



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Ieva Vilkaitė

**DISPERGAVIMO ULTRAGARSU ĮTAKA OPOKOS IR ŠLAKO
PRIEDŲ POVEIKIUI CEMENTO HIDRATACIJAI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Irmantas Barauskas

KAUNAS, 2018

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**DISPERGAVIMO ULTRAGARSU ĮTAKA OPOKOS IR ŠLAKO
PRIEDŲ POVEIKIUI CEMENTO HIDRATACIJAI**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Recenzentas

Prof. dr. Rimvydas Kaminskas

Projektą atliko

Ieva Vilkaitė

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. dr. R. Kaminskas
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

Dekano įsakymas ST18-F-02-3
2018 m. balandžio mėn. 11 d.

Mokslinio–tiriomojo pobūdžio
MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentei Ievai Vilkaitei

1. Projekto tema: Dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako priedų poveikiui cemento hidratacijai.
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas: Ištirti dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako poveikiui cemento hidratacijai.

Darbo uždaviniai: Nustatyti opokos dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių hidratacijai ir kietėjimui. Nustatyti opokos malimo kinetiką bei granulimetrines sudėtis. Nustatyti smulkiai maltos ir ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.

Nustatyti smulkiai malto ir ultragarsu disperguoto šlako įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.

3. Projekto sudėtinės dalys:

1. Literatūros apžvalga
2. Medžiagos ir tyrimų metodai
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas
4. Technologinės rekomendacijos
5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Užduoties išdavimo data 2018 m. vasario mėn. 4 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018 m. gegužės mėn. 25 d.

Vadovas: doc. dr. I. Barauskas

2018 vasario 4 d.

Užduotį gavau, studentė: Ieva Vilkaitė

2018 vasario 4 d.



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Ieva Vilkaitė

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

„Dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako priedų poveikiui cemento hidratacijai”
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

Patvirtinu, kad mano, **Ievos Vilkaitės**, baigiamasis projektas tema „Dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako priedų poveikiui cemento hidratacijai“ 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)

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	6
LENTELIŲ SĄRAŠAS	7
SANTRAUKA.....	8
SUMMARY.....	10
SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI	12
ĮVADAS.....	13
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Cemento sudėtis ir tipai.....	14
1.2. Portlandcemenčio hidratacija	15
1.2.1.Hidratacijos mechanizmas	17
1.3. Sudėtinių cementų mineraliniai priedai	17
1.3.1. Šlakas	18
1.3.2. Opoka	18
1.3.3. Sudėtinių Portlandcemenčių su šlaku ir opoka hidratacija.....	19
1.4. Ultragarso veikimo principas	21
1.5. Ultragarsinis dispergavimas	23
1.5.1. Ultragarsinio dispergavimo poveikis cemento priedams	25
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	29
2.1. Naudotos medžiagos	29
2.2. Tyrimų metodai	30
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	33
3.1. Opokos dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių hidratacijai ir kietėjimui	33
3.2 Opokos malimo kinetika bei granulimetrinės sudėtys	39
3.3. Smulkiai maltos ir ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.....	41
3.4. Smulkiai malto ir ultragarsu disperguoto šlako įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.....	48
4.TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS.....	58
5.DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....	61
IŠVADOS	65
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	66

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Cemento mineralų hidratacija ir hidratacijos produktų susidarymas.....	15
1.2 pav. Nanodalelių dispergavimas ultragarsu vandeninėje terpėje	24
1.3 pav. Kavitacinių burbulų formavimasis, augimas ir sprogimas	25
3.1. pav. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių stipris gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo	33
3.2. pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	35
3.3. pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	36
3.4. pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	36
3.5. pav. Bandinių po 7 (a), 28 (b) ir 84 (c) parų kietėjimo DSK kreivės	37
3.6 pav. Opokos granulimetrinė sudėtis.....	39
3.7. pav. 20 minučių maltos ir 20 minučių ultragarsu veiktos opokos granulimetrinė sudėtis	40
3.8. pav. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių stipris gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo	41
3.9. pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	42
3.10. pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	43
3.11. pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	44
3.12. pav. Bandinių po 7 (a), 28 (b) ir 84 (c) parų kietėjimo DSK kreivės	45
3.13. pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo FT-IR analizės kreivės	47
3.14. pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo FT-IR analizės kreivės	47
3.15. pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo FT-IR analizės kreivės	48
3.16. pav. Šlako granulimetrinė sudėtis	50
3.17. pav. Sudėtinio cemento bandinių stipris gniuždant po 7 ir 28 parų kietėjimo.....	51
3.18. pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės.....	53
3.19 pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo DSK kreivės	54
3.20 pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo FT–IR analizės kreivės	56
4.1 pav. Betono mišinio gamybos iš opokos ir cemento principinė technologinė schema.....	58
4.2 pav. Supaprastinta betono mišinio gamybos iš opokos ir cemento principinė schema.....	59
5.1 pav. Asmeninių apsaugos priemonių naudojimas dirbant su cementinėmis medžiagomis.....	61
5.2 pav. Darbo su vibraciniu diskiniu malūnu apsaugos priemonių ženklavimas.....	62
5.3 pav. Darbo su ultragarsiniu aparatu apsaugos priemonių ženklavimas.....	62

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Cemento CEM I 42,5R cheminė sudėtis	29
2.2 lentelė. Opokos cheminė sudėtis	29
2.3 lentelė. Šlako cheminė sudėtis	29
2.4 lentelė. Sudėtinio cemento bandinių sudėtys	30
2.5 lentelė. Sudėtinio cemento su malta ir ultragarsu apdorota opoka bandinių sudėtys.....	31
2.6 lentelė. Sudėtinio cemento su malta ir ultragarsu apdorota šlaku bandinių sudėtys.....	31
3.1 lentelė. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių masės po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo.....	34
3.2 lentelė. Masės nuostoliai terminų virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo.....	38
3.3 lentelė. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių masės po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo.....	41
3.4 lentelė. Masės nuostoliai terminų virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo.....	46
3.5 lentelė. Sudėtinio cemento su malta ir ultragarsu apdorotu šlaku bandinių sudėtys	49
3.6 lentelė. Sudėtinio cemento bandinių masės po 7 ir 28 parų kietėjimo.....	51
3.7 lentelė. Masės nuostoliai terminų virsmų metu po 7 ir 84 parų kietėjimo ..	55
5.1 lentelė. Darbe naudotų pavojingų reagentų ir žaliavų saugos duomenys.....	63

Vilkaitė, Ieva. Dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako priedų poveikiui cemento hidratacijai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Irmantas Barauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: ultragarsas, dispergavimas, cementas, hidratacija, šlakas, opoka.

Kaunas, 2018. 71 p.

SANTRAUKA

Viena iš pagrindinių cemento pramonės užduočių yra CO₂ emisijos mažinimas, cemento gaminių ilgaamžiškumo ir eksploatacinių savybių gerinimas bei efektyvus vietinių žaliavų naudojimas siekiant sumažinti klinkerio dalį cemento gamyboje. Dažnai klinkerio dalis yra keičiama aktyviais mineraliniais priedais, kurie yra miltelių pavidalu. Tačiau daugelio labai smulkių medžiagų naudojimo problema yra ta, kad jos yra linkusios aglomeruotis. Dėl šios priežasties dažnai sumažėja jų paviršiaus plotas. Todėl ultragarsinis aglomeratų struktūrų suskaidymas vandeninėje ir bevandenėje suspensijoje leidžia panaudoti visą smulkių medžiagų potencialą – kuo smulkesnė cemento priedo medžiaga, tuo geriau ji veikia kaip mikroužpildas, todėl pagreitėja cemento hidratacija ir aktyvumas. Dėl smulkių sferinių dalelių padidėja gniuždomasis ir lenkiamasis stipris, sumažėja cemento kompozitų poringumas ir padidėja patvarumas. Naudojant ultragarsinį dispergavimą tokioms mineralinėms priemonėms kaip opoka, šlakas, bandiniams suteikiamas didesnis mechaninis atsparumas ir pralaidumas nei bandiniams, kurių mišiniai nebuvo veikti ultragarsu.

Tiriamąjį darbo metu buvo ištirta dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako poveikiui cemento hidratacijai, nustatyta opokos dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių hidratacijai ir kietėjimui, ištirta opokos malimo kinetika bei granulimetrinės sudėties, nustatyta smulkiai maltos ir ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui bei nustatyta smulkiai malto ir ultragarsu disperguoto šlako įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui. Siekiant nustatyti optimalias sąlygas bei bandinių sudėtis, opokos (arba šlako) kiekis visuose bandiniuose kito nuo 15 iki 25 %, o ultragarso trukmės keičiamos nuo 10 min iki 30 min. Suformuoti bandiniai hidratuoti 28–84 paras vandenyje 20 °C temperatūroje. Cemento bandiniai analizuoti rentgeno spinduliuotės difrakcine analize, diferencine skenuojančiąja kalorimetrija ir termogravimetrija, FT–IR spektrine analize.

Nustatyta, kad ultragarsas turi didelę įtaką opokos dalelių smulkumui, nes maltos bei 20 minučių veiktos ultragarsu opokos 50 % medžiagos sudaro daugiausia 1,1 μm ir 90 % – 4,3 μm vidutinio skersmens dalelės, o tik maltos – atitinkamai 50 % medžiagos sudaro 2,5 μm ir 90 % – 15,1 μm skersmens dalelės. Nustatyta, kad opokos dispergavimo trukmė turi didelę įtaką

cemento bandinių stipruminėms savybėms: didžiausiu stipriu gniuždant tiek po 7, 28 ir 84 parų (atitinkamai 59, 65 ir 71 MPa) pasižymėjo bandiniai, kuriuose opoka veikta 20 min ultragarsu. Iširta, kad geriausiomis stipruminėmis savybėmis pasižymėjo bandiniai, kuriuose Portlandcemenčio klinkerio buvo pakeista 15 % ir 20 % malta ir ultragarsu disperguota opoka. Atsižvelgiant į tai, kad šių bandinių stiprio gniuždant skirtumai nėra dideli (~ 5 %), tikslinga naudoti 20 % maltos ir ultragarsu disperguotos opokos priedą. Įrodyta, kad opokos veikimas ultragarsu paskatino kalcito ir portlandito dalyvavimą cemento hidratacijos reakcijose, o bandiniuose su malta ir ultragarsu apdorota opoka pucolaninė reakcija intensyviai vyksta jau iki 28 parų hidratacijos. Šlako apdorojimas ultragarsu aktyvina priedą ir daro didžiausią įtaką bandinių stiprių savybėms iki 7 parų hidratacijos.

Vilkaitė, Ieva. The influence of ultrasound dispersion on the effect of opoca and slag additives on cement hydration. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. doc. dr. Irmantas Barauskas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Key words: ultrasound, dispersion, cement, hydration, slag, opoca

Kaunas, 2018. 71 p.

SUMMARY

One of the main goals of the cement industry are reducing CO₂ emission, improving cement products durability and exploitational properties, also an effective local resources usage to reduce clinker in cement production. Usually clinker is substituted by active mineral additives which are in powder form. There is a problem using small particle material, because they agglomerate and because of that their surface are decreases. Ultrasound assisted agglomerated structure breaking down in aqueous and anhydrous suspensions result in a more effective usage of small particle materials, because the finer the cement additive is, the better it acts as a micro filler – cement hydration and activity increases. When using fine spherical particles, compressive and bending strengths increases, cement composites becomes less porous and more durable. Using ultrasound dispersion on samples with mineral additives like opoca and slag, samples have increased mechanical resistance and permeability when compared to samples without ultrasound dispersion.

During research, impact of ultrasound dispersed opoca and slag to cement hydration was tested, duration of ultrasound dispersion of opoka influence on sample hydration and hardening, opoca grinding kinetics and particle sizes were analyzed, finely milled and ultrasound dispersed opoca and slag different amount influence on sample hydration and hardening were determined. In order to determine optimal conditions and sample compositions, opoca (or slag) amount in all samples varied from 15 % to 25 %, ultrasound dispersion duration varied from 10 minutes to 30 minutes. Samples were formed and hydrated for 28–84 days in water at 20 °C temperature. Cement samples analyzed by methods: X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC-TG), FT-IR spectral analysis.

Ultrasound had a large impact on opoca particle size – opoca that was milled and ultrasound dispersed for 20 minutes, 50 % of material were mostly composed of 1,1 μm and 90 % – 4,3 μm average sized particles, when opoca was only milled, 50 % of material were composed of 2,5 μm and 90 % – 15,1 μm diameter particles.

Dispersion duration had a large impact on cement samples strength properties. Biggest compressive strength was examined in samples with opoca, that was dispersed for 20 minutes – after 7, 28 and 84 days compressive strength was 59, 65 and 71 MPa.

It was determined that samples, where Portland cement clinker was exchanged with 15 % and 20 % of milled and ultrasound dispersed opoca, demonstrated the best strength properties. Counting in that differences of compressive strength between these samples were small (about 5 %), so 20 % of milled and ultrasound dispersed opoca should be used.

It was proven that affecting opoca with ultrasound promoted involvement of calcite and portlandite in hydration reactions, in samples with milled and ultrasound dispersed opoca pozzolanic reaction was present before 28 days of hydration.

Slag ultrasound dispersion had the biggest impact on sample strength properties up to 7 days of hydration.

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

AFm – monosulfoaliuminatas

AFt – trisulfoaliuminatas

CC – kalcio karbonatas (kalcitas)

CH – kalcio hidroksidas (portlanditas)

C₃A – trikalcio aliuminatas

C₄AF – braunmileritas

C₂S – dikalcio silikatas

C₃S – trikalcio silikatas

C–S–H – kalcio hidrosilikatas

D – dolomitas

DSK–TG – diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija

E – etringitas

FT–IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

G – gipsas

MC – MgCO₃

V/C – vandens ir cemento santykis

Q – kvarcas

IVADAS

Viena iš pagrindinių cemento pramonės technologijų vystymo kryptių yra efektyvus vietinių žaliavų panaudojimas mažinant klinkerio dalį cemento gamyboje. Cemento gaminių ilgaamžiškumo ir eksploatacinių savybių gerinimas bei klinkerio poreikio cemento gamyboje mažinimas yra esminiai racionalaus gamtos išteklių naudojimo ir CO₂ emisijos mažinimo elementai.

Cemento mineralinių priedų (opokos) aktyvumas priklauso nuo amorfinio SiO₂ kiekio, kuris reaguoja su cemento hidratacijos metu susidarantiu Ca(OH)₂. Be to, jei priedą sudaro smulkesnės nei cemento dalelės, jos gali užpildyti tuštumas tarp cemento dalelių (veikia kaip mikroužpildas) ir dėl to padidinti cemento akmens stiprumo savybes. Itin smulkios sferinės dalelės dėl didesnio reaktingumo ir supakavimo laipsnio turi didesnę įtaką cemento akmens stipriui gniuždant. Tačiau smulkiai malti mineraliniai priedai, ypač tie, kurių dalelės mažesnės nei 1 μm, yra linkę aglomeruotis, o susidarę aglomeratai cemento tešlos maišymo metu nesuyra, todėl prastina gaminio stiprio savybes. Mineralinių priedų ultragarsinis dispergavimas gali suskaldyti susidarančius aglomeratus ir padidinti priedų aktyvumą. Aktyvintų mineralinių priedų naudojimas gali pagerinti cemento gaminių savybes: užtikrinti didesnę stiprį gniuždant, mažesnę vandens pralaidumą, susitraukimą bei padidinti cheminį atsparumą.

Darbo tikslas

Ištirti dispergavimo ultragarsu įtaka opokos ir šlako poveikiui cemento hidratacijai.

Darbo uždaviniai

1. Nustatyti opokos dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių hidratacijai ir kietėjimui.
2. Nustatyti opokos malimo kinetiką bei granulimetrines sudėtis.
3. Nustatyti smulkiai maltos ir ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.
4. Nustatyti smulkiai malto ir ultragarsu disperguoto šlako įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Cemento sudėtis ir tipai

Portlandcementis (OPC, įprastinis Portlandcementis) yra dažniausiai naudojamas cemento tipas. Tai pagrindinė betono, skiedinio, tinko ir daugumos ne specialių skiedinių sudedamoji dalis. Portlandcementis yra hidraulinis rišiklis, kurio didžiąją dalį sudaro klinkeris ir gipsas (reguliuoja rišimosi trukmę). Į sudėtinį Portlandcementį taip pat dedama 10–30 % pucolaninių medžiagų (dirbtinių ar natūralių), siekiant pagerinti cemento bandinių savybes [1].

Klinkeris yra daugiafazis mišinys, sudarytas iš daugiau nei 30 sudėtinių fazių. Klinkeris gaminamas sumaišius ir iškaitinus aukštoje temperatūroje iki sukepimo tam tikros sudėties žaliavų mišinį, kuris vėliau aušinamas vandeniu arba oru [2].

Portlandcemenčio klinkeris yra hidraulinė medžiaga, kurioje daugiau kaip 95 % sudaro CaO, SiO₂, Al₂O₃ ir Fe₂O₃. Likusius 5 % sudaro MgO, TiO₂, P₂O₅, SO₃ ir šarmai. Klinkeryje jie nėra atskiri oksidai, bet egzistuoja kaip junginiai, susidedantys iš dviejų ar daugiau oksidų. Mineralinės fazės dažniausiai yra 30–60 μm dydžio, kur daugiausiai yra alito, belito, kalcio aluminato ir braunmilerito [3]:

- C₃S arba 3CaO·SiO₂ – trikalčio silikatas arba alitas;
- C₂S arba 2CaO·SiO₂ – dikalcio silikatas arba belitas;
- C₃A arba 3CaO·Al₂O₃ – trikalčio aluminatas;
- C₄AF arba 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – tetrakalcio aliumoferitas arba braunmileritas.

Alitas sudaro 50–70 % Portlandcemenčio klinkerio ir yra viena iš svarbiausių jo sudedamųjų dalių. Alitas – kristalinės struktūros trikalčio silikatas, kuris greitai reaguoja su vandeniu, o tokie cementai pasižymi didesniu pradiniu stiprumu ir šilumine energija. Belitas sudaro 15–30 % Portlandcemenčio klinkerio. Tai dikalcio silikatas su joniniais pakeitimais, kurio stiprumo savybių padidėjimas pastebimas tik vėlesniame hidratacijos periode. Trikalčio aluminatas sudaro 5–10 % Portlandcemenčio klinkerio. Cemento sudėtyje esant daugiau trikalčio aluminato ir alito yra pastebimas greitesnis kietėjimas, todėl rišimosi greičiui kontroliuoti papildomai dedamas gipsas. Braunmileritas sudaro 5–15 % Portlandcemenčio klinkerio [4, 5].

Cemento kokybė paprastai vertinama pagal jo atsparumą gniuždymui. Tai labiausiai priklauso nuo klinkerio cheminės sudėties, sukepimo laipsnio ir laisvo kalcio oksido [4].

Pagal cheminę sudėtį arba klinkerį pakeičiančių priedų rūšį išskiriamos 5 pagrindinės įprastinių cementų atmainos [6]:

- 1) Portlandcementis – CEM I;
- 2) sudėtinis Portlandcementis – CEM II;

- 3) šlakinis cementas – CEM III;
- 4) pucolaninis cementas – CEM IV;
- 5) mišrusis cementas – CEM V.

Pagal stiprį (aktyvumą) cementai skirstomi į klases. Gaminamas trijų pagrindinių klasių cementas: 32,5; 42,5; 52,5. Cemento klasės – standartinių cementinio skiedinio bandinių, kietėjusių 28 paras, su 95 % tikimybe garantuotas stipris gniuždant, išreikštas N/mm^2 (MPa). Pagal kietėjimo greitį cementai būna: įprastinio ankstyvojo stiprio – N, greitai kietėjantys – R ir lėtai kietėjantys – L. Jei cemente šarminių oksidų Na_2O , K_2O kiekis neviršija 0,8 %, pažymima raidėmis MA [6].

