



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

**Mantvydė Mičelytė**

**MAŽO TANKIO CEMENTINIO SULFATINIO RIŠIKLIO  
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Vitoldas Vaitkevičius

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

**MAŽO TANKIO CEMENTINIO SULFATINIO RIŠIKLIO**  
**TYRIMAS** Baigiamasis magistro projektas

Studijų programos pavadinimas (kodas 621H20001)

**Vadovas**

Prof. dr. Vitoldas Vaitkevičius

**Recenzentas**

Doc. dr. Valdas Paukštys

**Projektą atliko**

Mantvydė Mičelytė

**KAUNAS, 2017**



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Statybos ir architektūros

(Fakultetas)

Mantvydė Mičelytė

(Studento vardas, pavardė)

Statybos inžinerija 621H20001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Mažo tankio cementinio sulfatinio rišiklio tyrimas“

### AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Mantvydės Mičelytės**, baigiamasis projektas tema „Mažo tankio cementinio sulfatinio rišiklio tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

Mičelytė Mantvydė. Mažo tankio cementinio sulfatinio rišiklio tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Vitoldas Vaitkevičius; Kauno technologijos universitetas, statybos ir architektūros fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, statybos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *sulfatinis rišiklis, 3D spausdintuvas, pushidratinis gipsas, ultragarsinis dispergatorius.*

Kaunas, 2017. 66 p.

## **SANTRAUKA**

Magistro baigiamojo projekto tikslas sukurti ir ištirti cementinio sulfatinio rišiklio pritaikomumą 3D betono spausdintuvui. Darbas susideda iš teorinės ir eksperimentinės dalių.

Teorinėje dalyje atlikta literatūros analizė, išnagrinėta rišiklių rūšys, rišimosi procesai, fizikinės ir mechaninės savybės. Tyrimų metu nagrinėta sulfatinio rišiklio savybės. Analizės metu nagrinėta įvairi literatūra, kurios duomenis būtų galima panaudoti kuriant statybinį mišinį pritaikytą 3D spausdintuvui.

Eksperimentinėje dalyje ištirta cementinio-sulfatinio rišiklio fizikinės ir mechaninės savybės. Nustatytas optimalus pushidračio sulfatinio rišiklio kiekis. Atlikta bandinių mikrostruktūros analizė. Ištirtas ultragarsinio dispergatoriaus pritaikymas 3D mišinio kietėjimo parametrą reguliuoti.

Darbą sudaro 5 dalys: įvadas, literatūros analizė, tyrimų metodai, eksperimentinė dalis, išvados.

Mičelytė Mantvydė. Research of low density binder with sulfates and cement. *Master's thesis* in Civil Engineering / supervisor assoc. prof. dr. Vitoldas Vaitkevičius. The Faculty of Civil Engineering and Architecture Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology science, Civil engineering.

Key words: sulphate binder, 3D printer, hemihydrate gypsum, ultrasonic dispersant  
Kaunas, 2017. 66 p.

## **SUMMARY**

The aim of master's thesis is to develop and explore cement sulphate binder application for 3D printer. Master's thesis consists of theoretical and experimental parts.

In the theoretical part the literature review is presented, types of binders, binding processes, physical and mechanical properties of samples are analyzed. Also, in this study sulphate binder properties are analyzed. Different types of literature in order to find data that could be used to develop binder for 3D printer.

In the experimental part of thesis physical and mechanical properties of cement sulphate binder are analyzed. An optimal sulphate hemihydrate binder content is determined. Microstructure analysis of samples is performed. Application of ultrasonic dispersant for solidification parameters of binder is investigated.

Master's thesis consist of five parts: introduction, literature review, study methods, experimental part, conclusions.

## Turinys

LENTELIŲ SĄRAŠAS .....	7
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS .....	8
ĮVADAS .....	10
1. LITERATŪROS ANALIZĖ .....	11
1.1. Rišiklių rūšys .....	12
1.2. Rišimosi procesas .....	13
1.3. Rišklio kietėjimas .....	13
1.4. Gipso įtaka, gipso - portlandcemenčio mišiniui .....	14
1.4.1. Ilgaamžių gipscemenčio gaminių gamybos sąlygos.....	15
1.5. Portlandcemenčio hidratacija.....	16
1.6. Sąveika tarp cemento fazių .....	18
1.7. Optimalus sulfatų kiekio radimas taikant kalorimetrijos būdą .....	20
1.8. Pushidratis fosfogipsas .....	21
1.9. Gipsinio rišklio atsparumo vandeniui tyrimas .....	23
1.10 Etringito susidarymas .....	32
2. TYRIMŲ METODIKA.....	33
2.1. Reglamentavimas.....	33
2.2. Tyrimo metodai.....	33
2.3. Naudotos medžiagos .....	38
2.3.1. Rišamoji medžiaga .....	38
2.3.2. Mineraliniai mikroužpildai .....	40
2.3.3. Užpildai .....	41
3. EKSPERIMENTAI, BANDYMAI IR REZULTATAI .....	42
3.1. Tyrimas pusiau adiabatiniu kalorimetru .....	42
3.2. Mechaninių ir fizikinių savybių nustatymas .....	46
2.4. Mišinio apdirbimas ultragarsu .....	49
3.3. Susitraukimo ir plėtimosi (po mirkimo) deformacijų matavimas.....	51
3.4. Betono mechaninių savybių tyrimas .....	54
3.4. Atsparumo šalčiui nustatymas vienpusiu užšaldymu ir atšildymu .....	59
3.5. Struktūros analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu .....	60
IŠVADOS .....	62
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	63

## **Lentelių sąrašas**

1. Lentelė. Pradinių medžiagų masės cheminė sudėtis, % .....	23
2. Lentelė. Specifinis žaliavų plotas pagal blane .....	24
3. Lentelė. Sps ir šlako aktyvumas .....	25
4. Lentelė. Rišiklio medžiagų sudėtis .....	25
5. Lentelė. Silicio mikrodulkių savybės .....	40
6. Lentelė. Silicio mikrodulkių savybės .....	40
7. Lentelė. Mišiniai su skirtingu gipso ir cemento santykiu .....	42
8. Lentelė. Mišiniai su skirtingu $\text{SiO}_2$ kiekiu nuo cemento kiekio .....	43
9. Lentelė. Mišiniai su skirtingu gipso ir cemento santykiu su $\text{SiO}_2$ priedu .....	44
10. Lentelė. Mišiniai su skirtingu gipso ir cemento santykiu su smėlio užpildu .....	54
11. Lentelė. Mišiniai su skirtingu gipso ir cemento santykiu su ceolitine atlieka .....	56
12. Lentelė. Mišiniai su ceolitine atlieka paveikti ultragarsu .....	58

## **Paveikslų sąrašas**

Pav. 1 „Ateities muziejus“ Dubajuje pastatytas taikant 3D spausdinimo technologiją .....	12
Pav. 2 „Lewis Grand Hotel“ pastatytas taikant 3D spausdinimo technologiją .....	12
Pav. 3 Mišinių gniuždymo stiprio pokytis .....	15
Pav. 4 Hidratacijos etapai .....	17
Pav. 5 Hidratacijos šilumos pokytis .....	19
Pav. 6 Kietėjimo temperatūros įtaka deformacijoms .....	22
Pav. 7. Dalelių dydžio pasiskirstymas [10] .....	24
Pav. 8 Bandinių masės pokytis esant 20°C temperatūrai .....	26
Pav. 9 Bandinių masės pokytis esant 8°C temperatūrai .....	26
Pav. 10 Bandinių matmenų pokytis .....	27
Pav. 11 V/R įtaka gniuždymo stipriui 20 °C .....	27
Pav. 12 V/R įtaka gniuždymo stipriui esant 8 °C .....	28
Pav. 13 V/R įtaka gniuždymo stipriui sausoje laikymo temperatūroje, esant 20 °C/65% RH.....	28
Pav. 14 Dalelių dydžio pasiskirstymas skiedinyje, kai temperatūra vandenyje 20 °C.....	29
Pav. 15 Dalelių dydžio pasiskirstymas skiedinyje, kai temperatūra vandenyje 8 °C.....	29
Pav. 16 Deformacijų kreivė, veikiama etringito kiekio, esant vandenyje 20 °C temperatūroje.....	30
Pav.17 Deformacijų kreivė, veikiama etringito kiekio, esant vandenyje 8 °C temperatūroje.....	30
Pav.18 Šviesos periferinė sklaida, kai V/R 0,3 iki 180 dienų esat 20°C vandenyje .....	31
Pav. 19 SEM tyrimas, kai V/R 0,3 iki 180 dienų esat 20°C vandenyje .....	31
Pav.20 (a) termopora ; (c) terminis duomenų kaupiklis .....	34
Pav.21 Hidraulinis presas Toni Technik 2020 pritaikytas lenkimo bandymams .....	36
Pav.22 Hidraulinis presas Toni Technik 2020 pritaikytas gniuždymo bandymams .....	36
Pav.23 Ultragarsinis dispergatorius Bandelin electronic.....	37
Pav.24 Deformacijų matavimo prietaisas .....	38
Pav.25 Šaldymo kamera .....	38
Pav. 26 Cementų klasifikacija .....	39
Pav. 27 Temperatūros pokytis hidratacijos metu (cementas ir sulfatinis rišiklis).....	43
Pav. 28 Temperatūros pokytis hidratacijos metu (cementas ir SiO <sub>2</sub> ).....	44
Pav. 29 Hidratacijos metu išskiriama šiluma .....	45
Pav. 30 Cemento ir sulfatinio rišiklio bandinių tankis .....	46
Pav. 31 Cemento ir silicio mikrodulkių sukietėjusio betono tankis .....	47



---

Pav. 32 Cemento, sulfatinio rišiklio ir silicio mikrodulkių sukietėjusio betono tankis.....	47
Pav. 33 Bandinių su skirtingu sulfatinio rišiklio kiekiu stipris gniuždant, po 1 paros kietėjimo .....	48
Pav. 34 Bandinių su skirtingu sulfatinio rišiklio kiekiu stipris lenkiant, po 1 paros kietėjimo .....	48
Pav. 35 Bandinių tankio skirtumas, po 1 paros kietėjimo veikiant ultragarsu .....	50
Pav. 36 Ultragarsu apdirbtų bandinių stipris lenkiant, po 1 paros kietėjimo .....	51
Pav. 37 Ultragarsu apdirbtų bandinių stipris gniuždant, po 1 paros kietėjimo.....	51
Pav. 39 Bandinių stipris gniuždant ir lenkiant, po susitraukimo ir įmirkio.....	53
Pav. 40 Bandinių stipris gniuždant ir lenkiant, kai bandiniai su smėlio užpildu.....	55
Pav. 41 Bandinių tankio skirtumas, po 7 parų kietėjimo su ceolitinę atlieka.....	56
Pav. 42 Bandinių su skirtingu ceolitinės atliekos kiekiu stipris gniuždant po 7 parų kietėjimo .....	57
Pav. 43 Bandinių su skirtingu ceolitinės atliekos kiekiu stipris lenkiant po 7 parų kietėjimo .....	57
Pav. 44 Bandinių su ceolitine atlieka paveiktų ultragarsu stipris gniuždant ir lenkiant.....	59
Pav. 45 Bandiniai po atsparumo šalčiui tyrimo .....	60
Pav. 46 Cementinio bandinio SEM nuotrauka .....	60
Pav. 47 Sulfatinio rišiklio (C80/G20) bandinio SEM nuotrauka .....	61
Pav. 48 Sulfatinio rišiklio (C80/G20) elementinė sudėtis .....	61

## Įvadas

### Temos aktualumas

Didelis evoliucinis žingsnis statyboje yra išmanioji statyba, kuri plėtoti Lietuvoje pradėta jau nuo 2014 metų. [23] Pagrindinė šios statybos užduotis suorganizuoti vientisą statybą nuo projektavimo iki pastato utilizavimo. Tobulėjant statybų projektavimo ir organizavimo sritims, dar progresyvinis sprendimas būtų išmanioji statyba, kai pritaikomas pastatų ir konstrukcijų spausdinimas 3D spausdintuvu. Taikant tokią statybų rūšį būtų kuriama greitesnė ir saugesnė statyba.

3D spausdintuvas nėra itin naujas išradimas, pirmoji patento paraiška tuo metu dar tik 3D spausdintuvo prototipui buvo įregistruota 1980-ais metais, japonų mokslininko dr. Hideo Kodama. [24]. Tuo metu šis 3D spausdinimas buvo pritaikytas gamybos pramonėje, kuriant gaminių prototipus. Jau nuo 1999 metų adityvus gaminimas (angl. *additive manufacturing*) buvo pradėtas taikyti medicinoje – atspausdinti organai implantuoti žmonėms (inkstai, protezai, kraujagyslės) [25]

Taip pat gaminių spausdinimo galimybė palengvino gamybą maisto, automobilių dalių, erdvėlaivių, elektronikos, papuošalų gamybos sektoriuose.

3D spausdintuvas – įvairių gaminių spausdinimui naudojamas jau keletą metų, tačiau statyboje paplitęs dar ne taip seniai, kadangi gaminių mastelis visai kitoks. 2013 metais Amsterdame buvo ruošiamasi 3D spausdintuvu atspausdinti pirmąjį pastatą pasaulyje [26], tačiau kol mokslininkai tikslino medžiagų sudėtis ir spausdinimo procesą, 2014 metais Kinijoje buvo atspausdintas 10 namų kvartalas per 24 valandas. [27] 3D pastatų spausdinimo galimybė vis plačiau nagrinėjamas šių dienų klausimas. Keletas atspausdintų pastatų jau yra ir Dubajuje. Pats spausdinimo principas panašus tiek plastiko, tiek betono gaminiams. Tačiau statyboje susiduriama su medžiagos suvaldymo ir tiekimo problema.

Medžiaga turėtų būti tvirta, greitai stingstanti ir pigi. Mažo tankio cementinis sulfatinis rišiklis pasirinktas dėl savo savybės greitai kietėti. Kad medžiagos gamybos kaštai būtų kuo mažesni, tam tikslui gali būti naudojama perdirbamos atliekos bei užpildai, kurių Lietuvoje netrūksta.

Kadangi dar nėra patentuotos ir atskleistos betono mišinio sudėties tinkamos pastatų spausdinimui, magistro baigiamajame projekte pasirinkta nagrinėti tokią medžiagą, kurią būtų galima pritaikyti 3D betono spausdinimui.

### **Darbo tikslas ir uždaviniai:**

**Darbo tikslas** – sukurti ir ištirti cementinį sulfatinį rišiklį pritaikomą 3D betono spausdintuvui.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Nustatyti racionalų pushidračio sulfatinio rišiklio kiekį mišinyje skirtame 3D betono mišinio spausdinimo technologijoje.
2. Ištirti pushidračio sulfatinio rišiklio įtaką 3D betono mišinio kietėjimo parametrui.
3. Ištirti sukurtą rišiklį ir 3D betono fizikines ir mechanines savybes.
4. Ištirti rišiklio, pritaikyto 3D betono mišinio spausdinimo technologijai, atsparumą šalčio ardomajam poveikiui.

### **Mokslinis naujumas**

Nustatyta, pusvandeniu kalcio sulfatu galima reguliuoti 3D mišinio rišimosi trukmę, o ultragarsinis dispergatorius būtų puikiai pritaikytas 3D mišinio kietėjimo parametrui reguliuoti.

### **Praktinė vertė**

Sukurtas toks betonas, kurį būtų galima panaudoti pramonėje, atliekant pastatų ir konstrukcijų statybą/gamybą 3D spausdintuvu.

## **1. Literatūros analizė**

3D spausdinimo technologija jau kuris laikas yra naudojama įvairiose srityse - statybos nėra išimtis. Pasaulyje jau yra atspausdinta keletas pastatų (Paveikslas 1,2), tačiau nėra atskleista, koks statybinis mišinys turėtų būti naudojamas taikant šią technologiją. Tokios šalys kaip Kinija, Jungtiniai Arabų Emyratai jau vysto šios statybų technologijos procesus. Atsižvelgiant į Sheikh Mohammed prognozę, kad iki 2030 metų apie 25% Jungtinių Arabų Emyratų statybų pramonės bus vystoma naudojant šią technologiją [30], o tokių didelių ir turtingų šalių prognozės gali nulemti statybų pramonės vystymosi eigą, todėl yra svarbu pasiruošti pokyčiams statybų srityje.

Kadangi nėra aišku, kokie tyrimai yra atlikti ir kokie statybiniai mišiniai turėtų būti naudojami 3D spausdinimui, svarbu ištirti kokias medžiagas būtų galima panaudoti tokio statybinio mišinio gamyboje.



**Pav. 1** „Ateities muziejus“ Dubajuje pastatytas taikant 3D spausdinimo technologiją [30]



**Pav. 2** „Lewis Grand Hotel“ pastatytas taikant 3D spausdinimo technologiją [31]

### 1.1. Rišiklių rūšys

Rišikliai pagaminti pusvandenio kalcio sulfato arba bevandenio kalcio sulfato (anhidrito rišiklio) pagrindu.

Remiantis terminio apdorojimo bei kietėjimo greičio sąlygomis gipso rišamosios medžiagos skirstomos į dvi grupes:

Greitai kietėjantį, kuris apima struktūrinį bei liejamą gipsą, didelio stiprumo gipsą, bei cementinį pucolaninį gipsinį rišiklį.

Lėtai kietėjantį - tai supersulfatinis (angl. *supersulfate*) cementas ir bevandenis gipsas

Struktūrinis gipsas gaminamas smulkinant arba malant natūralią gipso uolieną, bei kaitinant besisukančiose degimo krosnyse. Gipso pasta pradeda kietėti po 4-15 minučių, sumaišius su

vandeniui. Struktūrinio gipso gniuždomasis stipris gali būti didesnis kaip 10 MN/m<sup>2</sup>. Gipsas yra naudojamas interjerui taip pat tinkavimo bei mūro darbams.

Liejamas gipsas bei didelio stiprumo gipsas iš esmės gaminamas tuo pačiu metodu tačiau naudojant švaresnes žaliavas. Šis gipsas pasižymi dideliu gniuždomuoju stipriu. Jis naudojamas keramikos pramonėje, taip pat apdailos bei architektūrinių komponentų gamyboje.

Cementinis pucolaninis gipso rišiklis gaminamas remiantis Sovietų mokslininku A. V. Volzhenski – maišant struktūrinį gipsą, bei kitų tipų gipsinį rišiklį su portlandcemenčiu, bei rūgščiais priedais (žvyru, tripoliu, tufu, lakiaisiais pelenais arba degintomis anglimis). Šie sumaišyti rišikliai skiriasi nuo grynos gipso rišimosi medžiagos pagal stiprumą, bei atsparumą vandeniui. Produktas pagamintas iš šių medžiagų turi žymiai mažesnes plastines deformacijas. Cementiniame pucolaniniame gipso rišiklyje paprastai būna 50-75% gipso., 15-25 % pucolaninių priedų. Supersulfatinis cementas gaminamas kaitinant natūralų gipsą, 600 ° -700 ° C temperatūroje. Vėliau malant jį kartu su katalizatoriais (kalkėmis, natrio sulfatu, bisulfatais, vario sulfatais ir t.t.) Šis cementas naudojamas gaminant struktūrinį mūro tinką, betoną bei dekoratyvinius gaminius.

Bevandenis gipsas yra gaminamas kaitinant natūralų gipsą, esant 800°-1000° C temperatūrai, vėliau jį susmulkinant. Jo paskirtis tokia pat kaip supersulfatinio cemento. Lyginant produktus pagamintus iš struktūrinio gipso ir bevandenio gipso, pastarojo dirbiniai yra atsparesni vandens poveikiui bei plastinėms deformacijoms. [7]

## **1.2. Rišimosi procesas.**

Gipsas yra neįprastas mineralas. Esant maždaug 150° temperatūrai jį galima konvertuoti į labai naudingą rišamąją medžiagą pusvandenį gipsą.

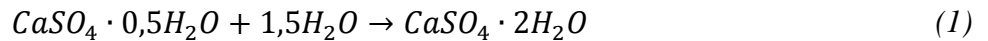
Dėl savo savybių sumaišytas su vandeniu gipso rišamosios savybės labai greitos. Norint, kad šis procesas vyktų lėčiau yra naudojami priedai. Dedama apie 5 % kalkių ir 0,8% lėtiklių. Gipsą galima naudoti vieną arba maišant su švairiu smėliu. Taip pat norint padidinti gniuždomąjį stiprį ir atsparumą vandeniui yra naudojamos gesintos kalkės. Gipsinis tinkas būna stiprinamas įvairiomis pluoštinėmis medžiagomis (nendrių arba stiklo pluoštu) [6]

## **1.3. Rišiklio kietėjimas**

Rišiklio CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O sistema yra sudaryta iš penkių kietų fazių: dehidrato, pusvandenio, anhidrido I, anhidrido II, anhidrido III [8] Pusvandenis sulfatinis rišiklis būna dviejų rūšių, t.y. alfa- ir beta- tipo. Daugiausiai taikomas hidratacijos produktas β-hemihidratas, kadangi α- hemihidratas yra

per trapus, kad būtų naudojamas kaip statybinė medžiaga. Gipso savybes veikia hidratacijos procesas ir sulfatinio rišiklio savybės.

Statybinio gipso kietėjimo metu pusvandenis kalcio sulfatas tampa dehidračiu kalcio sulfatu



Reakcijos metu yra išskiriama šiluma, todėl reakcija yra egzoterminė.

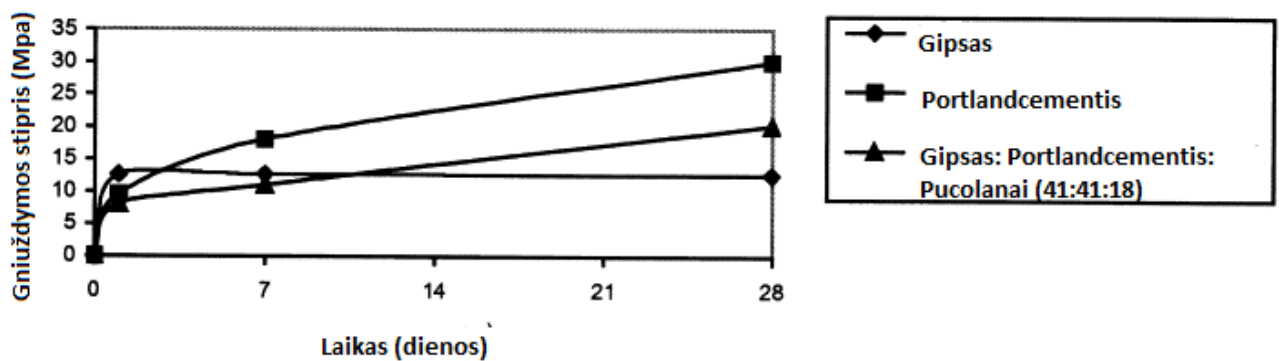
Kietėjant gipsui pradžioje pusvandenio kalcio sulfatas tirpsta vandenyje susidarydamas sotųjį tirpalą, kuriame vyksta hidratacijos reakcija. Susidaro dvivandenis kalcio sulfatas bei vyksta dvivandenio kalcio sulfato kristalizacija.

