parų kietinti bandiniai 75 %. Toliau bandinių įgėris didėja palaipsniui ir po 24 valandų bandymo gaunama, kad 7 paras kietinti bandiniai įgeria 14,06 %, o 14 paras kietinti 13,48 %.



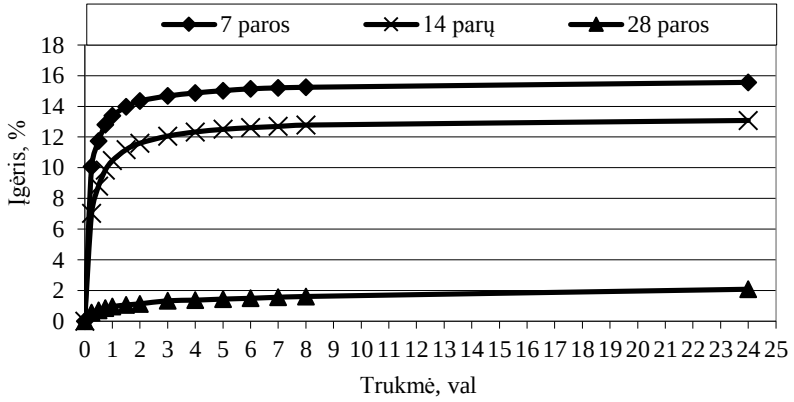
3.21 pav. Cementinio akmens be ceolitinių priedų (CA-0) įgėrio kinetika
Fig. 3.21. Hardened cement paste without zeolite additives (CA-0) absorption kinetics



3.22 pav. Cementinio akmens modifikuoto 5 % AX ceolitiniu priedu (CAAX-5) įgėrio kinetika
Fig. 3.22. Hardened cement paste modified with 5 % AX zeolite supplement (CAAX-5) absorption kinetics

28 paras kietintų bandinių vandens įgėris per pirmas 15 minučių įgeria daugiau kaip 24 % vandens, po 60 minučių bandiniai buna įgėrę daugiau kaip 41 %, toliau bandiniai į valandą įgeriai iki 0,2 %. Ir po 24 valandų bandymo būna įgėrę 4,47 % vandens.

Cementinis akmuo dėl savo struktūros beveik nepraleidžia vandens. Didelis nepralaidumas aiškinamas tuo, kad smulkiausi mikrokapiliarai labai sunkiai praleidžia vandens molekules. Betono ar skiedinio vandens pralaidumas yra didesnis, nes jie yra mažiau vienalyčiai, juose yra plyšių ir porų. Šie defektai atsiranda cemento ir užpildo kontaktų vietose dėl skirtingų susitraukimo rodiklių ir kitų faktorių.



3.23 pav. Cementinio akmens modifikuoto 10 % AX ceolitiniu priedu (CAAX-10) įgėrio kinetika
Fig. 3.23. Hardened cement paste modified with 10 % AX zeolite supplement (CAAX-5) absorption kinetics

Atlikus įgėrio kinetikos bandymą su modifikuotu (5 % ceolitinio priedo nuo cemento masės) cementiniu akmeniu, matome kad po 7 parų kietinimo vandens įgėris po 15 minučių siekia daugiau kaip 62 %. Tai galima būtų sieti su viena iš pagrindiniu ceolito savybių t. y. absorbcija. Taip pat reiktų pabrėžti, kad per 7 paras ne visos ceolito dalelės yra sureagavusios su cementu. Ko pasekoje gaunamas toks didelis pradinis (per 15 minučių) įgėris. Po 60 minučių pasiekiamas daugiau kaip 85 % įgėris. Toliau vyktant tyrimą buvo pastebėta, kad bandiniai po 4 valandų bandym įgerdavo po 0,5 %, vėliau po 0,1 % į valandą. Po 24 valandų vandens įgėris buvo 14,57 %. Po 14 parų kietinimo pastebėta, kad cemento dalelės reaguodamos su ceolito dalelėmis pradeda mažinti cementinio akmens atvirų kapiliarų kiekį cementiniame akmenyje, ko pasekoje pradėjo mažėti vandens įgėris. Po 15 minučių buvo įgerta 48 % vandens. Reikia pažymėti, kad įgėris po 24 valandų bandymo sumažėjo (lyginant su CA-0 bandinių) daugiau kaip 20 %. Po 28

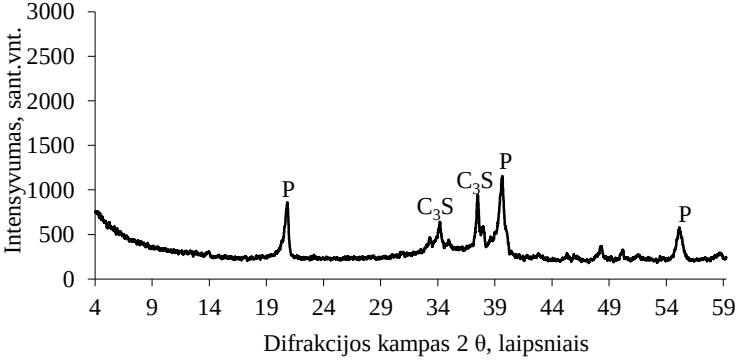
parų kietinimo bandinių įgėris per pirmas 15 minučių pasiekė 26,8 %, po 60 minučių 38,7 %, po 24 valandų bandymo matoma, kad bandiniai įgėrė tik 0,93 % nuo savo masės. Kaip matome įgėrio tendencijos išlieka tos pačios, bet galutinis rezultatas (po 24 valandų) žymiai mažesnis.

Keičiant cementą ceolitiniu priedu iki 10 % pastebima, kad po 7 parų kietinimo bandinių per pirmas 15 minučių vandes įgėris siekia 10,07 % nuo savo masės, po 60 minučių bandiniai įgeria daugiau kaip 86 % viso įgerto vandens kiekio per bandymą, po 4 valandų bandiniai būna įgėrę daugiau kaip 95,5 %. Po 24 valandų bandinių įgėris siekia 15,56 % nuo savo masės. Kietinus bandinius 14 parų vandens įgėris po 15 minučių siekia 5,24 % nuo savo masės t. y. 48,3 % įgerto vandens. Po 60 minučių įgėris 7,93 %, po 4 valandų 9,97 %. Po 24 valandų gaunamas 10,84 % įgėris nuo savo masės. Po 28 parų kietinimo bandinių įgėris pasiskirsto taip: po 15 minučių – 0,56 %, po 60 minučių – 0,96 %, po 4 valandų – 1,38 %, po 24 valandų – 2,09 %.

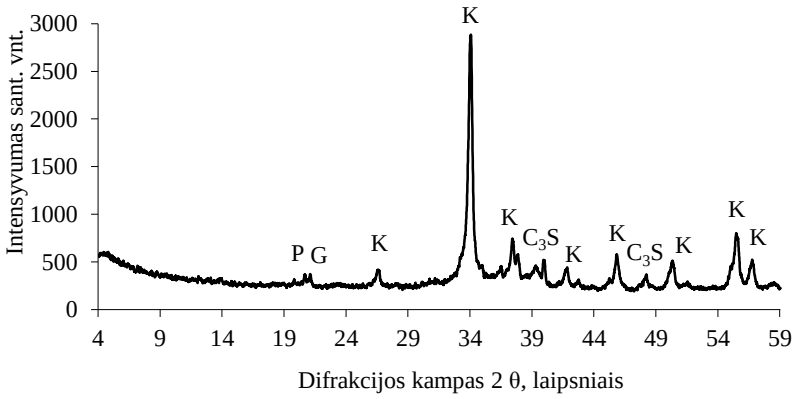
3.3.2. Modifikuoto cementinio akmens rentgenografiniai tyrimai

Naudojantis difraktometru DRON-7 buvo atlikta bandinių paviršiaus ir vidaus rentgenografiniai tyrimai. Buvo imami ėminiai iš bandinių kurie buvo be sintetinio ceolito priedo, bei su 10 % sintetinio ceolito priedu. Rezultatai pateikiami 3.24–3.27 paveiksluose.

Kaip matome iš 3.24 paveikslo pateiktos rentgenogramos, cementinio akmens be sintetinio ceolito paviršiuje buvo aptikta pagrinde portlanditas P (0,495, 0,312, 0,263, 0,193 nm) ir alitas C_3S (0,304, 0,278, 0,274 nm).



3.24 pav. Cementinio akmens be sintetinio ceolito paviršiaus rentgenograma: P – portlanditas; C_3S – alitas
Fig. 3.24. Hardened cement paste without synthetic zeolite surface radiograph: P – portlandite; C_3S – alite



3.25 pav. Cementinio akmens su 10 % sintetinio ceolito paviršiaus rentgenograma: P – portlanditas; C_3S – alitas; K – kalcitas; G – gibsitas
Fig. 3.25. Hardened cement paste without synthetic zeolite surface radiograph: P – portlandite; C_3S – alite, K – calcite; G – gibbsite

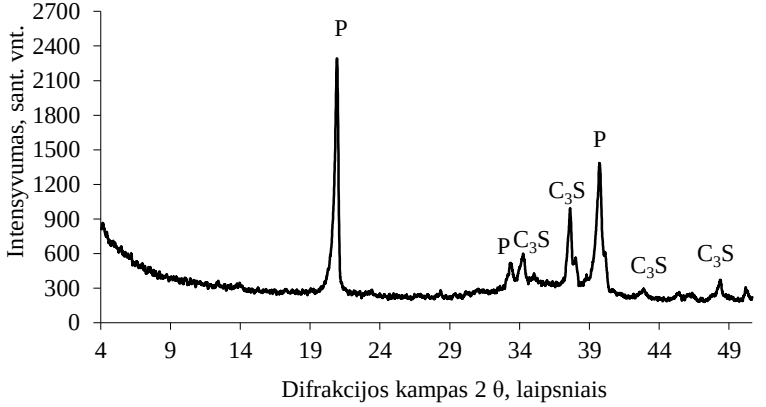
Pasak G. Skripkiūno portlanditas sudaro apie 25 % hidratavusio cemento tūrio. $Ca(OH)_2$ kristalai, kurių dydis – 0,1 mm, auga vandeniu užpildytose porose, ne visiškai hidratavusių cemento dalelių paviršiuje. Kristalų dydis ir forma priklauso nuo cemento kietėjimo temperatūros (Skripkiūnas 2007).

Alitas yra vienas iš pagrindinių portlandcemenčio klinkerio mineralų. Klinkeryje jo būna 37–60 %. Šiuo atveju buvo naudotas CEM I portlandcementis kuriame yra nuo 95–100 % klinkerio.

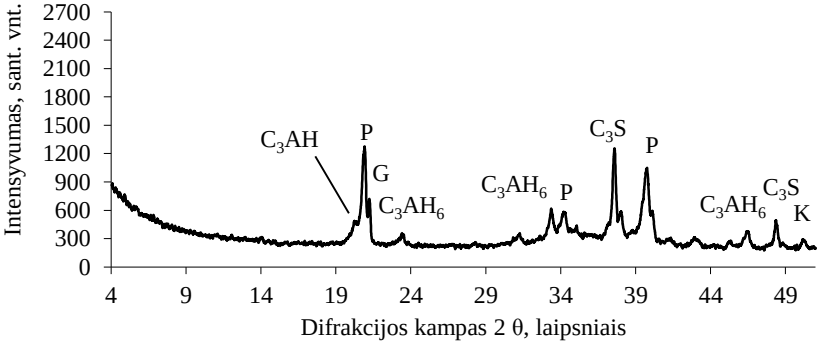
3.25 paveiksle matome, kad įvedus į cementinį akmenį 10 % ceolitinio priedo pastebimas kalcitas K (0,499, 0,389, 0,305, 0,278, 0,250, 0,229, 0,210, 0,191, 0,188 nm), atilas C_3S (0,276, 0,219 nm), gibsitas G (0,488 nm). Viena iš didžiausių smailių yra kalcito (0,305 nm). Kalcitas tai yra karbonizacijos produktas. Karbonizacija vyksta esant įprastinei teigiamai temperatūrai, kai oro drėgnis 50–60 %. Didėjant oro temperatūrai, karbonizacija spartėja. Karbonizacijos metu susidarę $CaCO_3$ kristalai padengia betone esančių kalkių bei kalcio hidrosilikatų paviršių, sudarydami tankią plėvelę, kuri neleidžia vandeniui ar druskos tirpalui patekti į cementinio akmens poras. Taip užtikrindamas cementinio akmens ilgaamžiškumą.

Mokslininkų teigimu, kai betonas modifikuojamas mineraliniais priedais, karbonizacija greitėja, nes laisvąjį $Ca(OH)_2$ suriša ne tik CO_2, bet ir aktyvusis SiO_2 (Рамачандран 1988).

Kaip žinome šiuose bandiniuose naudotame ceolitiniame priede yra SiO_2 39,3 %. Taip pat rentgenogramose yra aptinkama ir gibsito, jis yra naudojamas kaip viena iš produktų šio ceolito sintezės rekcijos metu.



3.26 pav. Cementinio akmens be sintetinio ceolito vidaus rentgenograma: P – portlanditas; C_3S – alitas; K – kalcitas
Fig. 3.26. Hardened cement paste without synthetic zeolite inside radiograph: P – portlandite; C_3S – alite; K – calcite



3.27 pav. Cementinio akmens su 10% sintetinio ceolito vidaus rentgenograma: P – portlanditas; C_3S – alitas; K – kalcitas; G– gipsitas; C_3AH_6 – hidroaliuminatas
Fig. 3.27. Hardened cement paste with 10 % synthetic zeolite inside radiograph: P – portlandite; C_3S – alite; K – calcite; G – gibbsite; C_3AH_6 – hydro aluminate

Nagrinėjant cementinio akmens vidaus rengenogramą, galima pastebėti, kad ji labai panaši į paviršiaus rentgenogramą. Pagrindiniai susidarantys produktai

portlanditas P (0,493, 0,311, 0,263 nm) ir alitas C_3S (0,304, 0,277, 0,244 0,218 nm), smailės yra identiškos tik viena pagrindinė smailė portlandito yra didesnio intensyvumo. Tai galima būtų susiesi su tuo, kad cemento akmenyje vyksta intensyvesni cemento hidratacijos procesai ir jų metu sparčiau atsiranda portlandito junginiai.

Įvedus 10 % sintetinio ceolito priedo į cementinį akmenį portlandito smailė mažėja (0,493 nm) atsiranda tokie dariniai kaip hidroaliuminatai C_3AH_6 (0,510, 0,440, 0,331, 0,280, 0,269, 0,245, 0,232, 0,226 nm).

Taip pat galima pastebėti gibsitą (0,486 nm), kuris gali būti nesuregavęs atliekant sintezę. Taip taip pastebima CSH smailė (0,304 nm), bei C_3S (0,277, 0,218 nm).

3.3.3. Modifikuotų cementinio akmens ilgaamžiškumo tyrimai

Mažėjant ultragarso bangų sklidimo greičiui, ultragarso bangos sklidimas tampa ilgesnis. Kuo daugiau plyšių atsiranda cementiniame akmenyje, tuo ultragarso sklidimas tampa ilgesnis, o ultragarso sklidimo greitis mažėja. Tai reiškia, kad cementinio akmens struktūroje susidarę mikroįtrūkimai praktiškai nepraleidžia ultragarso impulso, kuris sklinda cementiniame akmenyje dėl ultragarso bangų difrakcijos aplink mikroįtrūkį. Ultragarso bangų sklidimo greičio cementiniame akmenyje pokyčiai priklausomai nuo ceolitinio priedo kiekio ir užšaldymo ir atšildymo ciklų pateikiami 3.28 paveiksle.

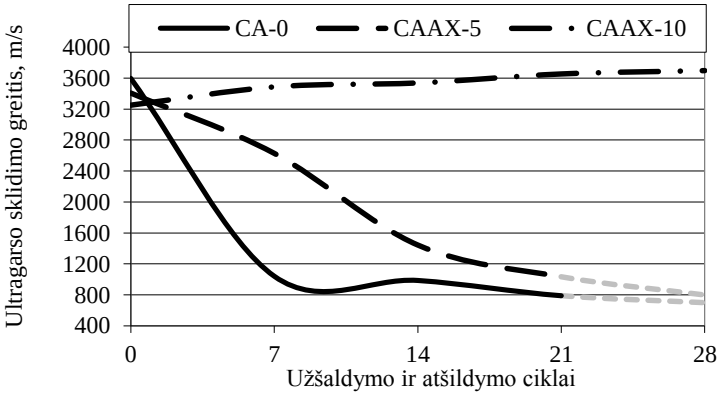
Matuojant ultragarso sklidimo greitį (USG) bandiniuose kuriuose nebuvo naudojamas ceolitinis priedas, buvo pastebėta, žymus USG sumažėjimas jau po pirmų 7 užšaldymno ir atšildymo ciklų. Matuojant po 14 ir 21 užšaldymo ir atšildymo ciklų USG keitėsi nežymiai. Naudojant 5 % ceolitinio priedo, t. y. cementą keičiant 5 % ceolitinio priedo, matomas USG ne toks staigus mažėjimas kaip be ceolitinio priedo.

Po 7 užšaldymo ir atšildymo ciklų USG sumažėja nuo 3409 iki 2630 m/s. Po 14 užšaldymo ir atšildymo ciklų USG sumažėja iki 1446 m/s, o po 21 ciklo – 1035 m/s. Didinat ceolito priedo kiekį iki 10 % pastebima, kad USG pradeda didėti ir tolygiai didėja. Pradinis USG buvo užfiksuotas 3249 m/s po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų 3696 m/s matomas 13,76 % padidėjimas. Iš šių rezultatų galima pastebėti, kad ceolitinis priedas turi teigiamą poveikį cementinio akmens ilgaamžiškumo padidinimui.

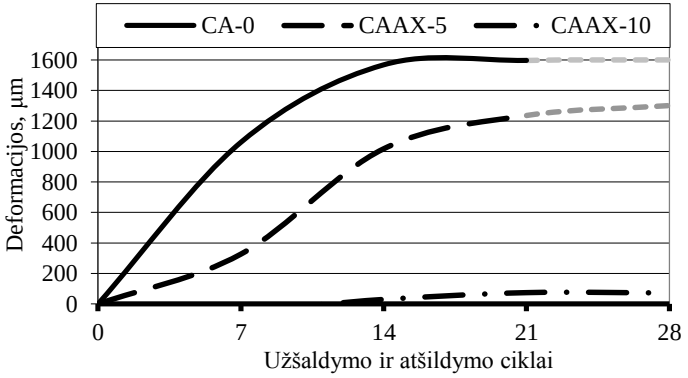
Reiktų pabrėžti, kad be ceolitinio priedo ir su 5 % ceolitinio priedo, bandinių USG matavimas buvo nutrauktas po 21 užšaldymo ir atšildymo ciklo, nes buvo pastebėta, kad bandiniai suįrę.

Atliekant cemento akmens bandinių vienpusį užšaldymo ir atšildymo bandymą, bandiniai yra veikiami tirpalu, viršutinį paviršių. Deformacijos ties paviršiumi įtakoja viso bandinio ilgio pasikeitimą. Deformacijos bandinio paviršiuje

atsiranda dėl cikliško užšaldymo ir atšildymo bei viršutinio sluoksnio peršaldymo. Naudojant šaldymo tirpalus chloridus (Na, Mg, Cl) deformacijos gaunamos didesnės (Kaufmann 2000).



3.28 pav. Ultragarso sklidimo greičio bandiniuose priklausomybė nuo užšaldymo ir atšildymo ciklų
Fig. 3.28. Ultrasonic velocity specimens dependence of the freezing-thawing cycles



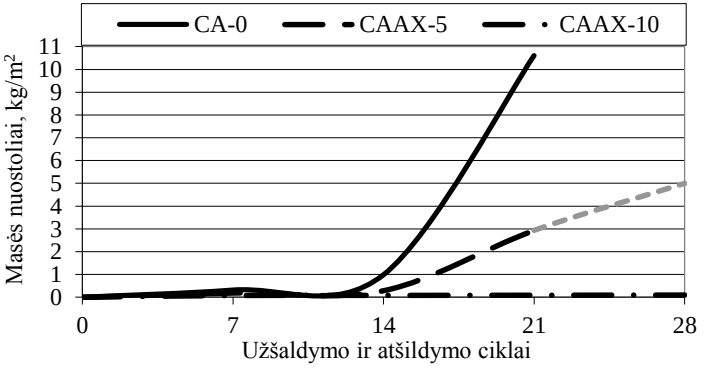
3.29 pav. Cementinio akmens deformacijų priklausomybė nuo užšaldymo ir atšildymo ciklų
Fig. 3.29. Hardened cement paste deformation dependence from freeze-thaw cycles

Didžiausias deformacijų padidėjimas pastebimas sudėties kurioje nebuvo naudojamas ceolitinis priedas. Iš 3.29 paveikslo matome, kad didėjant užšaldymo

ir atšildymo ciklams atitinkamai didėja ir bandinio deformacijos. Po 7 ciklų 1060 μm, po 14 ciklų 1568 μm. Po 21 užšaldymo ir atšildymo ciklų bandinių deformacijos 1597 μm. Naudojant 5 % ceolitinio priedo deformacijos sumažėja, ir po 7 ciklų pasiekia 327 μm, tai yra daugiau kaip tris kartus mažesnės lyginat su bandiniais kurie buvo be ceolitinio priedo. Po 14 užšaldymo ir atšildymo ciklų deformacijos didėja ir pasiekia 1017 μm ribą, po 21 užšaldymo ir atšildymo ciklų 1235 μm. Didinat ceolitinio priedo kiekį iki 10 % pastebimas žymus poveikis. Po 7 ciklų matuojant deformacijas nebuvo pastebėtos deformacijų pokyčiai, po 14 ciklų deformacijos tesiekia 30 μm, po 28 ciklų 73 μm. Iš gautų rezultatų matome, kad įvedus į cementinį akmenį ceolitinio priedo iki 10 % yra žymiai (daugiau nei 20 kartų) sumažinamos bandinių deformacijos.