1.2 Portlandcemenčio hidratacija

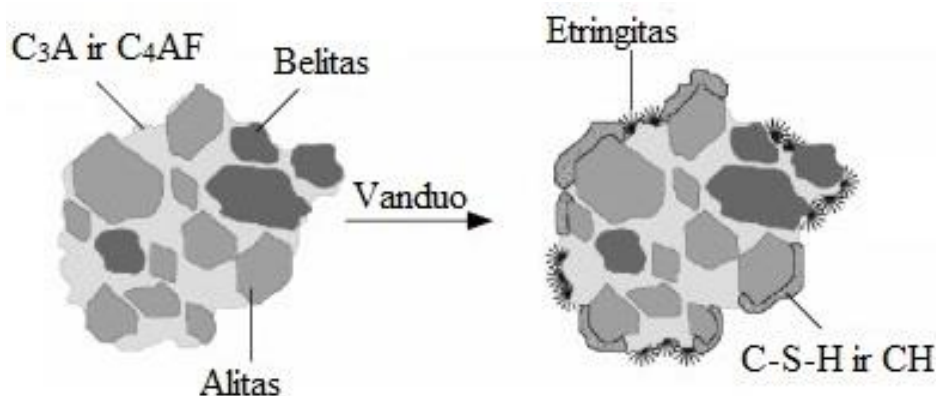
Cemento hidratacija yra stipri egzoterminė reakcija, kuri vyksta tokiais etapais [7]:

- 1) tirpimo procesai;
- 2) ankstyvasis periodas;
- 3) greitėjimo periodas;
- 4) lėtėjimo periodas;
- 5) reakcijų nusistovėjimas.

Cemento hidratacijai didžiausią įtaką daro cemento mineralinė sudėtis, cemento smulkumas, temperatūra, vandens ir cemento santykis [7].

Kai Portlandcementis maišomas su vandeniu, išsiskiria didelis šilumos kiekis. Ši šiluma vadinama hidratacijos šiluma ir ji yra cheminės reakcijos rezultatas tarp cemento ir vandens [7].

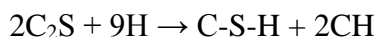
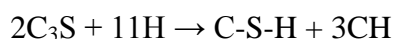
Cemento hidratacija – tai cheminis procesas, kurio metu kalcio silikatinės ir aluminatinės mineralinės medžiagos reaguoja su vandeniu, todėl susidaro vadinamieji hidratacijos produktai – nauji cementiniai junginiai, tokie kaip kalcio hidrosilikatas C-S-H ir kalcio hidroksidas CH [8].



1.1 pav. Cemento mineralų hidratacija ir hidratacijos produktų susidarymas [9]

Hidratacijos metu 50–70 % paprasto Portlandcemenčio hidratuojasi į C-S-H ir iki 28 % Portlandcemenčio hidratuojasi į CH. Skirtingai nuo CH kristalų, kurie nedaro didelės įtakos

matricos atsparumui, C–S–H yra pagrindinis cemento hidratacijos junginys, lemiantis bandinių stiprumą. Šis amorfinis mineralas, kurio kristališkumo laipsnis labai žemas, susidaro C₃S ir C₂S mineralams reaguojant su vandeniu [8]:



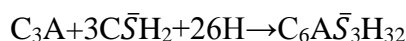
Trikalcio aluminatas labai greitai reaguoja su vandeniu. Rišiklyje nenaudojant gipso, jis greitai ištirpsta vandenyje. Dėl to susidaro šešiakampiai kalcio hidroaluminatai (C₂AH₈, C₄AH₁₉, C₄AH₁₃), kurie vėliau virsta stabiliu C₃AH₆ [8]:



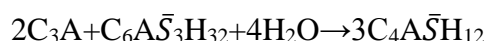
Gipsas yra būtinas cemento gamybos komponentas, kuris dažniausiai naudojamas cemento rišimosi greičiui reguliuoti. Tačiau cemento sudėtyje esantis gipsas gali pakeisti tokias mechanines cemento savybes kaip stiprumas, susitraukimas ir plėtimasis vandenyje. Be to, siekiant sumažinti cemento gamybai reikalingą energiją, gipsas dažnai dedamas į klinkerį jo aušinimo metu [10].

Sulfato šaltinis gali būti vienas lemiamų veiksnių cemento gamyboje. Yra žinoma, kad anhidritas labai lėtai tirpsta vandenyje, o tai daro įtaką etringito formavimuisi, taigi ir cemento atsparumui ypač ankstyvame amžiuje [11]. Anot Aghabaglou ir kt., [12], mechanines cemento pastos ir skiedinio savybes labiau veikia CaSO₄·1/2H₂O, nors cemento pramonės srityje dažniausiai naudojamas gipsas (CaSO₄ · 2H₂O). Portlandcementyje paprastai yra maždaug 5 % gipso, bet atsižvelgiant į Europos standartą EN 197–1 – mažiau nei 4 % [8].

Esant vandeniui, gipsas greitai reaguoja su C₃A ir gaunama AFt fazė, vadinama etringitu (C₆AS₃H₃₂) [8]:

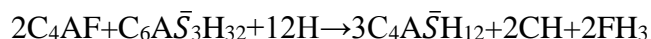
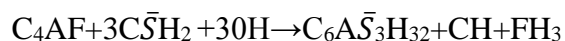


Veikiant lėtėjimo mechanizmui, formuojasi labai smulkūs etringito kristalai, kurie sukuria apsauginę plėvelę cemento dalelių paviršiuje, kuri atstumia vandenį ir lėtina cemento rišimąsi. Po gipso sunaudojimo likęs C₃A reaguoja su susidariusiu etringitu ir gaunama AFm fazė (kalcio monosulfoaluminatas) [8]:



Panašiai vyksta ir braunmillerito reakcija su gipsu ir be gipso, tik ji vyksta daug lėčiau negu C₃A ir išsiskiria mažesnis šilumos kiekis [8]:





1.2.1 Hidratacijos mechanizmas

Siūlomi du Portlandcemenčio hidratacijos mechanizmai. Hidratacijos mechanizmas per tirpalą apima bevandenių junginių tirpimą iki joninių sudedamųjų dalių, hidratų susidarymą tirpale (dėl jų mažo tirpumo) bei hidratų nusodinimą iš persotinto tirpalo. Taigi šis mechanizmas numato visišką pradinio junginio sudedamųjų dalių pasikeitimą, vykstant cemento hidratacijai. Pagal kitą siūlomą mechanizmą, vadinamą topocheminiu, reakcijos vyksta tiesiogiai per bevandenio cemento junginių paviršių. Remiantis elektronine mikroskopija teigiama, kad ankstyvojoje hidratacijos stadijoje vyrauja hidratacijos mechanizmas per tirpalą. Vėlesnėse stadijose, kai joninis mobilumas tirpale tampa ribotas, likutinės cemento dalelės hidratuoja pagal topocheminę teoriją. Kadangi Portlandcementis susideda iš heterogeninių mišinio komponentų, hidratacijos procesas susideda iš tuo pačiu metu vykstančių reakcijų tarp junginių ir vandens. Tačiau ne visi junginiai hidratuoja tokiu pačiu greičiu. Žinoma, kad aluminatai hidratuoja daug greičiau nei silikatai. Tačiau silikatai, kurie sudaro apie 75 % paprasto Portlandcemenčio, užima svarbesnį vaidmenį nustatant kietėjimo ypatybes (stiprio augimą) [13].

1.3 Sudėtinių cementų mineraliniai priedai

Mineralinių priedų naudojimas, pakeičiant dalį cemento, yra vienas iš būdų, siekiant sumažinti cemento gamybai sunaudojamą energiją ir poveikį aplinkai. Naudojant net iki 70 % mineralinių priedų cementinėms medžiagoms gaminti, galima užtikrinti stabilią, patvarią, ekonomišką ir švaresnę aplinką, nes sumažėja išmetamo CO₂ kiekis, taip pat perdirbamos pramoninės atliekos [14].

Cemento mineraliniai priedai yra dispersinės natūralios ar pramoninės medžiagos (dažniausiai neorganinės ir netirpios vandenyje), kurių dalelių dydis yra mažesnis nei 0,16 mm (priešingai nei užpildai). Naudojant mineralinius priedus cemento mišiniuose padidinamas bandinių stiprumas. Mineraliniai priedai (ceolitai, šlakai, SiO₂ mikrodulkės ir kiti) yra vieni perspektyviausių betono komponentų, kuriant naujas statybines medžiagas, pvz., aukštos kokybės betonų, specialiųjų betonų, sunkiuosius metalus sugeriančius betonų arba net radioaktyviąją spinduliuotę slopinančius betonų. Šie priedai pagreitina Portlandcemenčio hidratacijos eigą, keičia jo fizines ir mechanines savybes [15].

Aktyvūs mineraliniai priedai skirstomi į tris grupes [16]:

- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra amorfinis SiO₂ (diatomitai, trepeliai, opoka, SiO₂ mikrodulkės);

- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra dehidratuotas molis, pelenai, šlakai;
- priedai, kurių pagrindą sudaro stikliškosios būsenos silikatai ir aliumosilikatai (vulkaniniai pelenai, tufai, pemzos).

1.3.1 Šlakas

Aukštakrosnių šlakas yra šalutinis produktas, gautas ketaus gamybos metu aukštakrosnėse. Jis sudarytas iš geležies rūdos sudedamųjų dalių. Kai išlydytas šlakas aušinamas vandeniu, susidaro granuliuotas stikliškos formos aukštakrosnių šlakas, pasižymintis latentinėmis hidraulinėmis savybėmis. Smulkiai sumaltas šlakas, sumaišytas su Portlandcemenčiu, pasižymi ir puikiomis cementinėmis savybėmis. Nustatyta, kad šlako reakingumui įtakos turi tokios medžiagos savybės, kaip cheminė sudėtis, mineraloginė sudėtis, smulkumas ir aktyvacijos tipas [17].

Šlakas yra kalkių, silicio dioksido ir aliuminio oksido mišinys, taigi savo sudėtimi jis panašus į Portlandcementį, skiriasi tik sudedamųjų dalių kiekiai ir proporcijos. Teigiama, kad apie 95 % aukštakrosnių šlako turi būti sudaryta iš silicio, kalcio, aliuminio, magnio ir deguonies [18].

Šlako cheminė sudėtis yra vienas iš svarbiausių rodiklių, lemiančių jo savybes. Nustatyta, kad kristalitų buvimas stikliškoje struktūroje pagerina šlako reakingumą. Be to, buvo pastebėta, kad hidraulinis aktyvumas didėja, didėjant CaO, Al₂O₃ ir MgO kiekiui ir mažėja, didinant SiO₂ kiekį. Pagal Europos standartą ENV 197–1: 1992 ir Didžiosios Britanijos standartus, CaO ir MgO masės ir SiO₂ masės santykis turi būti didesnis kaip 1,0. Šis santykis užtikrina aukštą šarmingumą, be kurio šlakas būtų hidrauliškai neaktyvus [17].

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas yra geležies pramonės atlieka, naudojama klinkerio arba Portlandcemenčio daliniam pakeitimui. Naudojant šlaką kaip cemento pakaitalą, padidėja betono tinkamumas, stiprumo savybės, sumažėja hidratacijos šiluma, pralaidumas ir poringumas. Šiuo metu visame pasaulyje naudojamas sudėtinis cementas, kuriame šlako gali būti net iki 85 % [14].

1.3.2 Opoka

Opoka yra nuosėdinės kilmės uoliena, kuri susideda iš labai smulkių opalo (SiO₂·nH₂O) grūdelių, kalcio karbonato, kvarco, lauko špatų, gliaukonito ir kitų priemaišų. Lietuvos vakarinėje dalyje yra dideli opokos kiekiai Stoniškio–Žemaitkiemio masyve, maždaug 10–15 m gylyje, o Pietų Lietuvoje opokos klodai slūgso didesniame negu 100 m gylyje. Atidengtame Stoniškio karjere vyrauja tamsiai pilka tanki karbonatinė opoka. Joje yra ir šviesiai pilko opokos mergelio. Šių uolienuų mišinys vadinamas karbonatine opoka. Ji susideda maždaug iš 50 % opalinio silicio dioksido ir 48 % kalcio karbonato. Opokos vidutinė procentinė sudėtis tokia:

SiO₂ – 56,7 %; Al₂O₃ – 2,2 %; Fe₂O₃ – 1,4 %; CaO – 21,7 %; MgO – 0,4 %; CO₂ – 17,5 %; kaitmenys – 18,2 % [19].

Stoniškių telkinio opoka seniau daugiausiai naudota kaip aktyvus hidraulinis priedas Portlandcemenčio gamyboje, būtent ši uoliena pakeitė iki tol iš Briansko srities (Rusija) importuotą trepelą. Tačiau atlikti bandymai parodė, kad galimas daug platesnis opokos panaudojimas. Karbonatinė opoka – vertingas mineralinių rišamųjų medžiagų priedas. Hidraulinis aktyvumas pagal CaO surišimą sudaro 200–350 mg CaO/g. Opoką galima naudoti kaip statybinį akmenį, dekoratyvinio cemento, silikatinių plytų, akytojo betono, Portlandcemenčio gamyboje, o taip pat gaminti adsorbentus ir abrazyvus [20].

1.3.3 Sudėtinų Portlandcemenčių su šlaku ir opoka hidratacija

Sudėtinio cemento hidratacijos procesas yra sudėtingesnis, lyginant su Portlandcemenčio hidratacijos procesu. Sudėtinio cemento hidratacijos atveju, be Portlandcemenčio hidratacijos, atsiranda mineralinių priedų arba pucolaninių priedų reakcijos. Priedų (silicio mikrodulkių, kaolinių, lakiųjų pelenų, šlako) hidratacijos metu Ca(OH)₂ aktyvuoja įvairių pucolaninių ir mineralinių priedų reakcijas sudėtiniame cemente [21].

Mineraliniai priedai keičia cemento hidrataciją. Hidratacijai įtakos turi tokie veiksniai kaip klinkerio fazės sudėtis ir cemento smulkumas, santykis tarp vandens ir cemento, temperatūra ir cheminių bei mineralinių priemaišų kiekis. Portlandcemenčio ir mineralinių priemaišų dalinio pakeitimo įtaka ankstyvajam hidratacijos poveikiui gali būti išmatuojama, įvertinant šilumos išsiskyrimo greitį ir kiekį [22].

Cementui rišantis ir kietėjant su aktyviais mineraliniais priedais, vyksta klinkerio mineralų hidratacija ir hidratacijos produktų sąveika su aktyviais mineraliniais priedais. Klinkeriui reaguojant su vandeniu, susidaro kalcio hidrosilikatai, hidroaluminatai, hidroferitai ir Ca(OH)₂, t. y. vyksta tos pačios reakcijos kaip ir kietėjant paprastam Portlandcemenčiui. Tačiau klinkerio hidratacija, esant pucolanams, vyksta greičiau, nes aktyvūs mineraliniai priedai suriša cemento hidratacijos produktą – Ca(OH)₂ [16].

Mineraliniai priedai gali reaguoti su bevandeniais komponentais, cemento hidratais ir vandeniu, taip sudarant hidratacijos produktus. Atsižvelgiant į mineralinių priedų cheminį poveikį, reakcijos gali būti pucolaninės ir hidraulinės. Pucolaninė reakcija apibrėžiama kaip mineralinių priedų (daugiausia aliumosilikatinių medžiagų, tokių kaip pelenai, natūralūs pucolanai, mikrosilika ir kt.) gebėjimas kartu su portlanditu, esant vandeniui, suformuoti C–S–H. Tuo metu hidraulinė reakcija apibrėžiama kaip mineralinių priedų gebėjimas reaguoti su vandeniu. Aukštakrosnių šlakas yra mineralinis priedas, pasižymintis tiek latentinėmis hidraulinėmis, tiek pucolaninėmis savybėmis [14].

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas, kaip latentinė hidraulinė medžiaga, sumaišyta su Portlandcemenčiu ir vandeniu veikia tik tada, kai yra aktyvuota šarmais ar kalcio hidroksidu. Jis gali keisti klinkerio hidratacijos produktų struktūrą bei jų kiekius. Nustatyta, kad tokie priedai sumažina ankstyvąjį šilumos išsiskyrimą dėl praskiedimo efekto. Stipris yra mažesnis ankstyvame amžiuje, ypač šlaku pakeitus didelį cemento kiekį, tačiau galutinis hidratacijos ir stiprumo laipsnis gali būti didesnis nei paprasto Portlandcemenčio mišinio. Manoma, kad labai mažos cemento dalelės gali visiškai hidratuoti per 24 h, o dalelės, didesnės nei 45 μm, hidratuojasi lėtai. Tokiu būdu cemento dalelių įtaka stiprumui yra glaudžiai susijusi su jų dydžiu [22].

Šarmų įdėjimas paskatina šlako hidrataciją, kurios metu susidaro tokie hidratacijos produktai, kaip hidrotalcito tipo fazės bei kalcio hidrosilikatai (C–A–S–H), kurių sudėtyje yra aliuminio. Aktyvintos šlako ir cemento sistemos dažnai pasižymi greitu stiprių augimu, o tinkamų aktyvatorių naudojimas gali paskatinti gerą patvarumą ir didesnę atsparumą cheminiam poveikiui [23].

Kai puolanų sudėtyje yra CaCO₃ (kinties, karbonatinės opokos), reakcijų eiga skiriasi. Smulkus CaCO₃ reaguoja su C₃A ir C₄AF, esančiais Portlandcementeje ir sudaro naujus kalcio hidrokarboaliuminatinus kompleksus [16]:



Tokia reakcija vyksta C₃A grūdelių paviršiuje ir lėtina C₃A hidrataciją. Minėtų kompleksų kristalai, susijungdami vienas su kitu ir su karbonatiniu užpildu, sudaro tvirtą kristalinį karkasą, kuriame tarpus užpildo C–S–H (kalcio hidrosilikatas). CaCO₃ tuo pačiu greitina ir C₃S hidrataciją. Tai susiję su CaCO₃·Ca(OH)₂·1,5H₂O susidarymu ir cemento akmens stiprio didėjimu [16].

Galima teigti, kad opokos priedas jau pradinėje hidratacijos stadijoje daro įtaką Portlandcemenčio hidratacijos eigai. Kalcio silikatų hidratacijos produktas – portlanditas – tik susidaręs pradeda reaguoti su opokoje esančiu amorfiniu silicio dioksidu. Tikėtina, kad susidaro kalcio hidrosilikatai, į kuriuos gali įsiterpti ir 1/6 molio SO₄²⁻ jonų, o tirpale sumažėjus SO₄²⁻ koncentracijai, padidėja gipso tirpumas [16].

Tikėtina, kad indukcinio periodo metu Ca²⁺ jonai adsorbuojami opokos paviršiuje, todėl sumažėja jų koncentracija tirpale ir paspartėja Portlandcemenčio mineralų tirpimas. Vėlesnio hidratacijos periodo metu opoka dalyvauja puolaninėje reakcijoje, be to, susidarę antriniai C–S–H absorbuoja Ca²⁺ jonus, o sumažėjus Ca²⁺ jonų koncentracijai, trikalcio silikato hidratacija greitėja [16].

Sudėtinuose cementuose su mineraliniais priedais sudėtinga nustatyti hidratacijos reakcijų stochiometriją, kadangi neaišku, kas tam turi didesnę įtaką: ar mineralinė, ar cheminė tiek

cemento, tiek mineralinių priedų sudėtis. Hidratacijos kinetika ankstyvame amžiuje gali būti apskaičiuota remiantis mineralinių priedų tipų įtaka ir jų cemento dalies pakeitimo dydžiu. Šis kiekybinis įvertinimas gaunamas kalorimetrinės analizės metodu išmatavus bendrą šilumą, kuri išsiskiria cheminių reakcijų metu [14].