Hidratacijos ir kristalizacijos procesai baigiasi po 15-40 minučių, kai medžiagos ir vanduo sumaišomi. Džiūvimo metu sukietėjusio gipso stiprumas ženkliai padidėja. Stiprumo padidėjimą galima paaiškinti ne tolesniais hidratacijos procesais, o vandens išgaravimu iš mišinio. Garuojant vandeniui, padidėja dehidračio gipso kristalų koncentracija ir sustiprėja kristalų ryšiai. Šio proceso rezultatas yra didesnis sukietėjusio gipso stiprumas ir mažesnės valkšnumo deformacijos. Iš gipso išgaravus visam vandeniui jo stiprumo savybės nebekinta. [1]

#### **1.4. Gipso įtaka, gipso - portlandcemenčio mišiniui**

Žinoma, kad jei gipso-portlandcemenčio mišinys kietėja vandenyje, jo gniuždomasis stipris yra didesnis, nei kietėjant ore. Mišinių gniuždomojo stiprio pokytis per 28 paras nėra akivaizdžiai matomas. Norint nustatyti stiprumų pokytį, vandenyje kietėjančio gipso-portlandcemenčio-natūralaus pucolano mišinio, kurio santykis 41:41:18 gniuždomasis stipris matuojamas skirtinguose etapuose kas 60 minučių. Lyginant rezultatus daromi etaloniniai bandiniai su gipso ir vandenyje kietėjančio portlandcemenčio mišiniais. Sulfatinis rišiklis kietėja esant pastoviai temperatūrai ir santykiniam oro drėgniui, t.y. 20°C ir esant 65% drėgniui, tokios sąlygos buvo sudarytos norint išvengti galimos nepalankios H<sub>2</sub>O įtakos kalcio sulfatui. Mišinių gniuždomojo stiprio pokytis per 28 kietėjimo paras pavaizduotas 4 paveiksle. [7]

Įvertinus rezultatus, matyti, kad gipsas turi didelį pirminį stiprio gavimo tempą. Mišinys iš portlandcemenčio, gipso ir pucolano greitai įgyja didelį stiprį normalioje temperatūroje. Ryškus stiprumo pokytis mišiniuose matomas per pirmąją valandą iki 4 MPa, šis greitas stiprio pokytis vyksta apie 24 valandų. Po to gniuždymo stiprio pokyčio greitis ženkliai sumažėja. Gipso, cemento ir pucolano mišinio gniuždomasis stipris iki septynių parų nėra didesnis nei gryno gipso bandinių. Tačiau po 28 parų mišinio 41:41:18 stipris yra didesnis nei gipso mišinio, kurio stiprumas šio periodo metu išlieka gana pastovus.



Pav. 3 Mišinių gniuždymo stiprio pokytis [5]

Atsižvelgiant į rezultatus, matoma, kad pridėdant gipso į portlandcemenčio-pucolano mišinį galima pagreitinti rišimosi trukmę, tačiau mišinio stipris sumažėja. [7]

#### 1.4.1. Ilgaamžių gipscemenčio gaminių gamybos sąlygos

Viena iš pagrindinių sąlygų, veikiančių gipso cemento gaminių ilgaamžiškumą yra atsparumas šalčiui, tam tikslui būtina riboti taumasito susidarymo procesą. Nustatyta, kad taumasito įtaka yra ne ką mažesnė nei etringito. Gaminių irimo priežastys yra ne taumasito susidarymas ar buvimas, o kristalų susidarymo kinetika. Norint išvengti poveikio, reikalinga, kad kietėjimo metu, kad atitinkamas  $\text{CO}_2^{-2}$  jonų kiekis vienodai pasiskirstytų per visą bandinio tūrį. Jei ši sąlyga kietėjimo metu yra išpildyta, tai etringito susidarymas palapsniui lėtėja ir susidaro hidrokarboaluminatai ir hidrosulfokarbosilicio mikrodulkės (taumasitas). Taip sukietėjusiam gaminiu patekus į drėgną aplinką taumasitas nebesivysto.

Yra galimybė naudoti atitinkamus maltus organinius priedus, kurie yra aktyvūs rišamosios medžiagos absorbentai, kurie mažina pasireiškiančias deformacijas. Taisyklingai suprojektavus gamybos technologiją, tokių priedų galima pridėti iki 40-50% nuo cemento kiekio.

Gipscemenčio pucolaninės medžiagos ilgaamžiškumo nustatymo metodai remiasi tik suminkštėjimo koeficientu, neįvertinant atsparumo šalčiui ir vandeniui, yra nepakankami, neįvertinami galimi faziniai betono pokyčiai eksploataavimo metu, kai jie yra veikiami karbonato jonų.

Todėl yra reikalinga įvertinti ir taumasito poveikį. Tiriamosios medžiagos bandiniai turi būti išlaikomi +4 °C tekančiame vandenyje.

Kai sudėtyje nėra etringito, taumasito sintezė trunka neilgiau kaip 90 dienų. Jei per šį terminą neįvyksta deformacijos, tai kompozicija yra tinkama ir ją galima naudoti.

Šių tyrimų rezultatai pritaikyti taumalitų (pjuvenų ir gipscemenčio betono gaminyse) gamybai. Tokie gaminiai yra greitai kietėjantys mineraliniai kompozitai.

Taumalitas perima visas jį sudarančių medžiagų gerąsias savybes. Gipsas lemia greitą gaminio kietėjimą, dekoratyvumą, atsparumą ugniai ir geras formavimo savybes, portlandcementis – hidraulinės savybes, atsparumą vandeniui ir patikimą eksploataciją, pjuvenos – higieną bei gaminių svorį. Taumalito gaminiai vandenyje nepraranda stiprumo. Visa tai paveikia ir gamybos ekonomiškumą, kadangi gaminius galima išformuoti po 1-2 valandų, todėl sumažėja reikalingas metalinių formų kiekis, taip pat gaminiams nereikalingas vibravimas. Gaminiai yra atsparūs lenkimui, todėl sutaupoma armatūros, taip pat portlandcemenčio sąnaudos, palyginus su keramzitbetoniu, sumažėja beveik du kartus. [2]

### **1.5. Portlandcemenčio hidratacija**

Portlandcemento hidratacijos metu vykstančios reakcijos yra labai panašios į alito hidrataciją. Šilumos išsiskyrimą alito hidratacijos metu galima suskirstyti į šešis laiko periodus, atitinkančius įvairius kalorimetrinius kreivės etapus. (Paveikslas 4)

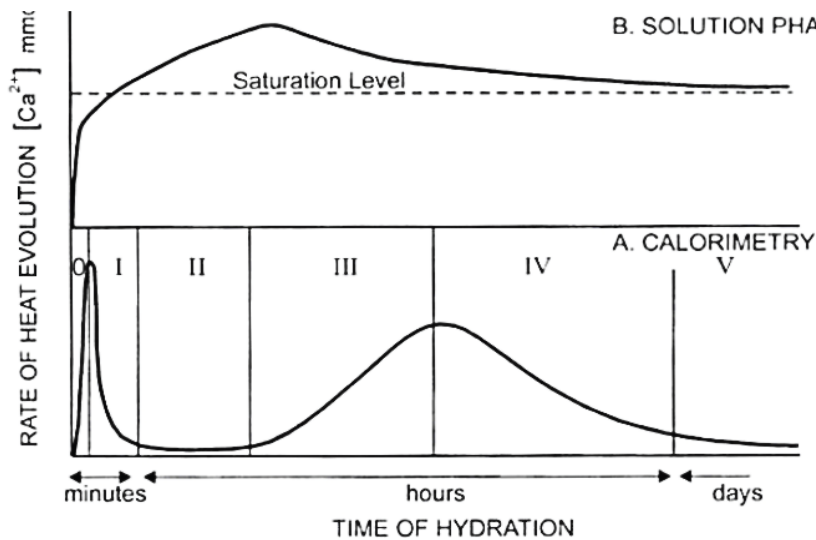
Juiland geochemijos koncepcijas pritaikė kristalografikos defektams ir prisotinimo sprendimų mechanizmams, kurie paaiškintų greitą lėtėjimą pastebėtą ankstyvame hidratacijos lygmenyje. Kristalų tirpimo teorijoje egzistuoja trys mineralų tirpimo mechanizmai:

Laisvose darbinėse teritorijose, kur mažos duobelės gali pasiekti branduolį be priemaišų.

Duobelės uolienose keičia vietą (išeina iš vietos) taip sukurdamos sąlygas susidaryti paviršiaus nelygumams.

Tokio mechanizmo atsiradimą lemia prisotinimo lygis. Pastebėta, kad išsodintos duobės efektas pastebimas, kai vanduo panardinamas į švarų vandenį.





**Pav. 4** Hidratacijos etapai [12]

O kai naudojami sotieji kalkių tirpalai – pastebimas lygaus paviršiaus formavimosi žingsniai. Tai paaiškina pradines sulėtintas reakcijas stebimas per alito hidrataciją pagal tirpimo teoriją: kai nukrinta prisisotinimo lygis, tuomet reikia suteikti pakankamai energijos, kad neįvyktų nelygimų atsiradimas.

Atsiskyrimo rodiklis tampa lėtas, tik kai ištirpsta atomai jau įvykusiuose etapuose, kaip stabdymo funkcija asinchroniniame periode.

0 stadija, I ir II: pradinės greitos reakcijos, pirmi lėtėjimo periodai. Pradinė egzoterminė viršūnė yra dėl paleidimo ir trunka kelias minutes. Po to yra lėtėjimo reakcijų laikotarpis, kuris trunka keletą valandų. Šios lėtėjimo priežastys yra gana prieštaringos ir joms buvo pasiūlyta keletas teorijų.

Viena iš pirmųjų teorijų yra lėtėjimo laikotarpiu formuojasi apsauginiai hidratų sluoksniai apie  $C_3S$  daleles, kad neleistų dalelėms ištirpti

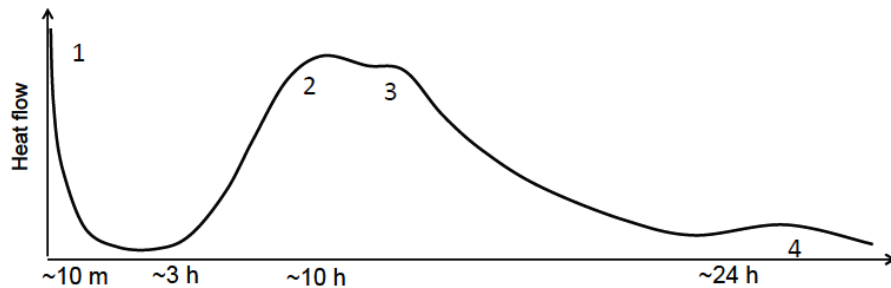
Keli autoriai siūlė, kad indikacijos laikotarpis yra kontroliuojamas hidratų branduolių augimo. Kai kurie autoriai teigia, kad indukcijos laikotarpis atsiranda dėl to, kad CH branduoliai apnuodijami silicio mikrodulkėmis branduoliai nebegali augti tol, kol ištirpimo lygis bus pakankamai didelis, kad įveikti šį reiškinį. Ši teorija teigia, kad cemento mišinio CH kristalai sutrumpintų įvadinį laikotarpį, kadangi nustatyta, jog silicio mikrodulkių prisijungimas prailgina įvadinį laikotarpį. Kiti indukcijos periodai atitinka, C-S-H laikotarpį ir baigiasi tada, kai branduoliai pradeda augti. Branduoliai susidaro dėl hidratacijos reakcijos. [12] Tai nėra teisingas indukcijos laikotarpis, tai nuolat didėjantis greitis nuo C-S-H susidarymo. Dauguma branduolio augimo teorijų gali paaiškinti indukcinio periodo

egzistavimą, tačiau negali spręsti spartaus augimo sulėtėjimo reakcijos, atsirandančios per pirmąsias hidratacijos minutes, klausimo.

III, IV ir V etapai: pagreitis, antras lėtėjimo laikotarpis ir lėtos reakcijos laikotarpis. Pagreičio laikotarpis greitėjimo reakcijoje dėl masyviai nusodintų hidratų veda prie nustatytos cemento rišiklio kietėjimo matricos. Pripažinta, kad reakcijos greitis šiame etape yra kontroliuojamas C-S-H branduolių augimo. Tačiau pats C-S-H augimo mechanizmas dar vis yra neaiškus. Bishnoi pasiūlė, kad pagreičio laikotarpiu reikėtų suvaržyti laisvuosius C-S-H, kad užpildytų didelę mikrostruktūros frakciją, o vėliau tankis didėtų hidratacijos metu. Darant prielaidą, kad naudojant šį augimo modelį ir augimo platformą, Bishnoi galėjo modeliuoti greitėjimo laikotarpį, bet svarbiau tai, kad galėjo kontroliuoti perėjimą tarp greitėjimo ir lėtėjimo laikotarpių. Be to, lėtėjimo reakcijos iš esmės buvo priskirtos prie V etapo, kur reakcijos greitis kontroliuojamas difuzijos režimo, nepaisant tankaus hidratų sluoksnio suformuoto aplink  $C_3S$  daleles. Tačiau, Bishnoi parodė dar geresnį suderinamumą tarp modelio ir eksperimentinių rezultatų darant prielaidą, kad vietos užpildymo efektas (lėtėjimo reakcijos greitis dėl branduolių atsitrenkimų vienas į kitą) buvo kontroliuojamas per greitėjimo reakciją.

### **1.6. Sąveika tarp cemento fazių**

Portlandcementis sudarytas iš kalcio silicio mikrodulkių (alito ir belito), kalcio aluminato ( $C_3A$  ir  $C_4AF$ ) ir kalcio sulfato tarpsnių (gipso, ahitrato ir hemihidrato). Šilumos evoliucijos profilis paprastojo portlandcemenčio labai panaši į alito (paveikslas 7) kaip alito pastos tirpimas didžiausias (pirmas pakilimas) po indukcinio periodo, pastebint hidratacijos pagreitėjimą. Antras pakilimas priskirtas alito hidratacijai. Skirtumai tarp alitų kalorimetrijos kreivėje, tokios kaip 3 ar 4 pakilimai, ateina iš  $C_3A$  etapo, kai jis reaguoja su kalcio sulfatu. Nors šie kalorimetrijos kreivės smailiai ne visada tiksliai pavaizduoja portlandcemento kalorimetrinę kreivę. Trečioji smailė dažnai siejama su monosulfaliuminato formavimusi. Tačiau Scrivener [13] teigimu, monosulfaliuminatas susiformuoja 4 smailės etape, trečiasis etapas tik antrojo etapo etringitas.



**Pav. 5** Hidratacijos šilumos pokytis [12]

Portlandcemenčio fazėms nereikia atskiro drėkinimo ir daugybės cheminių ir fizinių reakcijų, jie gali keisti jų mechanizmus ir kinetiką. Norint suprasti kietėjimo procesą, mokslininkai tyrė atskirus cementinius mišinius, atskirais etapais. Svarbiausi etapai Alito,  $C_3A$  ir gipso kaip belito.

Pirmą kartą šios multifazės pradėtos analizuoti 70-aisiais – Tenoutasse tyrimų [14], tiriant kalorimetrijos modelio sistemų darinį, susidedantį iš 75%  $C_3A$  - 25%  $C_3S$  su gipso papildymu nuo 0 iki 8%. Šios sistemos yra toli nuo realaus cemento kur  $C_3S$ ,  $C_3A$  ir gipsas yra atitinkamai beveik 90% sudėties - 6% ir 4%. Tačiau pastebėta, kad tik  $C_3A$  hidratacijos kinetika yra modifikuojanti gipso turinį,  $C_3S$  hidratacija nesikeičia. Tenoutasse studijavo realesnę sudėtį (80%  $C_3S$ , 20%  $C_3A$  ir gipsas papildymus nuo 0 iki 6%). Jis pastebėjo, kad su mažu gipso papildymu smailė (pakilimas)  $C_3A$  reakcijoje įvyksta anksčiau, ir pakilimas dėl silicio mikrodulkių hidratacijos sulėtėja lyg po sulfatinio cemento, apie kuriuos kalbėjo Lerch. Tačiau, kai silicio mikrodulkių reakcija - prieš gipso - jo smailės praktiškai nepakinta.

Sujungtų fazių cemento modelis buvo tyrinėjamas Hannawayya. Jo tyrimai rodo, kad tipiška OPC sudėtis, tai fazės mišinių  $C_3S$ ,  $C_3A$  ir gipso, kaip grynų mišinių visumą fazėse.

Hannawayya pastebėjo, kad po 7 dienų XRD smailės maksimumą lėmė CH ir etringito atsiradimą. Kaip hidratai reaguoja su  $C_3A$  suformuodami monosulfoaluminatą ir netgi buvo pastebėti hidroksidai. Sistemoms, sudarytoms iš 76%  $C_3S$  - 19%  $C_3A$ -5% gipso Regourd analizėmis rasta, kad kalcio silicio aluminato hidratai gali suformuoti analogiškus etringitus ir monosulfoaluminatus. Su aukštesniu gipso koncentratu, kaip bebūtų, šie etapai buvo nestabilūs ir pavirto kalcio sulfoaluminato hidratais.

Visai neseniai Minardas atrado kaip alito hidratų kinetika keičiasi modifikuotame cemente. Tam surasti buvo studijuojamas alito hidratas tirpaluose su skirtingu jonų aluminatų ir sulfato jonų kiekiu. Taip pat buvo naudojamos sistemos su  $C_3A$  gipso papildymu.

Skiesti tirpalai ir pasta parodė kad alitų hidratacija lėtėja aluminato jonų porose.

Jei naudojamas tik kalcio sulfatas – alito reakcijų greitis padidėjo, bet indukcijos laikotarpis išlieka nepakitęs.

Nors aluminato ir kalcio sulfato jonai tirpale veikia alito hidratacijos kinetiką  $C_3A$  ir gipso etapuose, tačiau alito reakcijų kinetika išlieka praktiškai tokia pati kaip ir cemento modelio grynosiose sistemose.

Aluminato ir kalcio sulfatų jonai turi tendenciją būti išimti iš cemento pastos, nes jie vartojami  $C_3A$  hidratacijai.

Svarbu paminėti, kad visų tyrimų mišiniuose buvo alito,  $C_3A$  ir gipso miltelių, portlandcemenčio. Alito ir aluminato fazės aprašo polifazinius grūdėtumus. Tiriama grynujų mišinių etapai (vienfazis grūdėtumas) ir daugiafaziai grūdėtumai (kai Alitas ir  $C_3A$  sumaišyti su gipsu) parodė reikšmingus skirtumus hidratacijos kinetikoje. Svarbiausia, kad  $C_3A$ , priklauso nuo vienfazio ir daugiafazio pobūdžio cemento grūdėtumo. Pastebėta, kad kalorimetriniai pakilimai (smailės)  $C_3A$  reakcijose su etringitu suformuoja monosulfoaluminatą, sudarytą vienfazio grūdėtumo pavidalu. Be daugiafazio grūdėtumo, pradiniam etape,  $C_3A$  padrikas ir dalyvauja nedideliais kiekiais visų cemento grūdelių, o ne iš daugelio stambių vienfazės  $C_3A$  grūdų. Jo specifinis paviršius taip pat yra didesnis nei vienfazių sistemų, dėl to padidėja reaktyvumas.

### **1.7. Optimalus sulfatų kiekio radimas taikant kalorimetrijos būdą**

1946 metais William Lerch išleido straipsnį apie optimalų sulfato kiekį portlandcemente. Jame buvo nurodyta, kad sulfatai skiedinyje veikia šilumos hidrataciją (matuojamą izoterminės kalorimetrijos būdu), o taip pat ir atsparumą vandeniui. Lerch padarė išvadą, kad portlandcementis su beveik optimaliu sulfato kiekiu būtų nustatomas kalorimetrijos būdu atsižvelgiant į šilumos išsiskyrimą hidratacijos metu. Lerch rezultatai buvo patikrinti naudojant šiuolaikinį „lengva naudotis“ šilumos matuoklį, kuris parodo sulfatų įtaką cementui. [16]

Sulfatas dedamas į klinkerį portlandcemenčio gamybai, norint sulėtinti aluminato hidrataciją. Išsamus William Lerch tyrimas naudojamas nustatyti klinkerio su gipso priemaišomis įtaką portlandcemenčio stipriui bei plastinėms deformacijoms. Buvo nustatyta, kad optimalus sulfatų kiekis siekiant maksimalaus stiprio koreliuoja su minimaliu matmenų pokyčiu.

Maišant portlandcementį su vandeniu gaunamas stiprus egzotermijos procesas, kadangi pradinė hidratacija prasideda aluminatinėje aplinkoje. Jei sulfato kiekis tirpale yra pakankamas tai hidratacijos lygis sparčiai mažėja, tada aluminatas reaguoja su kalcio sulfatu, kad sudarytų hidratuotą kalcio aluminato sulfatą ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ ). Šis junginys lėtina betono

stingimą ir leidžia transportuoti betoną skystoje būsenoje. Po tam tikro laiko, vis dar vykstant egzoterminei reakcijai, stiprumas pradeda mažėti.

Laboratoriniai optimalaus SO<sub>3</sub> kiekio portlandcementyje izoterminės kalorimetrijos rezultatai rodo, kaip Lercho kriterijus – sulfatų išeigos maksimumas pasireiškia po pagrindinių silicio mikrodulkių maksimumo.

Atlikus laboratorinius bandymus nustatyta, kad pakankamas SO<sub>3</sub> kiekis norint gauti optimaliausią portlandcementį turėtų būti 2,5%. Yra rekomenduojama atlikti bandymus ir vartojimo aplinkoje, kadangi tai gali įtakoti bandymų rezultatus (rišimosi trukmę, stiprį). [16]

Sulfatas yra efektyvesnis, kai jis yra maltas.