Masės nuostoliai yra vienas iš rodiklių pagal kurį standartiškai yra vertinamas betono gaminių atsparumas šalčiui. Cementinio akmens ilgaamžiškumas buvo nustomas vertinant masės nuostolių po 7, 14 , 24 ir 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų. Cementinio akmens bandinių vidutiniai masės nuostoliai pateikiami 3.30 paveiksle.

Iš bandymo rezultatų galima matyti, kad bandiniuose be ceolitinio priedo masės nuostoliai sąlyginai negreitai didėja iki 14 užšaldymo ir atšildymo ciklų. T. y. po 7 ciklų 0,32 kg/m^2, po 14 ciklų 0,99 kg/m^2. Po 21 užšaldymo ir atšildymo ciklų buvo fiksuojamas didelis masės nuostolių padidėjimas 10,61 kg/m^2.



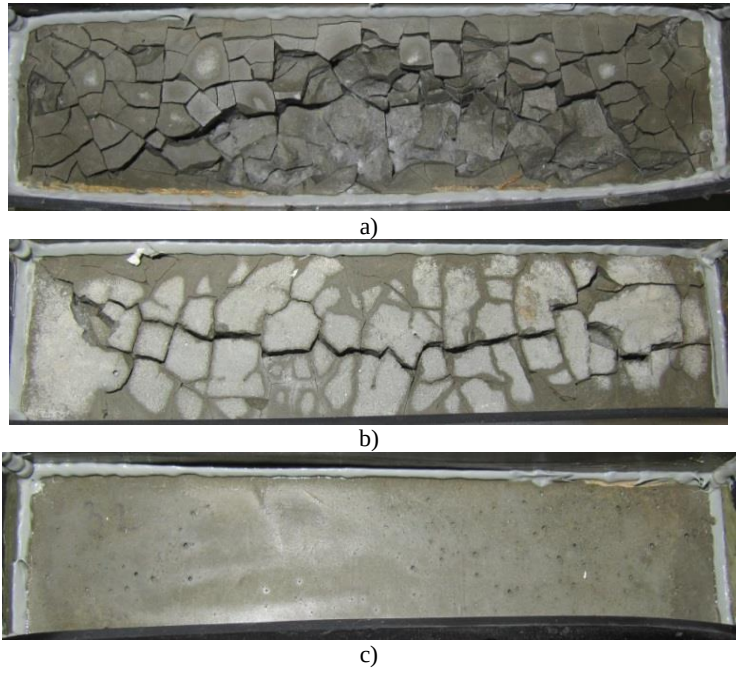
3.30 pav. Cementinio akmens bandinių vidutiniai masės nuostoliai
Fig. 3.30. Hardened cement paste samples average of mass loss

Bandiniuose, kuriuose cementas keičiamas 5 % ceolitiniu priedu, pastebima, kad lyginant su bandiniais kuriuose nebuvo naudojamas ceolitinis priedas masės nuostoliai yra apie 2–3 kartus mažesni. T. y. po 7 ciklų – 0,19 kg/m^2, po 14 ciklų 0,29 kg/m^2, po 21 ciklų 2,93 kg/m^2. Po 28 ciklų keturi iš šešių bandinių buvo suirę. Dviejų bandinių vidutiniai masės nuostoliai buvo 5,5 kg/m^2. Padidinus ceolito kiekį iki 10% masės nuostoliai gaunami žymiai mažesni. Po 7 ciklų 0,07 kg/m^2,

po 14 ciklų 0,08 kg/m^2, 21 ciklų 0,083 kg/m^2, po 28 ciklų 0,09 kg/m^2. Tyrimai parodė, kad didžiausias poveikis cementinio akmens ilgaamžiškumui gautas, kai buvo naudojama 10 % ceolitinio priedo, keičiant cementą ceolitu.

3.31 paveiksluose yra pateikiama po užšaldymo ir atšildymo ciklų bandinių nuotraukos. Pirmasis paveikslas (a) tai yra po 21 užšaldymo ir atšildymo ciklo bandinys kuriame nebuvo naudojamas ceolitinis priedas. Kaip matoma bandinys yra visiškai suįręs. (b) paveiksle pavaizduota cementinio akmens su 5 % ceolitinio priedo bandinys, galima pastebėti per visą bandinį einančius plyšius taip pat daug mikro plyšių

Trečiame paveiksle (c) pateikiama nuotrauka bandinio, kuris yra su 10 % ceolitinio priedo. Matosi, kad bandinys yra nežymiai paveiktas šaldomojo tirpalo, nuo bandinio paviršiaus nuskilę labai nedidelis kiekis atplaišų, nesimato mikroįtrūkių.

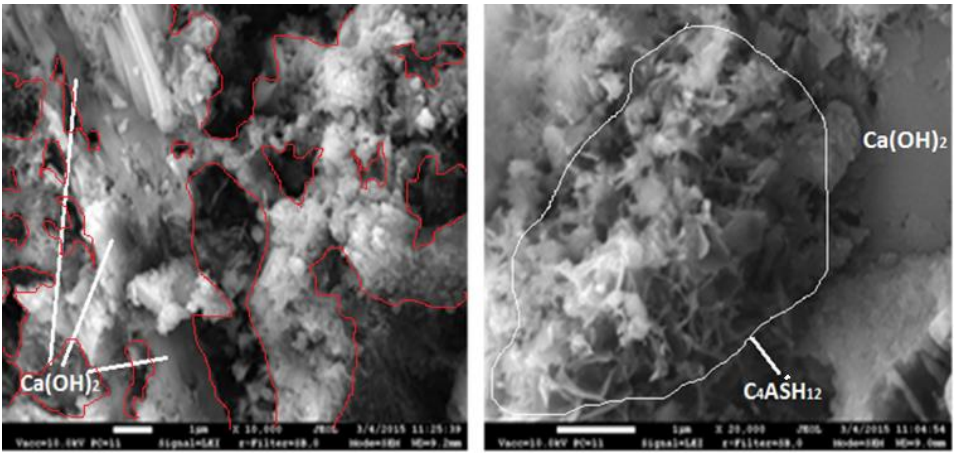


3.31 pav. Cementinio akmens bandinių po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų paviršius: a) bandinys be ceolitinio priedo, b) bandinys su 5 % ceolitinio priedo, c) bandinys su 10 % ceolitinio priedo

Fig. 3.31. Hardened cement paste samples after 28 freeze-thaw cycles of the surface: a) containing no zeolite additive, b) a sample with 5 % zeolite additive, c) a sample with 10 % the zeolite additive

3.3.4. Modifikuoto cementinio akmens mikrostruktūros tyrimai

Tyrimams buvo parinkti bandiniai po 28 parų kietinimo. Buvo stebimi kontrolinės sudėties bandiniai, su 5 % ceolitinio priedo ir su 10 % ceolitinio priedo. Bandiniuose be ceolitinio priedo galima išskirti stambius kalcio hidroksido (portlandito) kristalus, kurie yra susidarę vandeniu užpildytose porose, ne visiškai hidratavusių cemento grūdelių paviršiuje. Šiuo atveju pastebimi plokštelių pavidalo kristalai. Šie kristalai ryškiausiai matomi 3.32 (a) paveiksle. Raudona linija pažymėtos poros, kaip matome jos yra nežymiai apaugusios $C_4AŚH_{12}$ kristalais, jų viduje yra oro tuštumos į kurias gali patekti laisvas vanduo.



a) b)

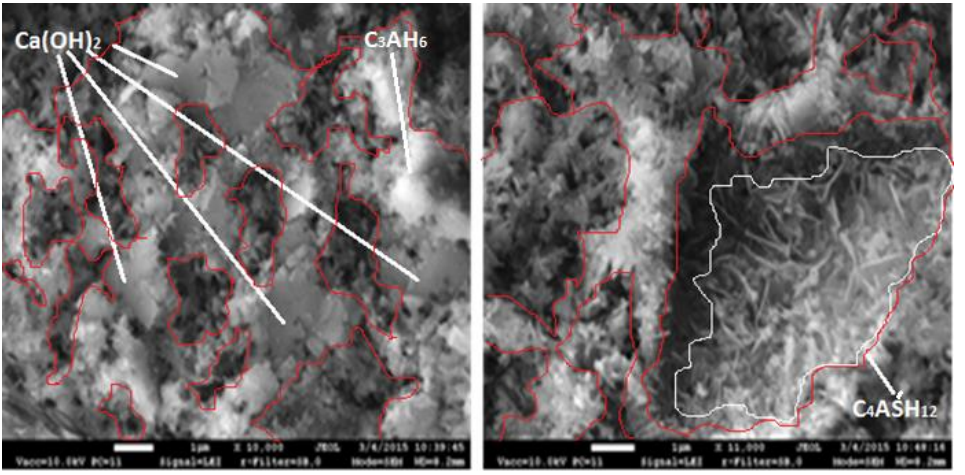
3.32 pav. Cementinio akmens SEM nuotraukos be ceolitinio priedo
Fig. 3.32. SEM of hardened cement paste without zeolite

3.32 (b) paveiksle matomas monosulfatis kalcio hidrosulfoaliuminatas ($C_4AŚH_{12}$). Šie komponentai susidaro cemento hidratacijos metu iš etringito ir kalcio hidroaliuminatų. Šiuo atveju jų forma yra netaisyklingos "rožės" arba heksagonalinių plokštelių. Taip pat pastebimas $Ca(OH)_2$ dideli kristalai.

5 % ceolitininiu priedu modifikuotame cementiniame akmenyje yra pastebimas nežymus portlandito sumažėjimas, atsiranda C_3AH_6 kristalai, kurie yra šešiakampės formos. Taip pat pastebimas monosulfatis kalcio hidrosulfoaliuminatas. Poros yra žymiai daugiau apaugusios $C_4AŚH_{12}$ kristalais, ko pasekoje didėja cementinio akmens tankis.

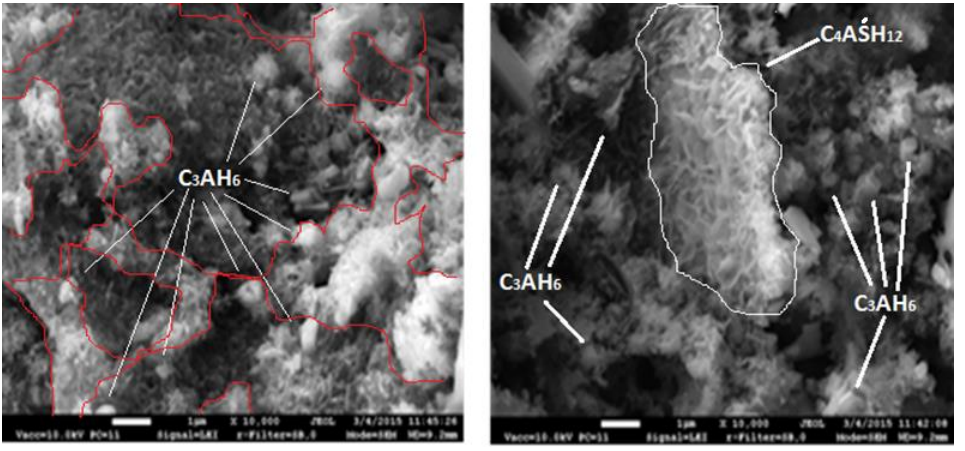
Cementinime akmenyje kuriame buvo naudojama 10 % ceolitinio priedo pastebimas žymus kiekis atsirandančių C_3AH_6 kristalų kiekis. Taip pat pastebimi

$C_4AŚH_{12}$ kristalais. Bandinių su 10 % ceolitinio priedo struktūra akivaizdžiai tankesnė (3.34 (a) paveikslas). Pastebimos pavienės kristalais neužaugusios modifikuoto cementinio akmens poros.



a) b)

3.33 pav. Cementinio akmens SEM nuotraukos su 5 % ceolitinio priedo
Fig. **3.33.** SEM of hardened cement paste with 5 % zeolite additive



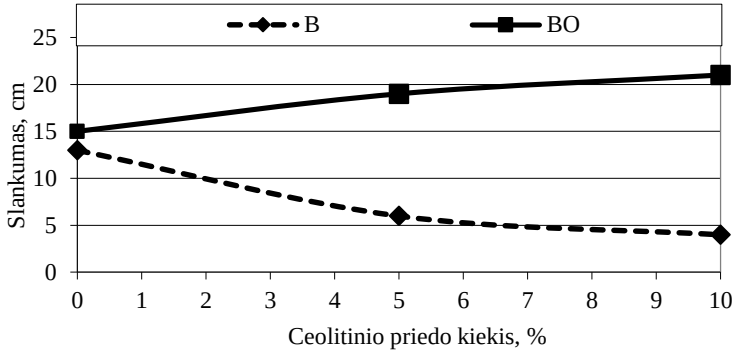
a) b)

3.34 pav. Cementinio akmens SEM nuotraukos su 10 % ceolitinio priedo
Fig. 3.34. SEM of hardened cement paste with 10 % zeolite additive

3.4. Sintetiniu ceolitu modifikuoto betono tyrimai

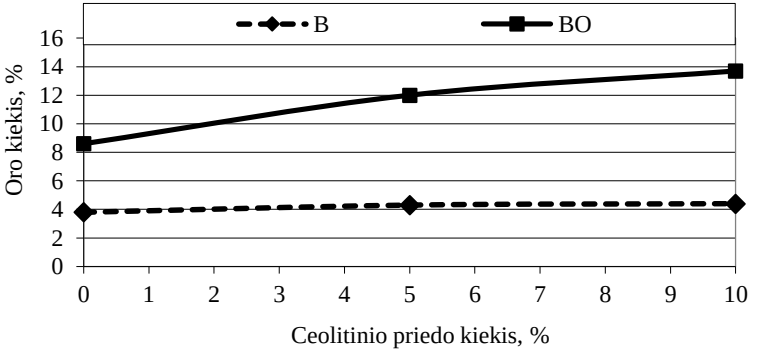
3.4.1. Modifikuoto betono mišinio savybės

Formuojant betono bandinius buvo nustatinėjamas betono mišinio slankumas, oro kiekis mišinyje bei mišinio tankis. Rezultatai pateikiami 3.35–3.37 paveiksluose.



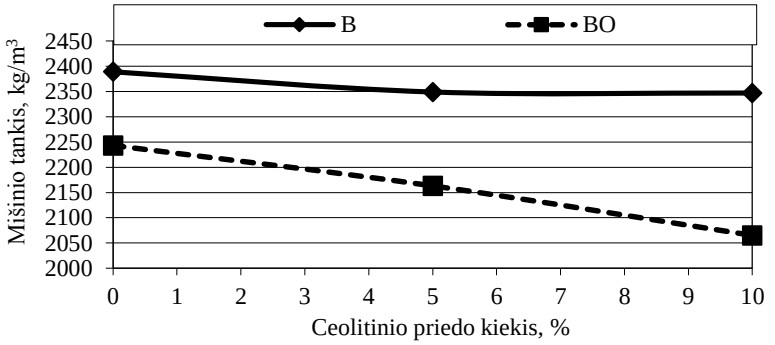
3.35 pav. Betono mišinio slankumas
Fig. 3.35. Mobility of concrete mixture

Be orą įtraukiančio priedo, betono mišinio slankumas yra 13 cm, didinant ceolitinio priedo kiekį betono mišiniuose slankumas mažėja įvedant 5 % iki 6 cm, 10 % iki 4 cm. Betono mišinyje su orą įtraukiančiu priedu, mišinio slankumas pradeda didėti nuo 15 cm iki 21 cm. Oro kiekis betonuose su orą įtraukiančiu priedu kinta nuo 8,6 % iki 13,7 %, didinant ceolito priedo kiekį iki 10 %.



3.36 pav. Oro kiekis betono mišinyje
Fig. 3.36. The air content of the concrete mixture

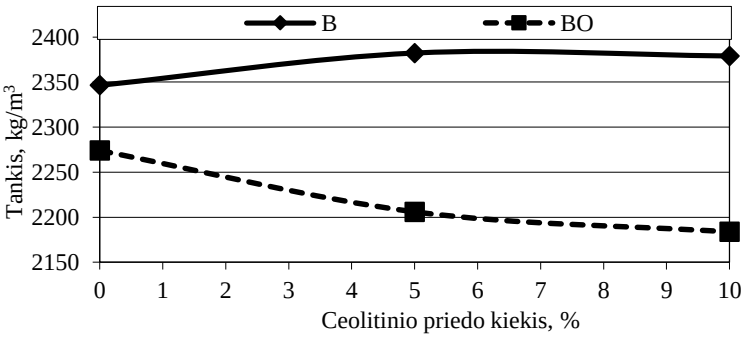
Oro kiekis betono mišiniuose lygiant su mišiniais be orą įtraukiančio priedo padidėja daugiau kaip 2 kartus. Betono mišinio tankis didinat ceolito priedo kiekį mažėja, žymus tankio sumažėjimas pastebimas kai į betono mišinį yra įvedamas orą įtraukiantis priedas.



3.37 pav. Betono mišinio tankis
Fig. 3.37. Concrete mixture density

3.4.2. Modifikuoto betono fizikinės ir mechaninės charakteristikos

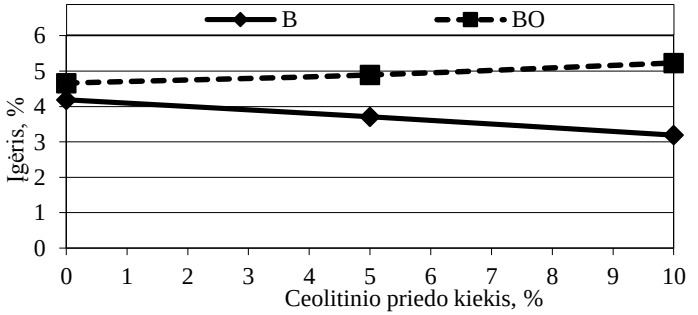
Tyrimų rezultatai rodo, kad maišant betoną su skirtingais kiekiais ceolitinio priedo betono tankis kinta nuo 2346 iki 2382 kg/m^3. Įvedus į betono mišinį orą įtraukiantį priedą betono tankis didinant ceolito kiekį mažėja nuo 2274 iki 2184 kg/m^3.



3.38 pav. Betono bandinių vidutinės tankio vertė
Fig. 3.38. The average density value of concrete samples

Iš 3.38 paveikslo matyti, kad panaudojus 5 % ceolitinio priedo kiekį tankis padidėja 1,5 %, įvedus 10 % ceolito tankis minimaliai sumažėja ir siekia

2379 kg/m^3. Įvedant į betoną 0,09 % nuo cemento masės oro įtraukiančio priedo, pastebimas tankio sumažėjimas. Lyginant bandinių be orą įtraukiančio ir su orą įtraukiančiu priedu pastebimas tankio sumažėjimas nuo 2346 iki 2274 kg/m^3. Papildomai įvedant į betono mišinį 5 % ceolitinio priedo nuo cemento masės gaunama, kad tankis dar 3,0 % sumažėja, įvedus 10 % ceolitinio priedo tankis mažėja iki 2184 kg/m^3. Kaip matome be orą įtraukiančio priedo tankis nežymiai padidėja, su orą įtraukiančiu priedu tankis mažėja.



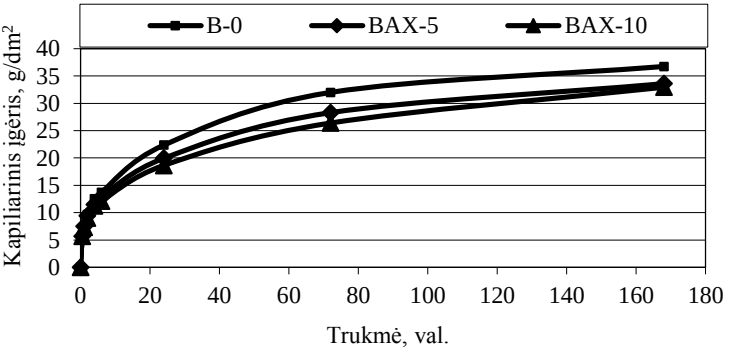
3.39 pav. Betono bandinių vidutinės įgėrio vertės
Fig. 3.39. The average value of the absorption of concrete samples

Bandinių be orą įtraukiančio priedo vandens įgėris mažėja, didinant ceolito priedo kiekį. Bandinių be priedų įgėris yra 4,19 %, įvedus 5 % ceolitinio priedo kiekio įgėris mažėja 11,5 %, įvedus 10 % ceolito mažėja dar 14 %. Įvedus į cementbetonį 10 % nuo cemento masės ceolitinio priedo gaunama, kad vandens įgėris sumažėja 25,5 %.