1.4 Ultragarso veikimo principas

Ultragarso – tai tampriosios bangos, kurios gali sklirti dujose, skysčiuose ir kietuosiuose kūnuose. Jų dažnis aukštesnis už girdimo garso dažnį, t. y. daugiau kaip 20 kHz. Vienas pagrindinių ultragarso bangų parametrų yra bangos greitis, kuris priklauso nuo medžiagų savybių bei medžiagos agregatinės būsenos: kietuosiuose kūnuose ultragarso sklinda greičiausiai (pvz., ultragarso greitis kietuose kūnuose ~ 4500 m/s), skysčiuose – lėčiau (ultragarso greitis vandenyje ~ 1400 m/s), o dujose – dar lėčiau (ultragarso greitis ore ~ 340 m/s), t. y. kuo medžiagos tankis mažesnis, tuo ultragarso sklinda lėčiau. Kadangi ultragarso yra mechaninė banga, tai ultragarso bangos vakuume sklirti negali. Ultragarso bangos greitis esant tam tikrai temperatūrai ir slėgiui yra pastovus [24].

Ultragarso veikia žmogų, gyvūnus, augalus mikroorganizmus. Biologinis ultragarso poveikis priklauso nuo jo stiprumo ir trukmės. Pvz., 1–2 W/cm² stiprumo, 100–1000 kHz dažnio ultragarso sukelia audinio mikromasažą: žmogaus ir gyvūno organizmo audiniuose geriau cirkuliuoja kraujas ir limfa. Organizmas sugeria ultragarso, ir jo akustinė energija virsta šilumine. Audinių giluminis įšilimas pagerina medžiagų apykaitą. Tam tikro stiprumo ultragarso sunaikina bakterijas ir virusus (pvz., tuberkuliozės mikrobakterijas ir šiltinės salmonelės, poliomielitito, encefalitito virusus). 3–10 W/cm² ultragarso ilgalaikis poveikis ardo audinius ir ląsteles (dėl kavitacijos ir per didelio įšilimo) [25].

Ultragarso šaltiniai – įrenginiai garsui sužadinti. Jie keičia kitos rūšies energiją, pvz., elektrinę, kinetinę, į akustinę energiją. Plačiausiai naudojami pjezoelektriniai ir magnetostrikiniai ultragarso keitikliai. Šiuo metu sukurta nemažas skaičius skirtingų ultragarso šaltinių, atitinkančių reikalingus parametrus pagal virpesių dažnį bei intensyvumą, kurie gali būti taikomi technologiniuose procesuose, skirtingose aplinkose. Magnetostrikiniai keitikliai magnetinio lauko energiją keičia į mechaninius svyravimus, turinčius ultragarso virpesių dažnį. Pjezoelektriniai keitikliai – keitikliai, kurių veikimo principas pagrįstas tiesioginiu pjezo efektu, t. y. veikiant deformacijoms kūnas įsielektrina arba atvirkštiniu pjezoelektroniniu efektu, tai yra veikiant elektriniam signalui, generuojami mechaniniai virpesiai. Jie turi vieną ar kelis pjezo elementus, kurie sujungti su pasyviaisiais elementais (antgaliais, virpesių koncentratoriais, plokštelėmis, membranomis). Būna didelio intensyvumo (iki 10 W/cm²), naudojamas ultragarso technologijoje, ir mažo intensyvumo (iki 1 W/cm²),

naudojamas ultragarsinėje defektoskopijoje, lokacijoje, medicininėje diagnostikoje. Šių keitiklių taikymo sritys yra labai įvairios ir plačios [26].

Valymas ultragarsu yra viena seniausių pramoninių ultragarso energijos panaudojimo sričių. Pagrindinis ultragarsinio valymo pranašumas tas, kad valant nereikia naudoti jokių papildomų priemonių, tokių kaip šepetėliai, kadangi pagrindinis valymo įrankis yra kavitacijos poveikis apkrovos terpėje. Būtent tai leidžia pasiekti paprastai neprieinamas vietas objektuose su sudėtingomis vidinėmis ertmėmis, kurias kitais būdais būtų labai sunku išvalyti [27].

Kita itin plačiai taikoma ultragarso panaudojimo sritis – termoplastinių jungčių suvirinimas didelio intensyvumo ultragarsu. Ultragarsiniam suvirinimui naudojami ~ 20 kHz dažniai, tačiau reikia daug didesnio energijos tankio, t. y. daugiau kaip dešimt kartų didesnio nei naudojama ultragarsiniam valymui [28].

Ultragarsinė diagnostika yra dažnai naudojamas metodas, nes ultragarso bangos yra tiesiogiai susijusios su mechanine medžiagų elgsena. Būtent dėl šios priežasties mechaninės bangos dažnai yra susijusios su kietųjų medžiagų bandymais ir jų mechaninių savybių įvertinimu. Ultragarso taip pat dažnai naudojamas norint nustatyti pažeistą ir nepažeistą betoną bei kitas medžiagas [29].

Kitos plačiai naudojamos ultragarso sritys: medicina (fizioterapija, ultragarsinė diagnostika, chirurgija, medicininių aerozolių gamyba, medicininių instrumentų ir vaistinių medžiagų sterilizavimas), technika (ultragarsinis apdirbimas, aliuminio dirbinių litavimas, šilumos ir masės mainų bei elektrocheminių procesų spartinimas, dūmų ir aerozolių nusodinimas). Ultragarsu naudojama kietojo kūno fizikoje, hidrolokacijoje, defektoskopijoje, mikroskopijoje, kasyboje. Ultragarso savybes, jo panaudojimą moksle ir technikoje, fizikinius pagrindus tiria ultragarso fizika [25].

Šiuo metu viena sparčiausiai vystomų ultragarso pritaikymo sričių – sonochemija. Tai mokslas, tiriantis ultragarso poveikį medžiagai ir cheminėms reakcijoms, vykstančioms jose sklindant akustinėms bangoms [30].

Paviršiaus chemija apima adsorbciją kieto arba skysto kūno paviršiumi, organinių/neorganinių fazių skaidymą, koloidinį stabilumą vandeninėje terpėje bei reakingumą su kitais terpės komponentais. Ekstremalios temperatūros ir slėgio atsiradimas dėl kavitacijos proceso daro įtaką medžiagų reakingumui ultragarsinėje terpėje ir šis procesas vadinamas garso aktyvavimu. To rezultate ultragarso sukelia fizikocheminius reiškinius skystojoje terpėje. Šiuo metu sonochemija, kaip atskira sritis, nagrinėja įvairias ultragarso sukeltas chemines reakcijas tiek homogeninėse, tiek heterogeninėse sistemose. Ultragarsu veikiant vandenį galima gauti reaktyvius radikalus, kurie inicijuoja įvairias chemines reakcijas. Susiformavę vandenilio, hidroksilo grupės radikalai ir peroksido molekulės gali sąveikauti su medžiagų paviršiumi,

keičiant oksidacijos būseną, arba sukeltiant hidroksilinimo reakciją medžiagos paviršiuje, kuri gali pakeisti medžiagos hidrofiliškumą ir stabilumą, taip pat jos cheminį suderinamumą su kitais komponentais bei padidinti tirpumą vandenyje [31].

1.5 Ultragarsinis dispergavimas

Sausieji medžiagų milteliai susideda iš drauge susietų dalelių, susijungusių į makroskopines struktūras, kurias veikia fizinės jėgos. Paprastai milteliai yra mikrometrų arba sub–mikrometrų dydžio agregatai, kurie tarpusavyje, veikiant fizinėms jėgoms, sudaro didesnius aglomeratus. Milteliai yra sudaryti iš nanodalelių ir užpildų, turinčių tarp sluoksnius kontaktines sritis, kurias veikiančios jėgos yra labai didelės. Todėl reikia naudoti tokius metodus, kaip ultragarsas, kad būtų veiksmingai išskaidyti tokių medžiagų aglomeratai, kadangi tokių dalelių išsklaidymui maišymo nebepakanka [31].

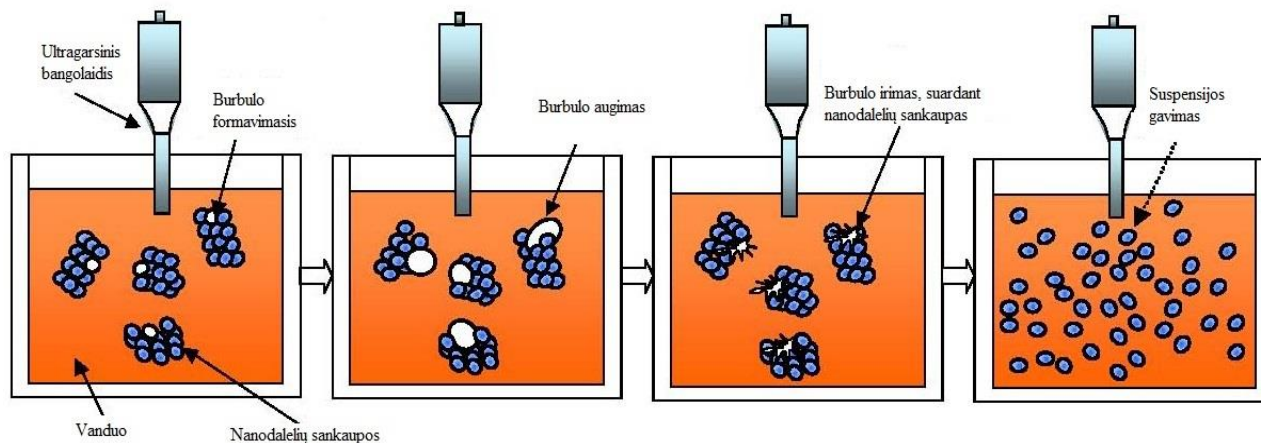
Ultragarsinis dispergavimas yra populiarus medžiagų paruošimo būdas, skirtas dalelių sistemų apibūdinimui. Plačiai naudojami ultragarsiniai įrenginiai, tokie kaip ultragarsinės vonelės ar didelio galingumo zondo generatoriai su pjezoelektriniais keitikliais, daro didelį ultragarsinio dispergavimo apdorojimo poveikį, kuris palengvina sub–mikroninių agregatų suskaidymą. Tai ypač svarbu ruošiant stabilią, vienalytę nanostruktūrinių medžiagų suspensiją [32].

Dažnai standartiškai apdorojant medžiagas yra naudojamas ultragarsinis dispergavimas, kad būtų galima kuo geriau suardyti agregatus ir aglomeratus. Palyginti su kitomis dispergavimo technologijomis (pvz., rotorų–statorių sistemomis, aukšto slėgio dispergavimu [33]), ultragarsinis dispergavimas turi pranašumą, nes vietinės įtampos intensyvumas yra didelis ir toks medžiagų paruošimas yra prieinamas daugelyje laboratorijų. Taip pat keletas tyrimų parodė, kad energijos tankio įvedimas gali būti svarbus parametras, užtikrinantis vienodus ultragarsinio dispergavimo rezultatus tarp skirtingų laboratorijų [31, 32].

Suspensijai paruošti taikomas santykis tarp kietos medžiagos ir vandens yra 1:4 (pvz., 5 g silicio mikrodulkių ir 20 g vandens). Apdorojimo metu dažnai naudojama išorinė aušinimo vonia, kad temperatūra nepakiltų daugiau kaip 40 °C (esant aukštesnei temperatūrai, vanduo gali išgaruoti) [34]. Ultragarsinio apdorojimo trukmė pasirenkama labai įvairi, tačiau nustatyta, kad siekiant pagerinti medžiagų savybes, reikia ilgesnio apdorojimo laiko (20–30 min) [35].

Suspensijų mėginiai ruošiami dviem etapais. Iš pradžių kietų medžiagų milteliai suspenduojami vandeninėje terpėje maišant. Ruošiant tokias dispersines sistemas, jų tūris turi būti toks pat tam, kad tolimesniuose tyrimų etapuose būtų galima palyginti rezultatus. Antra, suspensija veikiama ultragarso bangolaidžiu, norint išsklaidyti dalelių aglomeratus. Siekiant

išvengti pakartotinės aglomeracijos, dalelės laikomos skystoje terpėje, nes tai užtikrina aukštą paviršiaus krūvio tankį [32].

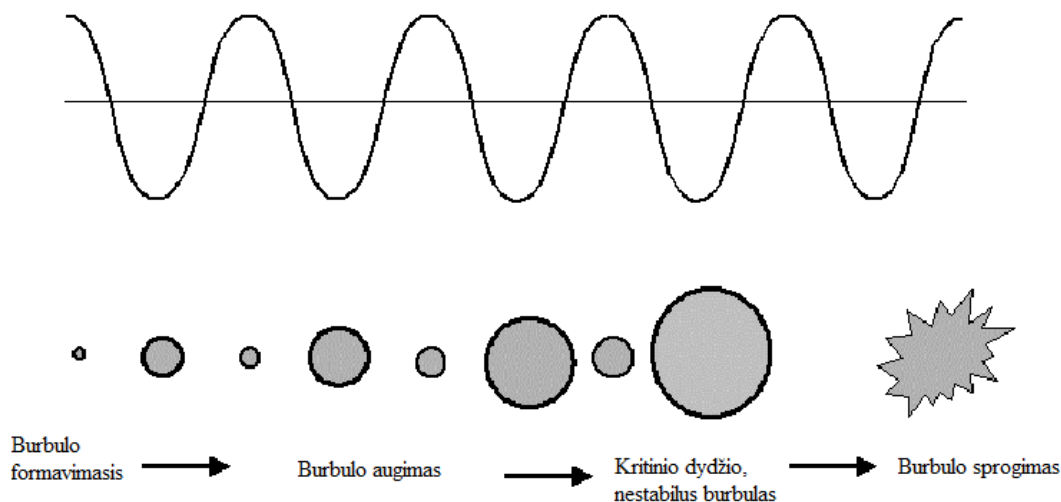


1.2 pav. Nanodalelių dispergavimas ultragarsu vandeninėje terpėje [36]

Tačiau netinkamas ultragarsinio apdorojimo pritaikymas skirtingose laboratorijose kartu su ultragarsinio apdorojimo proceso standartizacijos stoka lėmė skirtingų rezultatų pastebėjimus. Be to, disperguojant medžiagas ultragarsu vyksta sudėtingi fiziniai ir cheminiai reiškiniai, galintys skirtingai pakeisti konkrečių medžiagų savybes [31].

Ultragarsinė kavitacija – tai akustinis reiškinys, apimantis burbulų susidarymą, augimą ir žlugimą tirpale. Šiuo metodu ultragarso energija perduodama tirpalui per ultragarsinių bangų judėjimą – kintamieji aukšto slėgio (kompresijos) ir žemo slėgio (retumo) ciklai sukelia burbuliukų susidarymą. Tuomet burbuliukai greitai auga ir pasiekę nestabilų dydį sprogs. Energija, atsiradusi dėl burbulų žlugimo, gali sukelti cheminį ir mechaninį poveikį [37].

Didelio galingumo ultragarsinio dispergavimo efektas vyksta labai intensyviuose garsiniuose laukuose. Kavitacija aprašo burbuliukų susidarymą, kurie yra užpildyti ištirpusių dujų arba garų. Burbuliukai nuolat auga iki kritinio dydžio tol, kol tampa nestabiliais ir sprogs. Šis jų sprogimas taip pat sukelia staigius temperatūrinius pokyčius ir labai greitą smūginių bangų srauto veržimąsi, o šis, veikiant dideliame mechaniniame įtempiui, ardo bet kurias kietas daleles, buvusias netoli burbulų. Medžiagų aglomeratai ir agregatai, veikiami kavitacijos, suardomi ir išskaidomi į mažesnes daleles. Įtempių intensyvumas veikia kavitacinio lauko daleles ir daugiausiai priklauso nuo bandinio sudėties (pvz., ištirpusių dujų) ir medžiagų savybių (pvz., paviršiaus įtempties), tačiau įtempio dažnis yra tiesiogiai susijęs su tuštumų koncentracija, kuri priklauso nuo garsinio lauko intensyvumo [32, 38].



1.3 pav. Kavitacinių burbulų formavimasis, augimas ir sproginas [39]

Sprogstančio burbulo viduje vyksta keletas išpūdingų efektų. Vienas jų – vidinė burbulo temperatūra gali pasiekti net iki 3000 °K, o smūginės bangos slėgis pasiekiamas net iki 6 GPa. Tokio pobūdžio burbulo suirimas vadinamas trumpalaikė kavitacija arba inertine kavitacija. Kai akustinės bangos amplitudė yra žemiau inercinę kavitaciją sukeliančios ribos, alternatyvaus burbuliuko judėjimas vadinamas stabilia arba neinertine kavitacija. Palyginti su trumpalaikiu arba inertiniu kavitacijos procesu, neinertinė kavitacija yra stabili ir nežalinga [30, 40].

1.5.1 Ultragarso dispergavimo poveikis cemento priedams

Pagrindinė daugelio medžiagų naudojimo problema yra ta, kad jos yra linkusios aglomeruotis ir dėl šios priežasties dažnai sumažėja jų paviršiaus plotas. Norint disperguoti ir atskirti dalelių aglomeratus, reikia nutraukti po miltelių drėkinimo atsiradusius ryšius bei jėgas. Todėl ultragarso aglomeratų struktūrų suskaidymas vandeninėje ir bevandenėje suspensijoje leidžia panaudoti visą nanomedžiagų potencialą [41].

Ultragarso apdorojimas yra labiausiai priimtas metodas, naudojamas disperguojant anglies nanovamzdelius. Pastebėta, kad ultragarso naudojimas gerokai padidina nanovamzdelių poveikį kompozicinių medžiagų mechaniniam stiprumui [42, 43]. Atlikus tyrimus, kuriuose nagrinėjamas ultragarso trukmės poveikis, Makaras ir kiti [44] nustatė, kad norint gauti vienodą dispersiją cemento pagrindo medžiagose, ultragarso metodas yra veiksminga priemonė disperguojant medžiagas ir pagreitinant cemento hidratacijos procesą ankstyvojoje stadijoje. Li ir kiti [45, 46] nustatė, kad disperguojant nanovamzdelius ultragarso vonioje 3 valandas, pagerėjo gniuždymo ir lenkimo stipriai po 28 parų kietėjimo (atitinkamai 19 % ir 25 %). Tyson ir kiti [47] ir Abu Al-Rub ir kiti [48] nustatė, kad disperguojant ultragarsu 0,1–0,2 % koncentracijos nanovamzdelius (pagal cemento svorį) 20–30 min, padidėjo masės plastiškumas

ir elastingumo modulis. Tačiau apdorojimas ultragarsu gali keisti suspensijos temperatūrą ir klampumą bei pačių medžiagų struktūrą [49, 50]. Ultragarso dispergavimas yra efektyvus išskaidant nanovamzdelių aglomeratus, nes paveikus juos ultragarsu gaunami atskiri nanovamzdeliai. Tačiau šie tyrimai apibūdina ultragarso poveikį tik nanovamzdeliams ir netiria ultragarso trukmės ir intensyvumo derinimo poveikio dispersijai ir patiems kompozitams [51].

Ultragarso apdorojimas naudojamas susmulkinti ir išsklaidyti tokių priedų kaip silicio mikrodulkių aglomeratus, norint gauti daugiau reaktyvios medžiagos ir daugiau mažesnių kaip 1 mikrono dydžio dalelių pasiskirstymą [34]. Šiuo metu statybinių medžiagų sektoriuje dažnai naudojamos silicio mikrodulkės, kurios skirtos mišiniams ir aukštos kokybės betonui gaminti. Skirtingi silicio mikrodulkių panaudojimo būdai sukūrė plataus masto tyrimus, kadangi silicio mikrodulkės, kaip pucolaninė medžiaga, yra didelio reaktingumo ir jos veikia tų medžiagų savybes, su kuriomis kartu yra naudojamos. Šiame tyrime buvo naudojamas ultragarso apdorojimas, kurio metu buvo pasiektas didesnių silicio dalelių susmulkinimas į mažesnes daleles. Šis apdorojimas leidžia padidinti sub-mikrometrinių dalelių kiekį, o tai pagerina silicio mikrodulkių pucolaninį reaktingumą ir padidina hidratuotų kalkių stabilumą. Būtent dėl to padidėja mechaninis stiprumas mišiniuose, pagamintuose naudojant ultragarsu veiktas silicio mikrodulkes. Nors bandyme nedidelis cemento kiekis buvo pakeistas silicio mikrodulkėmis (nuo 0 iki 15 %), visais atvejais mišiniai, kuriuose silicio mikrodulkės buvo veiktos ultragarsu, pasižymėjo didesniu mechaniniu stiprumu lyginant su bandiniais, kurie nebuvo apdoroti ultragarsu [52].