Gamybos ciklas gamykloje labai skiriasi nuo gaminamo laboratorijoje, tai pasireiškia skirtingu dalelių dydžių pasiskirstymu, o tai lemia cemento reagavimą. Galutiniame rezultate optimalus SO<sub>3</sub> kiekis gamykloje ir laboratorijoje skiriasi.

Įvairių sulfatų tirpumas priklauso nuo gamybos sąlygų.

Optimalus SO<sub>3</sub> kiekis produkcijoje turėtų būti parenkamas naudojant žinias apie bendrą SO<sub>3</sub> kiekio kitimą cemento produkte. SO<sub>3</sub> kisti gali dėl netikslaus (skirtingo) gipso kiekio, šarmų įtakos ir t.t.

Taip pat yra labai svarbu įvertinti, koks cementas yra naudojamas vietinėje rinkoje. Dauguma betonų yra gaminami naudojant įvairius priedus, cheminę priemaišos (vandens reduktoriai, greitikliai, lėtikliai, plastikliai ir t.t.) mineralinės priemaišos (šlakų granulės, lakieji pelenai, gamtiniai pucolanai ir t.t.). Priemaišų naudojimas lemia greitesnį tirpaus sulfato išsinaudojimą. Todėl sulfatų skilimas turėtų įvykti ne anksčiau kaip po dviejų valandų po silicio mikrodulkių skilimo, kad būtų galima naudoti įprastas priemaišas cemente. [16]

Praktikoje, gipso kiekio nustatymo metodas yra dažnai paremtas įvairių faktorių įvertinimu, pavyzdžiui, gipso ir klinkerio kaina, betono stiprį ir matmenų stabilumą. Tačiau kalorimetrija pasitarnauja kaip puiki nuoroda į apytiksles reikšmes, į kurias reikia orientuotis norint išvengti laiko nustatymo ir priemaišų nesuderinamumo problemų. Be to, kalorimetrija gali būti naudojama norint įvertinti bet kokius cemento gamybos pokyčius, pavyzdžiui gipso tipo pakeitimą, arba kietųjų dalelių pokyčius, ar žaliavų naudojimą, kurios gali įtakoti aliuminato reakcijos veikimą ir tuo būdu keisti tirpaus SO<sub>3</sub> paklausą.

### **1.8. Pushidratis fosfogipsas**

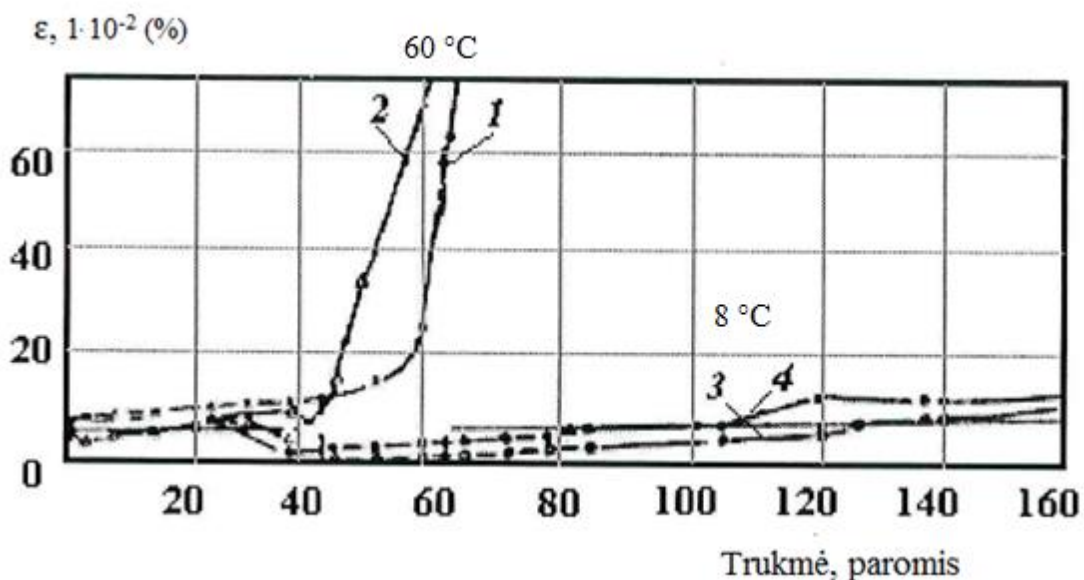
Sukietėjęs gipsinis rišiklis iš mechaniškai aktyvinto E-PG (t.y. pushidratis fosfogipsas) pasiekia didelį stiprumą, bet dėl tirpiųjų fosforo, taip pat ir fluoro junginių, šios medžiagos gaminiai nėra

ilgaamžiški. Ilgaamžiškumo problemą galima išspręsti mechaniškai aktyvinant su rūgščią terpę neutralizuojančiais priedais (pvz. portlancemetntas, MgO, opoka). [2]

Remiantis profesoriaus A Volžensko tyrimais, matoma, kad cementinių sulfatinių rišiklių gaminiai gali būtų ilgaamžiai, jei jiems kietėjant skystyje yra ribojamas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kiekis. Vėliau nustatyta, kad ne vien CaO buvimas paveikia gaminių ilgaamžiškumą. Sulfatinio rišiklio gaminių irimo priežastis yra etringitų ir taumasitų susidarymas sukietėjusioje struktūroje.

Remiantis tyrimu rezultatais nustatyta, kad palankiausia temperatūra etringitui susidaryti yra  $<+40\text{ }^\circ\text{C}$ , taumasitui  $<+5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Paveiksle 6 pavaizduota, kaip kinta cementini sulfatinio rišiklio bandinių linijinės deformacijos, keičiant temperatūrą.



**Pav. 6** Kietėjimo temperatūros įtaka deformacijoms [2]

Paveiksle Nr. 6 matyti kietėjimo temperatūros įtaką linijinėms gipscemenčio (I sudėtis – 1 ir 3 kreivės) ir standartinės gipscemenčio pucolaninės medžiagos (II sudėtis – 2 ir 4 kreivės) deformacijoms, kai bandiniai kietėjo  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje (1 ir 2 kreivės) ir  $8\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje (3 ir 4 kreivės)

Buvo ištirtos dvi gipscemenčio sudėtys:

I sudėtis:

35,5 % klinkerio (kiekis mišinyje apskaičiuotas pagal  $\text{C}_3\text{S}$  kiekį klinkeryje);

12,7% opokos priedo;

Likusi dalis  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

II sudėtis: ta pati, tik malto trepelio kiekis padidintas iki 72% nuo klinkerio masės (t.y. atitinka standartinės gipscemenčio pucolaninės rišamosios medžiagos sudėtį). [2]

### 1.9. Gipsinio rišiklio atsparumo vandeniui tyrimas

Stiprumo sumažėjimas, kurį sukelia drėgmė, gali būti apribotas kalcio sulfato rišikliu. Norint pritaikyti gipsinį rišiklį betono gamyboje, daugiausia dėmesio turėtų būti skiriama į metodus, kurie pagerintų gipso atsparumą vandeniui. Atitinkamai mišinio papildymas pramonės atliekomis, tokiomis kaip anglies pelenai ir aukštakrosnių šlakas, leidžia hemihidrato pavidalu iš FGD (kūryklų dūmų desulfizacijos) gipso, rišikliui sukietėti po vandeniu. Tai galimybė FGD produktus naudoti kaip statybines medžiagas.

Šio darbo tikslas buvo patikrinti skirtingų sudedamųjų dalių FGD gipso atsparumą vandeniui. Buvo tiriamas masės ir matmenų bei mechaninių savybių pokytis. Bandiniai buvo nuolat panardinamas į skirtingos temperatūros vandenį esant 20 ° C iki 8 ° C ir lyginami su sausoje klimatinėje kameroje (kurioje temperatūra 20 ° C, o santykinis oro drėgnumas 65%) esančiais bandiniais. Siekiant geriau ištirti hidratacijos procesus bei susidarančius produktus yra naudojami XRD ir SEM tyrimai.

Tiriami bandiniai buvo gaminami iš FGD gipso bei CEM I 42,5 R, anglies pelenų (SPS) ir granuliuoto aukštakrosnių šlako. Pradinė cheminių medžiagų sudėtis buvo nustatoma ICP-OES (1lentelė) Mineraloginė portlandcemenčio sudėtis buvo analizuojama rentgeno spinduliais pagal Rietveldo metodą (atsižvelgiant į spinduliuotės difrakciją ir kiekį). Galutinė mišinio sudėtis portlandcemenčio CEM I 42,5 R kuriame 57,5 % C3S, 13,7 % C2S, 8,8% C3A, ir 11,8 C4AF

ICP-OES – indukciškai sujungtos plazmos optinės emisijos spektrometrija, tai analitinis metodas, naudojamas metalų pėdsakams aptikti. [28]

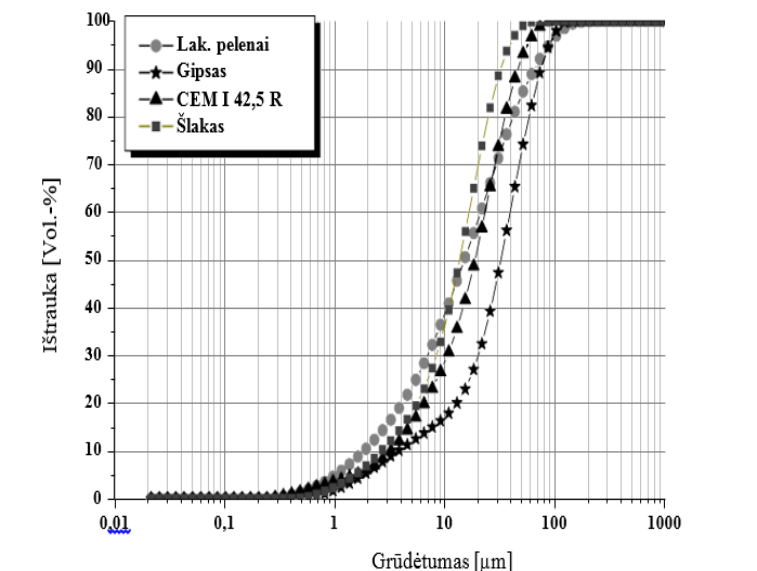
#### 1. lentelė. Pradinių medžiagų masės cheminė sudėtis, %.

	CEM I 42,5 R	$\alpha$ -hemidratas	SPS	Granuliuotas aukštakrosnių šlakas
SiO <sub>2</sub>	18,56	0,18	52,04	35,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,86	0,09	23,18	12,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,52	0,28	7,35	1,21
CaO	63,74	37,77	3,40	39,92
MgO	1,76	0,08	1,88	6,20
SO <sub>3</sub>	3,17	53,51	0,36	0,14
K <sub>2</sub> O	1,28	0,04	3,41	0,53

## 1. lentelės tęsinys

	CEM I 42,5 R	$\alpha$ -hemidratas	SPS	Granuliuotas aukštakrosnių šlakas
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,03	1,09	0,29
Na <sub>2</sub> O-ąq.	1,14	0,06	3,33	0,63
Laisvų kalkių	1,67	n	n	n
IN	1,28	7,06	3,48	0,23

Dalelių pasiskirstymas pradinėse medžiagose tirtas lazerio spinduliuotės difrakcija (Paveikslas 7.) Pradinės medžiagos specifinės paviršiaus sritys buvo nustatomos pagal Blaine (2 lentelė)



Pav. 7. Dalelių dydžio pasiskirstymas [10]

## 2. lentelė. Specifinis žaliavų plotas pagal Blaine

Spec. plotas [cm <sup>2</sup> /g]	
CEM I 42,5	4.000
A-Gipsas	2.900
SPS	3.600
Granuliuotas aukštakrosnių šlakas	4.300



### 3. lentelė. SPS ir šlako aktyvumas

	2 dienos	7 dienos	28 dienos	90 dienos
SPS	77%	73%	78%	97%
Granuliuotas aukštakrosnių šlakas	36%	61%	105%	113%

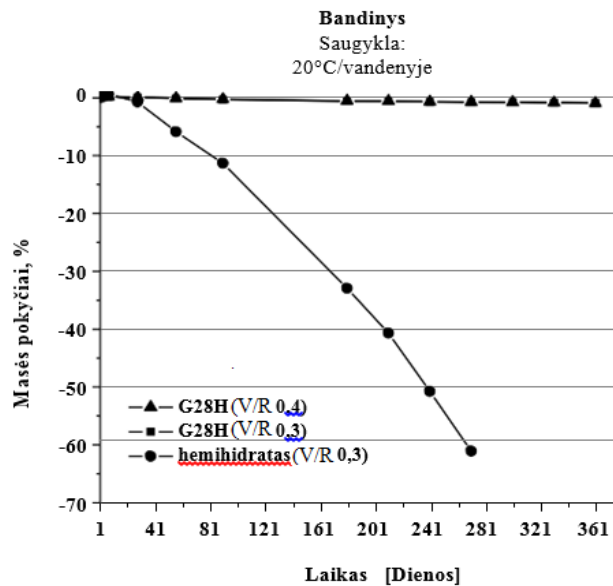
Tiriant atsparumą vandeniui, buvo pagaminti bandiniai (40x40x160mm). Skiedinyje naudojamo rišiklio mišinių sudėtis parodyta 4 lentelėje, kai buvo naudojamas lėtiklis 0,05 % (nuo masės) – citrinos rūgštis. Bandiniai buvo kietinami 24 valandas kambario temperatūroje (20 °C) ir tiriama vandenyje esant 20 °C ir 8 °C temperatūroje su 95% RH ir standartinėmis sąlygomis esant 20°C temperatūrai su 65%. Tolimesni bandymai buvo atliekami po kurio laiko. Vanduo buvo keičiamas kad dvi savaites, kad neprisotintų ištirpusių jonų. Rezultatų palyginimui taip pat buvo pagaminti bandiniai iš gryno hemihidrato ir laikomi tokiomis pat sąlygomis.

### 4. lentelė. Rišiklio medžiagų sudėtis

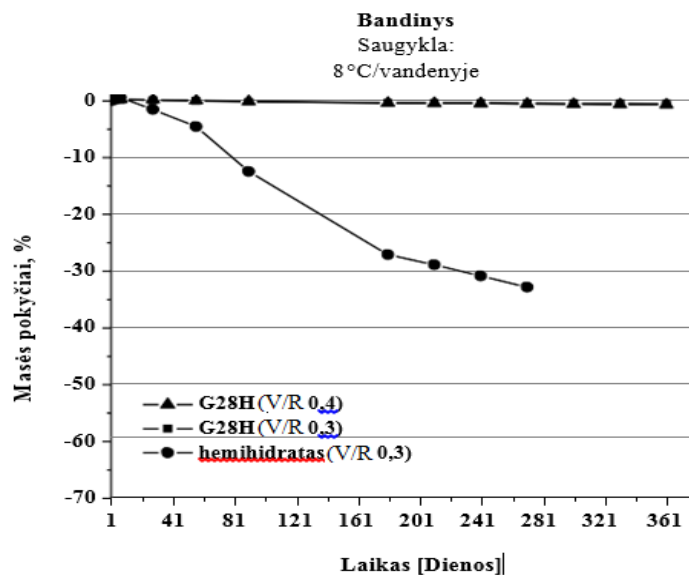
Mėginys	G28H	
Cementas : Pucolanas	20:80	
Rišiklis mišinyje [M-%]	$\alpha$ -Hemihidratas	50
	CEM I 42,5R	3
	Anglies pelenai (SPS)	12
	Granuliuotas aukštakrosnių šlakas	35

Po tam tikro laiko bandiniai buvo išformuojami ir tiriama rentgeno spinduliais, taip pat vertinti matmenų pokyčiai (buvo matuojami trys bandiniai ir imtas matmenų vidurkis). Bandinio poringumas buvo tiriama naudojant gyvsidabrio slėgio matuoklį. Struktūra ir kontaktinė zona tarp rišiklio ir užpildo tiriama šviesos mikroskopija bei skenuota elektroniniu mikroskopu.

Atlikus tyrimus buvo nustatytas masės pokytis. Paveiksle 8 ir 9 matomas bandinių masės pokytis esant 8 °C ir 20 °C temperatūrai. Skiedinio bandinių masės V/R 0,5 ir V/R 0,3 liko beveik nepakitę, o bandinių iš gryno hemihidrato nuolat mažėjo. Paveiksle 9 matyti, kad po 270 dienų laikymo vandenyje, bandinys iš gryno hemihidrato yra perpus mažesnis nei bandiniai su priemaišomis.



Pav. 8 Bandinių masės pokytis esant 20°C temperatūrai



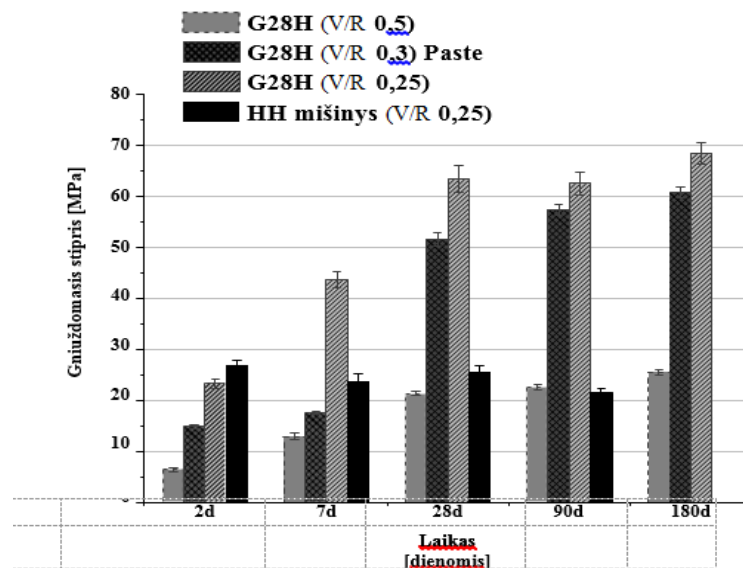
Pav. 9 Bandinių masės pokytis esant 8°C temperatūrai

Paveiksle 10, bandiniai po ilgo laikymo vandenyje, esant 20 ° C, A- bandinys su priemaišomis (V/R 0,5) po 360 dienų, B - bandinys su priemaišomis (V/R 0,3) po 360 dienų, C- bandinys iš gryno hemihidrato (V/R 0,3) po 270 dienų.



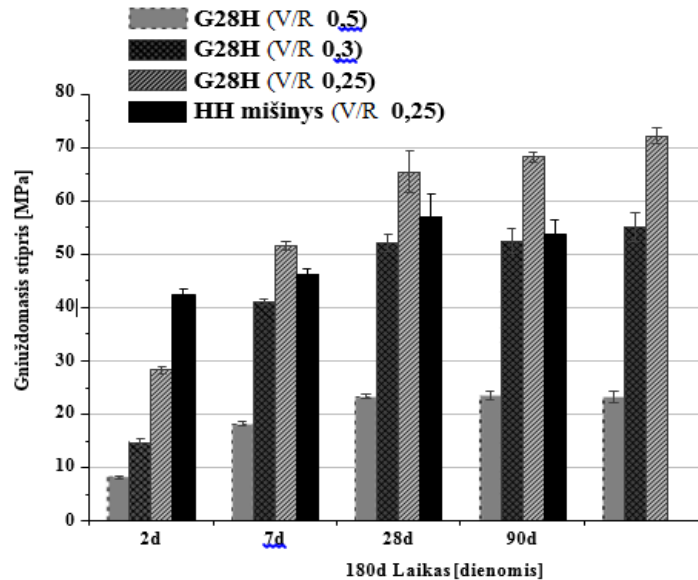
Pav. 10 Bandinių matmenų pokytis

Buvo tikrinamas bandinių, laikytų 20 ° C ir 8 ° C temperatūroje esant 20°C/65 % santykiniai oro drėgmei, gniuždomasis stipris. Taip pat palyginimui atlikta ir gryno hemihidrato bandinių gniuždymo bandymai.

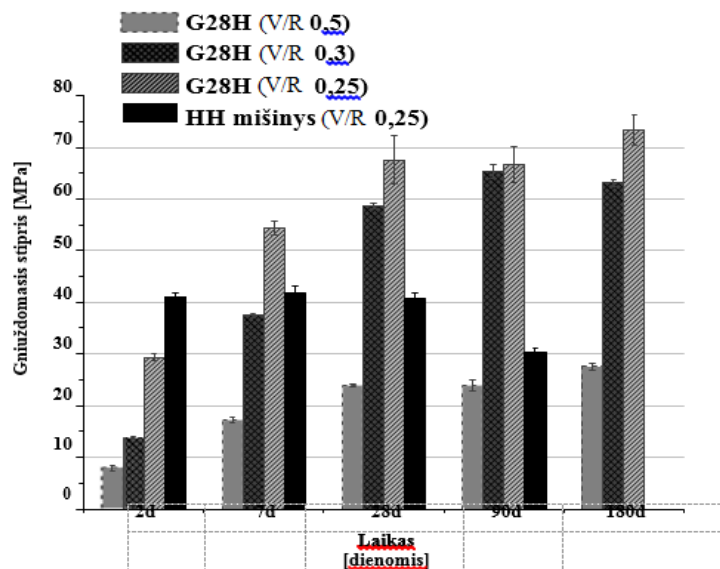


Pav. 11 V/R įtaka gniuždymo stipriui 20 ° C

Gryno hemihidrato bandinys turi didesnę ankstyvąją stiprį nei naudojant rišiklį su priemaišomis. Gipso mėgino jėga tikrinta po 90 dienų laikymo vandenyje. Tačiau bandinio G28H (su priemaišomis) stiprumas nuolat didėjo laikant vandenyje 20 °C ir 8 °C temperatūroje



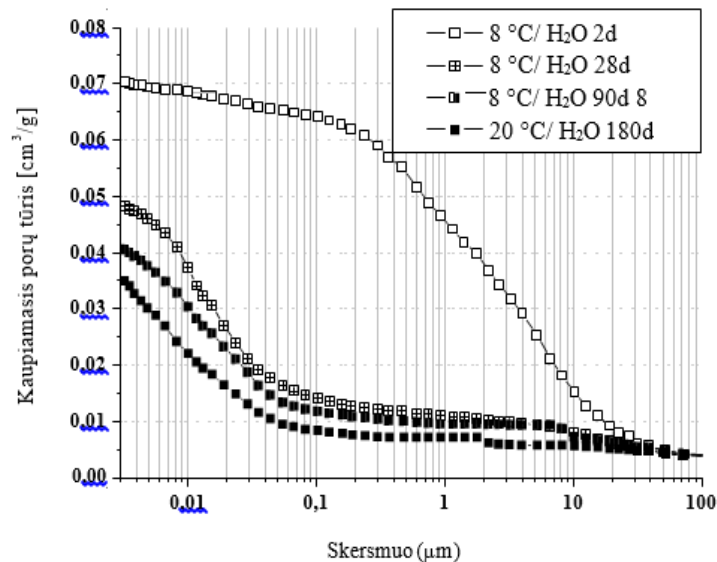
Pav. 12 V/R įtaka gniuždymo stipriui esant 8 °C



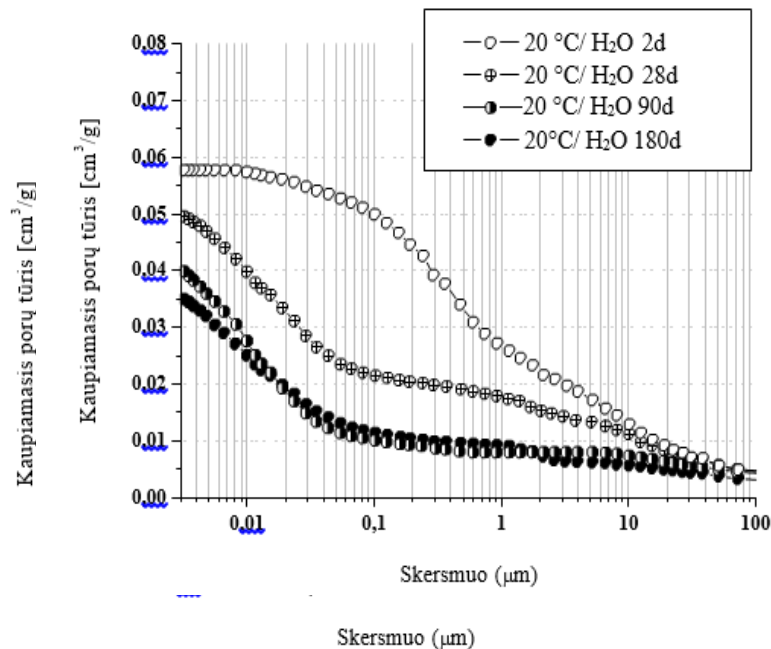
Pav. 13 V/R įtaka gniuždymo stipriui sausoje laikymo temperatūroje, esant 20 °C/65% RH

Skiedinio G28H (V/R 0,3) bandinių pirminis stipris buvo mažesnis nei G28H (0,25). Tačiau po 28 dienų kietėjimo vandenyje skiedinio G28H (V/R 0,3) bandiniai pasidarė panašaus stiprio kaip G28H (V/R 0,25). Po 28 dienų kietėjimo vandenyje skiedinio G28H (V/R 0,3) gniuždomasis stipris buvo dvigubai didesnis nei G28H (V/R 0,5) skiedinio.