Galima būtų daryti prielaidą, kad ceolitinio priedo dalelės hidratacijos metu užkemša esamus kapiliarus, ko pasekoje vanduo negali įsigerti į betoną. Dėl to mažėja įgėris. Lyginant B-0 ir BO-0 sudėtis matome, kad įvedus orą įtraukiantį priedą įgėris padidėja 11,2 %. Įvedus orą įtraukiančią įmaišą kartu su ceolitiniu priedu įgėris didėja. Galima daryti prielaidą, kad įvedus orą įtraukiantį priedą betone atsiranda ne tik uždaros oro poros, bet dalis kapiliarinių porų į kurias gali įsiskverbti vanduo. Tai galima pastebėti pateiktų bandymo duomenų. Didinant ceolito kiekį nežymiai didėja įgėris. Be ceolitinio priedo įgėris yra 4,66 %, įvedus 5 % ceolitinio priedo įgėris padidėja iki 4,89, įvedus 10 % įgėris padidėja iki 5,23 %.

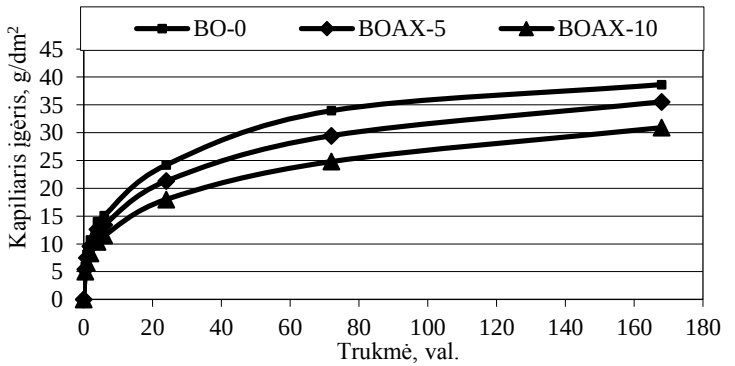
Prieš atliekant betono bandinių užšaldymo ir atšildymo bandymus, kapiliarinio įgėrio metodu, buvo nustatomas kapiliarinis įgėris bei įgėrio kinetika.

Iš 3.40 ir 3.41 paveikslų matome, kad kapiliarinis įgėris pirmomis valandomis vyksta sąlyginai vienodai.



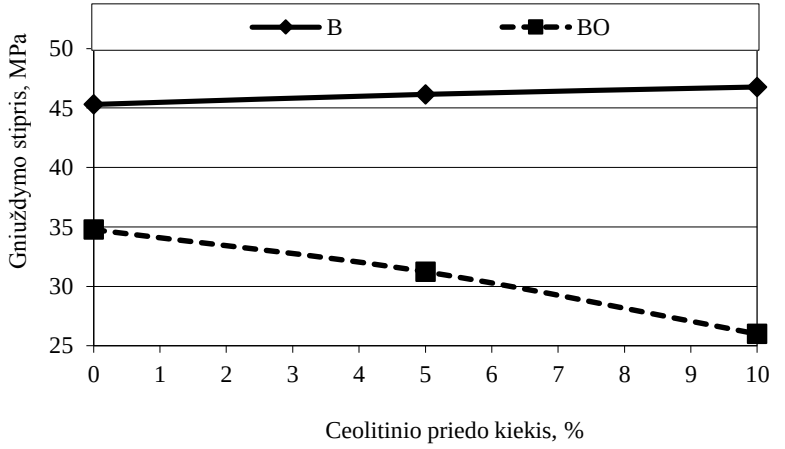
3.40 pav. Betono bandinių be orą įtraukiančio priedo kapiliarinio įgėrio kinetika
Fig. 3.40. Concrete samples without air entraining agents capillary absorption kinetics

Po 4 ir 6 valandų bandymo pastebima, kad bandiniai be ceolitinio priedo su 0,09 % orą įtraukiančio priedo įgeria nežymiai daugiau negu kitos sudėtys. Po 24 valandų bandymo matoma, kad didžiausias kapiliarinis įgėris taip pat išlieka BO-0 sudėties 24,2 g/dm^2, mažiausias BOAX-10 ir BAX-10 atitinkamai 18,0 g/dm^2 ir 18,7 g/dm^2. Po 7 parų (168 valandų) kapiliarinio įgėrio pastebime, kad mažiausiai įgėrė BOAX-10 sudėties (10 % ceolitinio priedo ir 0,09 % orą įtraukiančio priedo) bandiniai 30,9 g/dm^2, bandiniai kur buvo naudojama 10% ceolito be orą įtraukiančio priedo (BAX-10) įgėris buvo 32,9 g/dm^2.



3.41 pav. Betono bandinių su orą įtraukiančio priedo kapiliarinio įgėrio kinetika
Fig. 3.41. Concrete samples with air entraining agents capillary absorption kinetics

Naudojant 5 % ceolitinio priedo su orą įtraukiančių priedu (BOAX-5) kapiliarinis įgėris buvo 35,6 g/dm^2 be orą įtraukiančio priedo (BAX-5) 33,6 g/dm^2. Betono bandinių kuriuose nebuvo naudojamas ceolitinis priedas buvo gautos tokios kapiliarinio įgėrio reikšmės: su orą įtraukiančiu priedu (BO-0) 38,7 g/dm^2, be orą įtraukiančio priedo (B-0) 36,8 g/dm^2. Iš gautų rezultatų matome, kad mažiausiais kapiliarinis įgėris po 168 valandų bandymo buvo fiksuojamas kai buvo naudojama 10 % ceolitinio priedo su 0,09 % orą įtraukiančio priedo (BOAX-10), taip pat pastebima, kad naudojant 10 % ceolitinio priedo be orą įtraukiančio priedo kapiliarinis įgėris taip pat išlieka mažiausias (BAX-10).



3.42 pav. Betono bandinių gniuždymo stipris
Fig. 3.42. Compressive strength of concrete specimens

Atlikus betono bandinių gniuždymo stiprio bandymus buvo gauta, kad keičiant cementą ceolitu betono gniuždymo stipris kinta nežymiai, t. y. įvedus 5 % ceolitinio priedo stipris padidėja nuo 45,3 iki 46,2 MPa, įvedus 10 % ceolito nuo cemento masės gniuždymo stipris padidėja iki 46,8 MPa. Betono su orą įtraukiančiu priedu bandinių gniuždymo stipris didinant ceolito kiekį mažėja. Tai būtų galima paaiškinti tuo, kad įvedus 0,09 % nuo cemento masės oro įtraukiantį priedą padidėja oro porų tūris, betonas tankis mažėja, ko pasekoje bandinių gniuždymo stipris taipogi mažėja. Didinant ceolito kiekį betone su orą įtraukiančiu priedu, gniuždymo stipris taip pat mažėja atitinkamai įvedus 5 % ceolito 10,2 %, įvedus 10 % – 25,2 %. Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad ceolitas kartu su orą įtraukiančiu priedu didina porų kiekį betone, atitinkamai didėja ir porų tūris.

3.4.3. Sintetiniu ceolitu modifikuoto betono poringumo parametrai

Betono poringumas yra labai svarbus parametras vertinant betono ilgaamžiškumą. Iš atliktos literatūros analizės žinoma, kad betono atsparumui šalčiui didžiausią įtaką turi jo kapiliarinis poringumas ir oro kiekis. Kaip žinia šie parametrai gali būti kontroliuojami, betono gamybos procese.

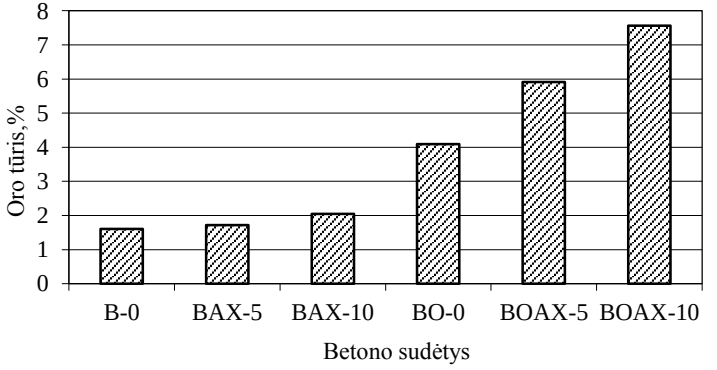
Porų sistemą cementbetonyje sudaro keturių tipų poros: gelio poros; kapiliarinės poros 5–5000 μm; makroporos, susidariusios dėl oro; makroporos dėl nepakankamo susitankinimo. Gelio poros neturi neigiamos įtakos betono stipriui. Kapiliarinės poros ir kitos didesnės poros, sumažina betono stiprumą (Cai *et al,* 1998).

Yra visuotinai pripažinta, kad mažas V/C santykis bei geros kietėjimo sąlygos yra svarbūs veiksniai siekiant gauti atsparius šalčiui betono gaminius (Snelson *et al.* 2009; Gailius *et al.* 2009; Bai *at al.* 2009; Gailius *et al.* 2008).

Siekiant nustatyti ceolitinio priedo įtaką betono poringumui, buvo atliekami mikroskopiniai poringumo tyrimai, kurių metu buvo fiksuojamos poros (10–2000 μm dydžio) esančios betono paviršiuje. Buvo nustatinėjamos šešių betono sudėčių poringumas, keičiant cementą ceolitiniu priedu iki 10 %.

Buvo matuojama 100 cm ilgio užsibrėžta linija ant betono bandinių, detaliau metodika apžvelgta antrąjame skyriuje.

Atlikus bandymą, buvo apskaičiuotas betono porų oro tūris, kuris pateikiamas 3.43 paveiksle.

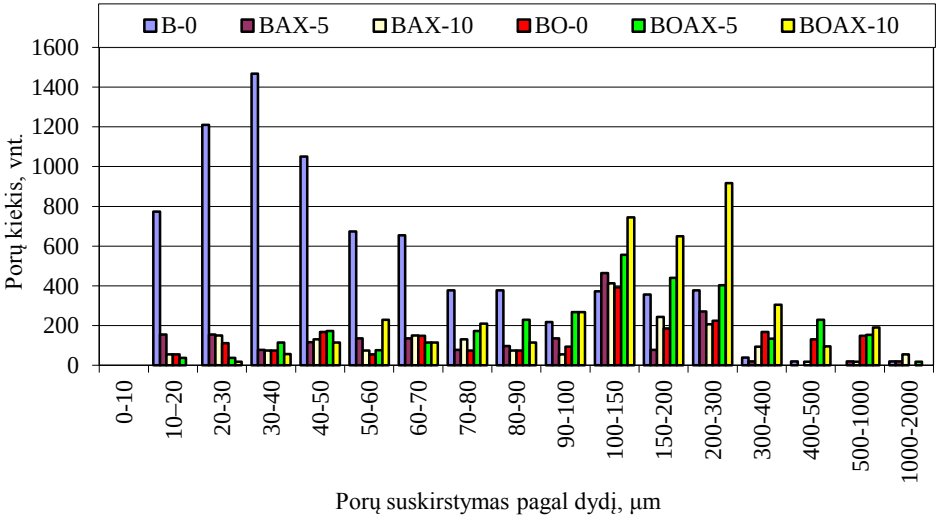


3.43 pav. Betono porų oro tūris
Fig. 3.43. Concrete pore volume of air

Iš paveikslo matome, kad kontrolinės partijos betone t. y. B-0 oro tūris užima 1,61 %, nors bendras porų kiekis yra žymiai didesnis lyginant su kitomis partijomis. BAX-5 sudėties oro tūris yra nežymiai didesnis ir siekia 1,72 %, BAX-10

sudėties oro tūris yra lygus 2,05 %. Galima pastebėti, kad keičiant cementą ceolitiniu priedu padidėja betone porų tūris. Įvedus į betoną orą įtraukiantį priedą, BO-0 sudėtis, oro tūris padidėja daugiau kaip du kartus lyginant su kontroline partija B-0 ir siekia 4,09 %. Į betono mišinį dedant 5 % ceolitinio priedo kartu su orą įtraukiančiu priedu oro tūris dar padidėja ir siekia 5,91 %, įvedus 10 % oro kiekis padidėja iki 7,56 %.

Siekiant nustatatyti betone esančių porų dydžius, bei atlikti detalesnę analizę, poros buvo suskirstytos pagal dydį ir kiekį.



3.44 pav. Betono porų suskirstymas pagal kiekį ir dydį
Fig. 3.44. Concrete pores division in quantity and size

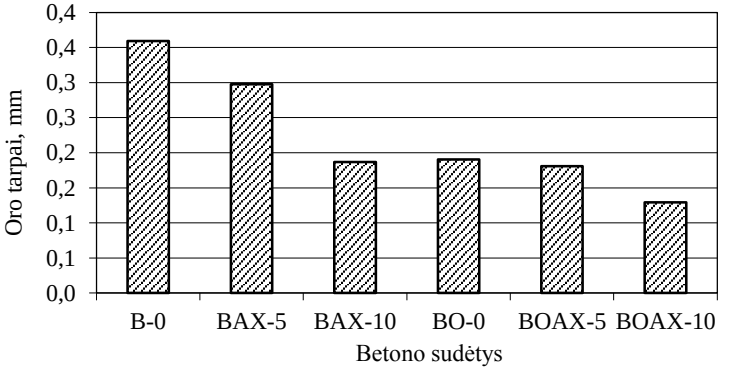
Iš 3.44 paveikslo matome, kad daugiausiai porų buvo užfiksuota B-0 sudėtyje 7986. Taip pat reikia atkreipti dėmesį, kad didžiausias šių porų kiekis (1467) užfiksuotas esant 30–40 µm dydžio poroms. Galima pastebėti, kad B-0 sudėties porų dydis pagrinde yra nuo 10 iki 100 µm, taip pat pastebima didelė dalis šios sudėties porų 100–150 µm bei 200–300 µm ribose. Įvedus į betoną 5 % ceolitinio priedo nuo cemento masės matomas ryškus porų pasikeitimas. Kaip matome BAX-5 sudėties nuo 10 iki 100µm dydžio porų yra fiksuojama 1085 poros. Porų kiekis padidėja nuo 100–150 µm dydžio – 465. Taip pat pastebimos poros 200–300 µm dydžio, kurių kiekis 271. Taip pat randama po 19 porų nuo 500–1000 ir nuo 1000–2000 µm porų ribose. Naudojant 10 % ceolitinio priedo kiekį bendras porų kiekis išlieka panašus kaip ir BAX-5 sudėties 1948 vienetai, tik porų dydis pasislenka į didesnę pusę t. y. nuo 10 iki 100 µm dydžio porų yra fiksuojama 899 poros. Nuo

100 iki 400 μm dydžio porų fiksuojama 955. Atitinkamai 1000–2000 μm fiksuojama 56.

Įvedant orą įtraukiantį priedą BO-0 sudėties nuo 10–100 μm dydžio porų kiekis 859. Visos poros pasislenka į didesnę pusę t. y. nuo 100–1000 μm intervale fiksuojama 1250 poros. Įvedant 5 % ceolito (BOAX-5), pastebimas nuo 10–100 μm intervale porų kiekis 1227, taip pat 30 % padaugėja porų 100–150 μm porų intervale nuo 392 iki 556, atitinkamai BOAX-10 sudėtyje porų kiekis padidėja iki 745. Intervale nuo 150 iki 1000 μm BOAX-5 sudėtyje porų padaugėja 502 vienetais. Porų BOAX-10 sudėtyje nuo 0–100 μm intervale porų kiekis – 1127, t. y. pastebimas mažėjimas, bet stebint 100–400 μm intervale porų kiekis padidėja 2,7 karto. Taip pat BOAX-10 sudėtyje pastebima 191 pora intervale nuo 500–1000 μm.

Vadovaujantis EN 480-11 standarto reikalavimais buvo apskaičiuojamas ir tarpai tarp oro porų.

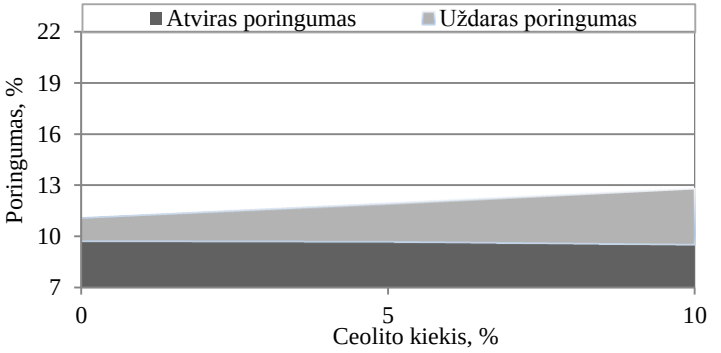
Tarpai tarp betono porų yra labai svarbus veiksnys vertinant betono savybes. Kaip matome iš 3.45 paveikslo didinant ceolitinio priedo kiekį betono mišinyje mažėja tarpai tarp oro porų atitinkamai nuo 0,359 iki 0,187 mm. Įvedus į betoną orą įtraukiantį priedą bei kartu naudojant ceolitinį priedą gaunami dar mažesni atstumai tarp porų. Kaip matome iš 3.45 paveikslo be ceolito gaunama 0,190 mm, su 5 % – 0,181 mm, su 10 % – 0,129 mm tarpai.



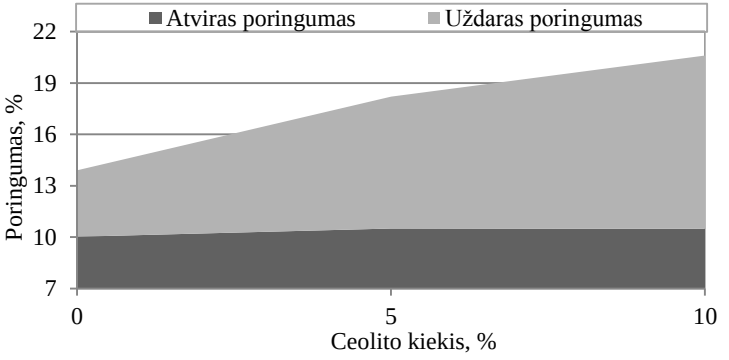
3.45 pav. Betono tarpai tarp porų
Fig. 3.45. Concrete spacing between pores

Analizuojant gautus skaičiuotinio poringumo rezultatus galima pastebėti, kad keičiant betone cementą ceolitiniu priedu betono uždaras poringumas didėja. Įvedus 5 % ceolitinio priedo į betoną, bendras poringumas padidėja 0,8 %, atviras poringumas išlieka vienodas padidėja tik uždaras poringumas kuris kinta nuo

1,35 % iki 2,21 %. Įvedus 10 % ceolitinio priedo bendras poringumas padidėja iki 12,81 %, atviras nežymiai sumažėja, didėja uždaras poringumas iki 3,27 %.



3.46 pav. Betono poringumas be orą įtraukiančio priedo
Fig. 3.46. Concrete porosity without entraining additive

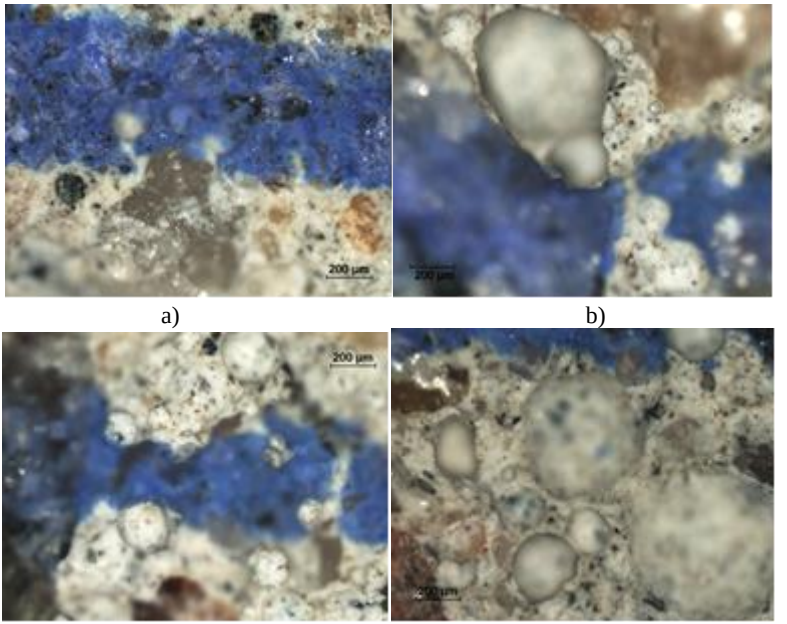


3.47 pav. Betono su orą įtraukiančiu priedu poringumas
Fig. 3.47. Concrete porosity with air entraining additive

Orą įtraukiantis priedas papildomai į betono mišinį įtraukia oro burbulus, kurie padidina betono poringumą. Be ceolitinio priedo su orą įtraukiančiu priedu betono bendras poringumas 13,9 %, atviras 10,02 %, uždaras 3,88 %.

Keičiant cementą, ceolitiniu priedu iki 5 % padidėja bendras poringumas iki 18,2 %, atviras poringumas nežymiai padidėja iki 10,5 %, uždaras padidėja 3,82 % ir siekia 7,7 %. Įvedant 10 % ceolitinio priedo, bendras poringumas padidėja iki 20,6 %, atviras 10,48 %, uždaras padidėja iki 10,12 %.