Nustatyta, kad po apdorojimo rutuliniu malūnu apie 70 % silicio mikrodulkių dalelių yra didesnės kaip 10 μm , o apdorojus ultragarsu – tik apie 40 % silicio mikrodulkių dalelių didesnės nei 10 μm . Taigi veikimas ultragarsu smulkina medžiagas geriau, nes silicio mikrodulkių dalelių aglomeracija negali būti lengvai suskaidyta dėl didelių daleles veikiančių jėgų, pvz., jėgų dėl elektrostatinio įkrovimo, Van der Valso jėgų ir jėgų, atsirandančių dėl drėgmės poveikio. Ši silicio mikrodulkių aglomeracija sumažina cemento pastos ir skiedinio savybių veiksmingumą, nes yra tankesnių silicio dioksido grūdelių, turinčių didesnę skersmenį, mažesnę specifinę paviršiaus plotą ir mažesnę pucolaninį reaktingumą nei atskiri, ultragarsu išsklaidyti medžiagos grūduliai. Daugelis tyrėjų nustatė, kad silicio mikrodulkės yra labai reaktingos, bet pasižymi lėta pucolanine reakcija. Manoma, kad tai lemia silicio mikrodulkių dalelių dydis, o ne cheminė sudėtis. Taip pat manoma, kad pucolaninė reakcija prasideda silicio mikrodulkių paviršiuje, o vėliau, veikiant difuzijai, skverbiasi į gilesnius dalelių sluoksnius. Stambūs silicio mikrodulkių aglomeratai gerokai sumažina paviršiaus plotą ir poveikį su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o tai neabejotinai sumažina silicio mikrodulkių pucolaninės reakcijos greitį. Taigi silicio mikrodulkių dydis lemia jų reaktingumą [53].

Cemento tešla, pagaminta naudojant ultragarsu apdorotas silicio mikrodulkes, pasižymi iki 43 % mažesniu portlandito kiekiu nei cemento tešla, kurios sudėtyje nebuvo ultragarsu apdorotų silicio mikrodulkių. Ultragarsinis apdorojimas ypač padidina silicio mikrodulkių reakingumą nepriklausomai nuo pradinės medžiagos sutankinimo. Apdorotos silicio mikrodulkės naudojamos kaip bet kokios kitos mineralinės priemaišos Portlandcemenčio sistemose ir turi didesnę pucolaninį aktyvumą dėl padidėjusio gebėjimo reaguoti su portlanditu, išsiskyrusiu cemento hidratacijos metu. Ankstyvojoje hidratacijos stadijoje bandinių, veiktų ultragarsu, reakingumas yra 14 % didesnis nei bandinių be ultragarsinio apdorojimo. Ultragarsu apdorotų silicio mikrodulkių tikimybė reaguoti su didesniu portlandito kiekiu didėja, ilgėjant bandinių kietėjimo laikui. Po 28 dienų kietėjimo bandiniuose, kurie veikti ultragarsu, portlanditas sumažėjo net iki 43 %, palyginti su sutankintais bandiniais, kurie nebuvo apdoroti ultragarsu [34].

Babak ir kiti nustatė, kad apdorojant grafeno oksido ir cemento nanokompozitus ultragarsiniu metodu, nanodalelių ir cemento skiedinio bandinių stipris padidėjo 48 %. Naudojant FE–SEM analizę ir stebint lūžius paviršiuje, nustatyta, kad grafeno oksido nanodalelės buvo gerai pasiskirsčiusios matricoje ir nebuvo matomų jokių grafeno oksido aglomeratų [54].

Taigi nustatyta, kad kuo smulkesnė cemento priedo medžiaga, tuo geriau ji veikia kaip mikroužpildas, o dėl to pagreitėja cemento hidratacija ir pucolaninis aktyvumas. Dėl smulkių sferinių dalelių padidėja gniuždomasis ir lenkiamasis stipris, sumažėja cemento kompozitų poringumas ir padidėja patvarumas [35].

Taip pat nustatyta, kad naudojant ultragarsinį dispergavimą mineralinėms priemaišoms mišiniuose, bandiniams suteikiamas didesnis mechaninis atsparumas ir pralaidumas nei bandiniams, kurių mišiniai nebuvo veikti ultragarsu [34].

Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Pagrindinė daugelio smulkių medžiagų naudojimo problema yra ta, kad jos yra linkusios aglomeruotis ir dėl šios priežasties dažnai sumažėja jų paviršiaus plotas. Norint disperguoti ir atskirti dalelių aglomeratus, reikia nutraukti po miltelių drėkinimo atsiradusius ryšius bei jėgas. Todėl ultragarsinis aglomeratų struktūrų suskaidymas vandeninėje ir bevandenėje suspensijoje leidžia panaudoti visą nanomedžiagų potencialą [41].

Nustatyta, kad kuo smulkesnė cemento priedo medžiaga, tuo geriau ji veikia kaip mikroužpildas ir dėl to pagreitėja cemento hidratacija ir pucolaninis aktyvumas. Dėl smulkių sferinių dalelių padidėja gniuždomasis ir lenkiamasis stipris, sumažėja cemento kompozitų poringumas ir padidėja patvarumas. Taip pat nustatyta, kad naudojant ultragarsinį dispergavimą mineralinėms priemaišoms mišiniuose, bandiniams suteikiamas didesnis mechaninis atsparumas ir pralaidumas nei bandiniams, kurių mišiniai nebuvo veikti ultragarsu [34, 35].

Pucolaninio Portlandcemenčio hidratacijos procesas yra sudėtingesnis, lyginant su Portlandcemenčio hidratacijos procesu, kadangi sudėtinio cemento hidratacijos atveju, be Portlandcemenčio hidratacijos, atsiranda mineralinių priedų arba pucolaninių priedų reakcijos. Tačiau klinkerio hidratacija, esant pucolanams, vyksta greičiau, nes aktyvūs mineraliniai priedai suriša cemento hidratacijos produktą – Ca(OH)_2 [16, 21].

Tikėtina, kad apdorojimas ultragarsu turėtų teigiamą įtaką ir natūraliam pucolanui – opokai, kuri sudaryta ne tik iš SiO_2 , bet ir iš smulkiadispersinio CaCO_3 .

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1 Naudotos medžiagos

2.1.1 Cementas

2.1 lentelė. Cemento CEM I 42,5 R cheminė sudėtis (AB „Akmenės cementas“, $S_{pav.} = 350 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Cheminė sudėtis, masės %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
19,52	5,03	3,05	61,39	3,93	0,12	1,06

2.1.2 Opoka

2.2 lentelė. Opokos cheminė sudėtis (Stoniškių karjeras, $S_{pav.} = 350 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Kiekis, masės %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O ₃
12,4	3,88	3,4	55,4	2,9	1,15	0,26

2.1.3 Šlakas

2.3 lentelė. Šlako cheminė sudėtis (Ukraina, $S_{pav.} = 335\text{--}350 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Kiekis, masės %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
36,3	5,67	1,22	43,4	4,66	0,65	0,52	0,24	1,56	0,34

2.2 Tyrimų metodai

Pradiniame tyrimų etape, siekiant nustatyti dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių gniuždomajam stipriui, buvo paruošta suspensija iš reikalingo opokos ir vandens kiekio, santykiu 1:4. Paruošta suspensija buvo supilta į sandarių plastikinį indą ir dedama į „Bandelin electronic GmbH” firmos aparatą su 20 kHz dažnio generatoriumi „Sonopuls HD 3400” ir pjezoelektriniu „UW 3400” keitikliu. Remiantis literatūros duomenimis [35], parinktos trys skirtingos ultragarsinio apdorojimo trukmės – 10, 20 ir 30 minučių, galingumas – 200 W. Iš ultragarsu apdorotos opokos, vandens bei cemento buvo suformuoti bandiniai (žr. 2.4 lent.). Vandens ir rišamosios medžiagos santykis V/C buvo parinktas pagal normaliai tešlos konsistencijai reikalingą vandens kiekį. Visi suformuoti bandiniai, kurių matmenys 20x20x20 mm, buvo kietinti 100 % santykinėje oro drėgmėje 20 °C temperatūroje 24 valandas, išimti iš formų ir toliau hidratuoti 84 paras vandenyje 20 °C temperatūroje. Visų bandinių hidratacija stabdoma susmulkintus bandinius užpylus acetonu, po to džiovinant 60 °C temperatūroje 2 valandas.

2.4 lentelė. Sudėtinio cemento bandinių sudėtis

Pavadinimas	Sudėtinio cemento sudėtis, %			Ultragarsinio apdorojimo trukmė, min
	Cementas	Opoka	V/C	
OPCO	80	20	0,3	0
OPCO_10min	80	20	0,3	10
OPCO_20min	80	20	0,3	20
OPCO_30min	80	20	0,3	30

Tolimesniuose tyrimų etapuose norint įvertinti ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaką cemento hidratacijai buvo suformuoti bandiniai (žr. 2.5 lent.), naudojant vibraciniame malūne 950 aps/min greičiu 20 min maltą ir 20 min ultragarsu veiktą opokos priedą, kur 15–25 % klinkerio buvo pakeista apdorotos opokos kiekiu. Apdorojimo ultragarsu sąlygos išlaikomos tokios pat, kaip prieš tai aprašytame tyrime. Suformuoti bandiniai, kurių matmenys 20x20x20 mm, buvo kietinti 100 % santykinėje oro drėgmėje 20 °C temperatūroje 24 valandas, išimti iš formų ir toliau hidratuoti 84 paras vandenyje 20 °C temperatūroje. Visų bandinių hidratacija stabdoma susmulkintus bandinius užpylus acetonu, po to džiovinant 60 °C temperatūroje 2 valandas.

2.5 lentelė. Sudėtinio cemento su malta ir ultragarsu apdorota opoka bandinių sudėtys

Pavadinimas	Sudėtinio cemento sudėtis, %			Malimo trukmė, min	Ultragarsinio apdorojimo trukmė, min
	Cementas	Opoka	V/C		
M15OPCO	85	15	0,3	20	20
M20OPCO	80	20	0,3	20	20
M25OPCO	75	25	0,3	20	20

Paskutiniame tyrimų etape buvo tiriamas ultragarso poveikis mažiau reaktyviam priedui – šlakui. Buvo suformuoti šlako bandiniai (žr. 2.6 lent.) po 0 min, 20 min ir 30 min malimo vibraciniame malūne 950 aps/min greičiu. Kai kurie iš bandinių (CSM20US20 ir CSM30US20) dar buvo apdoroti 20 min ultragarsu. Apdorojimo ultragarsu sąlygos išlaikomos tokios pačios. Suformuoti bandiniai, kurių matmenys 20x20x20 mm, buvo kietinti 100 % santykinėje oro drėgmėje 20 °C temperatūroje 24 valandas, išimti iš formų ir toliau hidratuoti 28 paras vandenyje 20 °C temperatūroje. Visų bandinių hidratacija stabdoma susmulkintus bandinius užpylus acetonu, po to džiovinant 60 °C temperatūroje 2 valandas.

2.6 lentelė. Sudėtinio cemento su maltu ir ultragarsu apdorotu šlaku bandinių sudėtys

Pavadinimas	Sudėtinio cemento sudėtis, %			Malimo trukmė, min	Ultragarsinio apdorojimo trukmė, min
	Cementas	Šlakas	V/C		
CS	80	20	0,3	0	0
CSM20	80	20	0,3	20	0
CSM20US20	80	20	0,3	20	20
CSM30	80	20	0,3	30	0
CSM30US20	80	20	0,3	30	20

Ultragarsinis dispergavimas

Opokos ir šlako ultragarsiniam apdorojimui atlikti buvo naudotas „Bandelin electronic GmbH“ firmos 20 kHz dažnio generatorius „Sonopuls HD 3400“ su pjezoelektriniu „UW 3400“ keitikliu. Ultragarsinio apdorojimo trukmė – nuo 10 iki 30 minučių, galingumas – 200 W.

Granulimetrinė sudėtis

Opokos granulimetrinė sudėtis nustatyta šlapiuoju būdu, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,04 μm iki 500 μm . Šlako granulimetrinė sudėtis nustatyta sausuoju būdu, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,1 μm iki 500 μm , nešiklis – oras.

Stiprio gniuždant nustatymas

Bandinių stipris gniuždant nustatytas aparatu „*FORM + TEST MEGA 10-400-50*“. Matavimų tikslumas $\pm 0,5\%$. Bandinių matmenys 20×20×20 mm, gniuždymo greitis 1,5 mm/s.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru BRUKER AXS D8. Naudota: spinduliuotė $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Skenavimo greitis $6^\circ/\text{min}^{-1}$, matavimo kampas $-2\theta = 3-70^\circ$.

Diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija (DSK–TG)

Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti Netzsch STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas 30–1000 °C, etalonas tuščias Pt/Rh tiglis, inertinė medžiaga – Al_2O_3 , atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C. Masės nuostoliai pateikti darbe lentelėse, o nustatyti iš TG kreivių.

FT–IR spektrinė analizė

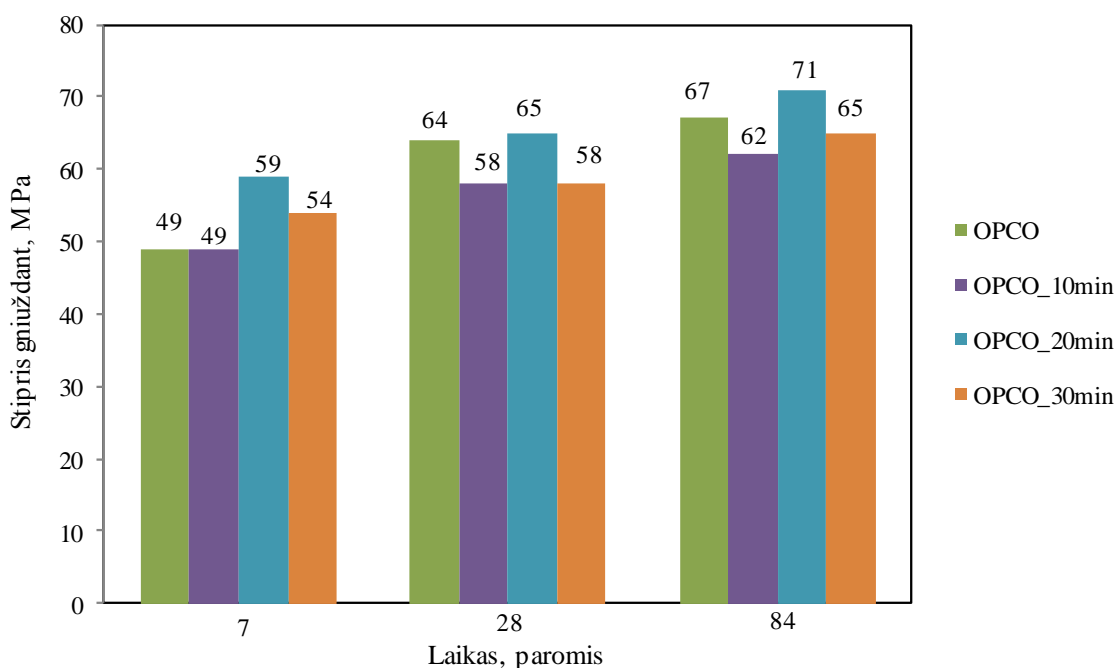
Analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT–IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Opokos dispergavimo ultragarsu trukmės įtaką bandinių hidratacijai ir kietėjimui

Pirmame tyrimų etape buvo analizuojami cemento bandiniai iki 84 parų kietėjimo, kurių didžiąją dalį sudarė cementas (80 %), o likusią dalį – skirtingomis trukmėmis ultragarsu disperguota opoka (20 %) (sudėtys pateiktos 2.4 lent.). Remiantis anksčiau atliktais mokslininkų tyrimais [55, 56], geriausiomis savybėmis pasižymi cementas, kurio apie 20 % klinkerio pakeičiama opoka.

Cemento bandinių stipriai gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis pateikti 3.1 pav.



3.1 pav. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių stipris gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo.

Čia: OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu; OPCO_10min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 10 min ultragarsu; OPCO_20min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 20 min ultragarsu; OPCO_30min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 30 min ultragarsu

3.1 lentelė. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių masės po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo

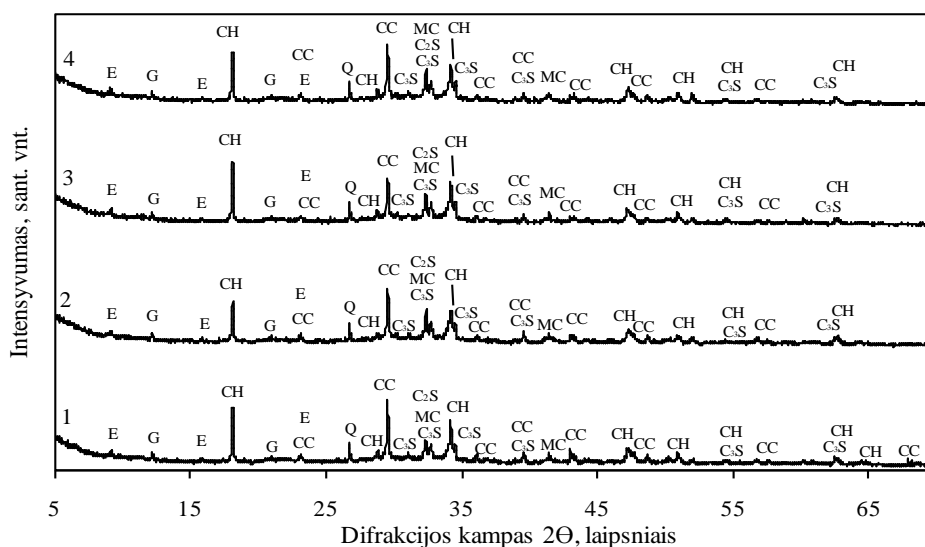
Bandinio pavadinimas	OPCO			OPCO_10min			OPCO_20min			OPCO_30min		
Bandinių masės po 7 parų, g	18,7	18,9	18,9	18,4	18,6	18,5	18,5	18,2	18,3	17,7	17,2	17,1
Vidurkis	18,8			18,5			18,3			17,3		
Bandinių masės po 28 parų, g	19,1	19,2	19,1	18,9	18,7	18,7	18,8	18,6	18,6	17,9	17,8	17,9
Vidurkis	19,1			18,8			18,7			17,9		
Bandinių masės po 84 parų, g	19,3	19,4	19,4	19,2	19,2	19,1	19,1	19,0	19,1	18,3	18,3	18,1
Vidurkis	19,4			19,2			19,1			18,3		

Nustatyta, kad didžiausiu stipriu gniuždant tiek po 7, 28 ir 84 parų pasižymėjo OPCO_20min bandiniai (atitinkamai 59, 65 ir 71 MPa), t. y. bandiniai, kuriuose opoka buvo veikta ultragarsu 20 minučių. Po 7 parų hidratacijos matyti, jog šių bandinių stipriai 9–17 % didesni nei bandinių, kurie veikti ultragarsu 10 ir 30 minučių. Tai galima paaiškinti tuo, kad 20 minučių ultragarsu disperguota opoka yra pakankamai smulki, ji užpildo tarpus tarp cemento dalelių ir padidina kristalizacijos centrų skaičių, o tai lemia stiprių padidėjimą ankstyvojoje hidratacijos stadijoje.