Porų dydžio pasiskirstymas gautas gyvsidabrio įterpimo metodu, pavaizduotas 14 ir 15 paveiksluose. Matoma, kad bandinių poringumas kietėjimo vandenyje metu mažėjo laikui bėgant ir formavosi daugiau smulkių porų.



Pav. 14 Dalelių dydžio pasiskirstymas skiedinyje, kai temperatūra vandenyje 20 °C

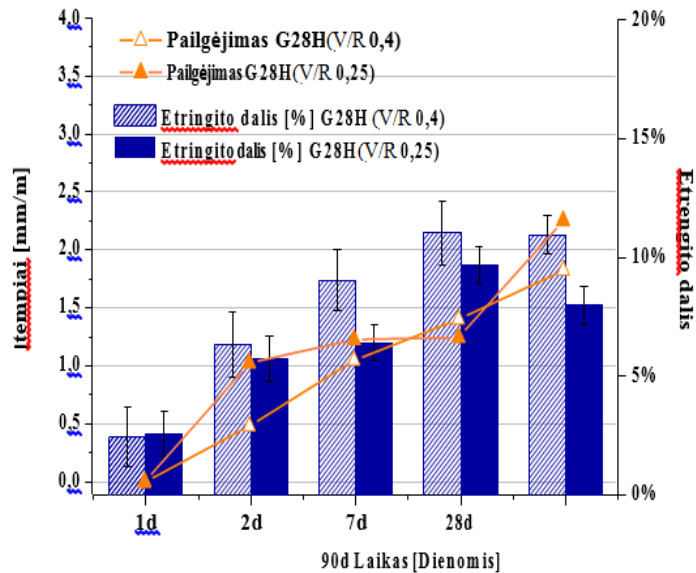


Pav. 15 Dalelių dydžio pasiskirstymas skiedinyje, kai temperatūra vandenyje 8 °C

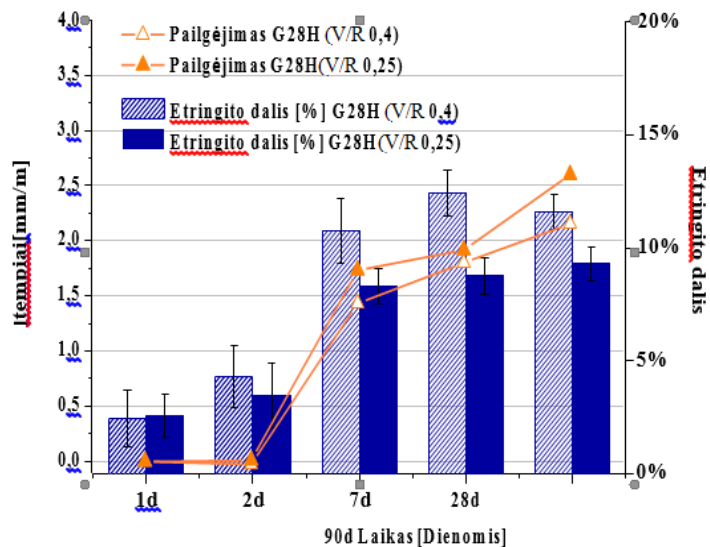
Ankstesni tyrimai rodo, kad yra koreliacija tarp gipso bandinių poringumo ir jų stiprio. Dabartiniai tyrimai patvirtina, kad žymus poringumo sumažėjimas po 28 dienų kietėjimo vandenyje lemia reikšmingą gniuždomojo stiprio padidėjimą. Rentgeno spindulių difrakcija rodo, kad etringitas gipso-cemento-pucolano mišinyje gali sukelti didelius įtempius ir galimą skilinėjimą. 10 ir 11

paveiksle pavaizduotos gipso-cemento-lakiųjų pelenų mišinių deformacijų kreivės esant V/R santykiui 0,25 ir 0,4.

Matoma, kad mažiau etringito formuojasi esant mažesniai V/R santykiui, tačiau pastebimas etringito kiekio.

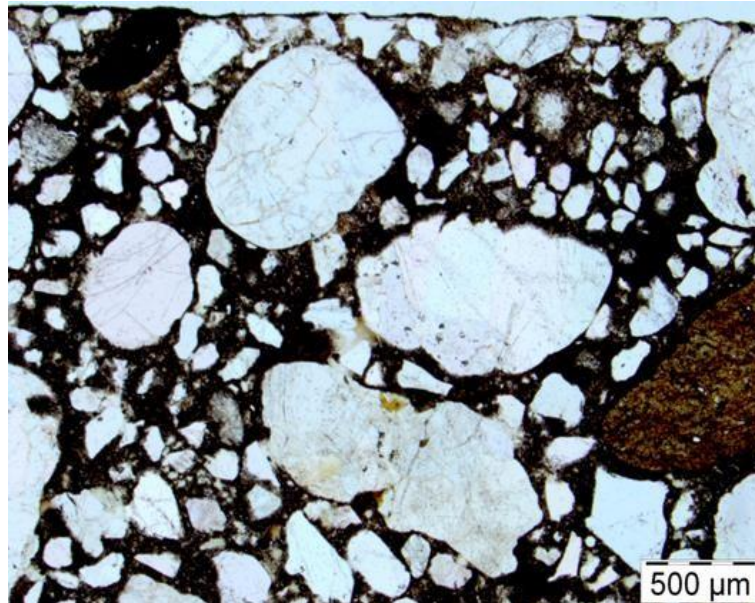


Pav. 16 Deformacijų kreivė, veikiamą etringito kiekio, esant vandenyje 20 °C temperatūroje



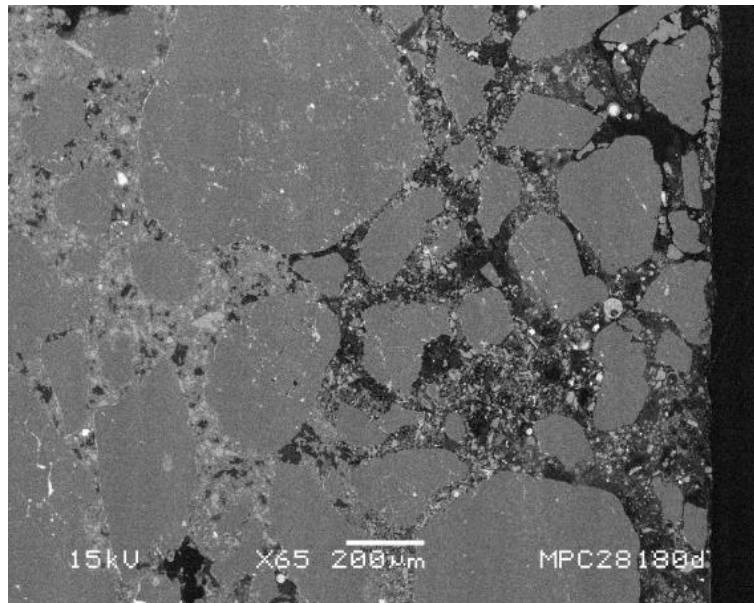
Pav.17 Deformacijų kreivė, veikiamą etringito kiekio, esant vandenyje 8 °C temperatūroje

Mikroskopinių matavimų būdu buvo išmatuoti bandinių paviršiaus plotai po 180 dienų laikymo 20 °C temperatūros vandenyje. Mišinio rišamoji medžiaga yra homogeniškai pasiskirsčiusi visame plote (18 paveikslas).



**Pav.18** Šviesos periferinė sklaida, kai V/R 0,3 iki 180 dienų esat 20°C vandenyje

SEM paveikslas rodo, kad po 180 dienų kietėjimo vandenyje gipso išplovimas kraštiniame plote siekia iki 0,8 mm. gylio. (19 paveikslas)



**Pav. 19** SEM tyrimas, kai V/R 0,3 iki 180 dienų esat 20°C vandenyje

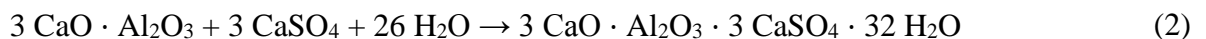
Įvertinus gipsinio rišiklio atsparumo vandeniui bandymus matoma, kad gipso-cemento-lakiųjų pelenų –šlako mišinio, kurio 50% masės yra  $\alpha$ -hemihidratas, bandinio lyginant su paprasto gipso

bandiniais pasižymi reikšmingai didesniu atsparumu vandeniui. Šlako hidratacija aukštakrosnėje ir poringumo sumažėjimas kietinant vandenyje lemia gniuždomojo stiprio nenutrūkstamą didėjimą. Mažas V/R santykis suteikia didesnę stiprį kietėjančių vandenyje bandinių. Priemaišų pridėjimas neturi įtakos stiprio didėjimui per kietėjimo vandenyje laikotarpį.

### **1.10 Etringito susidarymas**

Vienas iš pirmųjų leidinių apie etringito formavimą betone buvo išleistas 1945 Lerch [1]. Apie 1965 metus Kennerly (Naujoji Zelandija) [2] pateikė panašius rezultatus. Mokslininkai nagrinėjo betone atsiradusias ertmes bei plyšius be jokių išorinio sulfatų poveikio. Pirmoji etringito formavimosi žala buvo nustatyta termiškai apdorotuose betono gaminiuose, kurie buvo veikiami atmosferos ir dažno drėkinimo. Veikiami betonai buvo aukštos kokybės, didelio stiprumo ir mažo poringumo. Etringitui formuojantis buvo pastebėti mikrostruktūros pokyčiai bei tuštumų atsiradimas. Buvo nustatyta, kad terminis apdorojimas esant aukštesnei temperatūrai [8-13], užšalimo arba užšalimo-atšildymo [14, 15], karbonatų procesai [16, 17] drėgmės įtaka [18] gali sukelti etringito susidarymą sukietėjusiame betone. Iki šiol nėra tiksliai aiškūs ryšys tarp plyšių atsiradimo ir etringito persikristalizavimo. Manoma, kad plyšiai atsiranda kaip mechaninė pasekmė (mechaniniai įtempiai, susitraukimai ar išsiplėtimo reakcijos)

Etringitas formuojasi skystoje fazėje iš  $C_3A$  ir gipso, kai kalcio hidroksidas paveikiamas vandeniui:



Ši reakcija baigiasi, kai tik sulfato koncentracija, kuri yra reikalinga formuojant etringitą sumažėja žemiau ribos. Nuo šios ribos likęs  $C_3A$  reaguoja tik dalinai, tirpale susiformavęs etringitas iš monosulfatų ir kietųjų dalelių, kurias vandeniniame tirpale vėl sudaro etringitą ir tetrakalcio aluminato hidratą.  $\text{SO}_3$  junginys su 19% gipso turėtų būti riba kurioje 10%  $C_3A$  visiškai transformuotųsi į etringitą. Tačiau pagal EN – 197-1 sulfatų turinys yra apribotas iki 3,5 – 4 %, priklausomai nuo cemento tipo ir stiprumo. Todėl monosulfatai visada susidaro taip pat.



## 2. Tyrimų metodika

### 2.1. Reglamentavimas

Šioje dalyje nurodomi standartai ir reglamentai kuriais vadovaujantis turėtų būti atlikti tyrimai, norint ištirti mažo tankio sulfatinį rišiklį.

Pagrindinis standartas aprašantis betonui keliamus reikalavimus LST EN 206:2013+A1:2017 „Betonas. Specifikacija, eksploatacinės savybės, gamyba ir atitiktis.“ [33]

Viena svarbiausių betono savybių yra ilgaamžiškumas. Nustatant gaminio atsparumo šalčiui ciklų skaičių yra naudojama standartu LST 1428-19:2016 „Betonas. Bandymo metodai. 19 dalis. Atsparumo šalčiui nustatymas vienpusiu užšaldymu ir atšildymu“. [39]

Betono tankio nustatymui vadovautasi standartu LST EN 12390-7:2009 „Sukietėjusio betono bandymai. 7 dalis. Sukietėjusio betono tankis“ [32]

Betono stipris lenkiant nustatytas vadovaujantis standartu LST EN 12390-3:2009 „Sukietėjusio betono bandymai. 3 dalis. Bandinių gniuždymo stipris“ [37]

Betono stipris lenkiant nustatytas vadovaujantis standartu LST EN 12390-5:2009/P:2011. „Sukietėjusio betono bandymai. 5 dalis. Bandinių lenkimo stipris.“ [34]

Bandinių susitraukimo ir išsiplėtimo deformacijos nustatytos pagal LST EN 12617-4:2003. „Betoniųjų konstrukcijų apsauginiai ir remontiniai produktai bei sistemos. Bandymo metodai. 4 dalis. Susitraukimo ir išsiplėtimo nustatymas.“ [35]

Hidratacijos metu išskiriamos šilumos nustatymui remtasi standartu LST EN 196-9:2010. „Cemento bandymų metodai. 9 dalis. Hidratacijos šiluma. Pusiau adiabatinis metodas.“ [36]

### 2.2. Tyrimo metodai

**Pusiau adiabatinis tyrimas** – LST EN 196-9:2010 standarte nurodomas mišinių hidratacijos šilumos išsiskyrimo nustatymo metodas. Tyrimui naudojamas pusiau adiabatinis kalorimetras [žr. paveikslas 20]. Kalorimetras skirtas temperatūrai, šilumos kiekiui, šiluminei talpai matuoti. Bandymai atliekami statybinių medžiagų fizikiniams ir cheminiams tyrinėjimams, faziniams pokyčiams ir reakcijų temperatūrai nustatyti. Tyrimai atliekami pusiau adiabatiniu bandymu, kadangi, nėra galimybės sukurti idealios aplinkos (be išorinės temperatūros pokyčių) bandymams. [36]

**Tankio nustatymas** - LST EN 12390-7:2009 standarte nurodomas sukietėjusio betono tankio nustatymo metodas. Tankis nustatomas medžiagos masės ir tūrio santykiu. Tyrimui naudojamos svarstyklės (paklaida 0,5g) masei nustatyti, slankmatis – matmenims nustatyti (tūrio skaičiavimui).



(a)



(b)

**Pav.20** (a) termopora ; (c) terminis duomenų kaupiklis

**Gniuždymo stiprio nustatymas** – LST EN 12390-3:2001 standarte nurodomas betono bandinių stiprio gniuždant metodas. [38]

Bandiniai gniuždomi iki suirimo bandymo mašina, atitinkančia EN 12390-4. Užrašoma didžiausia bandinio atlaikoma apkrova ir apskaičiuojamas betono stipris gniuždant.

Gniuždymo bandymo mašina, atitinkanti EN 12390 – 4.

Bandinys turi būti kubas, cilindras arba kernas, atitinkantis EN 12350 – 1, EN 12390 -1 , EN 12390-2 arba EN 12504-1 reikalavimus.

Iki bandinio padėjimo į bandymo mašiną nuo jo paviršiaus nušluostoma perteklinė drėgmė. Švariai nušluostomi visi mašinos atraminiai paviršiai ir nuo bandinio paviršiaus pašalinami laisvi grūdėliai arba pašalinės medžiagos, kad būtų sąlytis su mašinos plokštelėmis.

Tarp bandymo mašinos plokščių ir bandinio nededami jokie intarpai, išskyrus pagalbines plokšteles arba tarpo reguliavimo blokus (žr. EN 12390 – 4). Bandiniai padedami taip, kad apkrova veiktų statmenai formavimo kryptčiai. Bandinio centras turi sutapti su apatinės plokštelės centru +/- 1 % nurodyto bandinio kraštinės arba nurodyto cilindro skersmens dydžio tikslumu. Jeigu naudojamos pagalbinės plokštelės, jos turi būti prigludžiamos prie bandinio viršutinio ir apatinio paviršių (tačiau ne ant glaistyto paviršiaus).

Parenkamas pastovus apkrovos didinimo greitis. Apkrova bandiniui perduodama be smūgių ir nepertraukiamai didinama pastoviu  $\pm 10\%$  greičiu tol, kol toliau nedidėja. Stipris gniuždant apskaičiuojamas pagal formulę:  $f = \frac{F}{A}$

F- didžiausia ardomoji apkrova Niutonais; A – bandinio skerspjūvio plotas kvadratiniais milimetrais, kurį veikė gniuždymo jėga, kuri apskaičiuota iš bandinio dydžio (žr. EN 12390-1) arba bandinio matmenų matavimo. [38]

**Lenkimo stiprio nustatymas** – LST EN 12390-5:2003 standarte nurodomas betono bandinių stiprio lenkiant metodas. [34]

Prizminiai bandiniai yra veikiami lenkimo momento, perduodant apkrovą per viršutinius ir apatinius ritinius. Užrašoma didžiausia bandinio atlaikoma apkrova ir apskaičiuojamas betono stipris lenkiant. Bandymas atliekamas bandymo mašina, kuri atitinka EN 12390-4.

Apkrovos perdavimo įtaisas susideda iš dviejų atraminių ritinių ir dviejų viršutinių ritinių, kurie padedami skersai bandinio ir tolygiai paskirsto mašinos perduodamą apkrovą tarp šių dviejų ritinių. Ritiniai turi būti plieniniai, skritulinio skersmens nuo 20 iki 40 mm. Jų ilgis turi būti mažiausiai 10 mm ilgesnis už bandinio plotį. Trys ritiniai, įskaitant ir du viršutinius ritinius, turi laisvai sukotis apie savo ašį ir gali būti pakreipti statmenai bandinio išilginiai ašiai.

Bandiniai turi būti prizmės pagal EN 12390-1. Suformuoti formose bandiniai turi atitikti EN 12350-1 ir EN 12390-2. Siekiant užtikrinti gerą sąlytį su ritiniais, švariai nuvalomi visi mašinos atraminiai paviršiai, o nuo bandinių paviršiaus pašalinami bet kokie apibirę užpildai ar kitos pašalinės medžiagos. Bandinys tiksliai centriškai padedamas į mašiną ir centruojamas stačiais kampais pagal bandinio išilginę ašį bei viršutinių ir apatinių ritinių išilgines ašis.

Apkraunant bandinį parenkamas pastovus jėgos didinimo greitis. Apkrova tolygiai be smūgių didinama parinktu pastoviu greičiu  $\pm 1\%$  tikslumu, kol toliau nedidėja. [38]

Stipris lenkiant apskaičiuojamas pagal formulę:

$$f_c = \frac{3}{2} \cdot \frac{f \cdot l}{d_1 \cdot h} \quad (3)$$

$f_c$  – stipris lenkiant megapaskaliais; F – ardomoji jėga niutonais ; l – atstumas tarp apatinių ritinių milimetrais;  $d_1$  ir h – skerspjūvio šoniniai matmenys milimetrais.



**Pav.21** Hidraulinis presas Toni Technik 2020 pritaikytas lenkimo bandymams



**Pav.22** Hidraulinis presas Toni Technik 2020 pritaikytas gniuždymo bandymams

**Maišymo procedūra** – atliekant bandymus visos medžiagos buvo dozuojamos pagal masę. Formuojant prizmes, medžiagos pirmiausia buvo susveriamos, po to maišomos tarpusavyje kol tapo homogeninės, o po to maišomos su vandeniu 25 sekundes ir mišinys buvo supilamas į formas. Atliekant bandymus pusiau adiabatiniu kalorimetru, medžiagos ir vanduo buvo pasverti ir maišomi tarpusavyje 25 sekundžių. Prieš maišant pirmąjį bandinį, maišymo dubuo buvo paliktas po tekančiu vandeniu (po tokiu, po kuriu buvo plaunamas dubuo, po atlikto maišymo), kad visų bandinių pradinė temperatūra būtų kiek įmanoma pastovesnė visiems bandiniams.