Atliekant betono porų dydžių analizę, optiniu mikroskopu buvo fiksuojamos ant betono paviršiaus esančios poros.



a) b)

c) d)

3.48 pav. Betono paviršius:
a) – B-0; b) – BAX-10; c) – BO-0; d) – BOAX-10
Fig. 3.48. Concrete surface:
a)– B-0; b) – BAX-10; c) – BO-0; d) – BOAX-10

Iš 3.48 paveikslo matome, kad B-0 sudėtyje, kur nebuvo naudojama ceolito ir orą įtraukiančių priedų betonas yra tankesnis, matoma keletą didesnių porų, visos kitos mažos (<200 µm) ar labai mažos (<100 µm). Įvedus į betoną ceolitinį priedą (BAX-10) fiksuojamos didesnės poros (>200 µm), kurios matomos (b) paveiksle. Paveiksle (c) pateikiama BO-0 sudėties betono paviršius. Kaip pastebima atsiranda apvalių oro porų, pagrindiniai porų dydžiai nuo 100–500 µm. Įvedus į betoną ceolitą (BOAX-10) pastebima, kad betone esti netik vidutinio dydžio (100–300 µm) poros, atsiranda ir didelės poros t. y. >300 µm dydžio ir didesnės ir jos užima daugiau nei trečdalį visų išmatuotų porų.

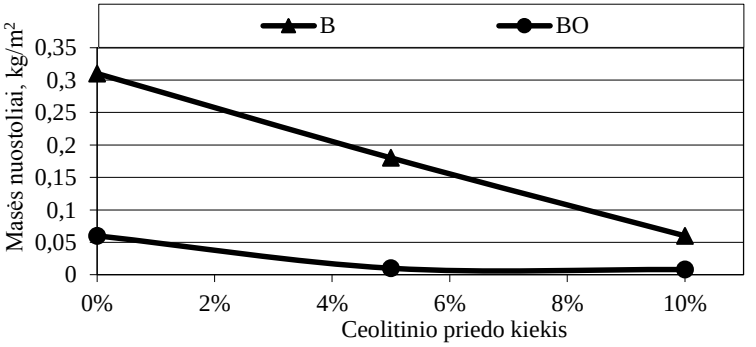
Iš šių rezultatų galima teigti, kad uždaras betono poringumas, atlieka rezervinių porų vaidmenį ir padidina betono atsparumą šalčiui.

3.4.4. Modifikuoto betono atsparumo šalčiui tyrimai

Buvo atliekami betono bandinių užšalimo ir atšildymo bandymai pagal dvi metodikas. Pirmoji buvo atliekama pagal CEN/TS 12390-9:2006 CF bandymą (kapiliarinio įmirkymo), antroji buvo bandoma pagal grindinio trinkelių atsparumo šalčiui nustatymo metodiką: EN 1338:2003+AC:2006 (D priedas) (paviršinis įmirkymas).

3.49 paveiksle yra pateikiami betono bandinių masės nuostoliai atlikus bandymą pagal kapiliarinio įmirkymo, metodiką.

Matome, kad didžiausi masės nuostoliai yra gauti kai yra nenaudojamas sintetinis ceolitas 0,31 kg/m^2, įvedus į betono mišinį 5 % ceolitinio priedo buvo gauti 0,18 kg/m^2 masės nuostoliai, naudojant betone 10 % ceolitinio priedo gauta, kad masės nuostoliai sumažėja 5,17 kartų lyginant su kontroliniais bandiniais.

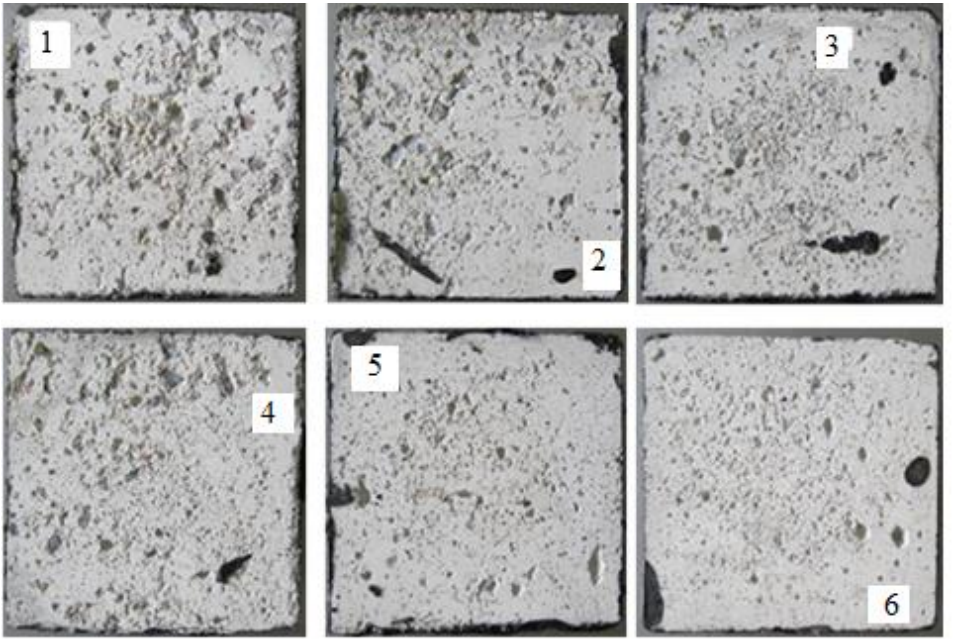


3.49 pav. Betono bandinių masės nuostoliai naudojant CEN/TS 12390-9:2006 CF bandymą
Fig. 3.49. Concrete specimens mass loss using CEN/TS 12390-9: 2006 CF test

BOAX-5 ir BOAX-10 betono sudėtyse į betono mišinį buvo įvesta 0,09 % nuo cemento masės orą įtraukiantis priedas, kuris dar labiau padidino betono ilgaamžiškumą t. y. sumažino masės nuostolius. BO-0 sudėtis, kurioje nebuvo ceolitinio priedo, bet buvo įvestas orą įtraukiantis priedas masės nuostoliai buvo gauti tokie patys kaip trečiojoje sudėtyje, kurioje buvo naudojama 10 % ceolitinio priedo. BOAX-5 sudėtyje buvo naudojamas orą įtraukiantis priedas ir 5 % ceolitinio priedo, gautas rezultatas – šešis kartus mažesni masės nuostoliai lyginant su kontroline sudėtimi. BOAX-10 sudėtyje su 10 % ceolitinio priedo kiekio buvo gauta 7,5 karto mažesni masės nuostoliai. Taigi kaip matome iš gautų rezultatų sintetinis ceolitinis priedas, kai jo yra naudojama iki 10 % nuo cemento masės,

padidina betono ilgaamžiškumą naudojant be orą įtraukiančio daugiau kaip 5 kartus, o su orą įtraukiančiu priedu iki 7,5 kartų.

3.50 paveiksluose yra pateikiamos bandinių nuotraukos po CEN/TS 12390-9:2006 CF bandymo 28 užšalimo ir atšildymo ciklų.



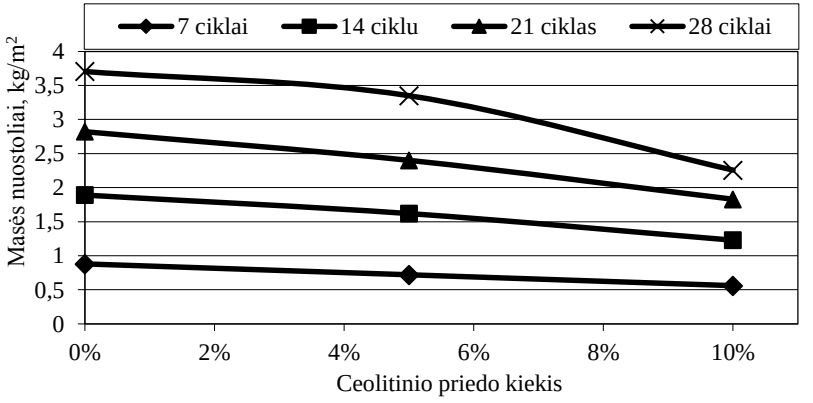
3.50. pav. Betono bandiniai po atsparumo šalčiui bandymo (CEN/TS 12390-9:2006 CF): 1 – be ceolitinio priedo; 2 – su 5 % ceolitinio priedo; 3 – su 10 % ceolitinio priedo; 4 – be ceolitinio priedo su 0,09% orą įtraukiančio priedo; 5 – su 5 % ceolitinio priedo ir su 0,09 % orą įtraukiančiu priedu; 6 – su 10 % ceolitinio priedo ir su 0,09 % orą įtraukiančiu priedu

Fig. 3.50. Concrete samples after frost resistance test (CEN/TS 12390-9:2006 CF) 1 – without the zeolite additive; 2 – 5 % zeolite additive; 3 – with 10 % zeolite additive; 4 – without zeolite additive with 0.09 % air entraining agents; 5 – with 5 % zeolite additive and 0.09 % air entraining agents; 6 – with 10 % zeolite additive and 0.09 % air entraining agents

Analizuojant bandinius (3.50 paveikslas) po užšaldymo ir atšildymo bandymo galima akivaizdžiai matyti teigiamą sintetinio ceolito poveikį betonui. Pirmojoje nuotraukoje kurioje nebuvo naudota sintetinio ceolitinio priedo (B-0 sudėtis) matome sąlyginai didelius betono įrimo požymius, šaldymo tirpalas

veikiant užšaldymo ir atšildymo ciklams betoną suardė iki stambiųjų užpildų tai galima pastebėti centrinėje bandinio dalyje. BAX-5 sudėties bandinyje, kuriame buvo naudojama 5 % ceolitinio priedo, matomas netoks žymus betono suardymas lyginant su kontroliniu bandiniu (B-0), tačiau paviršiuje matomi mikro įtrūkimai, kuriuos veikiant toliau užšaldymo ir atšildymo ciklais jie vis didėtų ko pasekoje bandinys suirtų.

BAX-10 sudėtyje, kur buvo naudojama 10 % nuo cemento masės ceolitinio priedo, pastebima kad šaldymo tirpalas paveikė viršutinį bandinio paviršių tik keletoje vietų. Paviršiuje nesimato mikro įtrūkimų. Pagal masės nuostolius BAX-10 ir BO-0 sudėtys buvo vienodos, tačiau vizualiai žiūrint į bandinių paviršių BO-0 sudėtis kurioje nebuvo naudojamas ceolitinis priedas, tačiau buvo naudojamas orą įtraukiantis priedas, pastebimai didesni šaldymo tirpalo paveikti plotai. Pasak tyrėjo V. Tydlitát didinant ceolito priedo kiekį cementinėse struktūrose ceolitas atlieka daugiau smulkaus užpildo vaidmenį (Tydlitát *et al.* 2014). BOAX-5 sudėtyje bandinio paviršiuje matomos mažesnės atsivėrusios bandinio poros, kurias suformavo naudojamas orą įtraukiantis priedas, į kurias šaldymo tirpalas galėtų pakliūti. BOAX-10 sudėtyje bandinio paviršius šaldymo tirpalo paveiktas minimaliai t. y. nematomas nei vienas atsivėręs stambus užpildas, nematomas nei vienas įtrūkimas, per kurį galėtų pakliūti šaldomasis tirpalas veikiant bandinį užšaldymo ir atšildymo ciklais. Bandinio paviršiuje matomos atsivėrusios oro poros, kurias šaldymo tirpalas sugebėjo paveikti per 28 užšaldymo ir atšildymo ciklus.

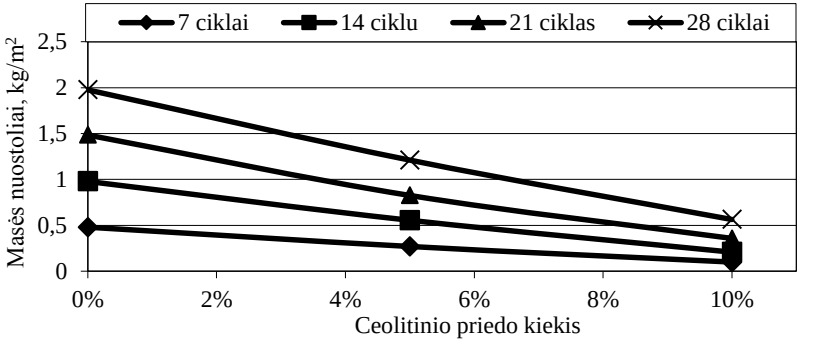


3.51 pav. Betono bandinių masės nuostoliai pagal EN 1338:2003+AC:2006 (D priedas) bandiniai be orą įtraukiančio priedo
Fig. 3.51. Concrete specimens mass loss according to EN 1338:2003+AC:2006 (Annex D) samples without air entraining agents

Pagal EN 1338:2003+AC:2006 (D priedas) metodiką buvo užšaldomi ir atšildomi betono bandiniai. Šaldymo tirpalas buvo naudojamas 3 % NaCl tirpalas. Kas 7 ciklus buvo matuojami masės nuostoliai (3.51–3.52 paveikslai).

Pagal 3.52 paveiksle pateiktus duomenis, galime matyti, kad veikiant betono bandinius 3 % NaCl tirpalu didžiausi masės nuostoliai gaunami kontrolinių bandinių. Po 7 užšaldymo ir atšildymo ciklų – 0,88 kg/m^2, po 14 ciklų – 1,89 kg/m^2, po 21 ciklo – 2,82 kg/m^2, po 28 ciklų – 3,71 kg/m^2. Įvedus į betono mišinį 5 % ceolitinio priedo nuo cemento masės matomas nežymus t. y. po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostolių sumažėjimas – 9,58 %. BAX-10 sudėties, kurioje buvo naudojama 10 % ceolitinio priedo masės nuostoliai po 7 ir 14 užšaldymo ir atšildymo ciklų yra nežymiai didesni lyginant su BO-0 sudėtimi.

BO-0 sudėties masės nuostolių sumažėjimas pastebimas po 21 ir 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų, atitinkamai 18,76 % ir 12,41 % lyginant su BAX-10 sudėtimi.



3.52 pav. Betono bandinių masės nuostoliai pagal EN 1338:2003+AC:2006 (D priedas) bandiniai su orą įtraukiančiu priedu
Fig. 3.52. Concrete specimens mass loss according to EN 1338:2003+AC:2006 (Annex D) samples with air entraining agents

Reiktų pažymėti, kad BO-0 sudėtyje yra naudojama 0,09 % orą itraukiančio priedo. BOAX-5 sudėtyje, kurioje buvo naudota 5 % ceolitinio priedo ir 0,09 % orą įtraukiančio priedo matomas žymus masės nuostolių sumažėjimas lyginant su BO–0 sudėtimi. Atitinkamai po 7 užšaldymo atšildymo ciklų pastebimas masės nuostolių mažėjimas 43,75 %, po 14 ciklų – 43,21 %, po 21 ciklo – 44,38 % ir po 28 ciklų – 38,69 %. BOAX-10 sudėtyje taip pat yra matomas masės nuostolių mažėjimas po 7 ciklų – 62,96 %, po 14 ciklų – 62,41 %, po 21 ciklo – 56,66 % ir po 28 ciklų – 53,38 %.

Kaip matome jei betonas yra maišomas be sintetinio ceolitinio priedo masės nuostoliai po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų yra – 3,71 kg/m^2, jei į betoną yra

įmaišomą iki 10 % ceolitinio priedo masės nuostoliai sumažėja ir siekia 2,26 kg/m^2, atitinkamai įvedus į betono mišinį orą įtraukiantį priedą lyginant su bandiniais kurie yra be orą įtraukiančio priedo t. y. lyginant B-0 sudėtį su BO-0 pastebimas masės nuostolių sumažėjimas net iki 46,64 %. Jei į betono mišinį įvedama iki 10 % ceolitinio priedo ir 0,09 % orą įtraukiančio priedo pastebimas didesnis kaip 6,5 karto masės nuostolių sumažėjimas.

Atlikus atsparumo šalčiui tyrimusgalima būtų teigti, kad sintetinis ceolitinis priedas turi teigiamą poveikį norit padidinti betono ilgaamžiškumą.

Lyginant dvi skirtingas užšaldymo ir atšildymo metodikas t. y. kapiliarinio įgėrio (CEN/TS 12390-9:2006 CF bandymas) ir vienpusis bandinių šaldymas ir užšildymas veikiant šaldymo tirpalais bandinių viršutinį paviršių (EN 1338:2003+AC:2006), galima pastebėti tas pačias masės nuostolių tendencijas. Keičiant cemento kiekį sintetiniu ceolitu iš aliuminio fluorido gamybos atliekos iki 10 % matomas tolygus masės nuostolių mažėjimas, įvedus į betono mišinį orą įtraukiantį priedą, pastebimas dar didesnis masės nuostolių mažėjimas.

3.5. Sintetiniu ceolitu modifikuotų vibropresuotų betoninių gaminių tyrimai

3.5.1. Modifikuotų betoninių grindinio trinkelių fizikinės-mechaninės charakteristikos

Gamybos metu gaunami gana dideli gaminio savybių išsibarstymai kiekvienos sudėties grindinio trinkelės buvo suskirstomos yra tris tankių lygius: mažas tankis, vidutinis tankis, didelis tankis.

3.2 lentelė. Grindinio trinkelių tankiai
Table 3.2. Densities of paving blocks

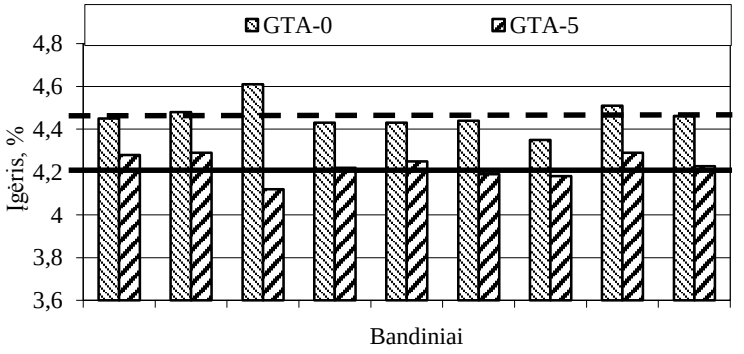
Tankiai	Grindinio trinkelių be ceolito, kg/m^3		Grindinio trinkelių su ceolitu, kg/m^3	
	Nuo	Iki	Nuo	Iki
Mažo tankio	2284	2314	2253	2304
Vidutinio tankio	2315	2353	2305	2345
Didelio tankio	2354	2378	2346	2378

Grindinio trinkelių vidutinis tankis t. y. bendras bandomų grindinio trinkelių vidutinis tankis kg/m^3. Mažas tankis t. y. nuo vidutinio bandinio tankio atėmus

20 kg/m^3 ir mažiau, o didelis tankis t. y prie vidutinio bandinio tankio pridėjus 20 kg/m^3 ir daugiau. Šis tankių suskirstymas daromas tam būtų gaunami tikslesni rezultatai atliekant tolimesnius tyrimus, t. y. grindinio trinkelių dylinimo atsparumą, tempimo stiprį skeliant, bendrąjį įgėrį ir atsparumą šalčiui. Visuose tyrimuose, išskyrus atliekant tempimo stiprį skeliant bus pateikiami, vidutinio tankio grindinio trinkelių bandymo rezultatai.

Nustačius grindinio trinkelių tankius galima būtų pastebėti, kad žymaus pokyčio ar trinkelės yra su ceolitiniu priedu ar be jo nėra. Tai galima buvo tikėtis, nes ceolitinis priedas buvo naudojamas tik viršutiniame (apdailiniame) grindinio trinkelių sluoksnyje, kuris yra apie 8–10 mm. Galima būtų atkreipti dėmesį tik į tai, kad tiriamų grindinio trinkelių tankių intervalas skiriasi. Su ceolitiniu priedu grindinio trinkelių tankių išsibarstymas 125 kg/m^3, be ceolitinio priedo išsibarstymas 94 kg/m^3. Taip pat reiktų atkreipti dėmesį, kad vidutiniai grindinio trinkelių tankiai skiriasi. Be ceolitinio priedo 2315–2353 kg/m^3, o su ceolitiniu priedu 2305–2345 kg/m^3. Iš šių rezultatų galima būtų teigti, kad ceolitinis priedas nežymiai įtakoja grindinio trinkelių tankio sumažėjimą.

Buvo atliekamas grindinio trinkelių bendrojo įgėrio tyrimas po 7 ir po 28 parų kietinimo, rezultatai pateikiami 3.53 ir 3.54 paveiksluose.

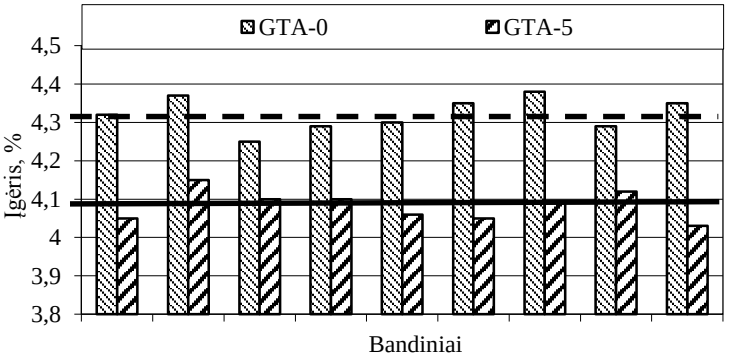


3.53 pav. Grindinio trinkelių bendrasis įgėris po 7 parų kietinimo
Fig. 3.53. General absorption of paving blocks after 7 days of hardening

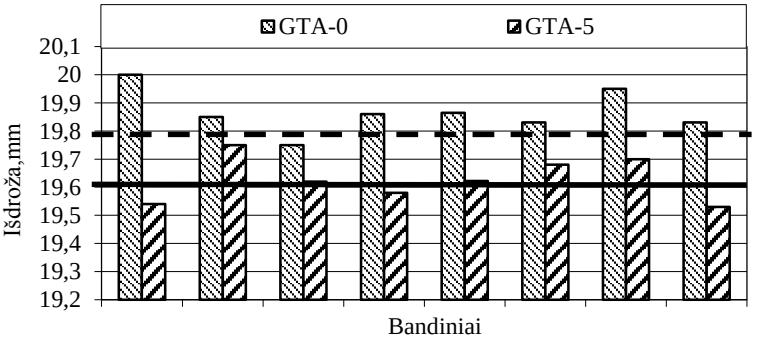
3.53–3.58 paveiksluose punktyrine linija žymima bandinių vidurkis be ceolitinio priedo, juoda linija – bandiniai su 5 % ceolitinio priedo grindinio trinkelių apdailiniame sluoksnyje. Grindinio trinkelių įgėriui nustayti buvo imama kiekvienos sudėties po 9 trinkeles. Kaip matoma iš 3.55 paveikslo po 7 parų kietėjimo grindinio trinkelių su ceolitniu priedu bendrojo įgėrio vidutinės reikšmės mažesnės 5,3 % už trinkeles be ceolitinio priedo.