Po 28 ir 84 parų hidratacijos, stiprių skirtumai tarp skirtingos trukmės ultragarsinio apdorojimo bandinių nebėra tokie dideli. Mažiausiu gniuždomuoju stipriu per visą hidratacijos laikotarpį pasižymėjo OPCO_10min bandiniai, kuriuose opoka disperguota 10 minučių. Tikėtina, kad tokia dispergavimo ultragarsu trukmė yra per trumpa ir opoka disperguojama nepakankamai. Didinant dispergavimo ultragarsu laiką iki 30 minučių pastebėta, kad bandinių stiprių savybės nors nežymiai, bet prastėja, lyginant su bandiniais, kurie veikti ultragarsu 20 minučių. Matyti, kad šių bandinių masė mažesnė (žr. 3.1 lentelė), todėl tikėtina, kad ilginant ultragarsinio apdorojimo trukmę iki 30 minučių, įterpta daugiau oro. Taigi iš stiprio gniuždant duomenų matyti, kad didžiausiu stiprio padidėjimu pasižymi bandiniai, kuriuose opoka disperguota ultragarsu 20 minučių.

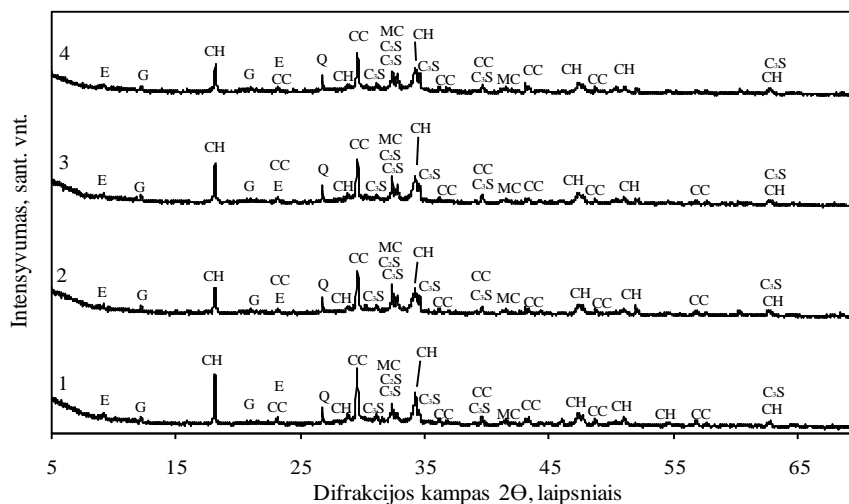
Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu nustatyta, kad sudėtinio cemento sistemoje po 7 parų kietėjimo (žr. 3.2 pav.) susidarė kalcio hidroksidas (portlanditas), kuriam būdingi tarpkristalinių plokštumų atstumai d yra lygūs 0,492, 0,263, 0,193 ir 0,179 nm (PDF – 44–1481), taip pat identifikuotas kalcitas (PDF – 5–586; d – 0,304; 0,229; 0,209; 0,191 nm), etringitas (PDF – 41–1415; d – 0,972; 0,561; 0,387; 0,348 nm), nehidratuotas trikalčio silikatas (PDF – 42–551; d – 0,303; 0,277; 0,274; 0,260 nm), dikalcio silikatas (PDF – 76–1098; d –

0,311; 0,276; 0,229; 0,214nm), kvarcas (PDF – 78–1253; d – 0,425; 0,334; 0,246; 0,228 nm), gipsas (PDF – 72–596; d – 0,758; 0,428; 0,306; 0,287 nm), magnezitas (magnio karbonatas) (PDF – 80–42; d – 0,274; 0,211; 0,170).



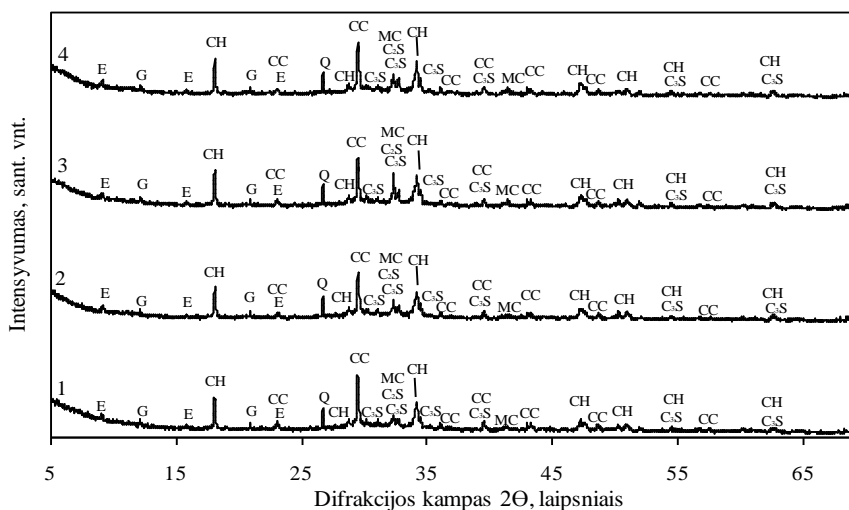
3.2 pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu; 2 – OPCO_10min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 10 min ultragarsu; 3 – OPCO_20min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 20 min ultragarsu; 4 – OPCO_30min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 30 min ultragarsu. Čia: E – Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·25H₂O, CH – Ca(OH)₂, CC – CaCO₃, C₃S – Ca₃SiO₅, C₂S – Ca₂SiO₄, G – CaSO₄·2H₂O, Q – SiO₂, MC – MgCO₃

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse po 7 parų kietėjimo nustatyta, kad bandiniuose, kuriuose opoka veikta ultragarsu 10 minučių (OPCO_10min) stebimas portlandito ir kalcito smailių intensyvumo sumažėjimas lyginant su bandiniais, kurie nebuvo apdoroti ultragarsu. OPCO_20min bandiniuose, kur ultragarso veikimo trukmė buvo 20 min, pastebimi didesnio intensyvumo difrakciniai atspindžiai, būdingi portlanditui, bei mažiausio intensyvumo kalcito difrakciniai atspindžiai. Matyti, kad opokos veikimas ultragarsu paskatino kalcito dalyvavimą cemento hidratacijos reakcijose. Tikėtina, kad disperguotas kalcitas padidina hidratacijos kristalizacijos centrų skaičių, taip paspartina ankstyvąją cemento hidrataciją (t. y. pagreitina kalcio silikatų hidrataciją), o todėl po 20 min dispergavimo matomi intensyvesni portlanditui būdingi difrakciniai atspindžiai. Tačiau 10 min veikimo trukmė šiam efektui yra per trumpa. Manoma, kad bet koks portlanditui būdingų difrakcinių atspindžių sumažėjimas yra susijęs su opokoje esančio amorfinio SiO₂ sąveika. Apibendrinant galima teigti, kad iki 7 parų hidratacijos opokos veikimas ultragarsu aktyvina tiek SiO₂, tiek CaCO₃ dalyvavimą cemento hidratacijos reakcijose, tačiau tuo pat metu yra įtraukiama daugiau oro, dėl kurio bandiniai silpnėja. Todėl bandinių stipris gniuždant labai priklauso nuo dispergavimo trukmės.



3.3 pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – OPCO; 2 – OPCO_10min; 3 – OPCO_20min; 4 – OPCO_30min

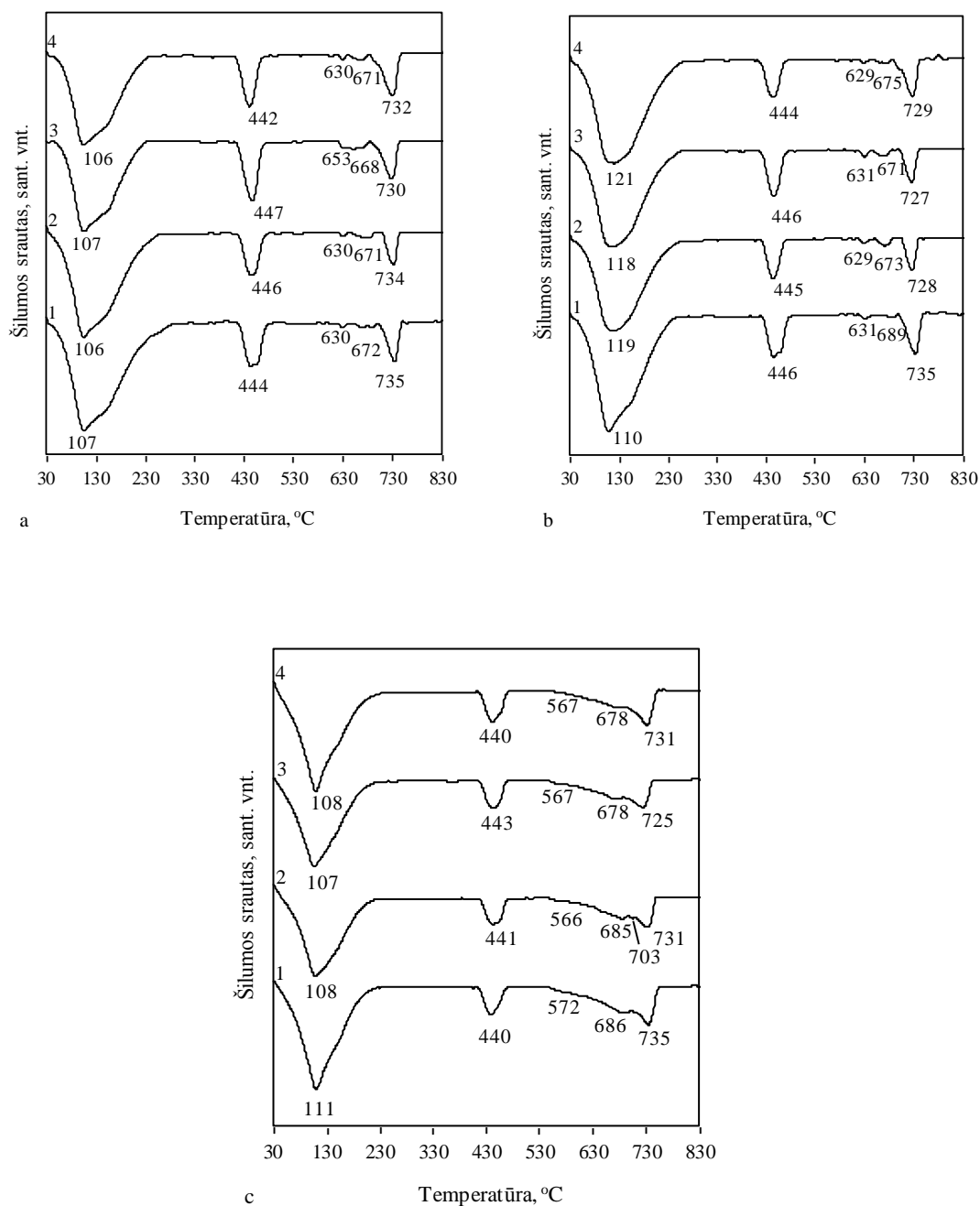
Po 28 parų kietėjimo, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse, lyginant ultragarsu apdorotus bandinius su bandiniais, kuriuose opoka nebuvo veikta ultragarsu, matyti, jog ultragarsu apdorotuose bandiniuose pastebimas portlandito smailių intensyvumo sumažėjimas. Taip pat ilginant hidratacijos trukmę nuo 7 iki 28 parų, visuose bandiniuose pastebimas portlanditui būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumo mažėjimas. Tikėtina, kad portlandito mažėjimas susijęs su toliau vykstančia pucolanine reakcija.



3.4 pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – OPCO; 2 – OPCO_10min; 3 – OPCO_20min; 4 – OPCO_30min

Terminės analizės DSK kreivėse (žr. 3.5 pav.) matomos 3 endoterminės smailės, kurių maksimumai: 100–121, ~ 450 ir ~ 730 °C temperatūrų intervaluose. Iki 100–121 °C temperatūros vykstantis endoterminis virsmas būdingas Portlandcemenčio mineralų hidratų dehidratacijai, aluminatų dehidratacijai bei adsorbuoto vandens iš pucolaninio priedo

pašalinimui. ~ 450 °C temperatūroje skyla portlanditas, o ~ 730 °C temperatūroje vyksta kalcito skilimas [57].



3.5 pav. Bandinių po 7 (a), 28 (b) ir 84 (c) parų kietėjimo DSK kreivės: 1 – OPCO; 2 – OPCO_10min; 3 – OPCO_20min; 4 – OPCO_30min. Čia: OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu; OPCO_10min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 10 min ultragarsu; OPCO_20min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 20 min ultragarsu; OPCO_30min – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, apdorotu 30 min ultragarsu

Po 7 parų kietėjimo (žr. 3.5 a pav.) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenys rodo, kad pirmojo endoterminio virsmo metu (kurio maksimumas 100–120 °C) didžiausio intensyvumo smailė pastebima OPCO bandinyje, kuriame opoka nebuvo veikta

ultragarsu. Taip pat pastebima, kad OPCO_20min bandinyje susidarė didžiausio intensyvumo portlandito smailės, o likusiuose bandiniuose portlandito smailių intensyvumas identifikuotas gerokai mažesnis. Kalcio karbonatui būdingi mažiausi nuostoliai terminio skilimo metu OPCO_10min bandinyje, kuriame opoka buvo apdorota trumpiausia ultragarso veikimo trukme.

Po 28 parų kietėjimo (žr. 3.5 b pav.) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenyse pastebimi panašūs dėsningumai. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų, visuose bandiniuose pastebimas pirmojo endoterminio virsmo (maksimumas 100–120 °C) smailių intensyvumo padidėjimas lyginant su bandiniais po 7 parų hidratacijos. Taip pat pastebimas portlandito smailių intensyvumo sumažėjimas visuose bandiniuose, ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų. Kalcio karbonatui būdingi mažiausi nuostoliai terminio skilimo metu OPCO_20min bandinyje, kuriame opoka buvo apdorota 20 minučių ultragarso veikimo trukme.

Po 84 parų kietėjimo (žr. 3.5 c pav.) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenyse pastebėta, kad ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 28 iki 84 parų, visuose bandiniuose pastebimas antrojo endoterminio virsmo (~ 450 °C) smailių intensyvumo sumažėjimas. Pirmojo endoterminio virsmo metu (kurio maksimumas 100–120 °C) didžiausio intensyvumo smailė pastebima OPCO_30min bandinyje, kuriame opoka veikta ultragarsu ilgiausią laiką. Tuo metu to paties endoterminio virsmo metu mažiausio intensyvumo smailė pastebima OPCO_20min bandinyje. Taip pat nustatyta, kad OPCO_20min bandinyje susidarė mažiausio intensyvumo kalcito smailė.

TG analizės metodu nustatyti masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo

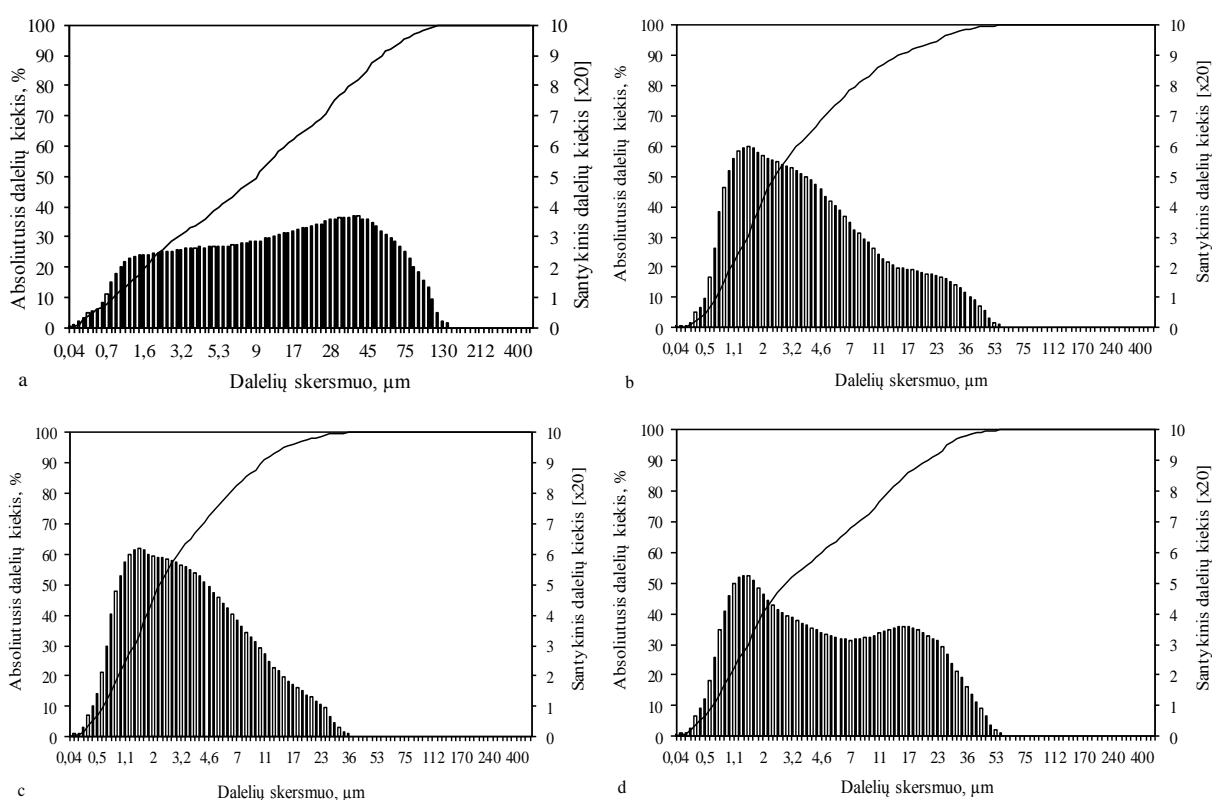
Pavadinimas	Masės nuostoliai (%) terminio efekto metu, temperatūrose °C :								
	~ 110			~ 450			~ 730		
	7 d.	28 d.	84 d.	7 d.	28 d.	84 d.	7 d.	28 d.	84 d.
OPCO	10,4	10,8	11,0	2,6	2,6	1,5	3,2	2,9	5,8
OPCO_10 min	9,3	9,5	9,8	2,4	2,2	1,7	2,3	2,1	4,8
OPCO_20 min	9,4	9,6	9,9	2,6	2,4	1,7	3,5	2,4	4,5
OPCO_30 min	9,5	9,8	10,2	2,4	2,3	1,9	3,6	3,1	4,7

Visuose bandiniuose ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 7 iki 28 parų, kalcitui būdingoje skilimo temperatūroje (~ 710 °C) stebimas nedidelis masės nuostolių sumažėjimas. Didžiausias kalcito kiekis po 7 ir 28 parų vyrauja bandiniuose, kuriuose opoka veikta ultragarsu maksimalų laiką. Tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei iki 84 parų, kalcito masės nuostoliai padidėja. Taip pat

pastebėta, kad ilginant ultragarso veikimo trukmę, kalcito masės nuostoliai padidėja. Tačiau po 84 parų didžiausiu kalcito kiekiu pasižymėjo ultragarsu neveikti bandiniai. ~ 450 °C po 84 parų visuose bandiniuose sumažėjo ir portlandito kiekis, o tai patvirtina pucolaninės reakcijos vyksmą. Po 7 ir 28 parų mažesniu portlandito kiekiu pasižymėjo ultragarsu apdoroti bandiniai.

3.2 Opokos malimo kinetika bei granulimetrinės sudėtys

Tikėtina, kad dispergavimas ultragarsu turi didesnę įtaką smulkesnei medžiagai, todėl kitame tyrimų etape opoka buvo kuo smulkiau malama: vibraciniame malūne šlapiai ir su malamumą didinančiu priedu. Opokos granulimetrinės (pasiskirstymo pagal dalelių dydį) sudėtys pateiktos 3.6 pav.