**Veikimo ultragarsu procedūra** – atliekant bandymus buvo naudojamas ultragarsinis dispergatorius „Bandelin electronic UW 3400“, kurio galia siekia 400 W, ultragarso konverteris UW3400, stiprintuvas SH 3425, strypas (zondas) titano, plokščiu galu, diametras 25 mm. [22]. Atliekant pirminius tyrimus, bandiniai buvo veikiami ultragarsu, keičiant veikimo trukmę sekundėmis nuo 15 iki 45 sekundžių. Tolimesni tyrimai buvo atliekami veikiant bandinius 30 s ultragarsu. Betono tešla išmaišoma ir į indą su mišiniu merkiamas ultragarso zondas. Judinant mišinio

indą, tešla veikiama 30 sekundžių ultragarsu (trukmė nustatoma kompiuterio pagalba, po 30s ultragarso įrenginys išsijungia).



**Pav.23** Ultragarsinis dispergatorius Bandelin electronic

**Susitraukimo deformacijų nustatymas** – susitraukimo deformacijoms matuoti buvo naudojamas deformacijų matavimo prietaisas. Jį sudaro metalinis stovas ir elektroninis matuoklis. Prieš matavimų pradžią, matuoklį reikia nužymėti iki 0 vertės. Tam yra naudojamas metalinis strypelis, kurio vienas galas statomas į stovo apačią, o kitas galas turi šiek tiek liesti matuoklio daviklį, tada matuoklis užfiksuojamas ir nužymimas. Vykdamatavimą betono prizmė kurios matmenys 4x4x16 mm (prizmių galuose įbetonuoti reperiai) statomos į stovą taip pat, kaip prieš tai naudotas metalinis strypelis. Gauti duomenys užrašomi šimtosiomis dalimis.



**Pav.24** Deformacijų matavimo prietaisas



**Pav.25** Šaldymo kamera

**Atsparumo šalčiui nustatymas** – atliekant tyrimą bandiniai merkami 3 % druskos tirpalą, talpa su bandiniais dedama į šaldymo kamerą (žr. paveikslas 25), kurioje periodiškai temperatūra keičiama nuo  $-20^{\circ}\text{C}$  iki  $+20^{\circ}\text{C}$ . Tyrimas laikomas baigtu, kai bandinyje atsiranda įtrūkimai. Ciklų skaičius nustatome, pagal tai, kiek temperatūros pokyčių nuo  $-20^{\circ}\text{C}$  iki  $+20^{\circ}\text{C}$  atlaiko bandinys nesuiręs.

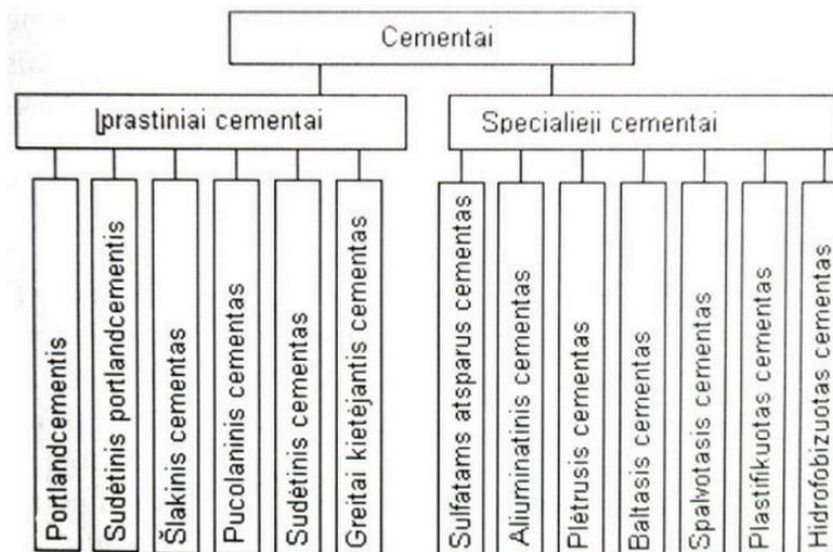
**Mikrostruktūros tyrimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu** (SEM ang. *Scanning Electron Microscope*)– tyrimo metu nustatomos kietėjimo metu susidaranti kristalohidrinės fazės, jų dydžiai, formos, atpažįstami mineralai. Elektroniniu mikroskopu nustatomi  $0,005 - 1\mu\text{m}$  dalelių dydžiai, kietųjų kūnų integralinis ir diferencinis poringumas, kristalinės struktūros parametrai ir defektai. [5]

## 2.3.Naudotos medžiagos

### 2.3.1. Rišamoji medžiaga

Tyrimuose naudota pagrindinė rišamoji medžiaga yra cementas. Tai hidraulinė rišamoji medžiaga (medžiaga kuri pradėjusi kietėti ore gali toliau kietėti ir vandenyje) Pagal sudėtį cementai yra skirstomi į įprastinius ir specialiuosius, o šie pagal priedus į dar kelias grupes:

Statyboje dažniausiai naudojama portlandcementis bei sudėtinis portlandcementis. Pagrindinės portlandcemenčio sudedamosios dalys yra klintys ir molis taip pat kaip priedas (nedidelis kiekis) dedamas ir gipsas, kuris reguliuoja rišimosi trukmę.



**Pav. 26** Cementų klasifikacija [1]

Tyrimų metu naudotas UAB „Akmenės cementas“ **portlandcementis** - EN 197 – 1 – CEM I 42,5 R, 42,5 stiprumo klasės didelio ankstyvojo stiprumo portlandcementis. Cemento stipris gniuždant, MPa po 2 parų  $28 \pm 2$ , po 28 parų  $54 \pm 3$ . Rišimosi pradžios laikas – 150 minučių, tūrio pastovumas 1,0mm, vandens sąnaudos 25,2%, liekana ant 90  $\mu\text{m}$  sieto 1,3 %, savitasis paviršius 3700  $\text{cm}^2/\text{g}$ , hidratacijos šiluma – 373 J/g. [19]

Kita bandymų metu naudota rišamoji medžiaga kalcio sulfatas (gipsas). Tai orinė rišamoji medžiaga, kurią sudaro pusvandenis kalcio sulfatas. Apdirbimo metu iškastinė gipso gamtinė uoliena yra kaitinama, proceso metu dvivandenis gipsas dehidratuoja, po vandens išgaravimo gaunami smulkūs pusvandenio gipso kristalai [1].

Gipsą galima skirstyti pagal rišimosi trukmes į:

- Greitai besirišantį gipsą;
- Normaliai besirišantį gipsą;
- Lėtai besirišantį gipsą;

Bandymų metu naudotas **gipsas** – statybinis gipsas EN 13279-1-A2-10-6. Medžiagos pagrindas – kalcio sulfato pushidratis. Sukietėja per 30 min (esant  $+ 23^\circ\text{C}$  temperatūrai ir 50% santykinei oro drėgmei. Vandens jonų rodiklis (pH)  $\sim 7$  (vandens suspensija), skilimo temperatūra  $> 1000^\circ\text{C}$  (skyla į CaO ir  $\text{SO}_3$ ), tirpumas vandenyje  $\sim 8,8 \text{ g/l}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), tankis 2,6-2,7  $\text{g/cm}^3$  [21]

Taip pat bandymai buvo atliekami pakeičiant statybinį gipsą į anhidritą.

Anhidritas gaunamas iš tokios pat uolienos kaip ir statybinis gipsas, tačiau uolieną degama aukštesnėje temperatūroje, t.y. ~650 °C, taip pat ji malama kartu su priedais – kietėjimo katalizatoriais (kalkėmis, granuliuotu aukštakrosnių šlaku ir kt.) Pasiekus tokią temperatūrą iš dvivandenio gipso yra visiškai pašalinamas vanduo ir taip gaunamas bevandenis gipso sulfatas – anhidritas CaSO<sub>4</sub>.

Tyrimų metu naudotas **anhidritas** – Bandymams naudotas anhidritas yra vokiečių firmos Krone-Gips gaminy. Bevandenis gipsas gaunamas kaip natūraliai besiformuojančių kalnų mineralas. Papildomų priemaišų yra nedaugiau kaip 2%. Iškastinis mineralas yra smulkiai sumalamas ir naudojamas kaip statybinė medžiaga ar priedas (pvz. akyto betono gamyboje, stiklo ir cemento gamyboje kaip priedas, betoninių gaminių susitraukimų valdymui ir pan.) [29]

#### 5. lentelė. Silicio mikrodulkių savybės

CaSO <sub>4</sub> kiekis	≥92%
pH vertė	6-8
Drėgmė	≤2,5%
Tirpumas vandenyje (esant +20°C temperatūrai)	2,7 g/l
Dalelių likutis ant sieto 0,2	≤1% medžiagos masės
Tūrinis tankis	1300kg/m <sup>3</sup>

#### 2.3.2. Mineraliniai mikroužpildai

Priedai – tai mineralinės arba organinės medžiagos, kurie į mišinius dedami nedideliais kiekiais reguliuojant jų technologines savybes ir kietėjimo procesus. Priedų paskirtis gali labai skirtis, vieni naudojami plastifikavimui, kiti lėtinti ar greitinti rišimąsi, mažinti aplinkos poveikio įtaką ir panašiai. [1]

Tyrimuose naudotos „Elkem“ įmonės **silicio mikrodulkės** – bandymams naudojamos miltelių pavidalo silicio mikrodulkės Sika Silicoll P. Milteliai amorfinio silicio dioksido pagrindu. Tankis – 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Granulių dydis – 0,1-0,3 mikronai. SiO<sub>2</sub> – 96 ± 1,5%. [20]

#### 6. lentelė. Silicio mikrodulkių savybės

Savitasis tankis, kg/m <sup>3</sup>	2531
Piltinis tankis, kg/m <sup>2</sup>	400
Savitasis paviršius, m <sup>2</sup> /kg	2059,0



## 6. lentelės tęsinys

Cheminė sudėtis	SiO <sub>2</sub> -97,60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,8% Kita – 1,6%
-----------------	--

**Ceolitas** – tai hidratuoti aliuminio silikatai, turintys kristalinę formą, kuri suteikia galimybę absorbuoti dujas, kvapus, drėgmę, naftos cheminius produktus. Ceolito struktūra panaši į karkasą ir ji suteikia didesnę vidinę ir išorinę paviršių ant kurio gali vykti cheminės reakcijos. [18] Ceolitas yra aktyvus mineralinis užpildas, kuris mažina susitraukimo deformacijas. [17]

Tyrimo metu buvo naudojamas ceolitas, kuris gaunamas kaip naftos pramonės atlieka. Tačiau, surinkus atlieka nėra galimybės ją naudoti iškart, atlieką būtina išvalyti, pašalinant sukauptas kenksmingas medžiagas. Ceolitas gali būti naudojamas kaip atsparumą ugniai didinantis priedas, taip pat betono stipriui padidinti. Ceolito panaudojimas cementiniame sulfatiniame rišiklyje tirtas, kaip galimybė utilizuoti naftos gamybos atlieką.

### 2.3.3. Užpildai

Naudotas užpildas – **smėlis**. „Zatyšių karjeras“ smėlio frakcija 0,4mm. Užpildas buvo malamas laboratorijoje vibromalūnų 10 minučių. Po apdirbimo smėlio Bleino rodiklis – 1500 kg/m

### 3. Ekperimentai, bandymai ir rezultatai

Šioje dalyje pateikiami skirtingų sudėčių mažo tankio cementinio sulfatinio rišiklio tyrimų rezultatai. Atliekant tyrimus buvo varijuojama su rišiklio sudėtimis keičiant užpildus bei rišimųjų medžiagų santykį. Prieš pradėdant eksperimentinius tyrimus, nustatytas vandens ir rišiklio santykis, kuris visų bandymų metu išlieka pastovus  $V/R=0,56$

Bandiniai žymimi tokiais trumpiniais:

**C** – cemento kiekis bandinyje (skaičius nurodo procentinę dalį)

**G** – sulfatinio rišiklio kiekis bandinyje (skaičius nurodo procentinę dalį)

**SD** –  $SiO_2$  mikrodulkės (skaičius nurodo procentinę dalį)

#### 3.1. Tyrimas pusiau adiabatiniu kalorimetru

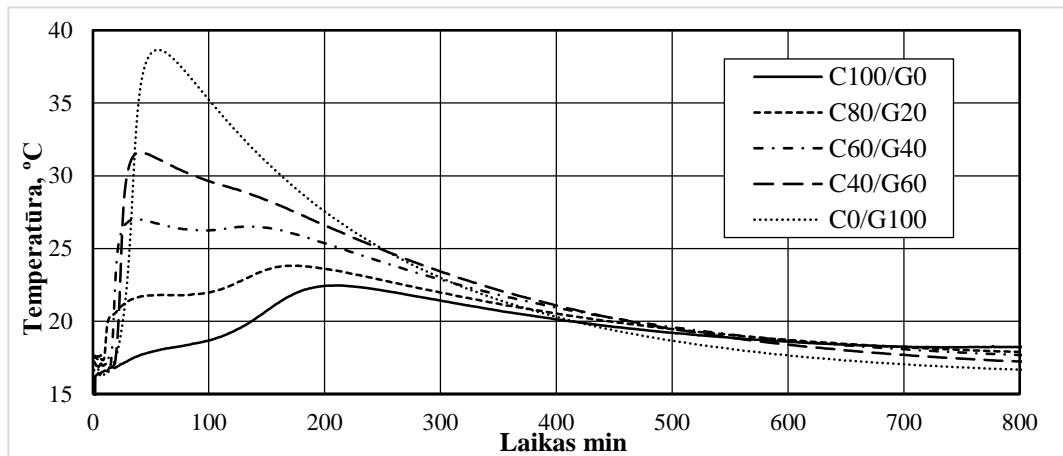
Norint rasti optimalų betoną skirtą 3D spausdintuvui pirmiausia buvo tiriama koks sulfatinio rišiklio kiekis yra reikalingas ir tinkamas betonui. Kadangi viena svarbiausių savybių betono tinkančio 3D spausdintuvui yra rišimosi laikas, tam tikslui reikia nustatyti rišimosi pradžios laiką. Šie rezultatai gaunami atliekant tyrimus pusiau adiabatiniu kalorimetru.

Siekiant iširti cementinio sulfatinio rišiklio rišimosi temperatūros priklausomybę nuo sulfatinio rišiklio kiekio buvo naudojamos mišinio sudėty, kurios pateiktos 7 lentelėje.

**7. lentelė.** Mišiniai su skirtingu sulfatinio rišiklio ir cemento santykiu

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %
1	C100/G0	100	0
2	C80/G20	80	20
3	C60/G40	60	40
4	C40/G60	40	60
5	C0/G0	0	100

Nustatant priklausomybę buvo pasirinkti 5 skirtingi mišiniai su pastoviu vandens kiekiu. Pirmasis bandinys – 100% cemento ir vandens mišinys. Kituose bandiniuose keičiamas cemento ir gipso santykis mažinant cemento kiekį 20% procentų, bei tiek pat didinant sulfatinio rišiklio kiekį. Penktasis bandinio sudėtis - 100% sulfatinis rišiklis.



**Pav. 27** Temperatūros pokytis hidratacijos metu (cementas ir sulfatinis rišiklis)

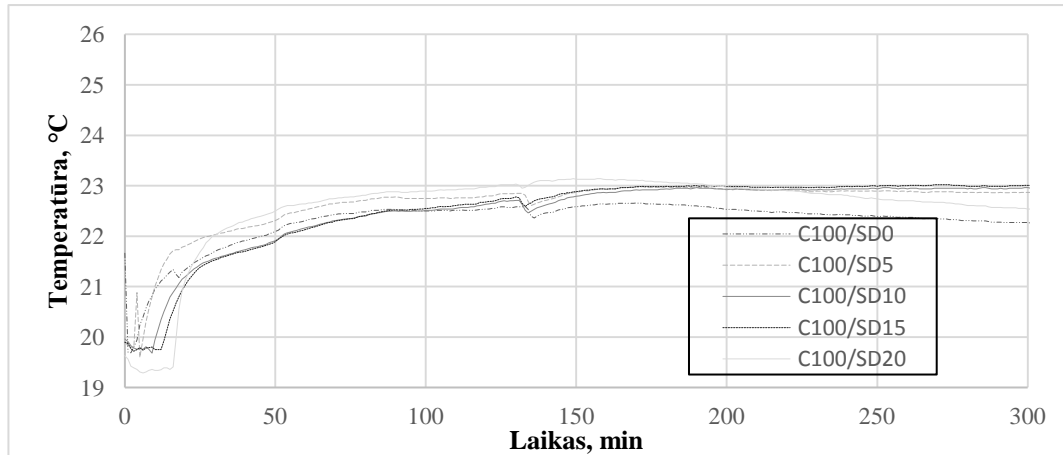
Iš gautų rezultatų diagramos matyti, pirmojo bandinio (C100/G0) rišimosi laikas yra apie 180 minučių, C80/G20 rišimosi laikas ~ 14 minučių, C60/G40 ~ 20 minučių, taip pat kaip ir C40/C60, C0/G100 – apie 40 minučių. Hidratacijos temperatūrų skirtumas matomas akivaizdžiai. C100/G0 – aukščiausia pasiekta temperatūra yra 22 °C, C80/G20 - 24 °C, C60/G40 – 27 °C, C40/G60 – 32 °C, C0/G100 – 38 °C. Iš gautų rezultatų matoma, kad kuo didesnis sulfatinio rišiklio kiekis mišinyje, tuo didesnė temperatūra pasiekama. Įvertinus kietėjimo laiką, matoma, kad bandinys C60/G40 greičiausiai pasiekia rišimosi piką.

Atsižvelgiant į išnagrinėtą literatūrą, buvo nuspręsta ištirti SiO<sub>2</sub> mikrodulkių įtaką cementinių bandinių išskiriamos temperatūros pokyčiui nuo SiO<sub>2</sub> kiekio. Tam tikslui buvo pasirinktos bandinių sudėtys nurodytos 8 lentelėje.

**8. lentelė.** Mišiniai su skirtingu SiO<sub>2</sub> kiekiu nuo cemento kiekio

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %	Silicio dulkių kiekis, % nuo cemento kiekio
1	C100/SD0	100	-	0
2	C100/SD5	100	-	5
3	C100/SD10	100	-	10
4	C100/SD15	100	-	15
5	C100/SD20	100	-	20

Pusiau adiabatiniu kalorimetru nustatyta, kaip kinta hidratacijos temperatūra nuo SiO<sub>2</sub> kiekio pokyčio. Silicio mikrodulkių kiekis didinamas kas 5% (nuo 0 iki 20%) nuo cemento kiekio.



**Pav. 28** Temperatūros pokytis hidratacijos metu (cementas ir SiO<sub>2</sub>)

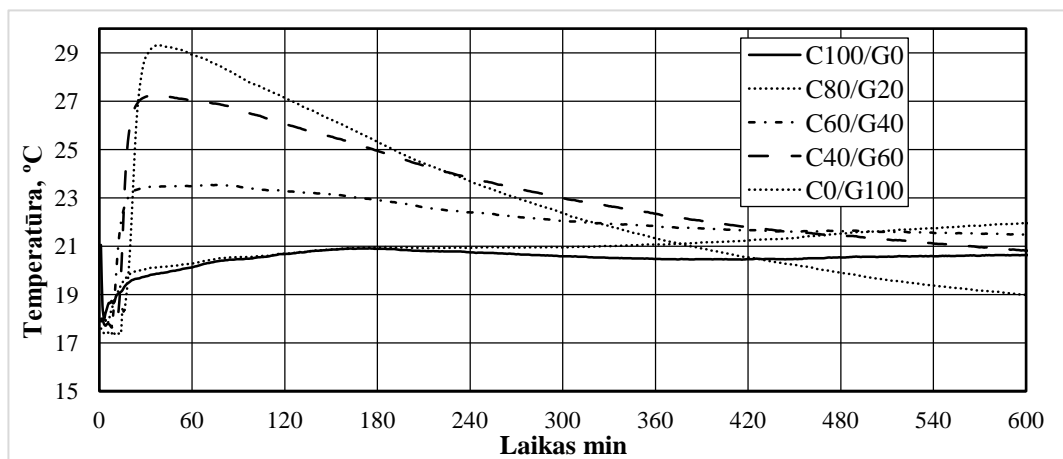
Paveiksle Nr.28 matyti, kaip kinta hidratacijos procesas į cemento mišinį įdėjus silicio mikrodulkių. Hidratacijos metu silicio mikrodulkių poveikis temperatūros pokyčiui nepastebėtas. Temperatūros skirtumas visais atvejais nesiekia 1°C skirtumo

Atliekant tyrimus taip pat buvo nustatoma kaip kinta hidratacijos metu išskiriama temperatūra nuo sulfatinio rišiklio ir cemento kiekio su SiO<sub>2</sub> priedu. 9 lentelėje pateikta bandinių sudėtys:

**9. lentelė.** Mišiniai su skirtingu sulfatinio rišiklio ir cemento santykiu su SiO<sub>2</sub> priedu

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %	Silicio dulkių kiekis, % nuo cemento kiekio
1	C100/G0	100	0	5
2	C80/G20	80	20	5
3	C60/G40	60	40	5
4	C40/G60	40	60	5
5	C0/G0	0	100	5

Atlikus tyrimą pusiau adiabatinio kalorimetru su skirtingu cemento kiekiu ir 5% silicio mikrodulkių (nuo cemento kiekio), matyt, kad taip pat kaip ir prieš tai atliktų tyrimų (mišiniai su skirtingu sulfatinio rišiklio ir cemento santykiu) didžiausią temperatūrą pasiekia 100% sulfatinio rišiklio bandinys, o mažiausią 100% cemento bandinys. Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad  $\text{SiO}_2$  užpildas neturi didelės įtakos bandinių su nedideliu sulfatinio rišiklio kiekiu hidratacijos metu išskiriamam šilumos kiekiui. Lyginant rezultatus su prieš tai atliktu tyrimu, matyti, kad 100% cemento bandinių su ir be  $\text{SiO}_2$  užpildo aukščiausia pasiekta temperatūra skiriasi  $\sim 2^\circ\text{C}$ , tačiau 100% sulfatinio rišiklio bandinių temperatūrų skirtumas siekia  $\sim 8^\circ\text{C}$ .