Po 28 parų kietinimo trinkelių bendrojo įgėrio matome, kad grindinio trinkelių kurios buvo formuojamos su 5 % ceolito įgėris mažesnis 5,5 %, lyginant su grindinio trinkelėmis, kurios buvo formuojamos be ceolitinio priedo apdailiniame sluoksnyje. Lyginant bendrąjį įgėrį po 7 parų ir po 28 parų pastebime nežymų įgėrio mažėjimą po 28 parų, dėl vykstančių cemento hidratacijos procesų. Nors apdailinio sluoksnio trinkelių sluoksnio tūris nedidelis, tačiau jis turi didelę įtaką vidutiniam trinkelių vandens įgėriui.

Vertinant grindinio trinkelių ilgaamžiškumą viena iš pagrindinių savybių yra dylamasis trinkelių atsparumas. Šis tyrimas buvo atliekamas po 7 ir 28 parų kietinimo gauti rezultatai pateikiami 3.55–3.56 paveiksluose.

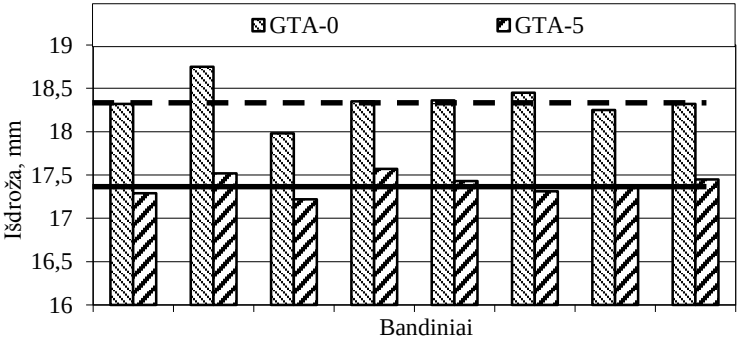


3.54 pav. Grindinio trinkelių bendrasis įgėris po 28 parų kietinimo
Fig. 3.54. General absorption of paving blocks after 28 days of hardening



3.55 pav. Grindinio trinkelių dylamasis atsparumas po 7 parų kietinimo
Fig. 3.55. Paving blocks abrasion resistance after 7 days hardening

Tiek po 7 tiek po 28 parų kietinimo buvo naudojama po 8 grindinio trinkeles, kad nustatyti dylamajį atsparumą. Iš 3.55 paveikslo matome, kad po 7 parų ceolitinio priedo kiekis grindinio trinkelėse turi nežymų teigiamą poveikį grindinio trinkelių apdailinio sluoksnio dylamajam atsparumui. Buvo gauta 1,22 % siauresnė išdroža lyginant su trinkelėmis kuriose nebuvo naudojamas ceolitinis priedas.



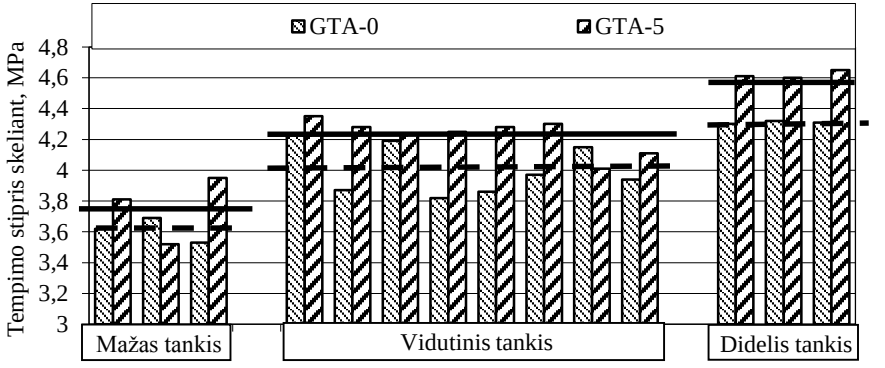
3.56 pav. Grindinio trinkelių dylamasis atsparumas po 28 parų kietinimo
Fig. 3.56. Paving blocks abrasion resistance after 28 days hardening

Tuo tarpu grindinio trinkelėms dar pakietėjus 21 parą gaunamas akivaizdus ceolitinio priedo poveikis grindinio trinkelių dylamajam atsparumui (3.56 paveikslas). Naudojant ceolitinį priedą apdailiniame sluoksnyje gaunama 6,5 % siauresnė išdroža. Lyginant grindinio trinkelių išdrožas po 7 ir po 28 parų galima pastebėti, kad trinkelėse be ceolitinio priedo išdroža po 28 parų kietinimo sumažėja 1,24 mm lyginant su išdroža po 7 parų, o naudojant ceolitinį priedą išdroža po 28 parų sumažėja 2,22 mm. Grindinio trinkelių dilumas laiko bėgyje mažėja, dėl cemento hidratacijos procesų ir cemento akmens stiprumo didėjimo. Atlikus šį tyrimą galima teigti, kad naudojant ceolitinį priedą grindinio trinkelių apdailiniame sluoksnyje galima sumažinti trinkelių dylamąjį atsparumą t. y. grindinio trinkelės paviršius gaunamas tvirtesnis ir ilgaamžiškesnis.

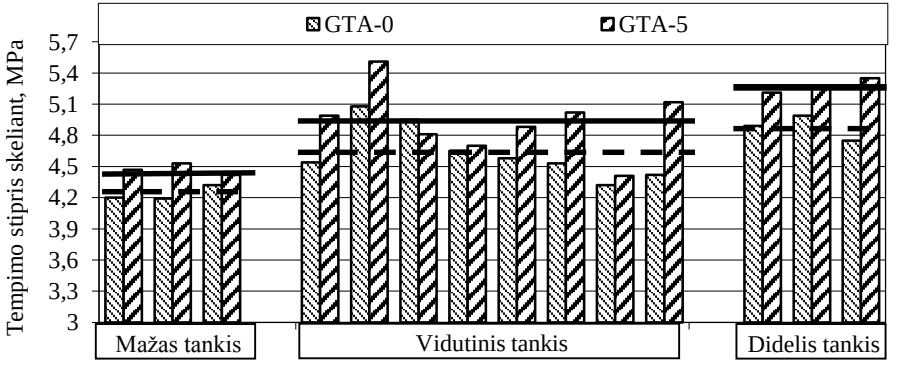
Vadovaujantis LST EN 1338+AC, F priedo standartine metodika buvo nustatomas grindinio trinkelių tempimo stipris skeliant po 7 ir 28 parų kietėjimo. Grindinio trinkelių tempimo stipriui skeliant nustyti buvo imamos trys trinkelės mažo tankio, aštuonios vidutinio ir trys didelio tankio.

3.57 paveiksle pateikiami grindinio trinkelių tempimo stiprio skeliant po 7 parų kietinimo rezultatai. Juoda ištisine linija yra pateikiami su ceolitiniu priedu grindinio trinkelių tempimo stiprio skeliant rezultatų vidurkiai, punktyrine linija pateikiami be ceolitinio priedo tempimo stiprio skeliant rezultatų vidurkiai. Iš gautų rezultatų matome, kad mažo tankio grindinio trinkelių su ceolitiniu priedu

tempimo stipris skeliant yra apie 4 % didesnis lyginant su trinkelėmis be ceolitinio priedo. Žiūrint vidutinio tankio grindinio trinkelių tempimo stiprio skeliant rezultatus gaunama 5,4 % didesnės reikšmės, didelio tankio 6,7 % didesnės reikšmės. Įvedus į vibropresuoto betono gaminių apdailinį sluoksnį (grindinio trinkelės) 5 % ceolitinio priedo nuo cemento masės, po 7 parų kietinimo, gaunamas 5,4 % didesnis tempimo stipris skeliant.



3.57 pav. Grindinio trinkelių tempimo stipris skeliant po 7 parų kietinimo
Fig. 3.57. Paving blocks splitting tensile strength after 7 days of hardening



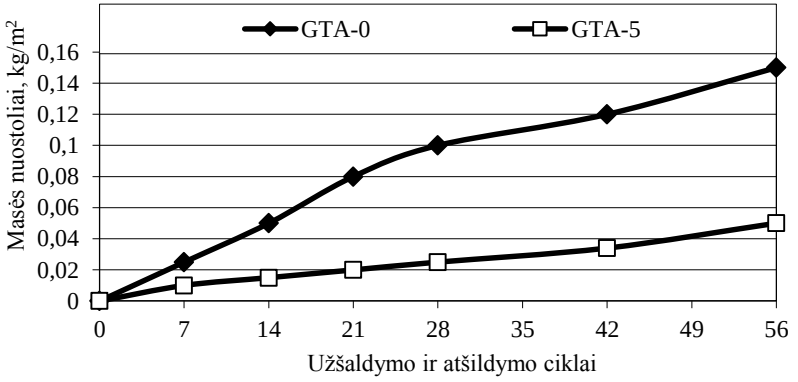
3.58 pav. Grindinio trinkelių tempimo stipris skeliant po 28 parų kietinimo
Fig. 3.58. Paving blocks splitting tensile strength after 28 days of hardening

3.58 paveiksle pateikiami grindinio trinkelių tempimo stiprio skeliant po 28 parų kietinimo rezultatai.

Po 28 parų grindinio trinkelių kietinimo matoma ta pati ceolitinio priedo įtaka grindinio trinkelių tempimui stipriui skeliant kaip po 7 parų kietinimo. Taigi mažo tankio grindinio trinkelių su ceolitinių priedu tempimo stipris padidėja 5,4 %, vidutinio tankio 6,1 %, didelio tankio 7,6 % lyginant su trinkelėmis be ceolitinio priedo. Grindinio trinkelių su ceolitiniu priedu, kurios kietintos 28 paras tempimo stiprio skeliant padidėja 6,3 % lyginat su trinkelėmis be ceolitinio priedo.

3.5.2. Modifikuotų betoninių grindinio trinkelių atsparumo šalčiui tyrimai

Pagal LST EN 1338+AC D priedą buvo atlikta atsparumo užšaldymui ir atšildymui, veikiant druskai nuo apledėjimo tyrimas po 28 parų kietinimo. Rezultatai pateikiami 3.59 paveiksle.

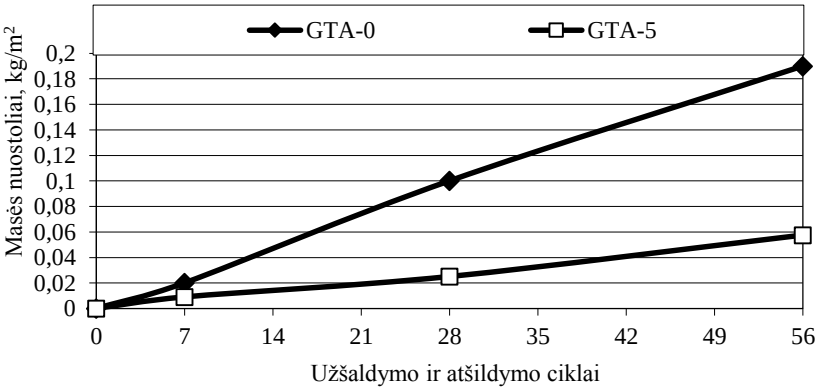


3.59 pav. Grindinio trinkelių masės nuostoliai po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų pagal LST EN 1338+AC D priedą
Fig. 3.59. Paving blocks mass loss after 56 freezing thawing cycles according LST EN 1338+AC Annex D

Užšaldant ir atšildant bandinius pagal LST EN 1338+AC, D priedo metodiką, šaldomasis tirpalas buvo naudojamas 3 % NaCl tirpalas, kuris yra plačiausiai naudojamas chloridas. Efektyviausiai ledą tirpdo esant ne žemesniai kaip –10 °C aplinkos temperatūrai. Esant žemesniai temperatūrai yra naudojamas $CaCl_2$. Iš 3.59 paveikslo matome, kad jau po 7 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostoliai nuo grindinio trinkelių apdailinio sluoksnio intensyviau didėja iki 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų. Be ceolitinio priedo grindinio trinkelių masės nuostoliai po 14 ciklų yra 0,05 kg/m^2, o su ceolitiniu priedu 0,015 kg/m^2, po 21 ir 28 užšaldymo ir

atšildymo ciklų masės nuostolių skirtumas išauga iki 3–4 kartų. Pasiekus 56 užšaldymo ir atšildymo ciklus matome, kad naudojant ceolitinį priedą trinkelių apdailiniame sluoksnyje masės nuostoliai tesiekia 0,05 kg/m^2, tuo tarpu trinkelių be ceolitinio priedo masės nuostoliai yra lygus 0,15 kg/m^2. Rezultatai rodo, kad sintetinis ceolito priedas padidina betoninių grindinio trinkelių atsparumą šalčiui ir druskų poveikiui.

Taip pat grindinio trinkelių atsparumas šalčiui buvo nustatinėjamas pagal kapiliarinio įmirkymo metodą. Šaldomasis tirpalas kaip ir LST EN 1338+AC D priede naudojamas 3 % NaCl tirpalas. Atliekant šį bandymą masės nuostoliai buvo matuojami po 7, 28 ir 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų.



3.60 pav. Grindinio trinkelių masės nuostoliai po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų pagal LST CEN/TS 12390 CDF bandymą
Fig. 3.60. Paving blocks mass loss after 56 freeze-thaw cycles according CEN/TS 12390 CDF test

Kaip matome iš 3.60 paveikslo, masės nuostoliai, kaip ir pagal paviršinio įmirkymo metodiką atliktą bandymą, išlieka panašių tendencijų. Grindinio trinkelių be ceolitinio priedo masės nuostoliai tolygiai didėja, matuojant tiek po 7, 28 ir po 56 ciklų. Tuo tarpu trinkelių su ceolitiniu priedu masės nuostolių didėjimas žymiai mažesnis. Atlikus 28 užšaldymo ir atšildymo ciklus matomi žymus masės nuostolių skirtumas t. y. be ceolitinio priedo trinkelių masės nuostoliai 0,1 kg/m^2, su ceolitiniu priedu 0,025 kg/m^2, t. y. masės nuostoliai skiriasi 4 kartus. Po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostolių skirtumas yra 3,3 karto.

Lyginant abiejų (paviršinio įmirkymo ir kapiliarinio įmirkymo) metodikų užšaldymo ir atšildymo masės nuostolius pastebimos labai panašios tendencijos. T. y nedidelis masės nuostolių pokytis po 7 ciklų ir tolygus masės nuostolių skirtumas, kuris pasiekus 28 užšaldymo ir atšildymo ciklus yra 4 kartai. Užšaldant ir atšildant

pagal paviršinio įmirkymo metodiką po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostoliai grindinio trinkelių be ceolitinio priedo yra 0,15 kg/m^2, su ceolitiniu priedu – 0,05 kg/m^2. Pagal kapiliarinio įmirkymo metodikos CDF bandymą masės nuostoliai po 56 ciklų be ceolito 0,19 kg/m^2, su ceolitu 0,06 kg/m^2.



a) b)

3.61 pav. Betoninės grindinio trinkelės po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų pagal LST CEN/TS 12390 standartą CDF bandymą: a) be ceolitinio priedo, b) su 5 % ceolitinio priedo
Fig. 3.61. Concrete paving blocks after 56 freeze-thaw cycles according CEN/TS 12390 standard CDF test: a) without zeolite additive b) with 5% zeolite additive

3.61 paveiksle yra pateikiamos nuotraukos grindinio trinkelių po 56 užšaldymo atšildymo ciklų pagal LST CEN/TS 12390 CDF bandymą. Matome kad trinkelėse kuriose nebuvo naudojama ceolitinio priedo apdailiniame grindinio trinkelių sluoksnyje pastebima akivaizdžiai labiau pažeistas paviršius. Grindinio trinkelių su 5 % ceolitinio priedo pakeitusio cementą paviršiuje pastebimi pavieniai grindinio trinkelės paviršiaus atpleišėjimai.

Atlikus detalius tyrimus su grindinio trinkelėmis, kurių apdailiniame sluoksnyje buvo panaudojamas sintetinis ceolitinis priedas gauti rezultatai rodo, kad ceolitinis priedas sumažina grindinio trinkelių bendrąjį įgėrį, padidina tempimo stiprį skeliant, atsparumą dilumui, taip pat sumažina masės nuostolių kiekį iki 4 kartų po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų, naudojant 3 % NaCl tirpalą. Galima teigti, kad sintetinis ceolitinis priedas, gaunamas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos, panaudotas betoninių grindinio trinkelių apdailiniame sluoksnyje padidina trinkelių ilgaamžiškumą ir jų eksploatacijos trukmę.

3.6. Trečiojo skyriaus išvados

1. Nustatyta, kad sintetinio ceolitinio priedo dalelės yra sferinės formos, vidutinis dalelių dydis apie 11 μm, jos sudarytos iš labai daug mažų plokštelių formos kristalų, dydis apie 100 nm. Rentgeno difrancinės analizės metodu nustatyta, kad sintetinis ceolitas sudarytas iš X ($Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}H_2O_{220}$) ir A ($Na_{12}Al_{12}Si_{120}O_{48}H_2O$) modifikacijų ceolito.
2. Ištirta, kad sintetiniu ceolitu modifikuotų cementinių tešlų pH, didinant ceolitinio priedo kiekį iki 10 %, nežymiai kinta. Modifikuotos cementinės tešlos su sintetinio ceolito priedu elektros laidumas yra 32,4 % mažesnis už tešlos be ceolitinio priedo.
3. Cementinės tešlos be plastifikuojančio priedo klampa pridėjus sintetinio ceolito priedo tiek 5 tiek 10 % išlieka nepakitusi 30 minučių, tačiau vėliau staigiai didėja ir po 60 minučių pasiekia 1,9 karto didesnes vertes naudojant 5 % sintetinio ceolito ir 2,7 karto didesnes vertes kaip naudojama 10 % ceolito.
4. Plastifikuotų cementinių tešlų su sintetinio ceolito priedu klampa visame laikotarpyje iki 60 minučių išlieka 1,9 karto didesnė naudojant 5 % ceolito ir 1,6 karto naudojant 10 % ceolito. Cementinės tešlos klampos didėjimą sukelia didelis sintetinio ceolito dalelių savitasis paviršius.
5. Atlikus tyrimus nustatyta, kad pakeitus iki 10 % cemento sintetiniu ceolitu cementinio akmens tankis po 7 ir 28 parų beveik nepasikeičia, cementinio akmens gniuždymo stipris po 7 parų beveik nekinta o po ilgesnės kietėjimo trukmės, 28 parų, padidėja 13,4 % naudojant 5 % sintetinio ceolito, ir 28,6 % naudojant 10 % sintetinio ceolito.
6. Nustatyta, kad cementinio akmens vandens įgėris kietėjimo metu smarkiai sumažėja nuo 14,5 % po 7 kietėjimo parų iki 5,9 % po 28 parų. Pakeitus sintetiniu ceolitu iki 10 % cemento cementinio akmens vandens įgėris po 28 kietėjimo parų žymiai sumažėja iki 1,5–2,9 %.
7. Atlikus bandinių rengenostruktūrinius tyrimus gauta, kad įvedus į cementinį akmenį iki 10 % sintetinio ceolitinio priedo fiksuojamas portlandito mažėjimas ir aptinkami hidroaliuminatų junginiai C_3AH_6. SEM tyrimais buvo nustatyta, hidroaliuminatų forma (kubinės struktūros kristalai). Taip pat aptikta monosulfačio kalcio hidrosulfoaliuminatų „rožės“ formos plokštelių pavidalo kristalų, kurie kartu su hidroaliuminatais užpildo cementinio akmens poras, taip sumažindami cementinio akmens atvirąjį poringumą t. y. vandens įgėrį.
8. Atlikus tyrimus nustatyta, kad betono mišinių su sintetinio ceolito priedu slankumas mažėja nuo 130 mm iki 40 mm naudojant 10 %, bei nežymiai padidėja oro kiekis betono mišinyje. Sintetinio ceolito priedas labai padidina orą įtraukiančių priedų efektyvumą betono mišiniuose. Pakeitus iki 10 % cemento minėtu priedu oro kiekis betono mišinyje padidėja 5,1 % (absoliutine verte), kas padidina ir betono mišinio slankumą nuo 150 iki 210 mm.

9. Ištirta, kad sukietėjusio betono vandens įgėris pakeitus iki 10 % cemento sintetiniu ceolitu sumažėja nuo 4,2 % iki 3,2 %, papildomai naudojant orą įtraukiantį priedą betono vandens įgėris išlieka beveik nepakitusi, net šiek tiek padidėja. Betono gniuždymo stipris šiuo atveju nežymiai padidėja be orą įtraukiančio priedo apie 3,2 % ir sumažėja apie 25,2 % su orą įtraukiančiu priedu dėl žymiai padidėjusio oro kiekio betono mišinyje.