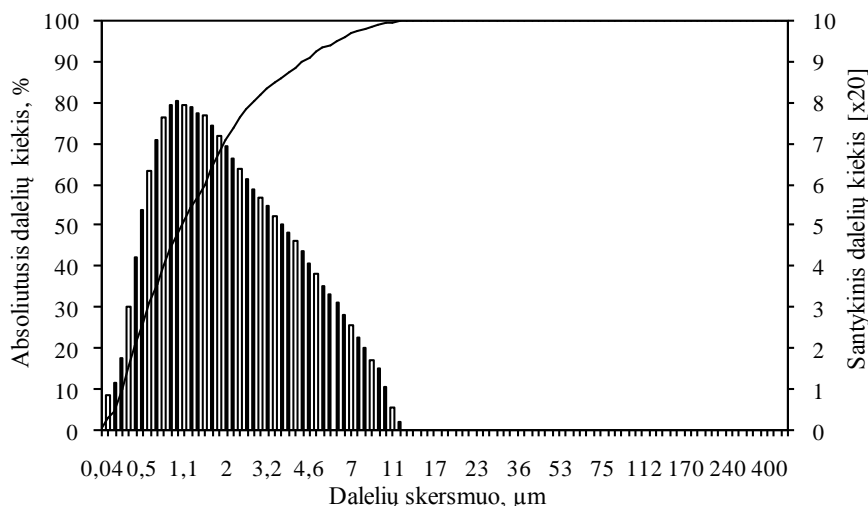


3.6 pav. Opokos granulimetrinė sudėtis. Čia: a – nemalta opoka; b – opoka, malta 20 minučių; c – opoka, malta 30 minučių; d – opoka, malta 20 minučių, naudojant priedą Sika 840

Lyginant a ir b paveikslus matyti, kad papildomai nemaltos opokos (žr. a pav.) didžiausią dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 40 μm , o 50 % medžiagos sudaro 9,3 μm skersmens dalelės. Po 20 minučių malimo (žr. b pav.) didžiausią opokos dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 1,4 μm , o 50 % medžiagos sudaro 2,5 μm skersmens dalelės. Tačiau ilginant malimo trukmę iki 30 minučių (žr. c pav.), dalelių dydžių sumažėjimas nėra didelis, nes didžiausią medžiagos dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo tik apie 1,4 μm , o

50 % medžiagos sudaro 2,3 μm skersmens dalelės. Taigi atsižvelgiant į malimo ekonomiškumą, optimali opokos malimo trukmė yra 20 minučių.

Norint gauti kuo smulkesnę medžiagą, opoka malta tokiomis pačiomis sąlygomis 20 minučių, tik sausai ir naudojant malimą didinantį priedą Sika 840 (žr. d pav.), tačiau pagal granulimetrinę sudėtį matyti, jog didesnis smulkumas gautas malant šlapiai, kadangi didžiausią medžiagos dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 1,3 μm , o 50 % medžiagos sudaro 2,9 μm skersmens dalelės.



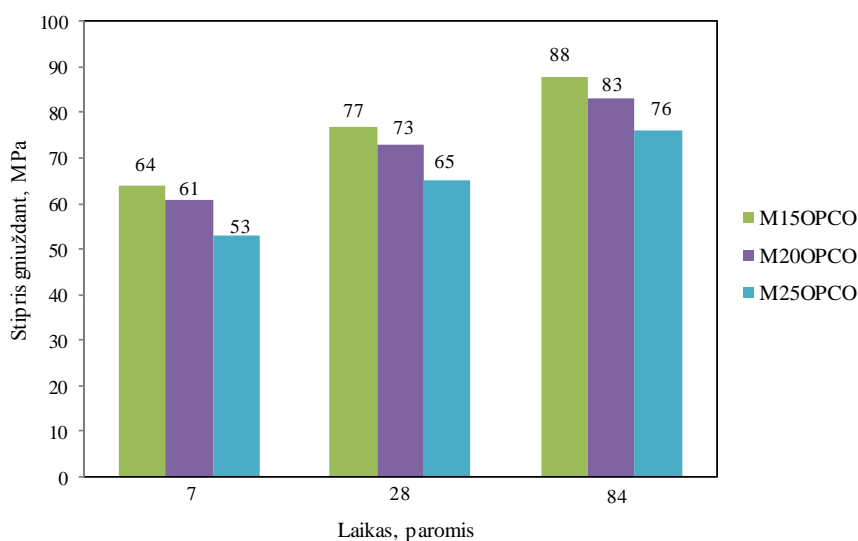
3.7 pav. 20 minučių maltos ir 20 minučių ultragarsu veiktos opokos granulimetrinė sudėtis

Siekiant nustatyti ultragarso įtaka opokos dalelių aglomeracijai, buvo matuota ultragarso įtaka dalelių pasiskirstymui. 20 minučių maltos opokos bandiniai veikti prieš tai bandymuose nustatyta optimaliausia ultragarsinio veikimo trukme – 20 minučių. Iš e paveikslo matyti, jog smulkumas gerokai padidėja – didžiausią dalį medžiagos sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo mažesnis už 1 μm . Lyginant tik 20 minučių maltos opokos (žr. 3.6 b pav.) ir 20 minučių maltos bei 20 minučių veiktos ultragarsu opokos (žr. 3.7 pav.) paveikslus matyti, kad tik maltos opokos 50 % medžiagos sudaro 2,5 μm skersmens dalelės, o maltos ir veiktos ultragarsu opokos 50 % medžiagos sudaro 1,1 μm skersmens dalelės. Net 90 % tik maltos opokos sudaro 15,1 μm skersmens dalelės, o maltos ir veiktos ultragarsu – 4,3 μm skersmens dalelės. Apibendrinant duomenis, galima teigti, jog ultragaras turi didelę įtaką opokos dalelių pasiskirstymui. Todėl tolimesni tyrimai buvo atliekami su ultragarsu apdorota ir malta opoka.

3.3 Smulkiai maltos ir ultragarsu disperguotos opokos kiekio įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui

Kitame tyrimų etape buvo analizuojamos smulkiai maltos (20 minučių) ir ultragarsu disperguotos (20 minučių) opokos kiekio įtaka sudėtinio cemento bandinių hidratacijai iki 84 parų kietėjimo. Bandiniuose nuo 15 % iki 25 % cemento pakeista apdorotos opokos kiekiu.

Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių stipriai gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietinimo normaliomis sąlygomis pateikti 3.8 pav.



3.8 pav. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių stipris gniuždant po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo. Čia: M15OPCO – Portlandcementis su 15 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M20OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M25OPCO – Portlandcementis su 25 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

3.3 lentelė. Pucolaninio Portlandcemenčio bandinių masės po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo

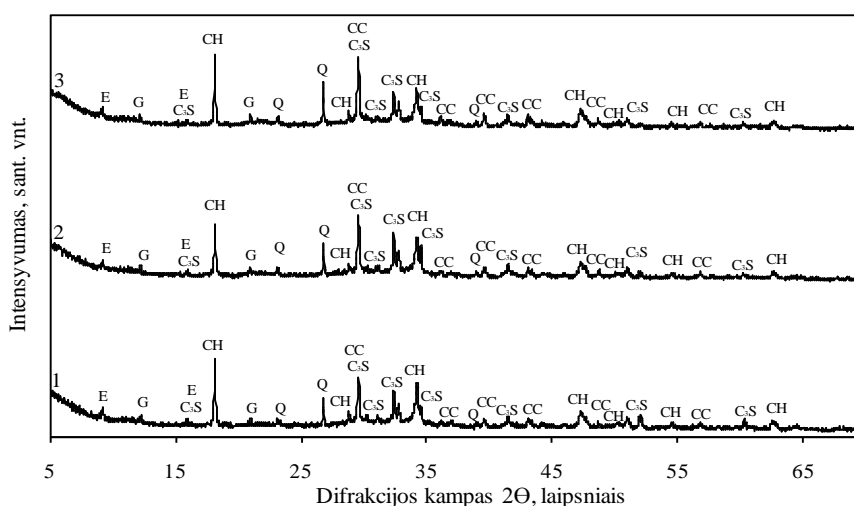
Bandinio pavadinimas	M15OPCO			M20OPCO			M25OPCO		
	Bandinių masės po 7 parų, g	18,8	18,9	18,8	18,4	18,5	18,3	17,6	17,5
Vidurkis	18,8			18,4			17,5		
Bandinių masės po 28 parų, g	19,4	19,1	19,4	18,9	18,8	18,8	17,9	18,0	18,1
Vidurkis	19,3			18,8			18,0		
Bandinių masės po 84 parų, g	19,5	19,6	19,6	19,3	19,1	19,2	18,4	18,5	18,5
Vidurkis	19,6			19,2			18,5		

Ilgėjant hidratacijos trukmei, visų bandinių stipris padidėjo. Taip pat lyginant bandinius, apdorotus 20 min ultragarsu (žr. 3.1 pav., OPCO20min bandiniai), su M20OPCO bandiniais,

kuriuose opoka buvo apdorota tokia pačia ultragarso veikimo trukme, tik dar malta iki didesnio smulkumo, matyti aiškūs stiprio padidėjimai tiek po 7, 28 ir 84 parų – maltų ir apdorotų ultragarsu bandinių stipris po 7 parų išaugo 3 %, po 28 parų – 12 %, o po 84 parų – 17 %.

Didžiausiu stiprio augimu (27 % – nuo 64 iki 88 MPa) nuo 7 iki 84 parų (žr. 3.8 pav.) pasižymėjo bandiniai, kuriuose buvo 15 % opokos. Taip pat šie bandiniai pasižymėjo ir didžiausiu stipriu tiek po 7 parų (64 MPa), tiek po 28 parų (77 MPa), tiek po 84 parų (88 MPa) kietėjimo. Tikėtina, jog taip yra todėl, kad šiuose bandiniuose yra didžiausias cemento kiekis, kuris hidratuoja intensyviau, nei vyksta pucolaninė reakcija su opoka. M20OPCO bandinių stipriai, kuriuose opokos buvo 20 %, nuo bandinių su 15 % opokos skyrėsi labai nedaug (tik apie 5 %, atitinkamai 61 ir 64 MPa po 7 parų hidratacijos). M25OPCO bandiniuose didinant opokos kiekį iki 25 % matomi ženkliai mažesni stipriai (~ 16 %) nei M15OPCO bandiniuose. Iš bandinių masių lentelės (žr. 3.3 lent.) matyti, kad M25OPCO bandinių masės buvo mažiausios. Galima teigti, kad nors ir bandiniai su 15 % disperguotos opokos priedo kiekiu pasižymi geriausiomis stiprių savybėmis, tačiau dėl nežymiai mažesnio stiprio optimaliau naudoti 20 % opokos bandinius.

Po 7, 28 ir 84 parų sudėtinio cemento bandinių kietėjimo rentgenogramose (žr. 3.9, 3.10 ir 3.11 pav.) matomi difrakciniai atspindžiai, būdingi tiems patiems junginiams, kaip ir bandiniuose su 20 % opokos priedu, apdorotu skirtingomis ultragarso trukmėmis (žr. 3.2, 3.3, 3.4 pav.): kalcio hidroksidui (portlanditui), kalcitui, etringitui, nehidratuotam trikalcio silikatui, kvarcui, gipsui.

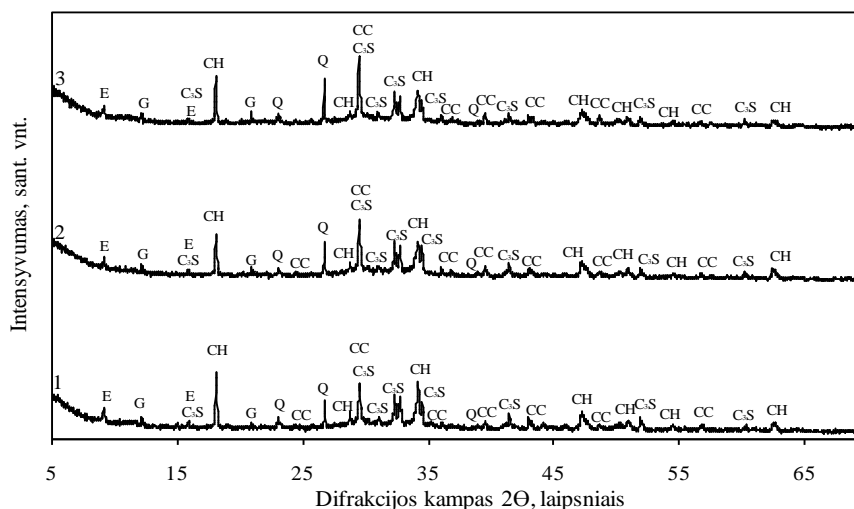


3.9 pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės:

1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO. Čia: M15OPCO – Portlandcementis su 15 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M20OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M25OPCO – Portlandcementis su 25 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu. Čia: E – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$, CH – $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

CC – CaCO₃, C₃S – Ca₃SiO₅, G – CaSO₄·2H₂O, Q – SiO₂

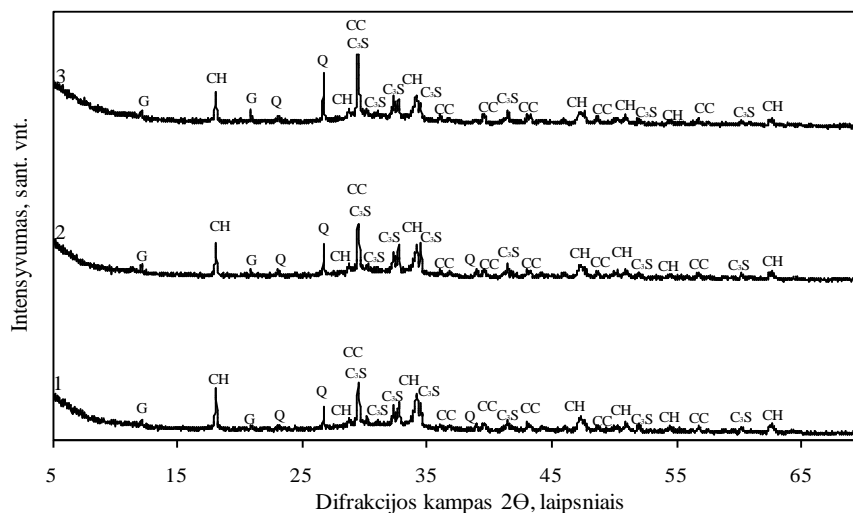
Po 7 parų kietėjimo, didėjant opokos kiekiui bandiniuose, rentgenogramoje matomi padidėjusio intensyvumo difrakciniai atspindžiai, būdingi kalcitui ir kvarcui. Tai galima paaikškinti tuo, jog didžiąją dalį opokos sudaro kalcitas, taigi didinant opokos kiekį bandiniuose, matomi ir didesnio intensyvumo kalcito maksimumai. Bandiniuose su 20 % apdorotos opokos kiekiu pastebima sumažėjusio intensyvumo portlandito smailė.



3.10 pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės:

1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO

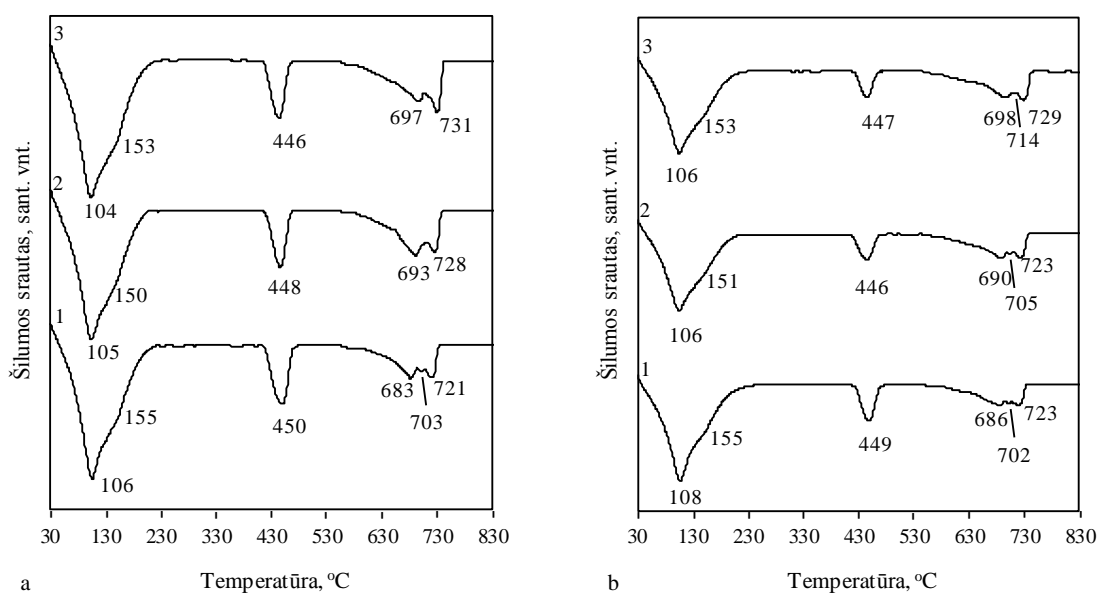
Po 28 parų kietėjimo rentgenogramoje matomi panašūs dėsniniai. Bandiniuose su 15 % apdorotos opoko kiekiu pastebima padidėjusio intensyvumo portlandito smailė, tačiau kalcito difrakcinių atspindžių intensyvumas mažiausias. Bandiniuose su 20 % apdorotos opokos kiekiu portlandito smailių intensyvumas mažiausias. Didėjant opokos kiekiui bandiniuose pastebimas kalcito ir kvarco smailių intensyvumo padidėjimas. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų visuose bandiniuose taip pat pastebimas sumažėjęs portlandito smailės intensyvumas. Tikėtina, kad tai susiję su vykstančia pucolanine reakcija, kurios metu CH sureaguoja, todėl rentgenogramoje matomi sumažėję šiam junginiui būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumai.

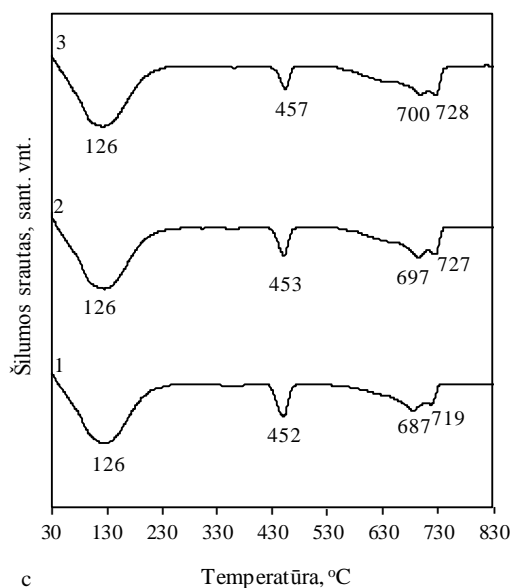


3.11 pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės:
1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO

Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 84 parų, bandiniuose didėjant opokos kiekiui pastebimi portlanditui būdingų difrakcinių atspindžių mažėjimai. Tuo metu kvarco ir kalcito smailių intensyvumas didėja, bandiniuose didinant opokos kiekį. Nors nežymiai, tačiau matomas ir gipso smailės intensyvumo padidėjimas bandiniuose su didžiausiu opokos kiekiu. Hidratacijos trukmės ilgėjimo atžvilgiu visuose bandiniuose pastebimas portlandito smailių intensyvumo sumažėjimas, kuris, tikėtina, gali būti susijęs su vykstančia pucolanine reakcija.

Terminės analizės DSK kreivėse (žr. 3.12 pav.) matomos tos pačios 3 endoterminės smailės: 100–160 °C (būdingas Portlandcemenčio mineralų hidratų dehidratacijai), ~ 450 °C (būdingas portlanditui) ir ~ 730 °C (būdingas kalcitui).





3.12 pav. Bandinių po 7 (a), 28 (b) ir 84 (c) parų kietėjimo DSK kreivės: 1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO. Čia: M15OPCO – Portlandcementis su 15 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M20OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M25OPCO – Portlandcementis su 25 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

Po 7 parų kietėjimo (žr. 3.12 a pav.) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenys rodo, kad antrojo endoterminio virsmo metu (~ 450 °C temperatūros intervale), didėjant opokos kiekiui, portlandito smailės intensyvumas mažėja. Kalcio karbonatui būdingi didžiausi nuostoliai terminio skilimo metu bandiniuose su didžiausiu opokos kiekiu.