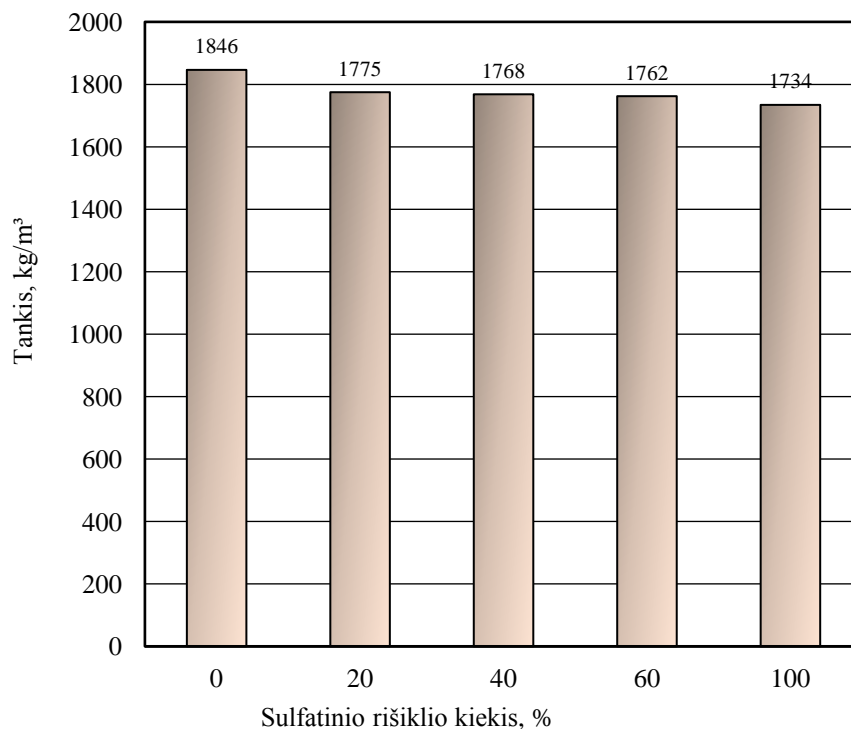
**Pav. 29** Hidratacijos metu išskiriama šiluma

Apibendrinant skirtingų mišinių pusiau adiabatinio tyrimo gautus rezultatus, galima teigti, kad didinant sulfatinio rišiklio kiekį didėja hidratacijos metu pasiekiamą temperatūrą. Grafike matyti (žr. Paveiksle 29), kad pirmo bandinio (100% cemento + 5%  $\text{SiO}_2$ ), kaip ir prieš tai atliktame tyrime (žr. Paveiksle 30),  $\text{SiO}_2$  įtaka hidratacijos metu temperatūros pokyčiui nepastebėta. Matoma, kad silicio mikrodulkių priedas turi įtakos bandiniams su skirtingu cemento ir sulfatinio rišiklio santykiu, lyginant bandinius su priedu ir be.  $\text{SiO}_2$  mažina hidratacijos metu pasiekiamą temperatūrą. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, kad silicio mikrodulkių įtaka C80/G20 mišiniui nėra didelė, tolimesniuose bandymuose  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės nėra naudojamos norint sumažinti betono gamybos kaštus.

### 3.2. Mechaninių ir fizikinių savybių nustatymas

Tęsiant tyrimus, buvo svarbu nustatyti kaip kinta bandinių tankis, keičiant mišinio sudėtį. Tankis buvo nustatytas visiems mišiniam.

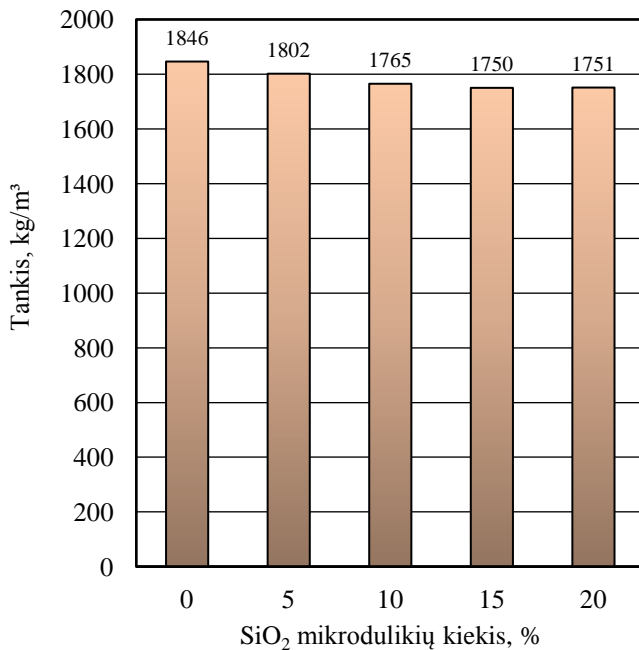
Nustatant bandinių tankį, buvo formuojamos prizmės (16x4x4cm), po kietėjimo, bandiniai pasverti ir apskaičiuota, kaip kinta bandinių tankis nuo sulfatinio rišiklio kiekio bandinyje.



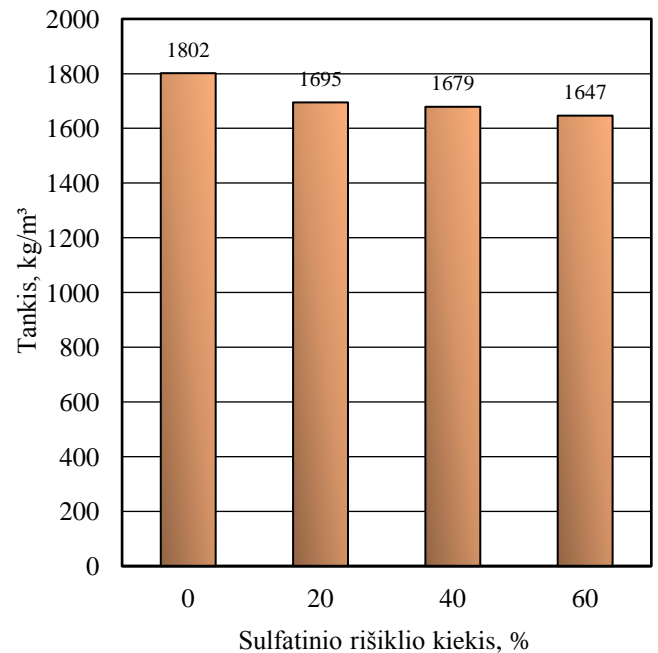
**Pav. 30** Cemento ir sulfatinio rišiklio bandinių tankis

Kaip ir buvo tikėtasi, iš rezultatų matyti, kad didinant sulfatinio rišiklio kiekį, bandinių tankis mažėja. Lyginant 100% cementinio bandinio ir 100% sulfatinio rišiklio tankį, matyti, kad skirtumas siekia iki 112 kg/m³

Nustatant cementinių bandinių su silicio mikrodulkių priedu tankį, matyti, kad taip pat kaip ir sulfatinis rišiklis, SiO<sub>2</sub> mikrodulkės mažina bandinių tankį. (žr. Paveiksle 31)



**Pav. 31** Cemento ir silicio mikrodulkių sukietėjusio betono tankis

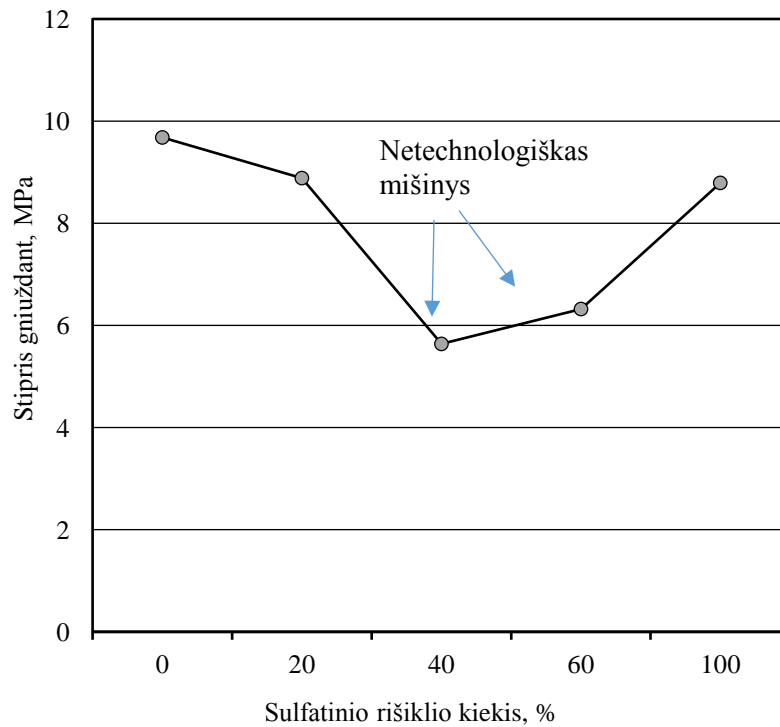


**Pav. 32** Cemento, sulfatinio rišiklio ir silicio mikrodulkių sukietėjusio betono tankis

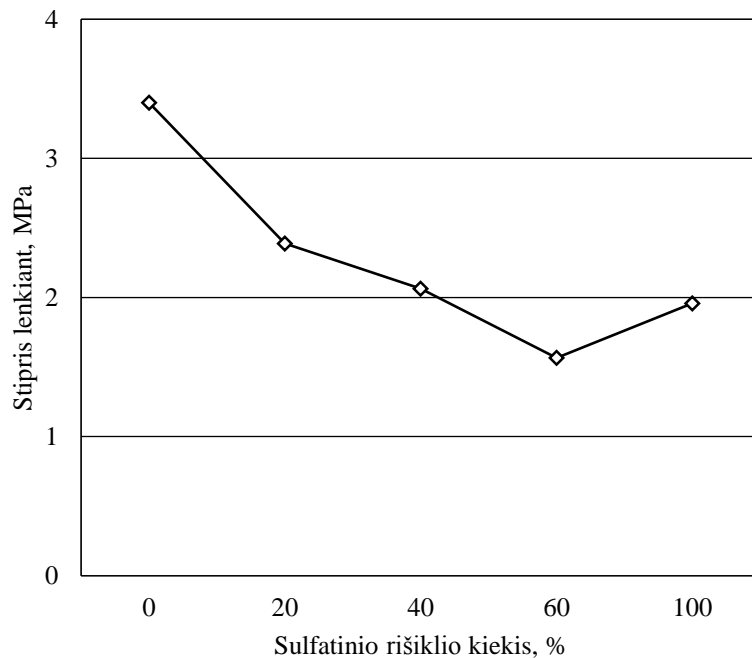
Bandinių kuriuose buvo keičiamas sulfatinio rišiklio kiekis, su pastoviu 5% SiO<sub>2</sub> priedo kiekiu, tankis taip pat proporcingai mažėja. Lyginant bandinių tankį kai mišinio sudėtyje yra tik cementas ir sulfatinis rišiklis (žr. Paveikslas 30) su bandiniais kuriuose yra pastovus 5% SiO<sub>2</sub> priedo kiekis ir kintamas sulfatinio rišiklio kiekis (žr. Paveikslas 32), matyti, kad bandinių C80/G20 tankis sumažėja 80 kg/m<sup>3</sup>.

Toks tankių pokytis ir buvo numatomas, kadangi tiek sulfatinis rišiklis, tiek silicio mikrodulkės yra mažesnio tankio nei cementas.

Viena svarbiausių betono savybių yra stipris gniuždant ir lenkiant. Svarbu tai, kad tiriamojo gaminio struktūrinis stipris būtų pakankamas, kad jo užtektų atlaikyti aukščiau spausdinamo betono sluoksnius.



**Pav. 33** Bandinių su skirtingu sulfatinio rišiklio kiekiu stipris gniuždant, po 1 paros kietėjimo



**Pav. 34** Bandinių su skirtingu sulfatinio rišiklio kiekiu stipris lenkiant, po 1 paros kietėjimo

Atlikus stiprio gniuždant ir lenkiant bandymus, matyti, kad didžiausią stiprį tiek lenkiant, tiek gniuždant, turi bandinys kuriame yra 100 % cemento, tačiau, nedidelis skirtumas yra tarp, mišinio



kuriame yra 20 % sulfatinio rišiklio. Grafike matyti, kad įdėjus 40% sulfatinio rišiklio, gniuždymo stipris stipriai sumažėjo. Toks rezultatas galėjo būti gautas dėl pernelyg greito mišinio rišimosi.

Tyrimų metu norima rasti tokį statybinį mišinį kurį būtų galima naudoti 3D pastatų ir konstrukcijų spausdinime 3D spausdintuvu, todėl viena svarbiausių savybių – rišimosi greitis, tačiau taip pat labai svarbu, kad mišinys turėtų pakankamai geras mechanines savybes, todėl būtina, kad spausdinamas mišinys atlaikytų sekančius sluoksnius, o sukietėjęs betonas būtų tinkamas konstrukcijų eksploatavimui. Vertinant tai, kad bandinio, kurio sudėtis 80% cementas ir 20% sulfatinis rišiklis, mechaninių savybių skirtumas lyginant su etaloniniu cementiniu bandiniu iš visų bandinių su sulfatinio rišiklio priedu yra mažiausias.

Todėl apibendrinant gautus rezultatus, galime teigti, kad tinkamiausias mišinys tolimesniems tyrimams yra 80% cemento su 20% sulfatinio rišiklio priedu.

#### **2.4. Mišinio apdirbimas ultragarsu**

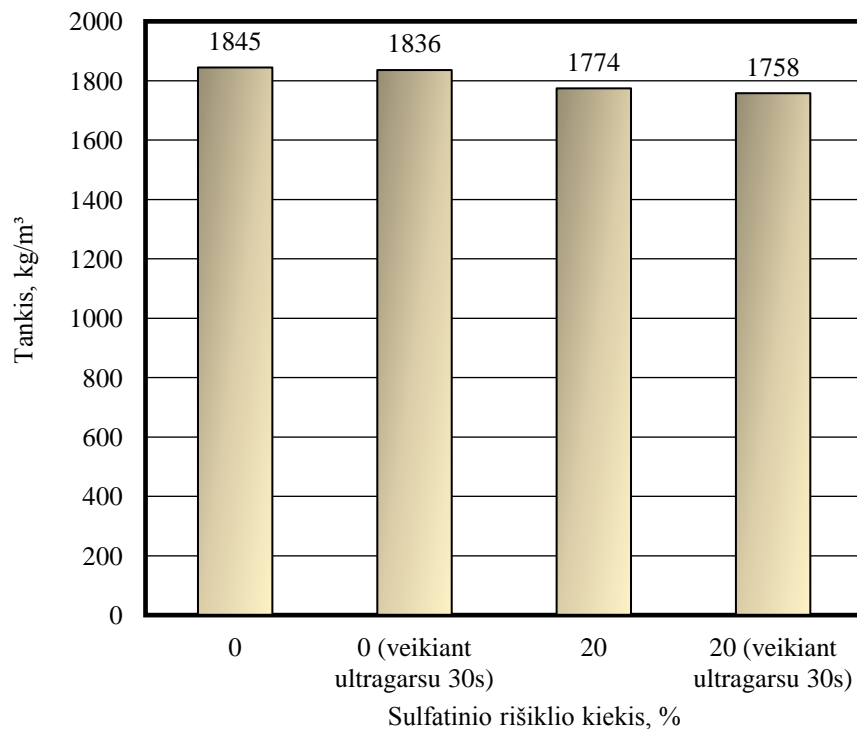
Atliekant tolimesnius tyrimus, buvo naudojamas ultragarsinis dispergatorius „Bandelin electronic UW 34“. Daugelis mokslininkų ultragarso poveikį aiškina kaip kavitacinių burbuliukų susidarymą. Sklindant ultragarsui skystoje fazėje susidaro išretėjimas ir sutankinti sluoksniai, taip atsiranda kavitaciniai burbuliukai, kurie veikiant slėgiui išnyksta. Kavitacinių burbuliukų susidarymo momentu temperatūra gali pakilti iki 2000°K, tai suaktyvina chemines reakcijas. Taip pat, pasak tyrinėtojų ultragaras žymiai pagreitina tirpimo procesą, tačiau kavitacija čia neturi lemiamos įtakos. Tiriant ultragarso įtaką kristalizacijos procesui, teigiama, kad ultragaras pagreitina kristalų augimą.

Tiriant ultragarso poveikį cemento ir sulfatinio rišiklio mišiniui, pirmiausia buvo atliekami tyrimai norint rasti optimalią mišinio veikimo ultragarsu trukmę. Buvo susverti analogiški kiekiai medžiagų, kuriose 20 % sulfatinio rišiklio ir 80 % cemento, taip pat bandoma 100% cementiniai bandiniai. Cementinio bandinio bandymo rezultatai nedavė akivaizdžių rezultatų veikiant mišinį ultragarsu, matomo rišimosi proceso pokyčio nebuvo pastebėta. Tos pačios koncentracijos cemento ir sulfatinio rišiklio mišiniai buvo apdirbti ultragarsu, naudojant ultragarsinį dispergatorių, veikimo trukmę keičiant nuo 15s iki 45s. ( 15s, 20s, 30s, 45s.)

Ryškių rišimosi trukmės pokyčių, po mišinio apdirbimo 15s ir 20s ultragarsu, nepastebėta. Akivaizdų ultragarso poveikį galima matyti, kaip mišinio veikimo trukmė 30 sekundžių – betono rišimosi laikas paankstėja, t.y. betonai pradeda kietėti iškart po bandinio suformavimo. Didinant ultragarsinio dispergatoriaus veikimo terminą iki 45 sekundžių, norimas rezultatas nėra gautas, betono mišinio rišimosi procesas prasideda dar ultragarso veikimo būsenoje ir nepakanka laiko

suformuoti bandinius. Įvertinus gautus bandymo rezultatus, nustatyta, kad optimali mišinio veikimo ultragarsu trukmė – 30 sekundžių.

Po mišinio apdirbimo ultragarsu buvo nustatyta bandinių tankio pokytis. Lyginami 100% cementiniai bandiniai su bandiniais kurių sudėtis: 80% cementas ir 20% sulfatinis rišiklis. Vieni bandiniai buvo veikiami 30s ultragarsu, kiti tiesiog suformuoti. Tankis buvo nustatomas kai kietėjimo laikas – viena para.



**Pav. 35** Bandinių tankio skirtumas, po 1 paros kietėjimo veikiant ultragarsu

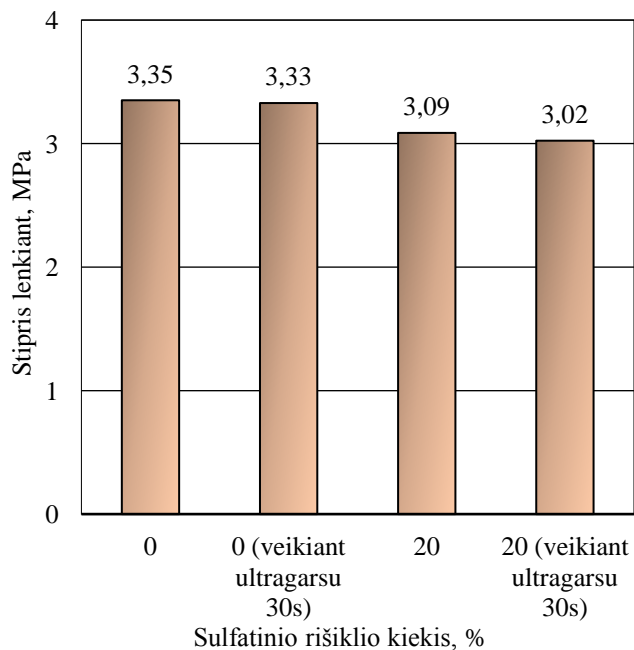
Apžvelgiant rezultatus pateiktus Paveiksle 35, matyti, kad taip pat kaip ir ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, cementinių bandinių tankis yra didesnis nei bandinių su sulfatiniu rišikliu. Po cementinio ir cementinio sulfatinio mišinio apdirbimo ultragarsu, sukietėjusio betono bandinių tankis lieka nepakitęs. Kaip ir buvo tikėtasi ultragarso poveikis neturi įtakos bandinių tankiui.

Po bandinių fizikinių savybių nustatymo, buvo tikrinamos bandinių mechaninės savybės - lenkimo ir gniuždymo stipris. Cementinių bandinių kietėjusių 1 parą stipris gniuždam praktiškai nesiskiria nuo tokios pat sudėties mišinio apdirbto ultragarsu. Ultragarso poveikio cementinių sulfatinių bandinių mechaninėms savybėms taip pat nenustatyta. Kaip matyti paveiksle 36 tiek cementinių tiek cementinių sulfatinių bandinių gniuždomasis stipris skiriasi tik šimtają MPa dalimi nuo tos pačios koncentracijos ultragarsu apdirbtų bandinių stiprių. Tokie pat rezultatai matyti ir

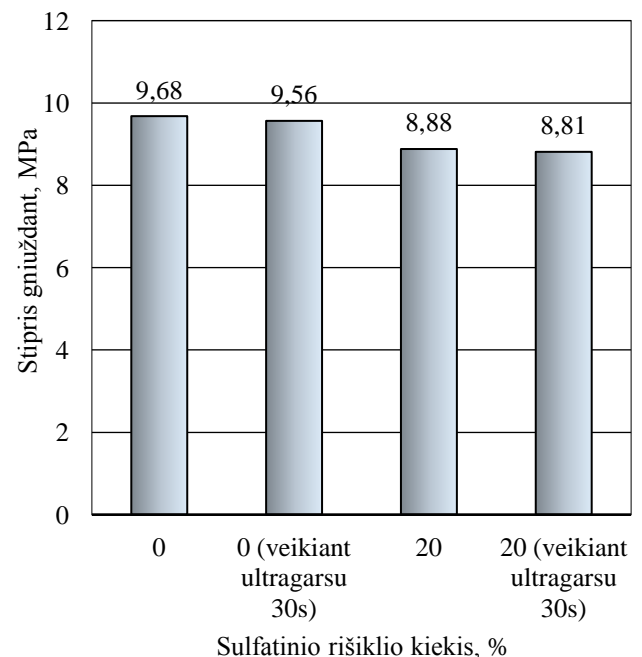
nustatant bandinių stiprį lenkiant (Paveikslas 37). Minimalus lenkimo ir gniuždymo stiprio skirtumas gali atsirasti dėl formavimo proceso.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad mišinio apdirbimas ultragarsu neturi įtakos sukietėjusių bandinių mechaninėms savybėms.

Nors ultragarso poveikio įtaka bandinių mechaninėms savybėms nepastebėta, tačiau mišinio apdirbimas ultragarsu leidžia reguliuoti mišinio rišimosi trukmę. Todėl toks betono ruošimo būdas galėtų būti pritaikytas, ruošiant statybinį mišinį pritaikytą 3D spausdintuvui.