10. Nustatyta, kad uždarų oro porų tūris didinant ceolito kiekį tiek betone be orą įtraukiančio priedo tiek su juo didėja atitinkamai nuo 1,6 % iki 2,1 % ir nuo 4,1 % iki 7,6 %. Atvirų porų kiekis nustatytas pagal vandens įgėrį tiek betone su orą įtraukiančiu priedu tiek be jo beveik nesikeičia. Vidutinis atstumas tarp oro porų keičiant cementą ceolitiniu priedu be orą įtraukiančio priedo mažėja nuo 360 μm iki 190 μm, su orą įtraukiančiu priedu nuo 190 μm iki 130 μm.

11. Nustatyta, kad sintetinio ceolito priedas, pakeičiant juo iki 10 % cemento, dėl anksčiau minėtų poringumo parametrų pokyčių padidina betono atsparumą šalčiui, t. y. sumažina masės nuostolius nuo paviršiaus esant kapiliariniam įgėriui po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų iki mažų verčių atitinkamai be orą įtraukiančio daugiau kaip 5 kartus, o su orą įtraukiančiu priedu iki 7,5 kartų.

12. Ištirta, kad pakeitus 5 % cemento sintetinio ceolito priedu apdailiniame trinkelių sluoksnyje tempimo stipris skeliant padidėja 6,3 %, dilumas (išdrožos plotis) sumažėja 6,5 %, vandens įgėris sumažėja 5,5 %.

13. Atlikus grindinio trinkelių atsparumo šalčiui tyrimą pagal LST CEN/TS 12390 standarto metodiką, po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų ganamas žymus masės nuostolių sumažėjimas pakeitus 5 % cemento sintetinio ceolito priedu apdailiniame trinkelių sluoksnyje, t. y. masės nuostoliai sumažėja 4 kartus. Pagal LST EN 1338+AC atsparumo šalčiui metodiką po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostolių sumažėjimas siekia 3 kartus.

Bendrosios išvados

1. Sintetinio ceolito priedas gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekų keičia cemento hidratacijos procesus, surišdamas cemento hidratacijos metu susidariusį portlanditą ir sudarydamas naujus cemento hidratacijos produktus, tokius kaip kalcio hidroaliuminatas C_3AH_6, bei galimai padidindamas kalcio hidrosulfoaliuminatų $C_4AŚH_{12}$ kiekį hidratavusiame cementiniame akmenyje.
2. Sintetinis ceolitas gautas iš aliuminio fluorido gamybos atliekų dėl didelio smulkumo ir savitojo paviršiaus bei didelės sorbcinės gebos, pagerindamas mišinio granuliometrinę sudėtį, didina cemento tešlos klampą iki 2,7 karto tešlose be plastifikuojančio priedo ir iki 1,6 karto tešlose su plastifikuojančiu priedu, pakeitus juo 10 % cemento. Sintetinis ceolitas labai padidina orą įtraukiančios įmaišos efektyvumą iki 5,1 % įtraukto oro betono mišinyje (absoliutine verte), pakeitus juo 10 % cemento.
3. Didinant ceolito kiekį tiek betone be orą įtraukiančio priedo, tiek su juo keičiasi cementbetonio mikro struktūra – ji tankėja, poros tampa uždaros, mažėja vandens įgėris. Uždarų oro porų kiekis didėja atitinkamai nuo 1,6 % iki 2,1 % ir nuo 4,1 % iki 7,6 %, atvirų porų kiekis, nustatytas pagal vandens įgėrį, išlieka beveik pastovus. Vidutinis atstumas tarp oro porų, keičiant cementą sintetiniu ceolitu, betone be orą įtraukiančio priedo mažėja nuo 360 μm iki 190 μm, su orą įtraukiančiu priedu – nuo 190 μm iki 130 μm.

4. Dėl poringumo parametrų pokyčio sintetinio ceolito priedas pakeičiant juo 10 % cemento padidina betono atsparumą šalčiui t. y. sumažina masės nuostolius įmirkant betoną kapiliarinio įgėrio metodu po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų be orą įtraukiančio įmaišos daugiau kaip 5 kartus, o su orą įtraukiančia įmaiša iki 7,5 kartų atitinkamai nuo 0,06 iki 0,008 kg/m^2.

5. Betoninių grindinio trinkelių apdailiniame sluoksnyje pakeitus 5 % cemento sintetinio ceolito priedu tempimo stipris skeliant padidėja 6,3 %, dilumas (išdrožos plotis) sumažėja 6,5 %, vandens įgėris sumažėja 5,5 %.

6. Pakeitus grindinio trinkelių apdailiniame sluoksnyje 5 % cemento sintetinio ceolito priedu, gaunamas žymus betono atsparumo šalčiui ir druskų poveikiui padidėjimas. Atsparumas šalčiui įmirkant betoną kapiliarinio įgėrio metodu po 28 užšaldymo ir atšildymo ciklų (masės nuostoliai nuo paviršiaus) sumažėja 4 kartus, užpilus tirpalą ant viršutinio bandinio paviršiaus, po 56 užšaldymo ir atšildymo ciklų masės nuostolių sumažėjimas siekia 3 kartus.

7. Sintetinis ceolitas iš aliuminio fluorido gamybos atliekos gali būti naudojamas betono bei vibropresavimo būdu formuojamų betono gaminių atsparumo šalčiui ir ledą tirpdančių druskų poveikiui padidinimui, keičiant juo iki 10 % cemento.

Literatūra ir šaltiniai

Ahmadi, B.; Shekarchi, M. 2010. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, *Cement & Concrete Composites* 32: 134–141.

Aleknavičius, M.; Antonovič, V. 2009. Calorimetric investigations of high auminate cement hydration in the presence of waste oil-cracking catalyst, *Cheminė technologija* 2(51): pp. 33–38.

Aligizaki, K. K. 1995. *Determination of pore structure parameters in hardened cementitious materials*. MS Thesis. The Pennsylvania State University. 265 p.

Asrara, N., Anees, U., Malika, A. U., Shahreer, A., Mujahidc, F. S. 1999. Corrosion protection performance of microsilica added concretes in NaCl and seawater environments, *Construction and Building Materials* 13(4): 213–219.

Attiogbe, E. K. 1996. Predicting freeze–thaw durability of concrete – a new approach, *ACI Materials Journal* 93(5): 457–464.

Attiogbe, E. K. 1997. Volume fraction of protected paste and mean spacing of air voids, *ACI Materials Journal* 94(6): 588–591.

Ахметов, С. А. 2006. *Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие.* СПб.: Недра. 868 с.

Bai, J.; Gailius, A. 2009. Consistency of fly ash and metakaolin concrete, *Journal of Civil Engineering and Management* 15(2): 131–135.

Babel, S.; Kurniawan, T. A. 2003. Low-cost adsorbents for uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials* 97: 219–243.

Баррер, Р. 1985. *Гидротермальная химия силикатов*. Москва. 424 с.

Баженов, Ю. М. 1987. *Технология бетона*. Москва: Высшая школа, с.70–88.

Bilim, C. 2011. Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material, *Construction and Building Materials* 25: 3175–3180.

Bouteille, S.; Fen-Chong, T.; Dierkens, M.; Dangla, P.; Moral, N.; Boulanger, S. 2010. Penetration of chlorides in hardened concrete during frost salt scaling cycles, *EPJ Web of Conferences 6, 2010.*

Breck, D. W. 1974. Zeolite Molecular Sieves, *Wiley-Interscience*, New York.

Брек, Д. 1976. *Цеолитные молекулиярные сита*, Мир : Москва. 781 с.

Brykov, A. S.; Kamaliev, R. T; Mokeev, M. 2010. Influence of ultradispersed silica on portland cement hydration, *Russian Journal of Applied Chemistry* 83 (2): 208–213.

Bruce D. W.; O'Hare D.; Walton R. I. 2011. *Porous materials*. JOHN Wiley & Sons, Ltd. p. 336.

Brown, P. W.; Shi, D.; Skalny, J. 1991. Porosity/Permeability Relationships, *Material Science of Concrete II*: 83–110.

Cai, H.; Liu, X. 1998. Freeze-thaw durability of concrete: ice formation process in pores, *Cement and Concrete Research* 28(9): 1281–1287.

Canpolat, F.; Yilmaz, K.; Kose, M. M.; Sumer, M.; Yurduse, M. A. 2004. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production, *Cement and Concrete Reasearch* (34): 731–735.

Caputo D.; Liguori B.; Colella C. 2008. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: the effect of zeolite structure, *Cement & Concrete Composites* (30): 455–462.

Coussy, O.; Monteiro, P J. M. 2008. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures, *Cement and Concrete Research* (38): 40–48.

Dabic P.; Krolo P.; Barbir D. 2008. Parameters of early hydration of cement systems as indicators of successful solidification and stabilization of waste zeolite from a zinc -plating plant. *Proceedings of the first Croatian Symposium on Zeolites. Zagreb: Hrvatska zeolitna udruga*, pp. 63–67.

Di Sabatino, B.; Gimeno, D., Pace, C. 2011. Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites andhydroxysodalite from metakaolinite. *ClayMinerals* (46): 339–354.

Diamon M., Ueda S., Kondo R. 1971. Morphological study on hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research* (1): 391–401.

Diamond, S. 1977. Cement paste microstructure: An overview at several levels, in: Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties, Proc. Symp, *Cement and Concrete Association*: 2–31.

Earl, D. J.; Deem, M. W. 2006. Toward a database of hypothetical zeolite structures, *Industrial and Engendering Chemistry Researches* (45): 5449–5454.

Eisinas A.; Baltakys K. 2009. Portlandito kiekio hidratuotame portlandcementyje nustatymas vienalaikės terminės analizės metodu, *Cheminė technologija*, 1 (50): 18–23.

Eken-Saraccogglu, N; Culfaz, M. 1999. Clinoptilolite zeolite as a builder in nonphosphated detergents, *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 34: 1619–1626.

Everett D. H. 1961. The thermodynamics of frost damage to porous solid, *Trans. Faraday Soc* (57): 1541–1551.

Everett D. H.; Haynes J. M. 1965. Capillary properties of some model pore systems with special reference to frost damage. *RILEM Bull. (Newseries)* (31): p. 27.

Fang, J; Lin, I.; Lo, H.; Song, S.; Chen, Y. 2004.The kinetics of analcime synthesis in alkaline solution, *Journal if the Chinese Chemical Society* (51)6: 1267–1272.

Feldman, R. 1970. Length change – adsorption relation relations for the water – porous glass system to –40 ºC, *Canadian Journal of Chemistry* (48)2: 287–292.

Gai-Fei, P.; Qiang, M.; Hong-Mei, H.; Ri, G.; Qian-Feng, Y.;Ye-Feng, L. 2007. The effects of air entrainment and pozzolans on frost resistance of 50–60 MPa grade concrete, *Construction and Building Materials* (21)5: 1034–1039.

Gailius, A.; Kinuthia, J. 2009. Modern Building Materials and their Investigation Methods, *Journal of Civil Engineering and Management* 15(2): 129–130.

Gailius, A.; Kosior-Kazberuk, A. 2008. Monitoring of Concrete Resistance to Chloride Penetration, *Materials science /Medžiagotyra*, pp. 350–355.

Gallias, J. L.; Kara-Ali, R.; Bigas, J. P. 2000. The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement paste, *Cement and Concrete Reasearch* (30)10: 1543–1549.

Gallucci, E.; Mathur, P.; Scrivener, K. 2010. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains, *Cement and Conncrete Research* (40)1: 4–13.

Georgiev, D.; Bogdanov, B.; Angelova, K.; Markovska, I.;Yancho, H. 2009. Synthetic zeolites – structure, classification, current trends in zeolite synthesis review, *Stara Zagora, Bulgaria. International Science conference. Economics and Society development on the Base of Knowledge*: 1–5.

Gillett, S. L. 1997. Toward a Silicate-Based Molecular Nanotechnology II. Modeling, Synthesis Review, and Assembly Approaches, *Fifth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology. Palo Alto, California, 8 Nov.*

Goktepe, A. B., Inan, G., Ramayar, K. Sezer, A. 2006. Estimation of sulfate expansion level of PC mortar using statistical and neural approaches, *Construction and Building Materials* 7: 441–449.

Горшков, С. П. 1988. *Физическая химия силикатов и других тугоплавких сеодинений*. 368 с.

Janavičius, E. 2011. *Betono, veikiamo ledą tirpdančių druskų, atsparumas šalčiui*, Kaunas: Technologija. 147 p.

Hearn, N; Hooton, R. D.; Mills, R. H. 1994. Pore structure and permeability. Significance of tests and properties of concrete and concrete making materials, *American Society for Testing and Materials.*

HERA. 2004. Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Zeolite A, Prieiga per internetą 2011 12 13: http://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=8

Hogge D. 1982. Promatores de engorde no nutritivos, *Ynd. Avie* (29): 12–14.

Houssin Christoph J. Y. 2003. Nanoparticles in zeolite synthesis, *Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven*, 105 p.

Hudec, P. 2000. The three percent deicer solution (why it is the most destructive in freezing and thawing tests, *In Malhotra, V. M. (Ed.). Durability of Concrete, Suppl. Papers 5th Intern. Conference, Barcelona, 4–9 June 2000. Farmington Hills: American Concrete Institut*e: 585–598.

Inagaki, Y.; Shinkai, A.; Idemistu, K.; Arima, T.; Yoshikawa, H.; Yui, M. 2006. Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention, *Journal of Nuclear materials*, (354)1–3: 171–184.

Yanqing, Y.; Xiaoliang, L.; Xiaolan, Z.; Xiaobin, Z. 2014. Effect of seawater salinity on the synthesis of zeolite from coal fly ash, *Front. Environ. Sci. Eng* 8(1): 54–61.

Yanxin, W.; Younglong, Guo; Zhihua, Y.; Hesheng, C.; Querol, X. 2003. Synthesis of zeolite using fly ash and their application in removing heavy metals from waters, *Science in China Series D: Earth Sciences* (46)9: 967–976.

Yılmaza, B.; Ali,U.; Bahri, O.; Veli, U. 2007. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement, *Building and Environment* (42): 3808–3815.

Yun-Sheng, T.; Chen-Lin, H.; Kung-Chung. H. 2005. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 35: 782–787.

Janotka, I.; Krajči, L. 2000. Utilization of natural zeolite in portland pozzolan emento f increased sulfate resistance, *Proceedings 5th CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete*. *Barcelona, Spain*: 223–238.

Jeffery, J. C.; Jeffery, J. T.; Taylor, H. F.; Hamlin, M. J. 2004. Solibility and structure of calcium silicate hidrate, *Cement and Concrete Research* 34: 1499–1519.

Kallipi, K. A. 2006 .Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements, *Modern concrete technology series* (12): 1–33.

Kamaitis, Z. 1995. *Gelžbetoninių tiltų būklė ir jos vertimas*. Vilnius: Technika. 182 p.

Karakurt, C.; Topcu, I. B. 2011. Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction and sulfate resistance of concrete, *Construction and Building Materials* (25): 1789–1795.

Kaufman, J. P. 2004. Experimental identification of ice formation in small concrete pores, *Cement & Concrete Research* (34)8: 1421–1427.

Kaufmann, J. 2000. Freezing and thawing hysteresis effects in experimental analysis of frost deicing salt resistance of cementitious meterials, *ACI Special Publication* (192)4: pp. 677–692.

Караханов, Э. А.; Дедов, А. Г. 1986. *Каталитическое гидрирование гетер циклических соединений.* Москва: Издательство Московского университета. 194 с.

Kumar, P.; Paulo, J.; Monteiro, M. 1993. Concrete microstructure, properties and Materials, *Mcgraw-hall, 3rd edition*: 21–54.

Litvan, G. G. 1973a. Frost action in cement paste, *Journal materials and structure* (6)4: 293–298.

Lothenbach, B.; Winnefeld, F. 2006. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* (36)2: 209–226.

Macinni, C.; Beaudoin, J. 1973. Pore Structure and frost durability, *Proceedings of the International Symposium on pore structure and properties of materials*. Vol II. 3–15 p.

Мачюлайтис, Р. В. 1980. *Исследобание мопозосмоикости лицевого керамичецкого кипича в моделипованных эксплуатационных условиях у расработка методоб ее оценки.* Автореферат диссертации. Москва. 16 с.

Мачюлайтис, Р. 1997. *Морозостойкость и долговечносмь изделий фасадной керамики,* Вилнюс: Техника, 307 с.

Marchand, J.; Pigeon, M.; Bager, D.; Talbot, C. 1999. Influence of chloride solution concentration on salt scaling deterioration of concrete, *ACI Mat. J*. 96(4): 429–435.

Martuccia, A.; Pastib, L.; Marchettib, N.; Cavazzinib, A.; Dondib, F.; Albertia, A. 2012. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* (148)1: 174–183.

Martusevičius, M.; Kaminskas, R.; Mituzas, J. A. 2002. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija*. Kaunas: Technologija. 206 p.

Matulis, B.; Valančius, Z.; Vaickelionis, G. 2011. *Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai.* Technologija. Kaunas: Technologija. 214 p.

Maurice, S. O.; Dalibor, K.; Mitsuhiro, K.; Hitoki, M. 2007. Adsorptive Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution Using Synthetic Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res*. (46)3: 894–900.

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. 1993. Concrete structure, properties and materials, *Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliff, New jersey, Second Edition*. 548 p.

Meier, W. M. 1968. Molecular Sieves, *Society of Chemical* Industry: 10–27.

Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, Ch. 1996. Atlas of zeolite structure types, *4th Ed., Elsevier*, 230 p.

Mostafa, A. A.; Yousef, H. F.; Sorour, M. H.; Tewfik, S. R. Shalaan, H. F. 2011. Utilization of Egyptian kaolin for Zeolite-A Preparation and Performance Evaluation, *2nd International Conference on Environmental*.

Mravec, D.; Hudec, J.; Janotka, I. 2005. Some possibilities of catalitic and noncatalitic utelization of zeolites, *Chemical papers* (59)1: 62–69.

Nan, S.; Hung-Yan, F.; Zong, H. C.; Fu-Shung, L. 2000. Reuse of wasre catalyst from petrochemical industries for cement subtitution, *Cement and Concrete Research* (30): 1773–1783.

Naujokaitis, A. 2007. *Statybinės medžiagos. Betonai.* Vilnius. Technika. 355 p.

Невиль, А. М. 1972. *Свойства бетона.* Изд.Лит-ры по строительству. 344 с.

Ortega, E. A.; Cheeseman, C.; Knight, J.; Loizidou, M. 2000. Properties of alkali-activated clinoptilolite, *Cement and Concrete Research* (30): 1641–1646.

Pacewska, B.; Wilinska, 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)11: 1823–1830.

Paya, J.; Monzo, M.; Borrachero, V. 1999. Fluid catalytic cracking residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures, *Cement ant Concrete reasearch* 29(11): 1773–1779.

Palubinskaitė, D. 1998. *Technogeninių medžiagų naudojimas ceolitų sintezei ir KHS termoizoliacinių medžizgų gamybai.* Daktaro disertacija. 103 p.

Pattaranun, T.; Apinon, N. 2011. Synthesis of Na-x Hydrate Zeolite from Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash by Fusion with Caustic Soda Prior to Incubation, *International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE,* 10: 69–74.

Perraki, T.; Kontori, E.; Tsivilis, S.; Kakali, G. 2010. The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements, *Cement and Concrete Composites* (32)2: 128–133.

Poon, C. S.; Lam, L.; Kou, S. C.; Lin, Z. S. 1999. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, *Construction and Building Materials* (13): 427–432.

Pospkchala, O.; Kucharczykovia, B.; Misik, P.; Vymazal, T. 2010. Freeze–thaw resistance of concrete with porous agregate, *Procedia Engineering 2*: 521–529.

Powers, T. C. 1945. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete, *J. Am. Concr. Soc*. (16): 245–271.

Powers, T. C. 1949. The air requirements of frost-resistant concrete, *Proceedings of the Highway Research Board, Portland Cement Association, Bulletin* (33): 1–28.

Powers, T. C.; Brownyard, T. L. 1947. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, *J. Am. Concr. Inst*. (18): 933– 969.

Powers, T. C.; Brownyard, T. L. 1947. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *J. Am. Concr. Inst*. (18): 549– 602.

Powers, T. C.; Helmuth, R. A. 1953. Theory of volume changes in hardened Portland-cement paste during freezing, *Proc. Highway Res. Board* (32): 285–297.

Querol, X.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A.; Plana, F.; Andres, J. M.; Juan, R.; Ferrer, P.; Ruiz, C. R. 1997. A fast method for recycling fly ash: Microwave – assited zeolite synthesis, *Environmental Science and technology* (31)9: 2527–2533.

Rege, S. U.; Yang, R. T. 1997. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite, *Industrial and Engineering Chemistry Research* (36): 5358–5365.

Reyes, R. C. A. 2008. *Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems*. Doctoral thesis. Wolverhampton University. 263 p.

Richardson, I. G. 1999. The nature of C-H-S in hardened cement, *Cement and Concrete Research* (29)8: 1131–1147.

Romberg, H. 1978. *Zementsteinporen und betoneigenschaften, beton-Information* (5): 50–55.

Rostam, S. 1992. *Durable concrete structures-design guide*, Comite Euro-International du Beton, London: Thomas Telford.