Po 28 (žr. 3.12 b pav.) ir 84 (žr. 3.12 c pav.) parų kietėjimo diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenyse pastebimi tokie patys dėsniumai – didėjant opokos kiekiui, portlandito smailės intensyvumai mažėja.

Ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 7 iki 84 parų, visuose bandiniuose pastebimas portlanditui būdingų endoterminių virsmų smailių intensyvumo sumažėjimas. Jis ypatingai ryškus nuo 7 iki 28 parų hidratacijos. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 84 parų smailių intensyvumo skirtumas nebėra toks didelis.

TG analizės metodu nustatyti masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo pateikti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7, 28 ir 84 parų kietėjimo

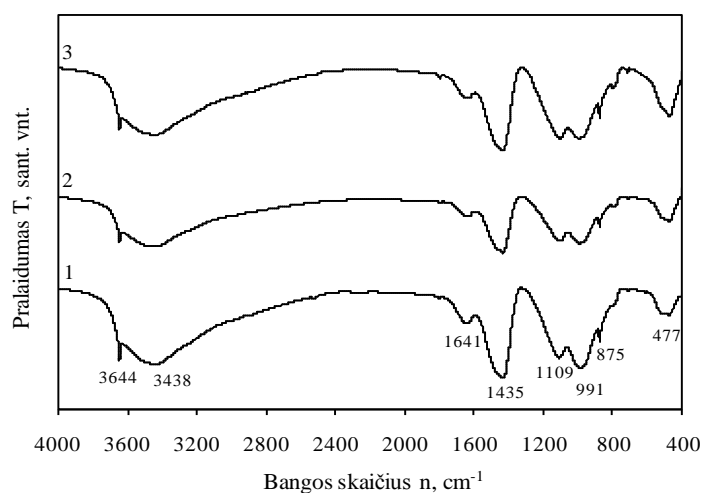
Pavadinimas	Masės nuostoliai (%) terminio efekto metu, temperatūrose °C :								
	~100–160			~ 450			~ 730		
	7 d.	28 d.	84 d.	7 d.	28 d.	84 d.	7 d.	28 d.	84 d.
M15OPCO	7,4	7,6	7,9	1,7	1,9	1,4	3,4	4,3	4,7
M20OPCO	7,2	7,5	7,8	1,5	1,5	1,2	4,4	4,8	5,0
M25OPCO	7,2	7,4	7,7	1,4	1,3	1,0	4,9	5,5	5,6

Pirmojo endoterminio virsmo skilimo temperatūroje (~ 100–160 °C) didžiausiu masės nuostoliu pasižymėjo bandiniai su mažiausiu opokos kiekiu, t. y. 15 %. Taip pat daugiausiai masės prarado bandiniai po 84 parų hidratacijos.

Visuose bandiniuose ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 7 iki 84 parų stebimas nedidelis portlandito masės nuostolių sumažėjimas, kuris, tikėtina, susijęs su vykstančia pucolanine reakcija. Beveik visuose bandiniuose daugiausiai portlandito sumažėjo po 28 parų hidratacijos. Taip pat pastebėta, kad portlandito kiekis mažėja, didinant opokos kiekį bandiniuose. Tai rodo, kad bandiniuose su ultragarsu disperguota opoka pucolaninė reakcija intensyviai vyksta jau iki 28 parų.

Didžiausias kalcito kiekis po 7, 28 ir 84 parų hidratacijos vyrauja bandiniuose, kuriuose opokos kiekis didžiausias

Visuose bandinių IR spektruose tiek po 7 (žr. 3.13 pav.), tiek 28 (žr. 3.14 pav.), tiek po 84 (žr. 3.15 pav.) parų kietėjimo stebimi absorbcijos maksimumai, būdingi portlanditui (3644 cm⁻¹ bangų ilgio srityje), kalcio karbonatui (875 ir 1435 cm⁻¹ dažnių srityse), kalcio hidrosilikatams (991 cm⁻¹ bangų ilgio srityje) [58].

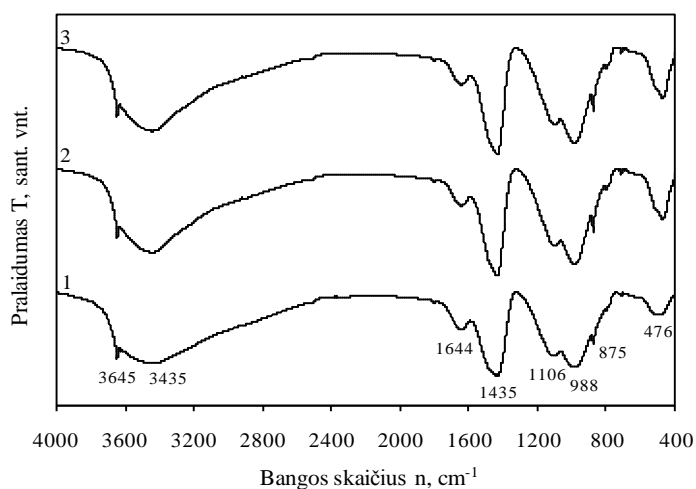


3.13 pav. Bandinių po 7 parų kietėjimo FT–IR analizės kreivės: 1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO. Čia: M15OPCO – Portlandcementis su 15 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M20OPCO – Portlandcementis su 20 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; M25OPCO – Portlandcementis su 25 % opokos priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

Po 7 parų kietėjimo bandiniuose didėjant opokos kiekiui matomas portlandito absorbcijos maksimumo mažėjimas.

Absorbcijos juostų minimumai 991 cm^{-1} bangų ilgio srityse, būdingi kalcio hidrosilikatams, yra intensyvesni bandiniuose, kuriuose opokos yra mažiausiai dėl praskiedimo efekto (t. y. bandiniuose daugiausia cemento ir dėl to – kalcio silikatų).

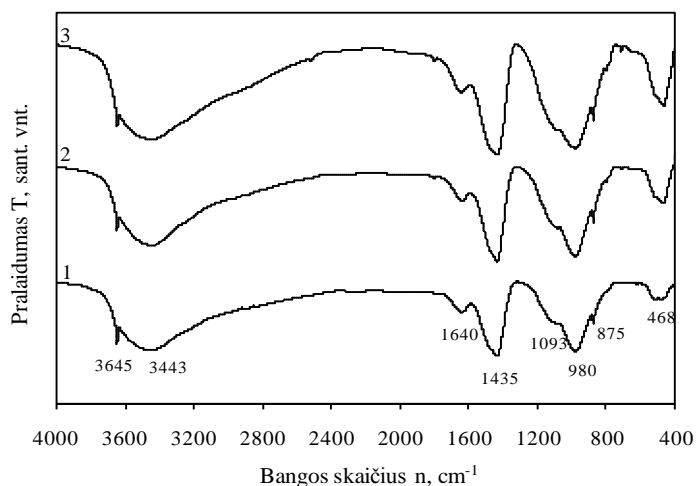
Spektruose taip pat matyti kalcio karbonatui būdingi absorbcijos juostų maksimumai 1435 bei 875 cm^{-1} dažnių srityse, kurių intensyvumas mažiausias bandiniuose, kur opokos buvo daugiausia 25 %.



3.14 pav. Bandinių po 28 parų kietėjimo FT–IR analizės kreivės: 1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO

Po 28 parų kietėjimo absorbcijos juostų minimumai 988 cm^{-1} bangų ilgio srityse, būdingi kalcio hidrosilikatams, yra intensyvesni bandiniuose, kuriuose opokos kiekis yra didžiausias, o tai patvirtina, kad vyksta pucolaninė reakcija, kurios metu susidaro nauji kalcio hidrosilikatai.

Spektruose taip pat matyti kalcio karbonatui būdingi absorbcijos juostų maksimumai 1435 bei 875 cm^{-1} dažnių srityse, kurių intensyvumas didėja, bandiniuose didėjant opokos kiekiui.



3.15 pav. Bandinių po 84 parų kietėjimo FT–IR analizės kreivės: 1 – M15OPCO; 2 – M20OPCO; 3 – M25OPCO

Po 84 parų kietėjimo, didėjant bandiniuose opokos kiekiui, matomas portlandito absorbcijos maksimumo mažėjimas.

Spektruose taip pat matyti kalcio karbonatui būdingi absorbcijos juostų maksimumai 1435 ir 875 cm^{-1} dažnių srityse, kurių intensyvumas didėja, didėjant bandiniuose opokos kiekiui.

Absorbcijos juostų minimumai 980 cm^{-1} bangų ilgio srityse, būdingi kalcio hidrosilikatams, yra gerokai intensyvesni bandiniuose, kuriuose opokos kiekis yra didžiausias.

IR spektrinės analizės duomenys patvirtino, kad bandiniuose su ultragarsu apdorota opoka pucolaninė reakcija intensyviai vyksta jau iki 28 parų hidratacijos.

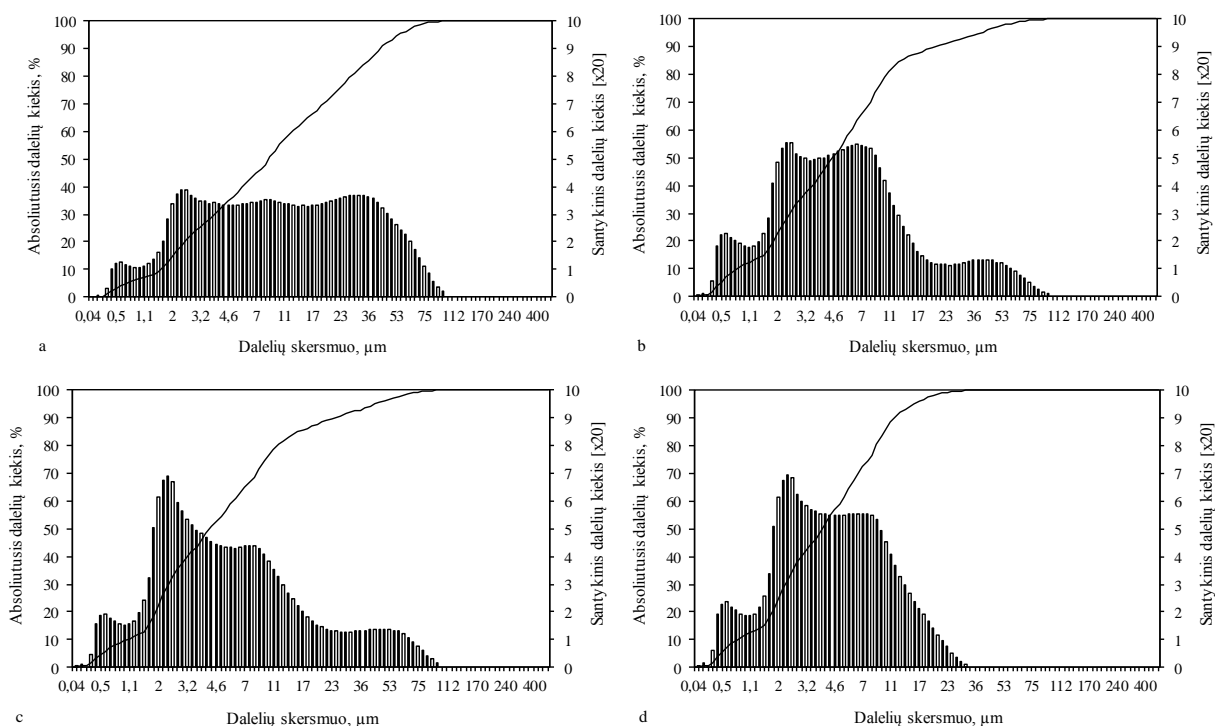
3.4 Smulkiai malto ir ultragarsu disperguoto šlako įtaka bandinių hidratacijai ir kietėjimui

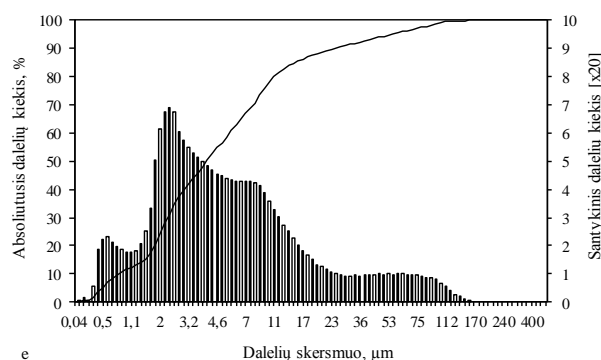
Kitame tyrimų etape tiriamas ultragarso poveikis mažiau reaktyviam priedui – šlakui. Kadangi šlakas pasižymi latentinėmis hidraulinėmis savybėmis [17], tikėtina, kad ultragarso poveikis jam turės didesnę įtaką. Buvo suformuoti bandiniai su nemaltu šlaku, 20 min ir 30 min maltu šlaku, o bandiniai po 20 ir 30 minučių malimo dar paveikti jau nustatyta optimaliausia ultragarso veikimo trukme – 20 min (žr. 3.5 lent.). Kadangi šlako malamumas skiriasi nuo opokos, buvo pabandyta jį malti iki dar didesnio smulkumo (30 min, kai tuo metu opoka buvo

malama tik iki 20 minučių) ir taip pat veikti ultragarsu. Nustatytos šlako granulimetrinės sudėtyš skirtingomis bandinių paruošimo sąlygomis pateiktos 3.16 pav.

3.5 lentelė. Sudėtinio cemento su maltu ir ultragarsu apdorotu šlaku bandinių sudėtyš

Pavadinimas	Sudėtinio cemento sudėtyš, %			Malimo trukmė, min	Ultragarinio apdoravimo trukmė, min
	Cementas	Šlakas	V/C		
CS	80	20	0,3	0	0
CSM20	80	20	0,3	20	0
CSM20US20	80	20	0,3	20	20
CSM30	80	20	0,3	30	0
CSM30US20	80	20	0,3	30	20





3.16 pav. Šlako granulimetrinė sudėtis. Čia: a – nemaltas šlakas; b – šlakas, maltas 20 minučių; c – šlakas, maltas 20 minučių ir veiktas ultragarsu 20 minučių; d – šlakas, maltas 30 minučių; e – šlakas, maltas 30 minučių ir veiktas ultragarsu 20 minučių

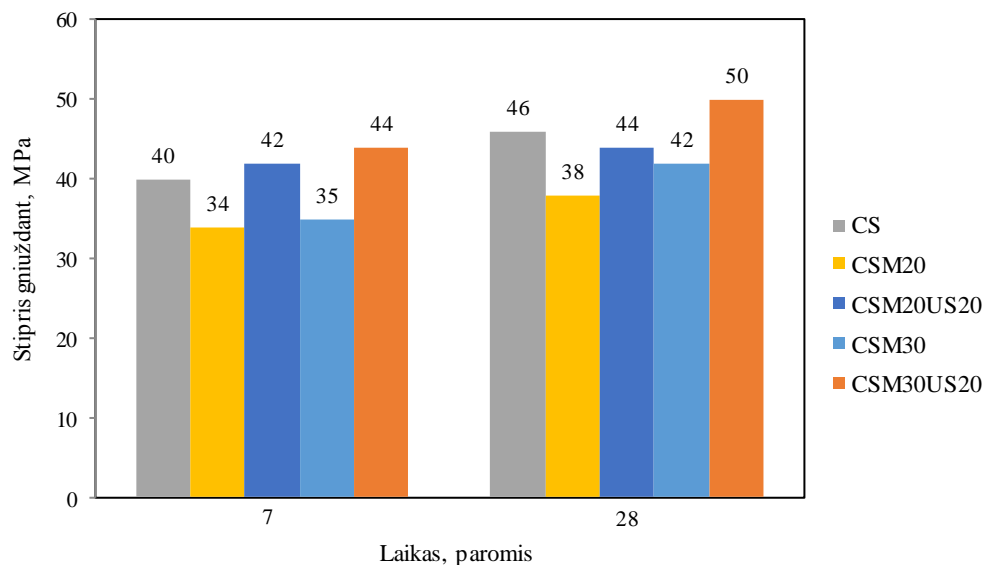
Lyginant a ir b paveikslus matyti, kad nemalto šlako (žr. a pav.) didžiausią dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 2,8 μm, o 50 % medžiagos sudaro 9,7 μm skersmens dalelės. Po 20 minučių malimo (žr. b pav.) didžiausią šlako dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 2,8 μm, o 50 % medžiagos sudaro 5,2 μm skersmens dalelės. Tačiau nemalto šlako net 90 % medžiagos sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo 48 μm, o po 20 minučių malimo 90 % šlako sudaro 24,3 μm dalelės, t. y. beveik 50 % mažesnės dalelės.

Paveikus 20 minučių maltą šlaką ultragarsu (žr. c pav.) matyti, jog 50 % medžiagos sudaro dalelės kurių vidutinis skersmuo 4,9 μm, o didžiausią dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 4,6 μm. Taigi 20 minučių maltam šlakui ultragarsinis dispergavimas didelės įtakos nepadarė.

Ilginant malimo trukmę iki 30 minučių (žr. d pav.) matyti, kad didžiausią medžiagos dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo tik apie 2,6 μm, o 50 % medžiagos sudaro 4,4 μm skersmens dalelės, taigi dalelės vos smulkesnės nei 20 minučių maltos arba maltos bei veiktos ultragarsu medžiagos. Tačiau net 90 % medžiagos sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo 13,8 μm, o tai 43 % mažesnės dalelės, nei 20 minučių malto šlako.

Paveikus 30 minučių maltą šlaką ultragarsu (žr. e pav.) matyti, jog 50 % medžiagos sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo 4,6 μm, o didžiausią dalį sudaro dalelės, kurių vidutinis skersmuo apie 2,8 μm.

Sudėtinio cemento bandinių stipriai gniuždant po 7 ir 28 parų kietinimo normaliomis sąlygomis pateikti 3.17 pav., o sudėtinio cemento bandinių masės pateiktos 3.6 lentelėje.



3.17 pav. Sudėtinio cemento bandinių stipris gniuždant po 7 ir 28 parų kietėjimo. Čia: CS – Portlandcementis su 20 % šlako priedu; CSM20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; CSM30 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

3.6 lentelė. Sudėtinio cemento bandinių masės po 7 ir 28 parų kietėjimo

Bandinio pavadinimas	CS	CSM20	CSM20US20	CSM30	CSM30US20
Bandinių masių vidurkis po 7 parų, g	17,8	16,9	18,4	17,2	19,1
Bandinių masių vidurkis po 28 parų, g	18,4	17,2	18,6	17,5	19,4

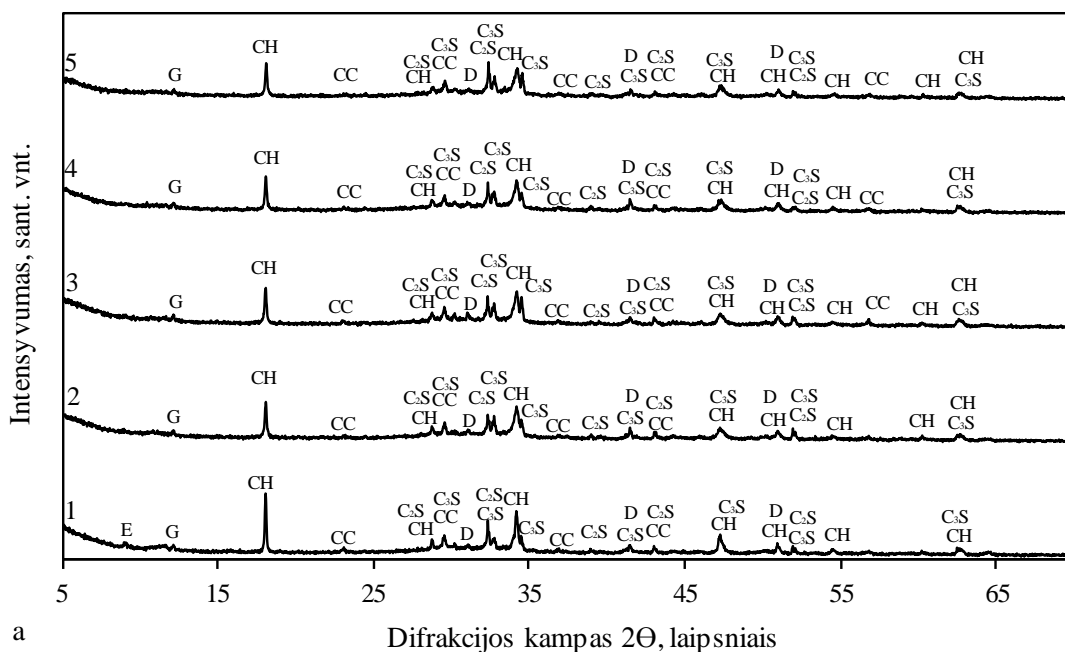
Nustatyta, kad didžiausiu stipriu gniuždant po 7 parų pasižymėjo CSM30US20 bandiniai (atitinkamai 44 MPa), kuriuose šlakas buvo malamas 30 minučių ir veiktas 20 minučių ultragarsu. Šie bandiniai net 20 % stipresni nei CSM30 bandiniai (35 MPa), kuriuose šlakas buvo malamas taip pat 30 minučių, tačiau nebuvo apdorotas ultragarsu. Šiek tiek mažesniu stipriu pasižymėjo CSM20US20 bandiniai, kurie taip pat buvo veikti ultragarsu, tačiau juose šlakas buvo maltas kiek trumpesnę laiką, t. y. 20 minučių. Mažiausiu stipriu po 7 parų pasižymėjo bandiniai, kuriuose šlakas buvo malamas tiek 20 minučių, tiek 30 minučių (atitinkamai vos 34 MPa ir 35 MPa).