**Pav. 36** Ultragarsu apdirbtų bandinių stipris lenkiant, po 1 paros kietėjimo



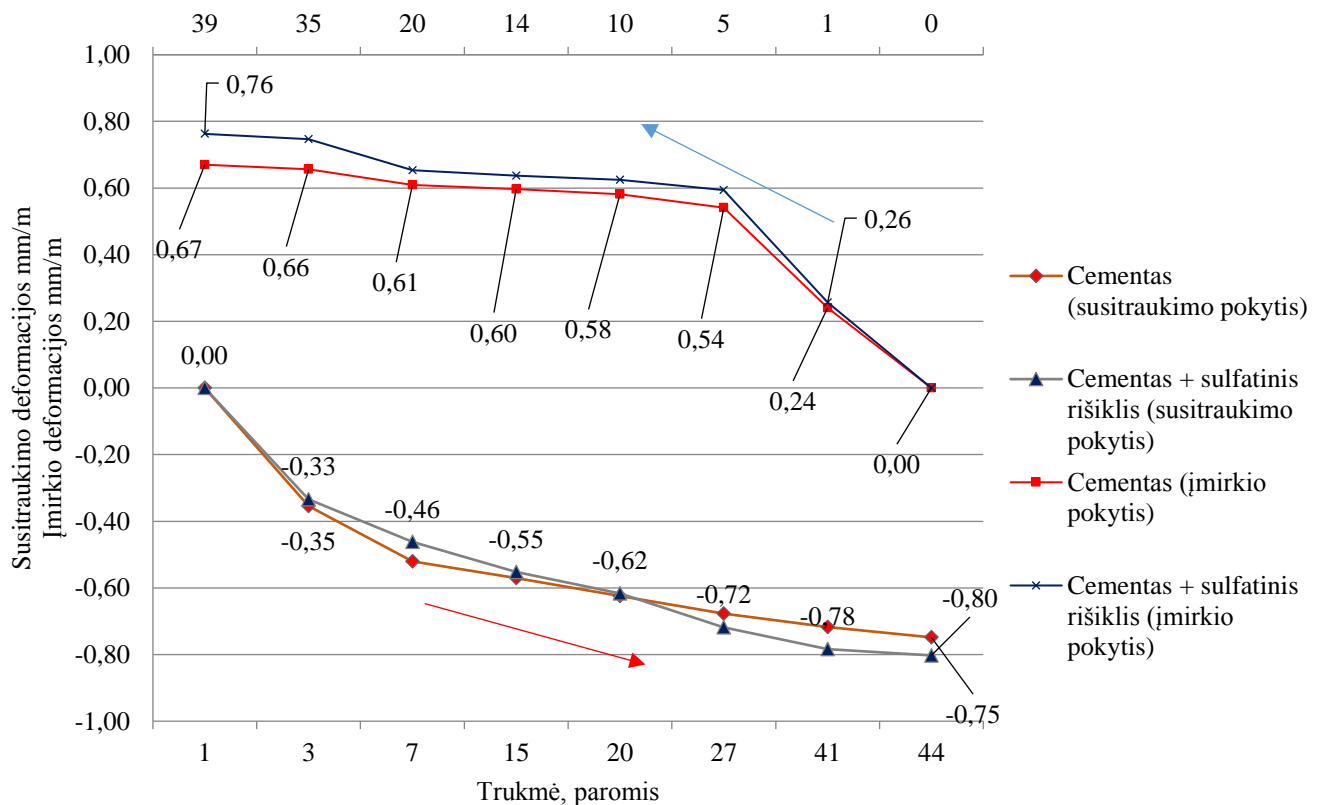
**Pav. 37** Ultragarsu apdirbtų bandinių stipris gniuždam, po 1 paros kietėjimo

### 3.3. Susitraukimo ir plėtimosi (po mirkimo) deformacijų matavimas

Nustatant bandinių ilgio pokytį buvo suformuoti keturi bandiniai (16x4x4cm): du bandiniai kurių sudėtis 100% cemento mišinys, kitų dviejų sudėtis 20% sulfatinis rišiklis ir 80% cementas.

Atsižvelgiant į anksčiau gautus rezultatus, formuojamų bandinių mišiniai buvo apdirbti ultragarsu 30 sekundžių. Formuojant bandinius į ruošimo formas buvo įdėti metaliniai reperiai, kurie įbetonuojami į bandinių galus. (Reperių pagalba matuojamas bandinio ilgio pokytis susitraukimo deformacijų matuokliu).

Bandiniai po dviejų parų kietėjimo buvo pamatuoti susitraukimo deformacijų matuokliu, gautas ilgis laikomas pradiniu tašku nuo kurio matuojamas susitraukimo deformacijų pokytis. Bandiniai buvo matuojami 44 paras. Pirmieji matavimai vyko tris kartus per savaitę, kiti matavimai buvo vykdomi, kai bandinio kietėjimo laikas buvo 15 parų, toliau tęsiant tyrimą matavimai vyko kas savaitę.



. Pav. 38 Deformacijų pokytis (susitraukimas, plėtimasis (mirkimo metu))

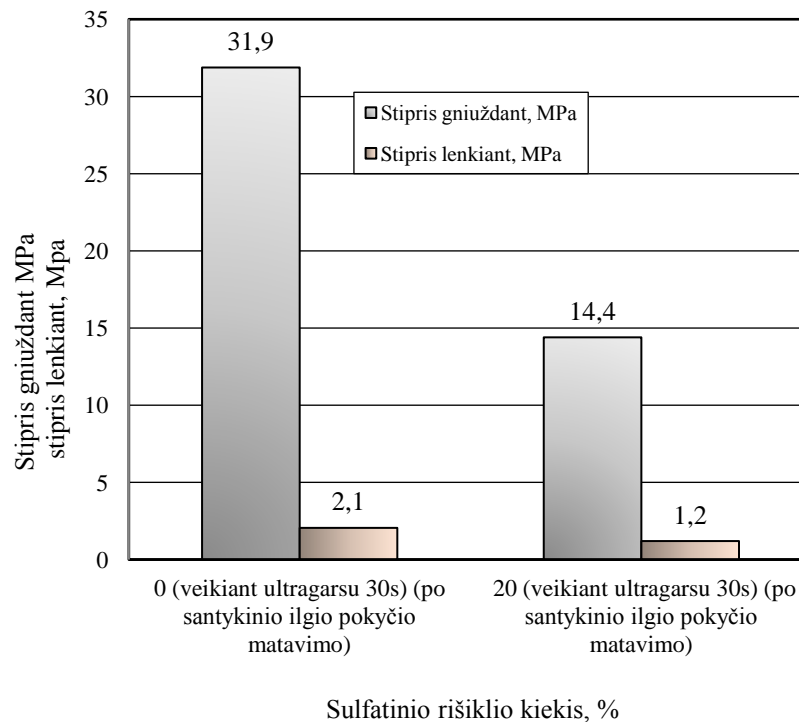
Nustatyta, kad cementinių bandinių susitraukimo deformacijos per 44 paras yra 0,75 mm/m, lyginant bandinio su sulfatinio rišiklio susitraukimo deformacijas, matyti, kad šiame bandinyje vyksta didesnės deformacijos, jos siekia iki 0,80 mm/m, per 44 paras.

Po 44 dienų, nustačius susitraukimo deformacijas, tie patys bandiniai buvo merkami į vandenį (kad bandinys būtų pilnai apsemtas). Plėtimosi deformacijų pokytis (mirkymo metu) buvo matuojamas, po vienos paros mirkimo, toliau matavimą tęsiant kas 5 paras. Matavimo laikas - 39 paras. Cementinio bandinio plėtimosi deformacijos po 39 parų mirkimo siekė 0,67 mm/m, sulfatinio rišiklio bandinio plėtimasis – 0,76 mm/m.

Kaip matyti deformacijų pokyčio grafike (žr. Paveiksle 38) didžiausias susitraukimo pokytis vyksta per pirmąsias tris dienas cementinio bandinio deformacijos nuo 0,0 pakinta iki  $-0,33$  mm/m, o cementinio sulfatinio rišiklio deformacijų pokytis siekia  $-0,35$ mm/m. Nagrinėjant bandinių plėtimosi deformacijos nuo įmirkio, matyti, kad akivaizdžiausias plėtimasis vyksta per pirmas 5 paras. Paveiksle 38 viršutinėje dalyje matyti, kad etaloninis cemento bandinio plėtimosi deformacijos po penkių parų siekia  $0,54$  mm/m, o cementinio sulfatinio bandinio  $0,59$  mm/m.

Apžvelgiant gautus rezultatus, matyti, kad po bandinių mirkimo vandenyje, bandiniai nepasiekia savo pirminio ilgio, kuris buvo nustatytas iškart po bandinių išformavimo. Nustatyta, kad cementinio sulfatinio rišiklio sukietėjusio betono bandiniai neturi didelių deformacijų rizikos.

Po susitraukimo ir plėtimosi deformacijų pokyčio, buvo nustatomos bandinių mechaninės savybės - stipris lenkiant ir gniuždant. Po 83 parų kietėjimo ore ir vandenyje bandinių stipriai skyrėsi du kartus. 100% cementinio bandinio gniuždymo stipris siekė  $32$  MPa, o cementinio sulfatinio rišiklio bandinys  $14,8$ MPa, lenkimo stipriai buvo  $3,0$  MPa ir  $1,5$  MPa.



**Pav. 39** Bandinių stipris gniuždant ir lenkiant, po susitraukimo ir įmirkio

Kaip ir buvo tikėtasi bandinių be sulfatinio rišiklio stipriai yra didesni nei su priedu. Lyginant stiprumą po paros kietėjimo ir po 83 parų, matyti, kad sulfatinis rišiklis didina pirminį bandinio stiprį,

tačiau po tam tikro kietėjimo laiko cementiniai bandiniai įgauna didesnę stiprį. Taip pat cementinio sulfatinio rišiklio stiprumo savybės turėjo agresyvios laikymo sąlygos (bandinių mirkimas vandenyje)

Nagrinėjant medžiagos savybes, norint išvengti sulfatinės korozijos nuspręsta pasirinktą pusvandenį sulfatinį rišiklį pakeisti į bevandenį sulfatinį rišiklį (anhidritą). Atliekant maišymo procedūrą anhidrito įtaka rišimosi procesui nepastebėta. Veikiant mišinį ultragarsu, bevandenis rišiklis nesuteikė norimų savybių, t.y. ankstyvesnis (greitesnis) rišimosi laikas nenustatytas. Atsižvelgiant į tai, kad atliekant tyrimus su anhidritu, nebuvo gauti norimi rezultatai, tolimesni tyrimai naudojant bevandenį rišiklį nebuvo vykdomi.

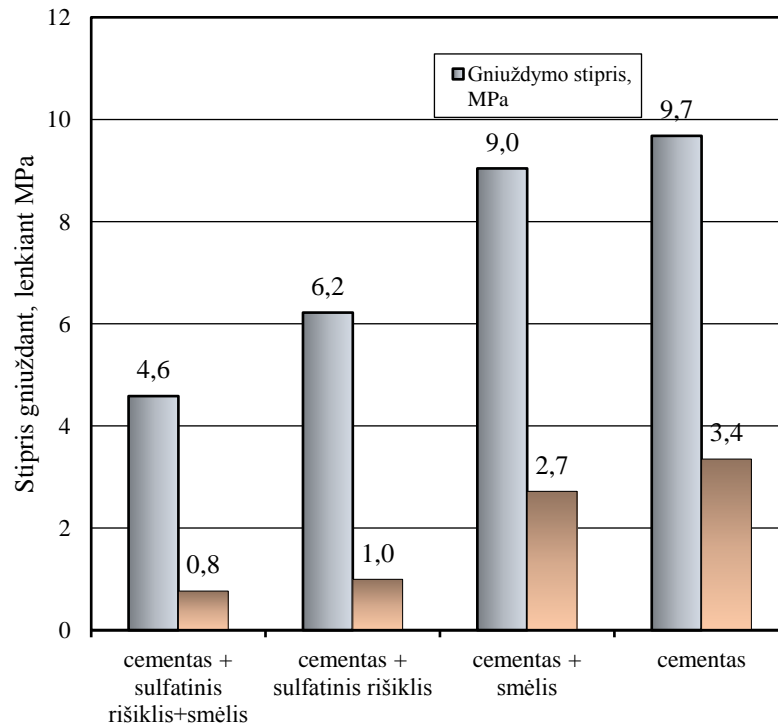
### 3.4. Betono mechaninių savybių tyrimas

Apžvelgiant prieš tai atliktus tyrimus, matyti, kad tyrinėtų bandinių sudėtyje nebuvo naudojami užpildai, kurie galėtų sumažinti ieškomo mišinio gamybos kaštus. Todėl tolimesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kokią įtaką betono gaminių mechaninėms savybėms turi malto smėlio užpildas. Bandinių sudėtys pateiktos 10 lentelėje

**10. lentelė.** Mišiniai su skirtingu sulfatinio rišiklio ir cemento santykiu, su smėlio užpildu

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %	Papildoma
1	C100/G0	100	0	20 % smėlio
2	C80/G20	80	20	20 % smėlio
3	C100/G0	100	0	
4	C80/G20	80	20	

Kaip ir buvo tikėtasi smėlio užpildas nežymiai mažina bandinių struktūrinę stiprį. Lyginant gautus rezultatus, matyti, kad 100 % cementinio bandinių stipriai lenkiant ir gniuždant yra didesni, nei cementinio sulfatinio rišiklio bandinių.



**Pav. 40** Bandinių stipris gniuždant ir lenkiant, kai bandiniai su smėlio užpildu

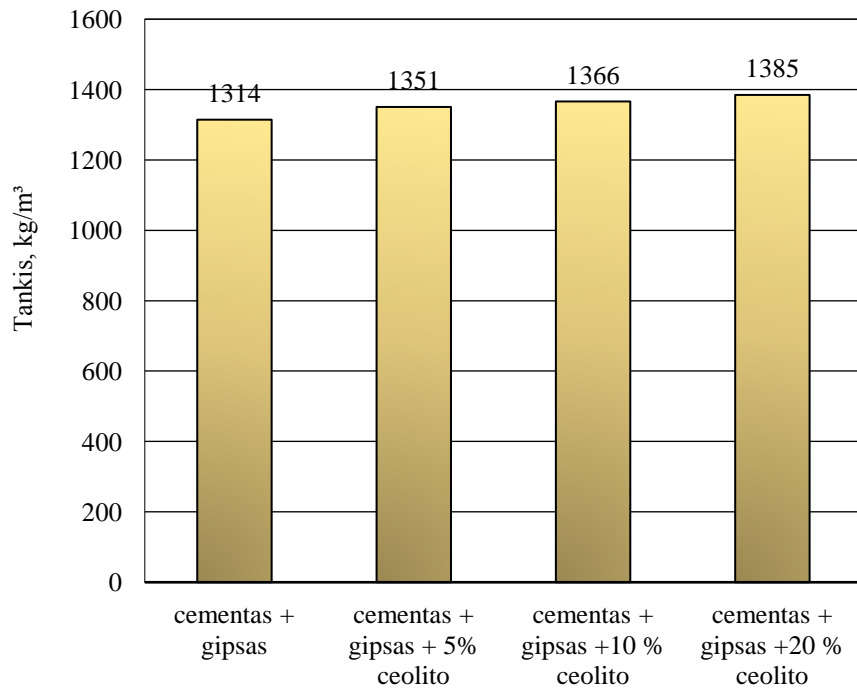
Po 7 parų kietėjimo etaloninių cementinių bandinių ir cementinių bandinių su užpildu stipris gniuždant skiriasi ~0,7 MPa, taip pat ir lenkimo stipris. Vertinant bandinių su sulfatiniu rišikliu mechanines savybes, matyti, kad betono gniuždymo stipris be malto smėlio užpildo ~1,6 MPa didesnis, nei gaminio su 20% malto smėlio užpildo. Kadangi akivaizdaus stiprumo skirtumo nematyti, galime teigti, kad smėlio užpildą būtų galima naudoti betono gamyboje, mažinant gamino gamybos kaštus.

Dar vienas būdas sumažinti statybinio mišinio kainą, panaudoti atliekas, kurios yra pigesnės nei naudojami rišikliai. Tam tikslui tyrimų metu pasirinkta ceolitinė atlieka ( naftos gamybos atlieka). Tyrimai buvo atlikti su keturiais mišiniais (žr. lentelė 11)

**11 lentelė.** Mišiniai su skirtingu sulfatinio rišiklio ir cemento santykiu su ceolitinė atlieka

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %	Papildoma
1	C80/G20	80	20	-
2	C80/G20	80	20	5% ceolitinė atlieka
3	C80/G20	80	20	10 % ceolitinė atlieka
4	C80/G20	80	20	20 % ceolitinė atlieka

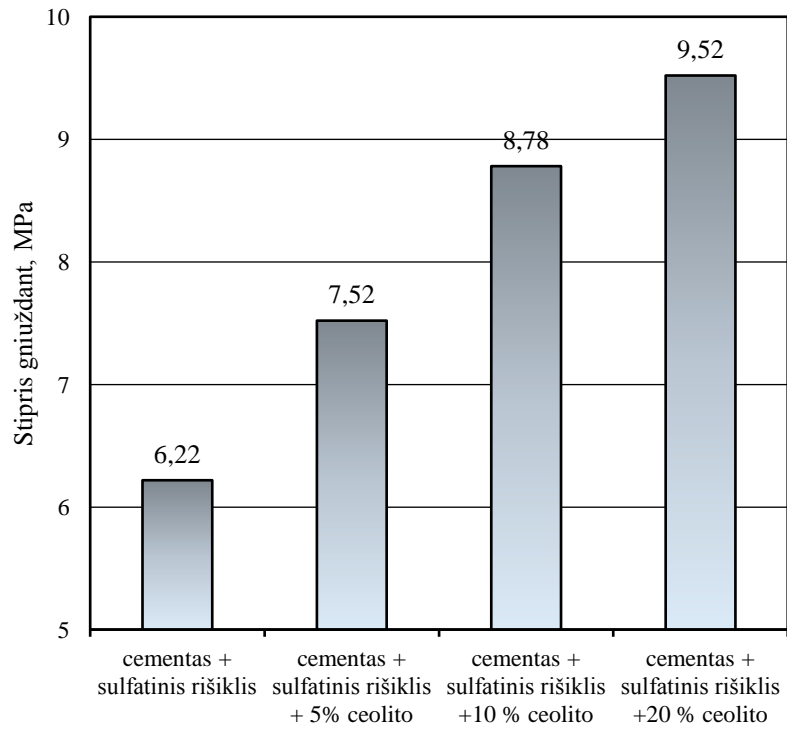
Sukietėjusio betono bandiniams buvo apskaičiuoti tankiai, kurie pateikiami paveiksle 39.



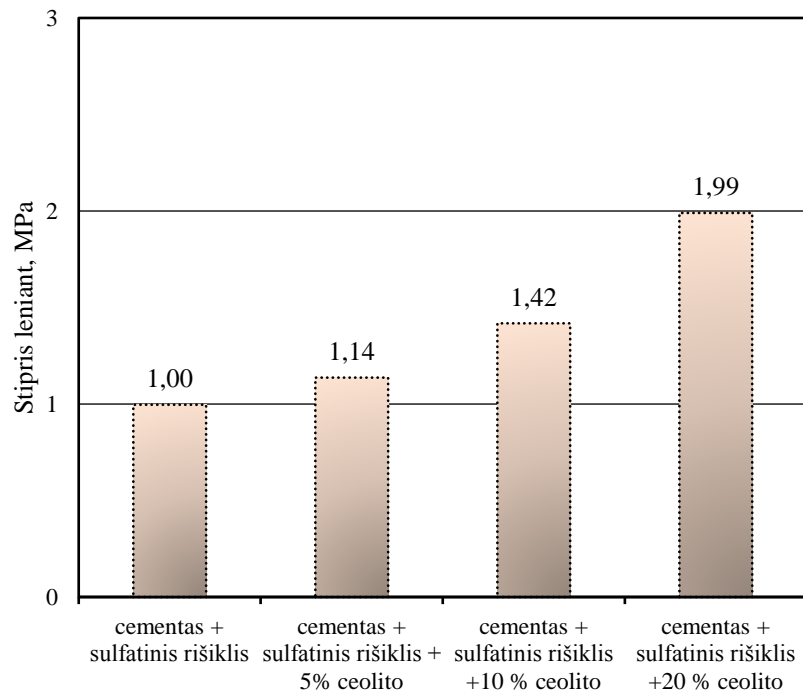
**Pav. 41** Bandinių tankio skirtumas, po 7 parų kietėjimo su ceolitinę atlieka

Apžvelgiant gautus tankio nustatymo duomenis, matyti, kad didinant ceolitinės atliekos kiekį, bandinių tankis didėja. Etaloninio bandinio tankis 34,32 kg/m<sup>3</sup> mažesnis nei bandinio su ceolitinė atlieka. Tankio skirtumą galima paaiškinti tuo, kad prie pradinės sudėties 80% cemento ir 20% sulfatinio rišiklio yra pridedami 5%, 10% ir 20 % ceolito. Ceolitas savo struktūra yra porėta medžiaga, todėl formuojant bandinį ceolitas įgeria didesnę kiekį vandens, kas lemia bandinio svorį, o taip pat ir tankį.





**Pav. 42** Bandinių su skirtingu ceolitinės atliekos kiekiu stipris gniuždant po 7 parų kietėjimo



**Pav. 43** Bandinių su skirtingu ceolitinės atliekos kiekiu stipris lenkiant po 7 parų kietėjimo

Kaip matyti iš grafikų (Paveikslas 42 ir 43) į cemento ir sulfatinio rišiklio mišinį įmaišius ceolitinės atliekos stipris lenkiant ir gniuždant padidėjo. Lyginant etaloninio bandinio gniuždymo stiprį su bandiniu kuriame yra 20% atliekos, matoma, kad skirtumas ~3,3 MPa, po 7 parų kietėjimo, lenkimo stiprio skirtumas siekia 1 MPa.

Įvertinus anksčiau atliktų tyrimų rezultatus, kad ultragarso poveikis turi įtaka cementinio sulfatinio rišiklio rišimosi laikui ir pirminiam stipriui, atlikti tyrimai, kaip kinta cementinio sulfatinio rišiklio bandinių su ceolito atliekos priedu savybės mišinį apdirbus ultragarsu. 12 lentelėje pateikiama tiriamų bandinių sudėtys.