Sandoval, M. V.; Henao, J. A.; Rios, C. A.; Williams, C. D.; Apperley, D. C. 2009. Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker, *Fuel.* (88)2: 272–281.

Sasnauskas V.; Liuiza, Š.; Vaičiukynienė, D. 2013. Klinoptilolito įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui, *Cheminė technologija* (2)64: 51–57.

Sasnauskas, K.; Sasnauskas, V.; Palubinskaitė, D. 1998 07 27. *Ceolitų gavimo būdas*, LT 4357 B. C01 B 33/26 Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras.

Sathupunya, M.; Gulari, E.; Wongkasemjit, S. 2002. ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique, *Journal of the Eupopean Ceramic Society* (22)13: 2305–2314.

Shang, H.; Song, Y. 2008. Behavior of air-entrained concrete under the compression with constant confined stress after freeze-thaw cycles, *Cement and Concrete Research* (30): 854–860.

Shi, C. 2001. An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans, *Canadian journal of civil engineering* (28)5: 778–786.

Skalny, J. P.; Young, J. F. 1980. Mechanism of Portland Cement Hydration, *7th International Congress of the Chemistry of Cement.* Paris.

Skripkiūnas, G. 2007. *Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės*. Kaunas: Vitae Litera. 335 p.

Skripkiūnas, G., Sasnauskas, V., Vaičiukynienė, D., Daukšys, M. 2009. Portland cement compositions with modified zeolite, *11th International Conference of Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil*, September 20–25.

Skripkiūnas, G.; Vaičiukynienė, D.; Sasnauskas, V.; Daukšys, M. 2011 08 25. *Kompozicinis ceolitinis priedas ir jo gavimo būdai*, C04B 22/00, Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras, LT 5756 B.

Skvara, F.; Kopecka, M. 1997. Properties of a cement based on alkali–activated slag, *Ceramics–Silikaty* (41)1: 29–34.

Smith, J. V. 1963. Structural classification of zeolite, *Minerological Society of America Special Paper* (1): 281–290.

Snellings, R.; Mertens, G.; Cizer, Ö.; Elsen, J. 2010. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Cement and Concrete Research* (40)12: 1704–1713.

Snelson, D.; Gailius, A. 2009. Sustainable Medium-Strength Concrete (CS–Concrete) from Coliery Spoil in South Wales UK, *Journal of Civil Engineering and Management* 15(2): 149–157.

Soroka, I. 1979. *Portland Cement Paste and Concrete*, Macmillan. London, UK. 88 p.

Stark, J.; Bollmann, K. 2000. Delayed Ettringite Formation in Concrete, *Bauhaus–University Weimar.* Germany: 1–25 .

Stonys, R.; Pundienė, I.; Antanovič, V.; Goberis, S.; Aleknavičius, M. 2008. The effect of waste oil-cracking catalyst on the properties of MCC-tupe castable, *Materials Science (Medžiagotyra)* 14(1): 59–62.

Sutter, L.; Van Dam, T.; Peterson, K. R. Johnston, D. P. 2006. Long-term sffects of magnesium chloride and other concentrated salt solution on pavement and structural Portland cement concrete: phase I results, *Journal of the Transportation Reasearch Board Materials and Construction*: 60–68.

Šelih, J. 2010. Performance of concrete exposed to freezing and thawing in different saline environments, *Journal of Civil Engineering and Management* 16(2): 306–311.

Шейкин, А. Е.; Добшиц, Л. М. 1989. *Цементные бетоны высокой морозостойкости*, Стройиздат, Лен. Отд, Л., 128 с.

Šiška, J. 2005. Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps, *Hydrometallurgy* (76): 155–172.

Štuopys, A. 1996. „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atliekų panaudojimo tyrimai *Cheminė technologija* (3)1: 45–52.

Štuopys, A. 1997. *Šarminio (ceolitizuoto) rišiklio tyrimas ir taikymas ugniai atspariame betone,* Dakrato disertacija 111 p.

Taylor, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry*, London Vol. 2. 480 p.

Тейлор,Х. Ф. У. 1969. *Химия цемента*, Стройиздат, Москва. 104 с.

Takaaki, W.; Yasuyuki, I. 2009. Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion, *Ceramics International* (35): 2983–2986.

Tydlitát, V.; Zákoutsky, J.; Cerny, R. 2014. Early-stage hydration heat development in blended cementscontaining natural zeolite studied by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, 582: 53–58.

Tutanli, L., Uzal, B., Bektas, F. 2005. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements, *Cement and Concrete Reasearch* 35(6): 1106–1111.

Trigo, A. P. M.; Liborio, J. B. L. 2013. Doping technique in the interfacial transition zone between paste and lateritic aggregate for the production of structural concretes,. *Materials Research* (17)1: 16–22.

Vaičiukynienė, D.; Sasnauskas, V.; Vaitkevičius, V. 2014. *Ceolitų sintezė ir jų panaudojimas cementinėse sistemose*, prieeiga per internetą: 2014 04 10. http://ktu.edu/saf/turinys/moksliniai-tyrimai-0.

Vaičiukynienė, D.; Skripkiūnas, G.; Sasnauskas, V.; Daukšys, M. 2012. Cement compositions with modified hydrosodalite, *Chemija* (23)3: 147–154.

Vaičiukynienė, D.; Vaičiukynas, V.; Vaitkevičius, V.; Dirsė, L. 2011. The Use Of Hydrosodalite In Hydraulics Cement Structures, *Rural Development 2011 : The Fifth International Scientific Conference 24-25th November 2011* (5)2: 352–357.

Valenza II, J. J.; Scherer, G. W. 2006. Mechanism for salt scaling, *Journal of the American ceramic Society* (89)4: 1161–1179.

Valenza, J. J.; Scherer, G. W. 2007a. A review of salt scaling I. Phenomenology, *Cement and Concrete Research* (37): 1007–1021.

Valenza, J. J.; Scherer, G. W. 2007b. A review of salt scaling: II. Mechanisms, *Cement and Concrete Research* (37)7: 1022–1034.

Валюс, И. 1981. Изучение состава жудкой фазы при взаимодействии глии и полевых шпатов с гидроокисями натрия и калия, *Statybinės medžiagos*: *Respublikinės konferencijos pranešimų tezės*. Kaunas, KPI. c. 67–68.

Vektaris, B.; Vilkas, V. 2006. *Betono tvarumas. Betono sulfatinė ir šarminė korozija*, atsparumas šalčiui ir karbonizacijai. Tyrimai ir prevencinės priemonės. Kaunas: Technologija. 163 p.

Whiting, D. A.; Nagi, M. A. 1998. Manual on Control of Air Content in Concrete. EB116, *Portland Cement Association*, Skokie, Illinois.

Wojsz, R.; Rozwadowski, M. 1990. An attemt to determine the function defining capilliary structure of microporous adsorbents, *Chemical Engineering Science* (42): 2877–2881.

Wong, H. S.; Pappas, A. M.; Zimmerman, R. W.; Buenfeld, N. R. 2011. Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete, *Cem. Concr. Res*. (41): 1067–1077.

Xu, Y.; Chung, D. D. L. 2000. Improving silica fume cement by using silane, *Cement and Concrete Research* (30)8: 1305–1311.

Zhenhua, S.; Scherer, G. W. 2010. Effect of air voids on salt scaling and internal freezing, *Cement and Concrete reasearch* (40)2: 260–270.

Zuber, B.; Marchand, J. 2000. Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action. Part 1: description of the mathematical model, *Cement and Concrete Research* (30): 1929–1939.

Жданов, С. П.; Егопова, Е. Н. 1968. *Химия цеолитов*. Jl.: Наука, 152 с.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Nagrockienė D., Skripkiūnas G., Girskas G. 2011. Predicting frost resistance of concrete with different coarse aggregate concentration by porosity parameters. *Materials science = Medžiagotyra.* Kaunas. Vol. 17, no. 2: 203–207. ISSN 1392-1320. (Thomson ISI Web of Science).

Skripkiūnas G., Nagrockienė D., Girskas G., Janavičius E. 2012. Resistance of modified hardened cement paste to frost and de-icing salts. *The Baltic journal of road and bridge engineering.* Vilnius, Vol. 7, no. 4: 269–276. ISSN 1822-427X. (Thomson ISI Web of Science).

Skripkiūnas G., Nagrockienė D., Kerienė J., Janavičius E., Girskas G., Špokauskas. A. 2013. Microstructure changes in hardened cement paste after freezing – thawing cycles / *Materials science = Medžiagotyra*. Kaunas. Vol. 19, no. 1: 108–114. ISSN 1392-1320. (Thomson ISI Web of Science).

Nagrockienė, D.; Gailius, A.; Skripkiūnas, G.; Pundienė, I.; Girskas, G.; Abasova, A. 2013. The effect of plasticizing admixture on the physical and mechanical properties of concrete with limestone cement, *Materials science = Medžiagotyra*. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1320. Vol. 19, no. 3: 337–342. (Thomson ISI Web of Science).

Nagrockienė D., Girskas G., Skripkiūnas G. 2014. Cement freezing-thawing resistance of hardened cement paste with synthetic zeolite. *Construction and building materials.* Oxford: Elsevier. Vol. 66: 45–52. ISSN 0950-0618. (Thomson ISI Web of Science).

Girskas. G., Nagrockienė D. 2012. The effect of synthetic zeolite on viscosity of cement paste. *Engineering structures and technologies = Statybinės konstrukcijos ir technologijos.* Vilnius, Vol. 4, no. 4: 119–124. ISSN 2029-882X.

Girskas G., Nagrockienė D., Skripkiūnas G. 2013. Frost resistance of hardened cement paste modified with synthetic zeolite. *Engineering structures and technologies = Statybinės konstrukcijos ir technologijos.* Vilnius, Vol. 5, no. 1: 30–36. ISSN 2029-882X.

Straipsniai kituose leidiniuose

Skripkiūnas G., Girskas G., Nagrockienė D. Freeze-thaw and de-icing salt resistance of the hardened cement paste modified with the synthetic zeolite. *International congress on durability of concrete (ICDC 2012): Proceedings. 18–21 June, 2012, Trondheim, Norway.* Trondheim: Norwegian Concrete Association: 1–13. ISBN 978-82-8208-031-6.

Skripkiūnas, G.; Nagrockienė, D.; Girskas, G. Effect of mineral additives on hydration heat of concrete mixtures, *8th international conference "Concrete in the Low Carbon Era"*: Proceedings. 9–11 July, 2012, Dundee, UK. Dundee: University of Dundee, 2012: 341–353.ISBN 9780957326309.

Skripkiūnas G., Nagrockienė D., Girskas G., Vaičienė M., Baranauskaitė E. 2013 The cement type effect on freeze-thaw and deicing salt resistance of concrete. *Procedia Engineering. 11th international conference on modern building materials, structures and techniques (MBMST), May 16-17, 2013, Vilnius, Lithuania.* Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 57: 1045–1051. ISSN 1877-7058.

Summary in English

Introduction

Problem formulation

For a number of years, salts have caused deterioration in concrete products of environmental management in Northern Europe, which has resulted in serious troubles and has remained a big concern. The widespread use of salts dissolving ice in winter is commonly accepted in order to ensure proper traffic conditions, which leads to a rapid decline in the condition of concrete roads, pavers, kerbs and bridges. Concrete surfaces are forced to experience repeated freezing and thawing of ice-soluble salts causing severe cracking. The forming slits allow chemicals to get inside the structure of concrete and thus produce other adverse events such as alkaline reaction and reinforcement corrosion. Although a large part of the problem can be attributed to the improper maintenance of these buildings, however, in any case, the majority of deteriorated concrete structures are related to the use of salts dissolving ice. AB *Lifosa* produces aluminium fluoride fertilizers and obtains waste that makes, on average, about 5927 tons per year. Lithuanian scientists have thoroughly analyzed the application of the above introduced residues. LT 5756 patent "A Composite Zeolite Additive and a Method for Obtaining it" is one of the outcomes. On the basis of the previously conducted research, a conclusion that the synthetic zeolite obtained under laboratory conditions could be used in cement-concrete as an additive increasing longevity should be drawn. The use of the synthetic zeolite received from the waste of produced aluminium fluoride can significantly prolong the durability of concrete. A number of studies demonstrate that higher strength cement-concrete is obtained replacing a binder with

zeolite additives. The use of binder synthetic zeolite in concrete elements of environmental management should assist road workers in solving a huge number of recently encountered problems concerning the durability of concrete.

Relevance of the thesis

Recently, a large volume of studies on modified concrete have been conducted worldwide. Researchers carry out a number of investigations into the modification of concrete thus changing plasticizers or introducing active mineral additives such as silica fume, fly ash, catalysts for a catalytic reactor of the cracking of petroleum, zeolites, etc. into concrete mixes.

The thesis presents research on introducing a synthetic zeolite additive into hardened cement paste, concrete with coarse aggregates and concrete paving blocks produced applying a vibro-pressing technique. The durability of concrete specimens and paving blocks has been determined using standard methods. Concrete has been modified applying the synthetic zeolite received synthesizing AIF_3 production waste. The durability of the synthetic zeolite obtained from production waste AIF_3 has never been investigated so far. Also, the synthetic zeolite from AIF_3 waste has never been employed in manufacturing concrete products, i.e. shaping concrete elements of environmental management, particularly concrete paving blocks.

Research object

The object of the dissertation covers the synthetic zeolite additive received synthesizing aluminium fluoride production waste and the products obtained modifying with the $CaCl_2$ solution. To properly investigate the impact of the synthetic zeolite on the properties of cement structures, paving blocks from hardened cement paste, concrete with coarse aggregates and those shaped applying the vibro-pressing method have been formed. The maximum amount of the synthetic zeolite made 10 %.

Aim of the thesis

The thesis is aimed at defining the impact of the synthetic zeolite additive received from production waste AIF_3 on the properties of hardened cement paste, concrete and vibro-pressed concrete.

Objectives of the thesis

To achieve the aim of the thesis, the following tasks have been performed:

1. To investigate the properties of the synthetic zeolite obtained from aluminium fluoride production waste.
2. To determine the impact of the zeolite additive modified viscosity of cement paste.
3. To identify the implications of the zeolite additive on the mechanical properties of hardened cement paste.
4. To determine the impact of the zeolite additive from AIF_3 waste on the physical and mechanical properties of concrete.

5. To examine the resistance of hardened cement paste and concrete modified with the synthetic zeolite to frost and to analyse the impact of salts thawing ice and snow.
6. To find out the durability and strength properties of modified synthetic zeolite additives of concrete paving blocks.

Research methodology

For investigating the structure of hardened cement paste, the methods of scanning electron microscopy (SEM) and rentgenographic analysis have been applied. The rheology of cement slurry has been established with reference to the worked out methodology. For examining the properties of hardened cement paste, concrete and paving blocks, standard research methods for defining impregnation, density, compressive strength, the abrasion of paving blocks and tensile strength under splitting have been applied. For determining the durability of hardened cement paste specimens, a methodology developed for measuring specimen deformations, the rate of ultrasonic propagation and mass loss per every 7 freeze-thaw cycles has been utilized. The resistance of concrete to frost has been defined employing the method of capillary absorption (CEN/TS 12390-9:2006) as well as exposing the upper layer of the specimens to the 3 % NaCl solution (EN 1338:2003/AC:2006) and the lower layer of the specimens – to cooling solutions.

Scientific novelty of the thesis

For preparing the dissertation, the following findings have been found new for the science of Civil engineering:

1. The introduction of the synthetic zeolite obtained synthesizing AIF_3 production waste into cement-concrete has been discovered to increase compressive strength and resistance to cold as well as reduce absorption, which results in more durable cement-concrete.
2. The impact of the zeolite additive on the porosity and durability of concrete has been examined in detail.
3. Concrete paving blocks with the synthetic zeolite additive and highly resistant to frost and the impact of salts have been created in the finishing layer.

Practical value of research findings

The synthetic zeolite is obtained within the process of synthesizing industrial waste (aluminium fluoride production waste). The modified cement-concrete, as a structural material, can be successfully applied for erecting buildings and bridges as well as suitable for use under aggressive climatic conditions in the Baltic region. With reference to the conducted research, the pavement blocks, in the upper layer of which the synthetic zeolite additive was introduced for increasing the durability of environmental management products, have been shaped.

Defended statements

1. The synthetic zeolite additive obtained from aluminium fluoride production waste is involved in the process of cement hydration and represents an additional content of hydration products.
2. The synthetic zeolite changes the parameters of the porosity of hardened cement paste under the accumulation of hydration products in the pores of hardened cement paste.
3. The use of synthetic zeolite additive increases the resistance of concrete to frost and the impact of salts.
4. The use of the zeolite additive for modifying cement-stone assists in manufacturing more durable concrete products.

Approval of the research findings

Regarding the topic of the dissertation, 10 scientific articles have been published: 5 articles were published in the journals included into the Thomson ISI list (Nagrockienė D. *et al*. 2011; Skripkiūnas G. *et al*. 2012; Nagrockienė D. *et al*. 2013; Skripkiūnas G. *et al*. 2013; Nagrockienė D. *et al*. 2014); 2 – in peer-reviewed scientific journals (Girskas G. *et al*. 2012; Girskas G. *et al*. 2013), 2 – in conference material included in the ISI proceedings list (Skripkiūnas G. *et al*. 2012; Skripkiūnas G. *et al*. 2013) and 1 – in peer-reviewed international conference material abroad (Skripkiūnas G. *et al*. 2012).

The results of the research conducted within the framework of the thesis have been announced in eight scientific conferences in Lithuania and abroad:

1. National conference *Material Engineering 2010*, 2010, Kaunas, Lithuania;
2. Conference for Young Scientists *Lithuania without Science – Lithuania without Future*, 2011, Vilnius, Lithuania;
3. International conference *20th International Baltic Conference Materials Engineering 2011*, 2011, Kaunas, Lithuania;
4. International conference *International Congress on Durability of Concrete*, 2012, Trondheim, Norway;
5. International conference *Concrete in the Low Carbon Era*, 2012, Dundee, United Kingdom;
6. National conference *Material Engineering 2012*, 2012, Kaunas, Lithuania;
7. International conference *New Building Materials, Structures and Technologies*, 2013, Vilnius, Lithuania;
8. Conference for Young Scientists *Lithuania without Science – Lithuania without Future*, 2015, Vilnius, Lithuania.

Structure of the thesis

The dissertation consists of the introduction, three chapters, general conclusions, lists of references, sources and publications concerning the topic of the thesis, a summary in English and two appendixes.

The volume of the thesis, including the summary, makes 131 pages (excluding appendixes) 77 figures and 14 tables have been added to the text. 143 literature sources have been used for preparing the dissertation.

1. The analysis of zeolite additive properties and durability of concrete modified with mineral additives

Zeolites can be found in nature; however, not all natural zeolites can be synthesized and not all analogues of synthetic zeolites can be detected in natural surroundings. Synthetic zeolites rather than the natural ones are used more frequently, as they are cleaner and the particles of synthetic zeolites are more uniform. It should be considered that synthetic zeolites are obtained from production waste, the utilization of which is a relevant issue these days. According to the data collected by the International Zeolite Association database, the number of the lately synthesized zeolites has rapidly increased from 27 in 1970, 133 – in 2001 and at least 197 today (Earl et al. 2006; Georgiev et al. 2009).

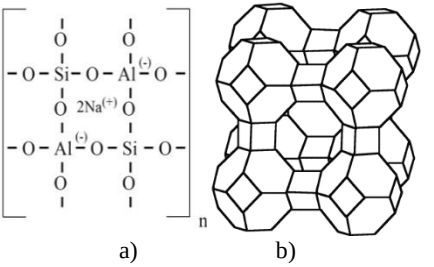


Fig. S1. A modification zeolite structure: a) molecular (Hera 2004); b) zeolite frame model (Gillett 1997)

The structural formula of the synthetic zeolite (Houssin 2003; Reyes 2008; Earl *et al.* 2006; Georgiev *et al.* 2009) is:

$$Me_{x/n} \cdot [(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O, \quad (S1)$$

where Me – cations which the valency n; the ratio x / n, consists of a number from 1 to 5 depending on the structure of the zeolite; w – amount of water molecules. Zeolites are attributed to frame aluminosilicates with an open crystal lattice. The topology of the frame is the only criterion for identifying the structure of zeolites. Theoretically, a number of the structures of the frame can be counted; however, only 32 types of those can be explained. Synthetic zeolites form heating the suspensions of alkali aluminosilicate mixtures, i.e. those made of SiO_2, Al_2O_3, alkali and water. Zeolites can be synthesized from crystalline or amorphous materials, aluminosilicate gels or alkaline metals. The initial formation of the structure of zeolites can only take place in the presence of water (Жданов *et al.* 1968; Горшков 1988).

For synthesizing zeolites, reactive starting materials, gels or solid amorphous materials, relatively high pH and hydrothermal conditions are required.

For producing wet-process phosphoric acid, hexafluorosilicic acid, as waste, forms. For obtaining aluminium fluoride and waste, this acid is neutralized with the help of aluminium hydroxide. Aluminium fluoride in Lithuania is produced by the Joint-Stock Company *Lifosa* that is a fertilizer factory situated close to Kedainiai town. Aluminium fluoride is used as an electrolyte component for producing aluminium. The annual received waste of aluminium fluoride makes on average 5927 tons. AlF_3 production waste is amorphous, ultra-dispersive substance called silica gel. In their patent LT 5756 B *"A Composite Zeolite Additive and a Method for Obtaining It"*, G. Skripkiūnas, D. Vaičiukynienė, V. Sasnauskas and M. Daukšys patented the synthetic zeolite obtained within the synthesis process at a temperature of 95–105 °C for 1–3 hours. While supplementing hardened cement paste with the synthetic zeolite additive received from aluminium fluoride production waste, the compressive strength and density of the specimens can be increased and the content of $Ca(OH)_2$ can be reduced, which results in a decrease in the probability for corrosion, a growth in the density of hardened paste and a reduction in porosity, which causes reduced water permeability. Moreover, the latter zeolite additive can be included into the composition of concrete or mortar thus improving their performance. Also, this zeolite additive is characterized by low cost, as the main raw material to produce the supplement is aluminium fluoride production waste (Skripkiūnas *et al*. 2011).

Synthetic zeolites appear as the most promising concrete components in developing new building materials such as very strong concretes and special concretes having the property to absorb heavy metals or inhibit from the emitted radiation. The use of zeolites can reduce the weight of the structural elements of buildings without a decrease in strength indicators. Zeolites are widely applied for decoration and producing smoother surfaces as well as mortar hardens faster. Zeolite additives change and allow speeding up the hydration process of Portland cement thus causing variations in its physical and mechanical properties (Di Sabatino *et al.* 2011).

An increase in the volume of icing water turning into ice in the pores of the product is the main reason for decay, cracking and crumbling. Water density is 1 g/cm^3, whereas that of ice – 0.917 g/cm^3. Ice occupies 9 % more volume than water. Ice crystals put pressure on the pores of hardened cement paste and capillary walls, expand the full product and can disrupt it (Cai *et al.* 1998; Zuber *et al.* 2000). Closed pores form due air intake from the environment and because of the contraction of hardened cement paste. Air intake is promoted by some special accessories while contraction occurs spontaneously. The pores of the absorbed air and contraction pores make closed pores that improve resistance to frost. Hardened cement paste includes the so-called gel pores in cement though they are very small. It is supposed that ice cannot form inside them, and therefore, for investigating the resistance of hardened cement paste to frost, they are not paid attention. According to the data collected by J. Marchand, J. Valenza and other researchers, the highest impact of salts on hardened cement paste, under cyclic freezing and thawing, can be observed when 3 % salt solutions are used (Marchand *et al.* 1999; Valenza *et al*. 2007 a; Valenza *et al*. 2007 b). J. Šelih proposes that the greatest destructive effect can be noticed when cement materials are affected by $CaCl_2$ solutions (Šelih 2010). Sutter suggests that $MgCl_2$ and

$CaCl_2$ act as the most dangerous salt solutions for maintaining structural durability (Sutter *et al.* 2006).

2. Review of raw materials and methods of research

For conducting research, Portland-cement CEM I 42,5 R produced in Naujoji Akmenė was used. The carried out investigation also involved sand 0/2 and 0/4 and 0/4 fraction of granite screenings. Granite stone as the coarse aggregate was utilized in the concrete formed under laboratory conditions. The tests performed at the factory employed gravel rubble 2/8 and granite rubble 2/8.

For modifying cement-concrete, the zeolite additive consisting of aluminium fluoride production waste, sodium hydroxide and aluminium hydroxide was used. Synthesis was performed according to patent LT 5756 B *"A Composite Zeolite Additive and a Method for Obtaining It"*.

Grout, concrete mixtures and concrete products formed within the process of vibro-processing were investigated.

Grout and hardened cement paste were tested applying the following additives: the synthetic zeolite received from aluminium fluoride waste, the synthetic zeolite of 4A modification and a natural zeolite replacing cement with the zeolite additive of 5 % and 10 % respectively.

The concrete mixtures in which cement was replaced with the synthetic zeolite of 5 % and 10 % with and without the additive absorbing air were tested.

The paving blocks, in the finishing layer of which 5 % of cement was replaced with the synthetic zeolite, were tested.

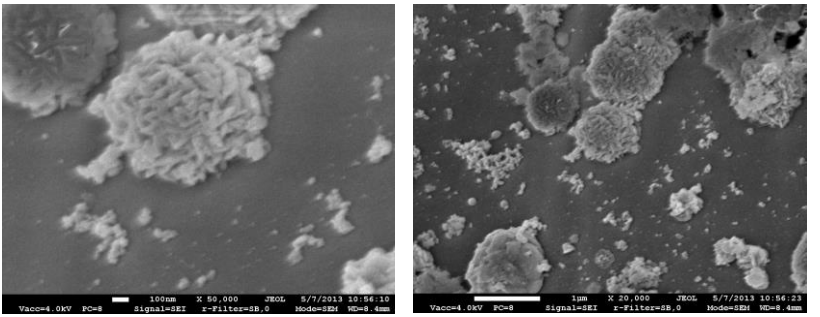
To establish the rheology of grout, Vibro-viskometer SV-10 was used. For analysing zeolite additives and the structure of the modified samples of hardened cement paste (natural zeolite, ZP-4 zeolite and the one obtained from AIF_3 waste), scanning electron microscope SEM JOEL JSM-7600F was employed: the resolution of the device is 1.5 nm, magnification – from 25 to 1 000000 times, the conducted experiment used the voltage of 10.0 kV, the surface of the tested samples were coated with gold. Diffractometer DRON-7 was used for performing an X-ray examination. The size of the binder and the particles of zeolite additives as well as their distribution were determined employing the dry-wet method and laser granulometer CILAS 1090. The electrical conductivity and pH of grout were defined using a Mettler-Toledo device MPC 227. The resistance of concrete and paving blocks to frost were found with reference to two different methodologies, including the application of capillary absorption (CEN/TS 12390-9:2006) and pouring the 3 % NaCl solution on the surface of the upper specimen (EN 1338:2003+AC:2006).

3. Synthetic zeolite influence of concrete porosity and freezing-thawing resistance

The particles of the synthetic zeolite additive are spherical, the average size of the particles is approximately 11 μm, and they are made of a large number of small plate-shaped irreg-

ularly located crystals the size of which is approximately 100 nm. X-ray diffraction examination has showed that the synthetic zeolite is made of the zeolite of X ($Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}H_2O_{220}$) and A ($Na_{12}Al_{12}Si_{120}O_{48}H_2O$) modifications.

To assess how different zeolite additives influence the pH values of the binder, research on grout having different zeolite additives was carried out. The plasticizing admixture is an acid solution having the pH of 5.05, and zeolite additives are alkaline having the pH >7, i. e. the value of zeolite additive AX is 9.93, that of NC zeolite – 7.01 and that of 4A zeolite – 9.88. The pH of the grout modified with the synthetic zeolite and having the content of the zeolite additive increased up to 10 % slightly varies. The electrical conductivity of the grout with the synthetic zeolite additive is by 32.4 % lower than that of the grout with no additive.



a) b)

Fig. S2. The microstructure of the synthetic zeolite from AlF_3 waste
a) 20 000 times magnification; b) 50 000 times magnification

The viscosity of the concrete mixture is one of the main parameters that allow assessing the preliminary period of time during which the structure or product must be formed. Under concreting with the help of pumps, the concrete mixture is transported to objects, which may take more than 60 minutes. The viscosity of the grout with no plasticizing additive, after the insertion of the synthetic zeolite in both cases 5 % and 10 %, remains the same for 30 minutes; however, it, then, sharply increases and, following 60 minutes and using 5 % of the zeolite, reaches the value that is 1.9 times higher, and, using 10 % of zeolite, reaches the value that is 2.7 times higher. Throughout the whole period of up to 60 minutes, the viscosity of the plasticized grout with the synthetic zeolite additive remains 1.9 times higher using 5 % of the zeolite and 1.6 times higher using 10 % of the zeolite. An increase in the viscosity of grout is caused by a large specific surface of synthetic zeolite particles.

The replacement of cement with the synthetic zeolite by 10 % shows that concrete density remains almost unchanged after 7 and 28 days, whereas the compressive strength of hardened cement paste, though keeps on staying almost in the same position after 7 days, following a longer hardening time, i. e. 28 days, increases by 13.4 % and 28.6 % using 5 % and 10 % of the synthetic zeolite respectively. Compressive strength in the specimens that utilized the zeolite of 4A modification was significantly lower than that in

control samples. 7-day stiffening of hardened cement paste with 5 % of the zeolite resulted in an 18.5 % decrease in the compressive strength of the specimens while that of 5 % - in a 39.3 % decrease. A similar tendency can be observed after 28-day stiffening. The employment of natural zeolite demonstrates that, following a 7-day stiffening period, compressive strength increases by 5.4 % using 5 % of the zeolite, and by 9.9 % using 10% of the additive. After a 28-day stiffening period using 5 % and 10 % of the additive, compressive strength increases by 8.3 % and 23.7 % respectively.

Within the period of stiffening, water absorption of hardened cement paste sharply decreases from 14.5 % after 7 days of stiffening to 5.9 % after 28 days. Replacing 10 % of cement in hardened cement paste with the synthetic zeolite provides that water absorption, following 28 days of stiffening, significantly drops to 1.5–2.9 %.

X-ray structural research on the specimens shows that, after the insertion of up to a 10 % zeolite additive into hardened cement paste, a reduction in portlandite is recorded and hydroaluminate compounds C_3AH_6 are detected. SEM research has identified the form of hydroaluminates (cubic crystal structure). Also, the 'rose-shaped' plate-like crystals of hydro-sulphur-aluminates of monosulphate calcium, which, along with hydroaluminates fill the pores of hardened cement paste thus decreasing the open porosity, i.e. water absorption, of the paste, have been detected.

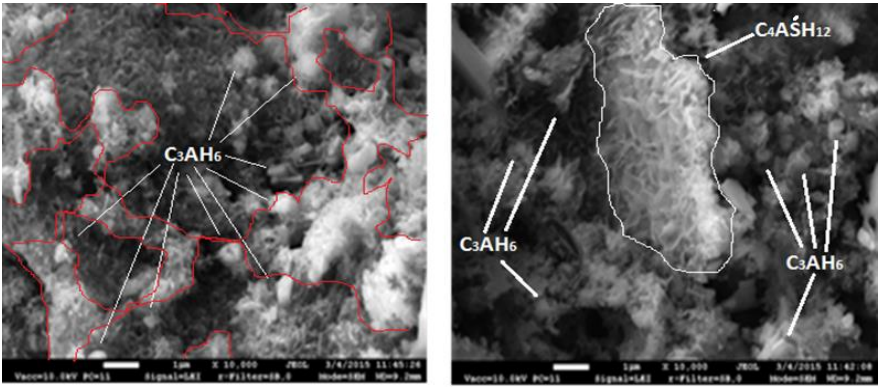


Fig. S3. SEM of hardened cement paste with a 10 % zeolite additive

The mobility of concrete mixtures with the synthetic zeolite additive of 10 % decreases from 130 mm to 40 mm, which results in a slight rise in the content of air in the concrete mixture. The synthetic zeolite additive highly increases the efficiency of the additives of air uptake in concrete mixtures. The 10 % replacement of cement with the above introduced additive ends in an increase in the content of air in the concrete mixture by 5.1 % (absolute value), which rises the mobility of the concrete mixture from 15 to 21 cm.

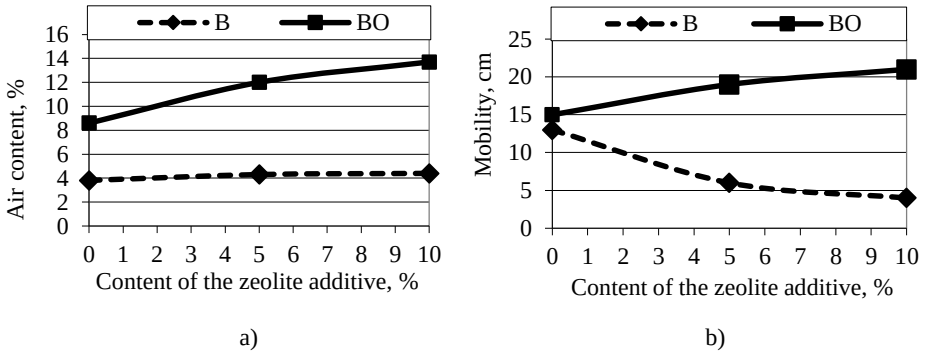


Fig. S4. Concrete mixtures properties: a) the content of air in the concrete mixture; b) mobility of the concrete mixture

A growth in the amount of the zeolite in concrete without and with the additive of air uptake results in an increase in the content of closed pores from 1.6 % to 2.1 % and from 4.1 % to 7.6 % respectively. The content of open pores determined according to water absorption in concrete with and without the additive of air uptake remains almost unchanged. The average distance between the pores replacing cement with the zeolite additive with no additive of air uptake decreases from 360 μm to 190 μm and having the additive – from 190 μm to 130 μm.

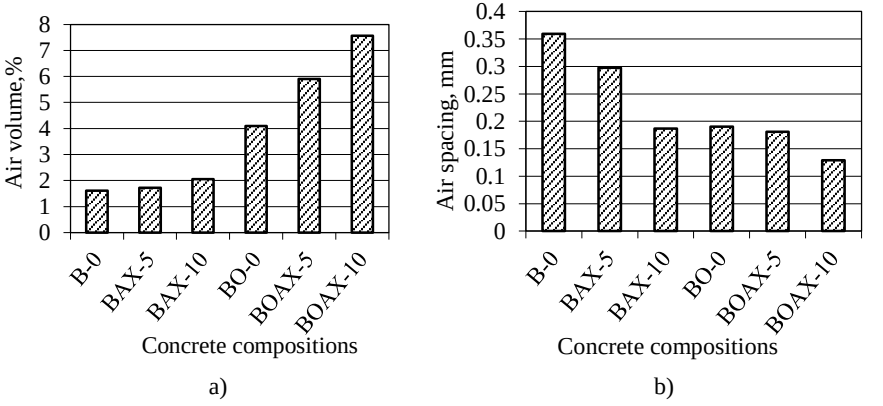


Fig. S5. Parameters of concrete structure: a) air volume of concrete pore; b) concrete spacing between pores

The water absorption of the hardened concrete, under the 10 % replacement of cement with the synthetic zeolite, reduces from 4.2 % to extremely low values, which is 3.2 %, although the water absorption of concrete with the additive of air uptake remains almost unchanged and even slightly increases. The compressive strength of concrete, in this case, slightly increases approximately by 3.2 % without the additive of air uptake and

decreases approximately by 25.2 % with the additive due to the significantly increased content of air in the concrete mixture.

The synthetic zeolite additive replacing up to 10 % of cement, due to the above introduced variations in the parameters of porosity, increases the resistance of concrete to frost, i.e. reduces mass losses on the surface under capillary absorption following the 28-day freeze-thaw cycle up to low values with no additive of air uptake by more than 5 times and with the additive of air uptake – up to 7,5 times correspondingly.

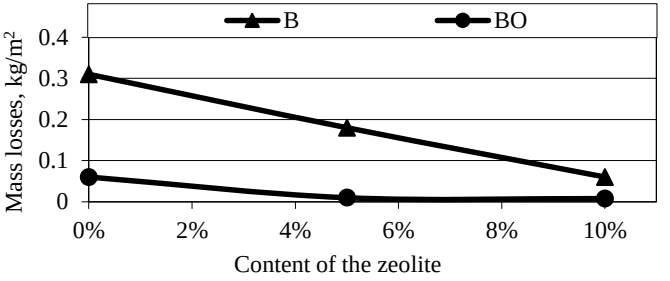


Fig. S6. Mass loss of concrete specimens using CEN/TS 12390-9: 2006 CF test

Replacing 5 % of cement with the synthetic zeolite additive in the finishing layer of the blocks increases tensile strength by 6.3 %, abrasion (groove width) decreases by 6.5 % and water absorption reduces by 5.5 %.

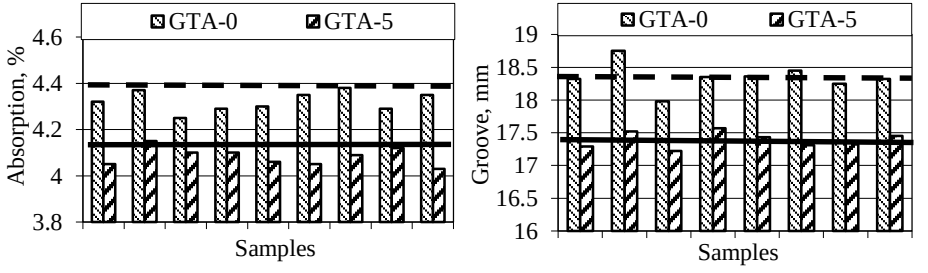


Fig. S7. Properties of modified concrete paving blocks: a) general absorption; b) resistance of paving blocks to abrasion after the 28 days of hardening (black line – average specimens with the 5 % zeolite additive; dotted line – average specimens with no zeolite additive

Investigation into the resistance of pavement blocks to frost, according to standard methodology LST CEN/TS 12390, demonstrates that, following the 28-day freeze-thaw cycle, a substantial decrease in mass losses is obtained replacing 5 % of cement with the synthetic zeolite additive in the finishing layer of the blocks, i. e. mass losses decrease 4

times. With reference to LST EN 1338+AC methodology for resistance to frost, following the 56-day freeze-thaw cycle, a decrease in mass losses reaches 3.3 times.

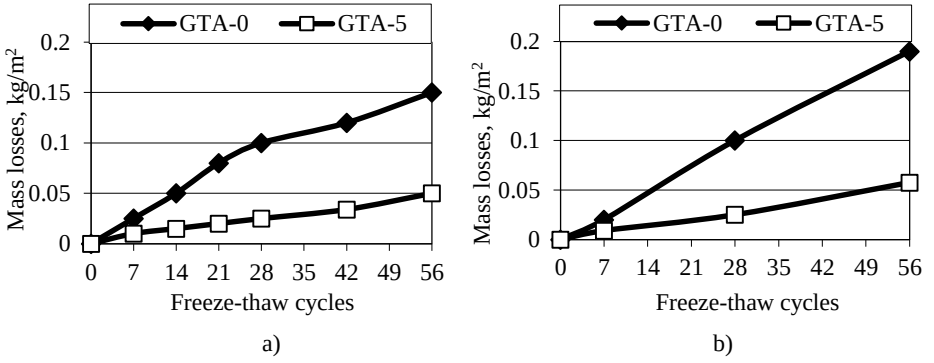


Fig. S8. Modified concrete paving blocks durability: a) mass losses of paving blocks after 56 freezing thawing cycles according to LST EN 1338 + AC Annex D; b) paving blocks mass loss after 56 freezing thawing cycles according to CEN/TS 12390 CDF test

General conclusions

1. The synthetic zeolite additive received from aluminium fluoride production waste changes the processes of cement hydration thus binding portlandite formed within hydration and making new cement hydration products such as calcium hydro aluminium C_3AH_6 as well as increasing the content of calcium hydro-sulphate-aluminates $C_4A\acute{S}H_{12}$ in hydrated hardened cement paste.

2. Due to the large specific surface and large sorption capacity, the synthetic zeolite obtained from aluminium fluoride production waste increases the viscosity of grout up to 2.7 times with no plasticizing additive and up to 1.6 times with the plasticizing additive replacing it with 10 % of cement. The synthetic zeolite highly increases the efficiency of the admixture of air uptake up to 5.1 % of the absorbed air (absolute value) replacing 10 % of cement.

3. An increase in the content of the zeolite in concrete with no or having the additive of air uptake causes a rise in the amount of the closed pores of air from 1.6 % to 2.1 % and from 4.1 % to 7.6 % respectively. The extent of open pores found considering water absorption in concrete with no or having the additive of air uptake remains almost the same. The average distance between the pores of air, in the event of replacing cement with the zeolite additive with no additive of air uptake, decreases from 360 μm to 190 μm, whereas in case of having the additive, from 190 μm to 130 μm.

4. Due to variations in the parameters of porosity, the synthetic zeolite additive replacing 10 % of cement enhances the resistance of concrete to frost, i. e. under capillary absorption and following the 28-day freeze-thaw cycle, reduces mass losses on the surface

with no additive of air uptake by more than 5 times and having the additive of air uptake up to 7.5 times and up to extremely low values equal to 0.06–0.008 kg/m^2.

5. Having replaced 5 % of cement with the synthetic zeolite additive in the finishing layer of concrete paving blocks, splitting tensile strength increases by 6.3 % and abrasion (groove width) – 6.5 % while water absorption decreases by 5.5 %.

6. Having replaced 5 % of cement with the synthetic zeolite additive in the finishing layer of paving blocks, resistance to frost has been defined according to standard methodology LST CEN/TS 12390; following the 28-day freeze-thaw cycle, a strong rise in resistance to frost and the impact of salts is obtained, i. e. mass losses on the surface decrease 4 times. With reference to LST EN 1338+AC methodology determining resistance to frost, after the 56-day freeze-thaw cycle, a reduction in mass losses on the surface reaches 3.3 times.

7. The synthetic zeolite from aluminium fluoride production waste replacing up to 10 % of cement can be used for increasing the resistance of concrete and its structures to frost and the impact of salts.

Priedai[1]

A priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje
B priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

[1]Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Giedrius GIRSKAS

SINTETINIU CEOLITU MODIFIKUOTO
CEMENTBETONIO ATSPARUMAS ŠALČIUI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
Statybos inžinerija (02T)

FREEZING-THAWING RESISTANCE OF CONCRETE MODIFIED
WITH SYNTHETIC ZEOLITE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Civil Engineering (02T)

2015 05 14. 12,75 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
http://leidykla.vgtu.lt
Spausdino UAB „Ciklonas“
J. Jasinskio g. 15, 01111 Vilnius