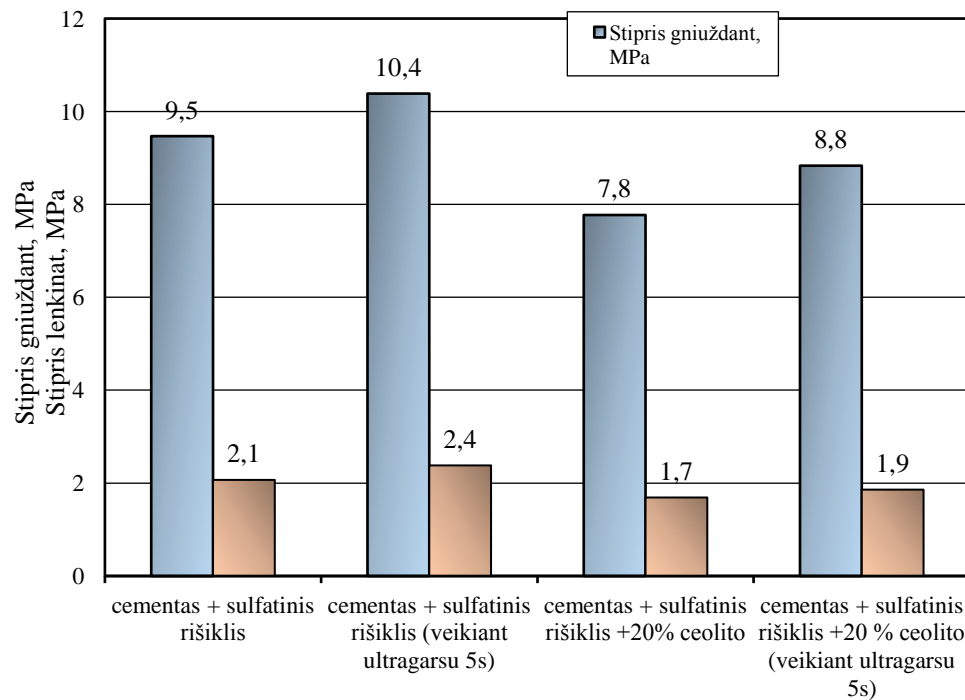
### 12. lentelė. Mišiniai su ceolitinė atlieka paveikti ultragarsu

Sudėties Nr.	Žymėjimas	Cemento kiekis, %	Sulfatinio rišiklio kiekis, %	Papildoma
1	C80/G20	80	20	-
2	C80/G20	80	20	20 % ceolito atliekos
3	C80/G20	80	20	Poveikis ultragarsu 5 s
4	C80/G20	80	20	20 % ceolito atliekos. Poveikis ultragarsu 5 s

Atliekant cementinio sulfatinio mišinio su ceolitinė atlieka maišymo procedūrą ceolito įtakos rišimosi greičiu nebuvo pastebėta. Tokios pat sudėties mišinį apdirbus ultragarsu pastebėta, kad rišimosi procesas prasidėjo anksčiau. Atliekant šį tyrimą mišinys ultragarsu buvo apdirbamas 5 sekundes, kadangi atliekant pirmąjį bandymą buvo pasirinktas ultragarso veikimo laikas toks pats kaip ir prieš tai (30 sekundžių), tačiau mišinys pradėjo kietėti dar maišymo inde, todėl pasirinktas trumpesnis apdirbimo laikas. Ilginant ultragarso poveikio laiką mišinys pradeda rištis per greitai ir nebėra tinkamas formuoti bandinius. Paveiksle 44 pateikta kaip kinta bandinių su ceolitinė atlieka paveiktų ultragarsu mechaninės savybės.

Analizuojant grafike (Paveikslas 44) pateiktus rezultatus, ir lyginant prieš tai gautus rezultatus matomas nesutapimas. Paveiksle 42 matoma, kad bandinys su ceolito atlieka įgauna didesnes stiprumo savybes nei cementinio sulfatinio rišiklio bandinys, tačiau pakartojus bandymą, matyti, kad atlieka mažina bandinių stiprį. Įvertinus visus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad ceolitinės atliekos įtaka betonui priklauso nuo maišymo procedūros, cheminių reakcijų vykstančių rišimosi metu. Norint nustatyti tikslų atliekos poveikį, reikėtų atlikti išsamesnius tyrimus.

Vertinant atlikto tyrimo rezultatus matyti, kad ultragarso poveikis didina bandinių pirminį stiprį tiek lenkiant, tiek gniuždant. Bandinių stipris gniuždant po mišinio apdirbimo ultragarsu padidėjo 1,0 MPa, lenkiamasis stipris sulfatinio rišiklio bandiniuose pakito 0,3 MPa, o bandinių su ceolitine atlieka 0,1 MPa.



**Pav. 44** Bandinių su ceolitine atlieka paveiktų ultragarsu stipris gniuždant ir lenkiant

### 3.4. Atsparumo šalčiui nustatymas vienušiu užšaldymu ir atšildymu

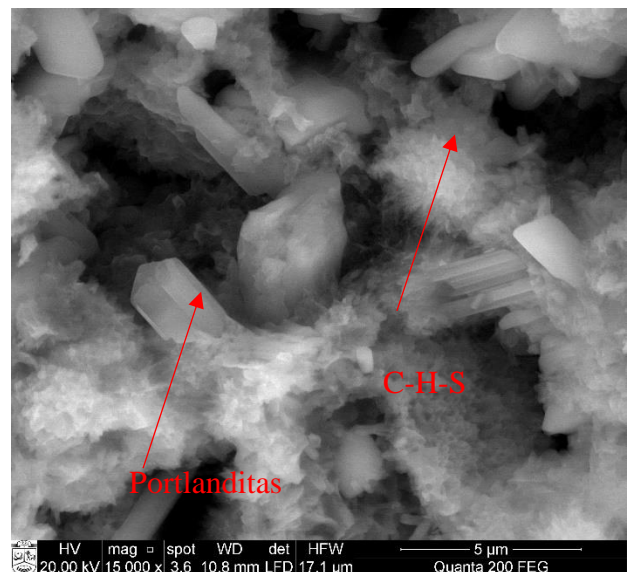
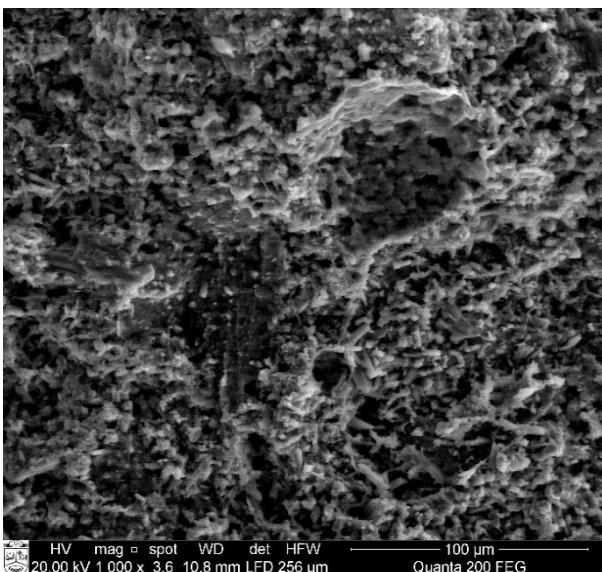
Atliekant tyrimą – ciklinį šaldymą druskos tirpale buvo tikrinamas bandinių kietėjusių 83 paras (naudoti bandiniai po susitraukimo deformacijos tyrimo) ilgaamžiškumas. Bandiniai buvo laikomi šaldytuve ir kaip nurodyta Lietuvos standarte LST 1428-29 pakeičiant temperatūrą nuo  $-20^{\circ}\text{C}$  iki  $+20^{\circ}\text{C}$  per 48 valanda skaičiuojamas vienas ciklas. Bandiniai, kuriuose buvo 20% sulfatinio rišiklio, atlaikė 3 ciklus, etaloninis cemento bandinys po tiek matavimų nebuvo pažeistas. Po 3 ciklų agresyvioje terpėje, sulfatinio rišiklio bandinys pradėjo irti (žr. Paviksle 45). Norint pagerinti bandinio ilgaamžiškumą reikėtų mažinti sulfatinio rišiklio kiekį mišinyje.



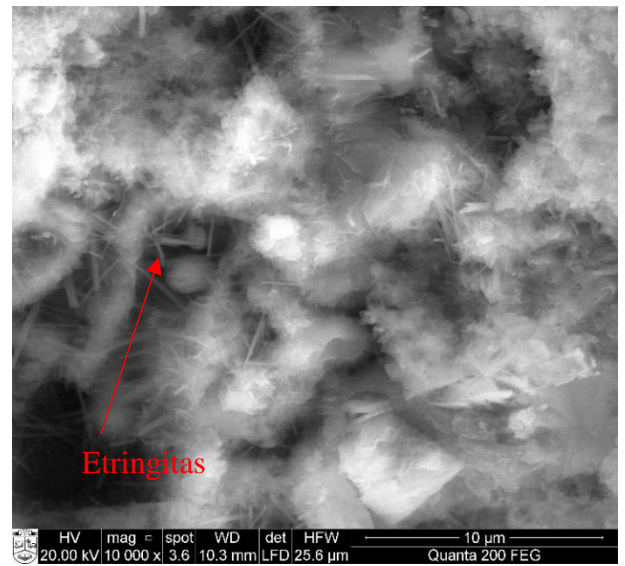
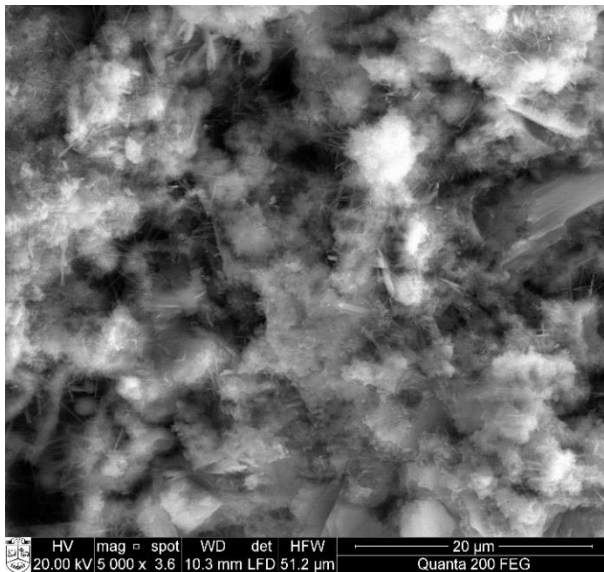
**Pav. 45** Bandiniai po atsparumo šalčiui tyrimo

### 3.5. Struktūros analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

3.6. Iš sukietėjusių bandinių (kietėjimo laikas – 28 paros) paimti kernai, kurie buvo tiriami mikroskopinės analizės būdu. Tiriami buvo dviejų skirtingų sudėčių bandiniai: 1. 100% cementinis bandinys 2. 80% cemento, 20 % sulfatinio rišiklio bandinys (suformuotas po mišinio apdirbimo ultragarsu). Pav. 44 matyti etaloninio cementinio bandinio mikrostruktūra. Iš SEM nuotraukų matyti, kad, cementinį bandinį sudaro dideli kristalai vadinami portlanditu (kalcio hidroksido kristalai).



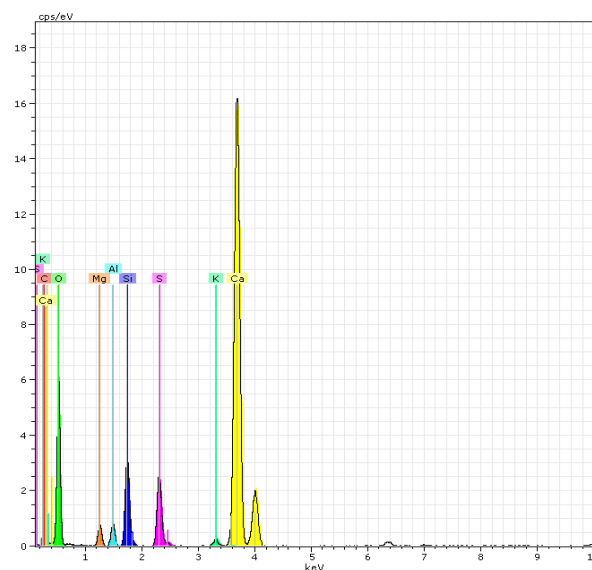
**Pav. 46** Cementinio bandinio SEM nuotrauka



**Pav. 47** Sulfatinio rišiklio (C80/G20) bandinio SEM nuotrauka

Nagrinęjant sulfatinio rišiklio bandinio SEM nuotrauką (žr. Paveiksle 47), galima pastebėti nedidelius adatos formos kristalus, kurie vadinami etringitu. Nuotraukoje taip pat matyti didesni kristalai, kurie kai ir cementiniame bandinyje yra portlanditas, taip pat pastebimi yra ir kalcio hidrosilikatai, kurie yra kietėjančio portlandcemenčio dariniai.

Atlikus sulfatinio rišiklio bandinio elementinę analizę nustatyta, kokie elementai sudaro mišinį. Kaip pavaizduota Paveiksle 48. daugiausiai mišinyje yra kalcio, taip pat pastebėta magnis, kalis, deguonis, siera ir t.t.



**Pav. 48** Sulfatinio rišiklio (C80/G20) elementinė sudėtis

## IŠVADOS

1. Pagal tankio, stiprio gniuždant, lenkiant, pusiau adiabatinio kalorimetro metodus nustatyta, kad racionalus pushidračio sulfatinio rišiklis kiekis tirtoje portlandcemenčio sudėtyje (CEM I 42,5 R) neturėtų viršyti 20%.

2. Atlikus literatūros analizę buvo nustatyta, kad racionalus rišiklio skirto 3D betono mišinio spausdinimui rišimosi pabaigos laikas turėtų kisti nuo 10 iki 20 minučių. Taikant pusiau adiabatinio kalorimetro tyrimo metodą nustatyta, kad parinkus pushidračio sulfatinio rišiklio kiekį nuo 20% iki 40% portlandcemento rišiklyje rišimosi pabaigos laikas nuo 14-20 minučių. Ištyrus anhidrito įtaką portlandcemenčio kietėjimo parametrams, nustatytas, kad bevandenio sulfatinio rišiklio įtaka nežymi arba jos visai nėra.

3. Sukurto racionalaus cementinio sulfatinio rišiklio (C80/20) tankis  $1758 \text{ kg/m}^3$ , stipris gniuždant po 7 parų kietėjimo 8,83 MPa, stipris lenkiant 1,86 MPa, susitraukimo deformacijos - 0,75mm/m, plėtimosi deformacijos (po mirkimo) 0,76mm/m. Sukurto racionalaus betono stipris gniuždant po 2 parų kietėjimo 4,6 MPa, stipris lenkiant 0,8 MPa.

4. Nustatyta, kad bandiniai po 3 paviršinio šaldymo ir atšildymo ciklą 3% NaCl tirpale pakeitė nežymiai spalvą ir suskilinėjo.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. SKRIPKIŪNAS G. *Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės*, Kaunas „Vitae Litera“, 2007, 35-39, 81p. ISBN 978-9955-686-50-7
2. KAMINSKAS A., KAMINSKAS R. *Statybinės medžiagos iš technologinių žaliavų*, Kaunas „Technologija“, 2010, 101-115p. ISBN 978-9955-25-864
3. BALANDIS A., KAMINSKAS R., VAICKELIONIS G., *Statybinių medžiagų chemija II dalis Neorganinių rišamųjų medžiagų chemija*, Kaunas „Technologija“, 2004, 18p. ISBN 9955-09-728-0
4. GURSKIS V., *Statybinių medžiagų laboratoriniai darbai. Metodiniai patarimai*, Kaunas „Ardiva“, 2004, 18p. ISBN 978-9955-896-14-2
5. ELZBUTAS H., *Statybinių medžiagų savybių ir struktūros ypatybių tyrimo metodai. Mokomoji knyga*, „Vitae Litera“. 2007 88p. ISBN 978-9955-686-19-4
6. Mokslinis straipsnis *Gypsum binding materials*, *The Great Soviet Encyclopedia*, 1979 [žiūrėta 2016-05-12] prieiga per internetą: <  
<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Gypsum+Binding+Materials> >
7. Straipsnis *Hydration - dehydration of calcium sulphate III* Francisco 2011 06 22 [žiūrėta 2016-05-12] prieiga per internetą:  
<[https://www.flickr.com/photos/fei\\_company/5859642767/](https://www.flickr.com/photos/fei_company/5859642767/)>
8. Mokslinis straipsnis Otto Ruskulis *Alternatives to Portland Cement*, *United Kingdom*, 2005 [žiūrėta 2016-06-03] prieiga per internetą  
<[http://en.howtopedia.org/wiki/How\\_to\\_Make\\_Alternatives\\_to\\_Portland\\_Cement#Gypsum\\_plaster](http://en.howtopedia.org/wiki/How_to_Make_Alternatives_to_Portland_Cement#Gypsum_plaster)>
9. Mokslinis straipsnis department of Civil Engineering Faculty of Engineering, *The long –term durability performance of gypsum – Portland cement- natural pozzolan blend*, Istanbul, Turkey, 2001 [žiūrėta 2016-05-27]

10. Mokslinis straipsnis Y. Wang, L. Urbonas, D. Heinz *Wasserbeständigkeit von auf REA-Gips basierten Multi- Komponenten-Bindemittelsystemen 2014, Munchen*
11. Mokslinis straipsnis Juilland, P., et al., *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration*. Cement and Concrete Research, 2010. 40(6): p. 831-844.
12. Mokslinis straipsnis Garrault, S. and A. Nonat, *Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations*. Langmuir, 2001. 17(26): p. 8131- 8138.
13. Mokslinis straipsnis A. Quennoz. *Hydration of C3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate, 2011*
14. Mokslinis straipsnis Tenoutasse, N. *The hydration mechanism of C3A and C3S in the presence of calcium chloride and calcium sulfate in The 5th International Symposium on the Chemistry of Cement 1968*. Tokyo.
15. Mokslinis straipsnis Giovanni Cesaretti, Enrico Dini , Xavier De Kestelier, Valentina Colla , Laurent Pambaguian, *Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology*. Italy, UK , 2012.
16. Mokslinis straipsnis Paul Sandberg. *Optimization of Cement Sulphate, USA*
17. Mokslinis straipsnis K. Butkutė, V. Vaitkevičius, V. Kerševičius *Ceolitinio priedo ir aluminatinio cemento įtaka savaime išsilyginančio grindų skiedinio deformacijoms*.
18. Mokslinis straipsnis M. Mičelytė, D. Kaminskas, D. Vaičiukynienė, A. Kantautas. *Portlandcemenčio tinkamumo termino prailginimas naudojant ceolitinį priedą*. 2013 Kaunas
19. Cemento duomenų lapai. Prieiga per internetą <[cementas.lt/get.php?f.308](http://cementas.lt/get.php?f.308)> [žiūrėta 2016-06-13]
20. Silicio mikrodulkių techniniai duomenys. Prieiga per internetą: <[deu.sika.com/dms/...get/.../Silicoll\\_P\\_unkompaktiert\\_SDB.pdf](http://deu.sika.com/dms/...get/.../Silicoll_P_unkompaktiert_SDB.pdf)> [žiūrėta 2016-06-13]
21. Statybinio gipso techniniai duomenys. Prieiga per internetą: <<http://www.knauf.lt/produktai-ir-sistemas/baugips.html>> [žiūrėta 2016-06-13]
22. Ultragarso dipergatoriaus Bandelin electronic techniniai duomenys. Prieiga per internetą: <[http://bandelin.com/prospekte/Laboratory\\_brochure\\_GB\\_BANDELIN.pdf](http://bandelin.com/prospekte/Laboratory_brochure_GB_BANDELIN.pdf)> [žiūrėta 2017 01 10]



23. Skaitmeninės statybos diegimas, vystymas ir nauda. Prieiga per internetą: <  
<http://skaitmeninestatyba.lt/apie-skaitmenine-statyba> > [žiūrėta 2017-04-22]
24. 3D spausdinimo technologijos vystymas. Prieiga per internetą: <  
<https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/history/>> [žiūrėta  
2017-04-22]
25. 3D spausdinimo technologijos pritaikymas. Prieiga per internetą: <  
<https://redshift.autodesk.com/history-of-3d-printing/>> [žiūrėta 2017-04-22]
26. Pastatų ir konstrukcijų spausdinimo technologija. Prieiga per internetą: <  
<http://www.wired.co.uk/article/architecture-and-3d-printing> > [žiūrėta 2017-04-22]
27. Pirmasis pasaulyje spausdintas pastatas taikant 3D technologiją. Prieiga per internetą: <  
<https://www.cnet.com/news/worlds-first-3d-printed-apartment-building-constructed-in-china/>> [žiūrėta 2017-04-22]
28. Prieiga per internetą: < <http://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/165450-Lab-Tech-Face-Off-ICP-AES-vs-ICP-OES-vs-ICP-MS/> > [žiūrėta 2017-04-29]
29. Bevandenio sulfatinio rišiklio techniniai duomenys. Prieiga per internetą: <  
<http://www.krone-gips.de/inhalte/produkte/industrie/anhydrit/anhydrit.html> >
30. Primas 3D spausdintas pastatas. Prieiga per internetą: < <http://officeofthefuture.ae/#> > [žiūrėta  
2017-05-18]
31. 3D spausdinimo statybos pritaikymas praktikoje. Prieiga per internetą:  
<<http://www.3ders.org/articles/20150909-lewis-grand-hotel-andrey-rudenko-to-develop-worlds-first-3d-printed-hotel.html>> [žiūrėta 2017-05-18]
32. LST EN 12390-7:2009 Sukietėjusio betono bandymai. 7 dalis. Sukietėjusio betono tankis:  
*Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009.
33. LST EN 206:2013+A1:2017 Betonai. Specifikacija, eksploatacinės savybės, gamyba ir  
atitiktis: *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2017.
34. LST EN 12390-5:2009/P:2011. Sukietėjusio betono bandymai. 5 dalis. Bandinių lenkimo  
stipris. *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.

35. LST EN 12617-4:2003. Betoninių konstrukcijų apsauginiai ir remontiniai produktai bei sistemos. Bandymo metodai. 4 dalis. Susitraukimo ir išsiplėtimo nustatymas. *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2003.
36. LST EN 196-9:2010. Cemento bandymų metodai. 9 dalis. Hidratacijos šiluma. Pusiau adiabatiniis metodas. *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2010.
37. LST EN 12390-3:2009 „Sukietėjusio betono bandymai. 3 dalis. Bandinių gniuždymo stipris: *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009.
38. LST EN 12390-4:2003. Betono bandymas. 4 dalis. Stipris gniuždant. Bandymo mašinų techniniai reikalavimai.
39. LST 1428-19:2016 „Betonas. Bandymo metodai. 19 dalis. Atsparumo šalčiui nustatymas vienpusiu užšaldymu ir atšildymu: *Lietuvos standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2016.

# **PRIEDAI**