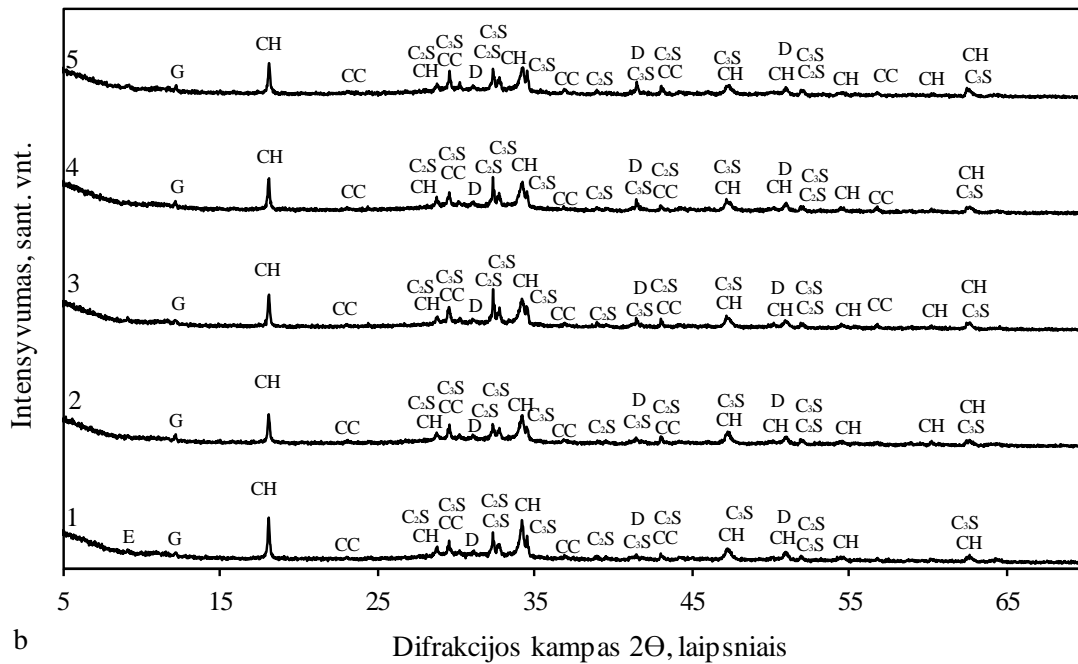
Po 28 parų stiprių tendencijos išliko panašios – didžiausiu stipriu gniuždant (50 MPa) pasižymėjo taip pat CSM30US20 bandiniai, kur šlakas maltas 30 minučių ir apdorotas 20 minučių trukmės ultragarsu. Didžiausiu stipriu augimu nuo 7 iki 28 parų (atitinkamai nuo 35 iki

42 MPa), t. y. 17 % pasižymėjo 30 minučių malimo šlako bandiniai CSM30. Mažiausiu stiprių augimu nuo 7 iki 28 parų pasižymėjo 20 minučių malimo ir 20 minučių ultragarsinio apdorojimo bandiniai. Mažiausiu stipriu pasižymėjo CSM20 bandiniai, kuriuose šlako apdorojimas buvo mažiausias – mažiausia malimo trukmė (20 minučių) ir jokio veikimo ultragarsu.

Taigi stiprio gniuždant grafikuose tiek po 7, tiek po 28 parų pastebimas aiškus stiprio padidėjimas bandiniuose, kuriuose šlakas buvo ne tik maltas, tačiau ir veiktas ultragarsu. Galima teigti, kad malto šlako apdorojimas ultragarsu daro didelę įtaką šlako aktyvumui jau iki 7 parų.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu nustatyta, kad sudėtinio cemento sistemoje po 7 ir 28 parų kietėjimo (žr. 3.18 pav.) rentgenogramose matomi difrakciniai atspindžiai būdingi tiems patiems junginiams: kalcio hidroksidui (portlanditui), kalcitui, etringitui, nehidratuotam trikalcio silikatui, dikalcio silikatui, kvarcui, gipsui. Taip pat identifikuotas dolomitas, kuriam būdingi tarpkristalinių plokštumų atstumai d yra lygūs 0,288, 0,219, 0,180 ir 0,178 nm (PDF –5–622).





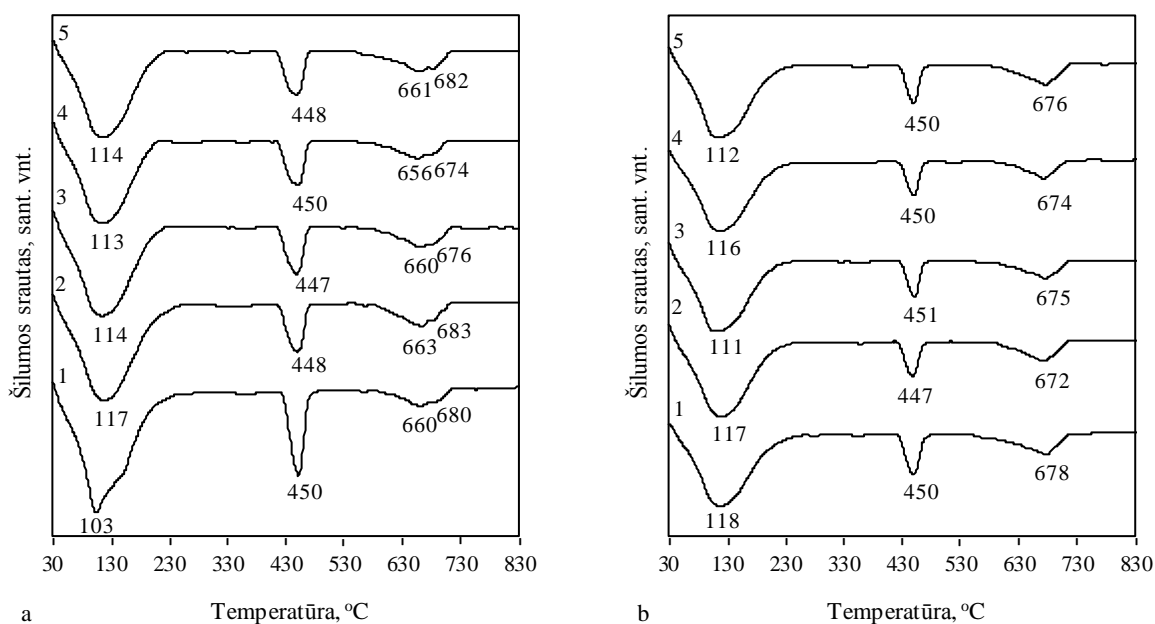
3.18 pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – CS; 2 – CSM20; 3 – CSM20US20; 4 – CSM30; 5 – CSM30US20. Čia: CS – Portlandcementis su 20 % šlako priedu; CSM20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; CSM30 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min ir apdorotu 20 min ultragarsu.

Čia: D – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Po 7 parų kietėjimo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse matyti, jog bandiniuose, kuriuose šlakas buvo tik malamas arba malamas ir veiktas ultragarsu, pastebimas portlandito smailių intensyvumo sumažėjimas lyginant su CS bandiniu, kuriame šlakas nebuvo papildomai apdorotas. Taip pat po papildomo šlako apdoravimo bandiniuose nebepastebimi etringito difrakciniai atspindžiai.

Po 28 parų hidratacijos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse matomi tokie pat dėsniniai. Be to, ilginant malimo trukmę iki 30 minučių ir veikiant šlaką ultragarsu, šiuose bandiniuose nors nežymiai, bet pastebima padidėjusio intensyvumo trikalčio silikato smailė. Taip pat ilgėjant hidratacijos trukmei matomi mažesni portlanditui būdingų smailių intensyvumai, kurie susiję su vykstančia pucolanine reakcija.

Terminės analizės DSK kreivėse (žr. 3.19 pav.) identifikuotos tos pačios 3 endoterminės smailės: 100–120 °C, ~ 450 °C ir ~ 680 °C temperatūrų intervale.



3.19 pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo DSK kreivės: 1 – CS; 2 – CSM20; 3 – CSM20US20; 4 – CSM30; 5 – CSM30US20. Čia: CS – Portlandcementis su 20 % šlako priedu; CSM20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; CSM30 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

Po 7 parų kietėjimo (žr. 3.19 a pav.) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizės duomenyse antrojo endoterminio virsmo metu (~ 450 °C temperatūros intervale) aiškiai matomas skirtumas tarp neapdorotų ir apdorotų bandinių – po šlako apdorojimo malūnu arba ultragarsu, portlandito smailės intensyvumas šiuose bandiniuose gerokai mažesnis. Mažiausias portlandito kiekis identifikuotas CSM30US20 bandiniuose, kuriuose šlakas maltas 30 min bei veiktas ultragarsu 20 min. Ilginant hidratacijos trukmę iki 28 parų (žr. 3.19 b pav.) pastebėta, kad portlandito kiekis sumažėjo visuose bandiniuose, vadinasi portlanditas dalyvauja vykstančiose reakcijose. Tuo metu tiek po 7 parų, tiek po 28 parų hidratacijos, kalcito smailių intensyvumas visuose bandiniuose išlieka labai panašus.

TG analizės metodu nustatyti masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7 ir 28 parų kietėjimo pateikti 3.7 lentelėje.

3.7 lentelė. Masės nuostoliai terminių virsmų metu po 7 ir 28 parų kietėjimo

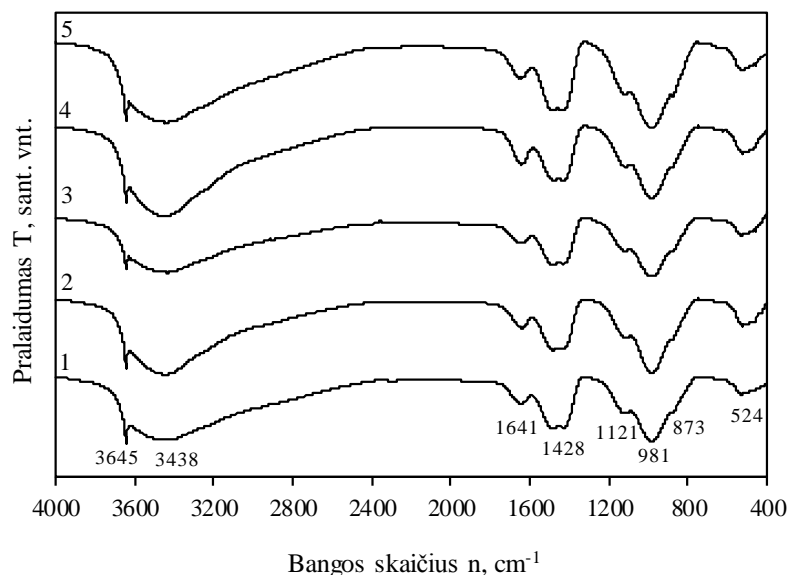
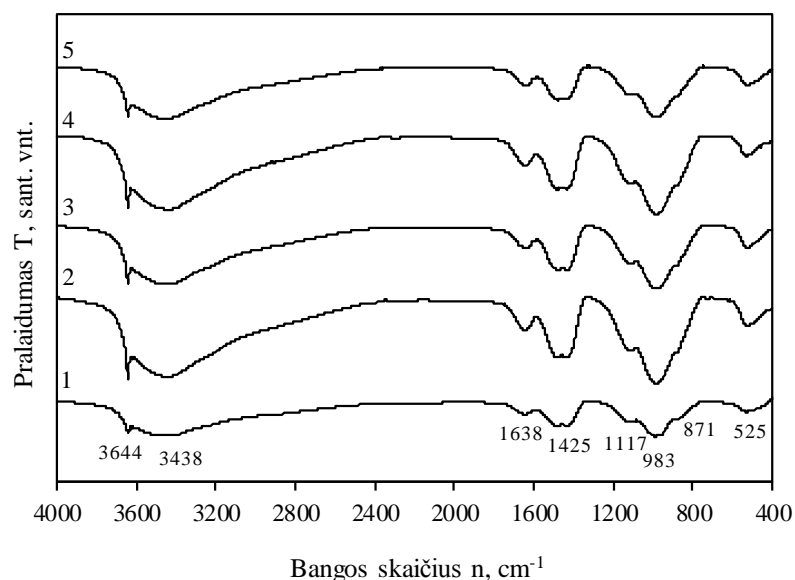
Pavadinimas	Masės nuostoliai (%) terminio efekto metu, temperatūrose °C:					
	~ 100–120		~ 450		~ 680	
	7 d.	28 d.	7 d.	28 d.	7 d.	28 d.
CS	7,2	8,4	2,4	1,9	1,6	3,0
CSM20	6,9	8,2	1,5	1,7	2,0	2,5
CSM20US20	6,5	8,1	1,8	1,6	2,1	3,1
CSM30	5,8	7,9	1,8	1,4	1,9	2,7
CSM30US20	6,5	8,2	1,9	1,8	2,4	2,7

Pirmojo endoterminio virsmo temperatūroje (~ 100–120 °C) ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų visuose bandiniuose masės nuostoliai išaugo. Didžiausi masės nuostoliai nustatyti bandiniuose, kuriuose šlakas nebuvo apdorotas malūnu ir ultragarsu, o mažiausi – po 30 minučių šlako malimo.

Didžiausi portlandito masės nuostoliai matomi neapdorotuose bandiniuose, nors labai panašūs rezultatai matomi ir CSM30US20 bandinyje, kur šlakas maltas 30 min ir veiktas ultragarsu 20 min.

Didžiausias kalcito kiekis po 7 parų hidratacijos vyrauja CSM30US20 bandiniuose, kuriuose šlakas apdorotas ilgiausia malimo ir ultragarso veikimo trukme. Tačiau po 28 parų hidratacijos pastebėta, kad didžiausią kalcito masės dalį prarado CSM20US20 bandiniai, kuriuose šlakas maltas 20 min ir apdorotas ultragarsu 20 min. Taip pat pastebimas aiškus masės nuostolių augimas, ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų.

Visuose bandinių IR spektruose tiek po 7 (a), tiek po 28 (b) parų kietėjimo (žr. 3.20 pav.) stebimi absorbcijos maksimumai, būdingi tiems patiems junginiams – portlanditui (3644 cm⁻¹ bangų ilgio srityje), kalcio karbonatui (873 ir 1425 cm⁻¹ dažnių srityse), kalcio hidrosilikatams (983 cm⁻¹ bangų ilgio srityje).



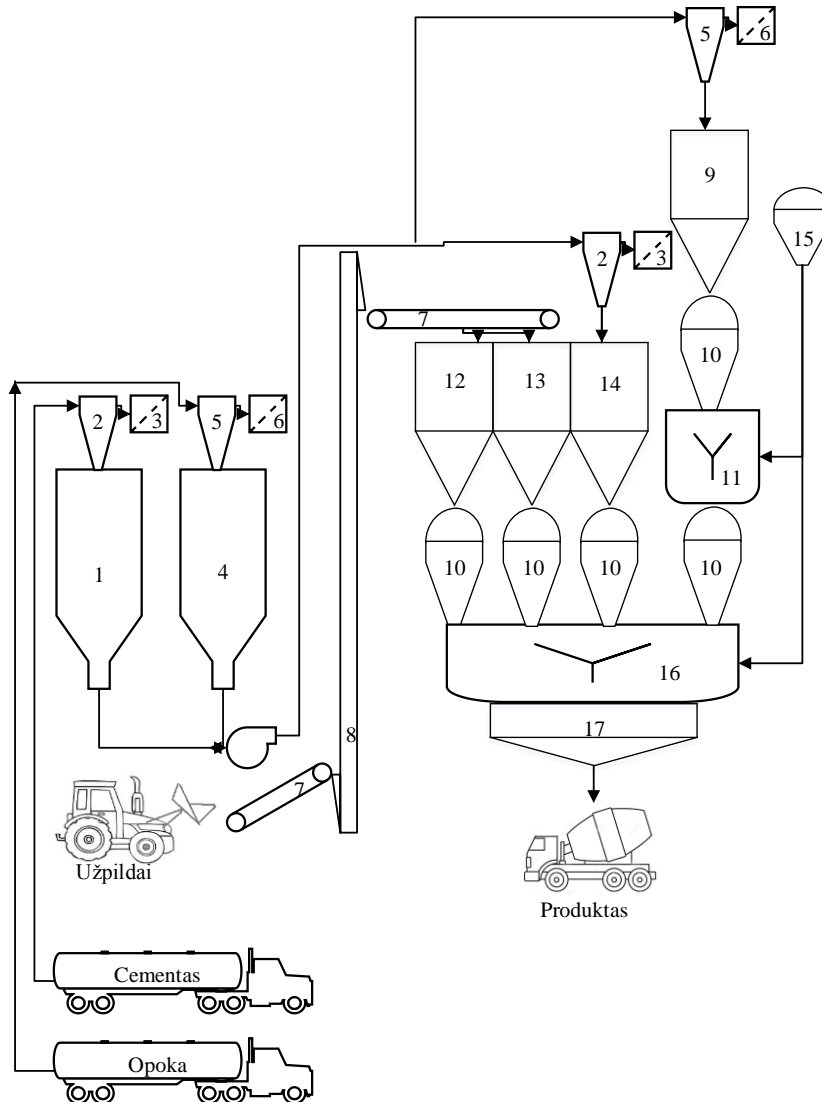
3.20 pav. Bandinių po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo FT–IR analizės kreivės: 1 – CS; 2 – CSM20; 3 – CSM20US20; 4 – CSM30; 5 – CSM30US20. Čia: CS – Portlandcementis su 20 % šlako priedu; CSM20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 20 min ir apdorotu 20 min ultragarsu; CSM30 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min; CSM20US20 – Portlandcementis su 20 % šlako priedu, maltu 30 min ir apdorotu 20 min ultragarsu

Po 7 parų kietėjimo spektruose matyti kalcio karbonatui būdingi absorbcijos juostų maksimumai 1425 bei 871 cm^{-1} dažnių srityse bei absorbcijos juostų maksimumai 983 cm^{-1} bangų ilgio srityse, būdingi kalcio hidrosilikatams, kurių intensyvumas daug didesnis bandiniuose, kuriuose šlakas maltas ir veiktas ultragarsu (2–5 kreivės), nei neapdoroto šlako bandiniuose (1 kreivė). Ta pati tendencija pastebėta ir portlandito absorbcijos maksimumo intensyvumo didėjime, apdorojant šlaką vibraciniame malūne bei ultragarsinime įrenginyje.

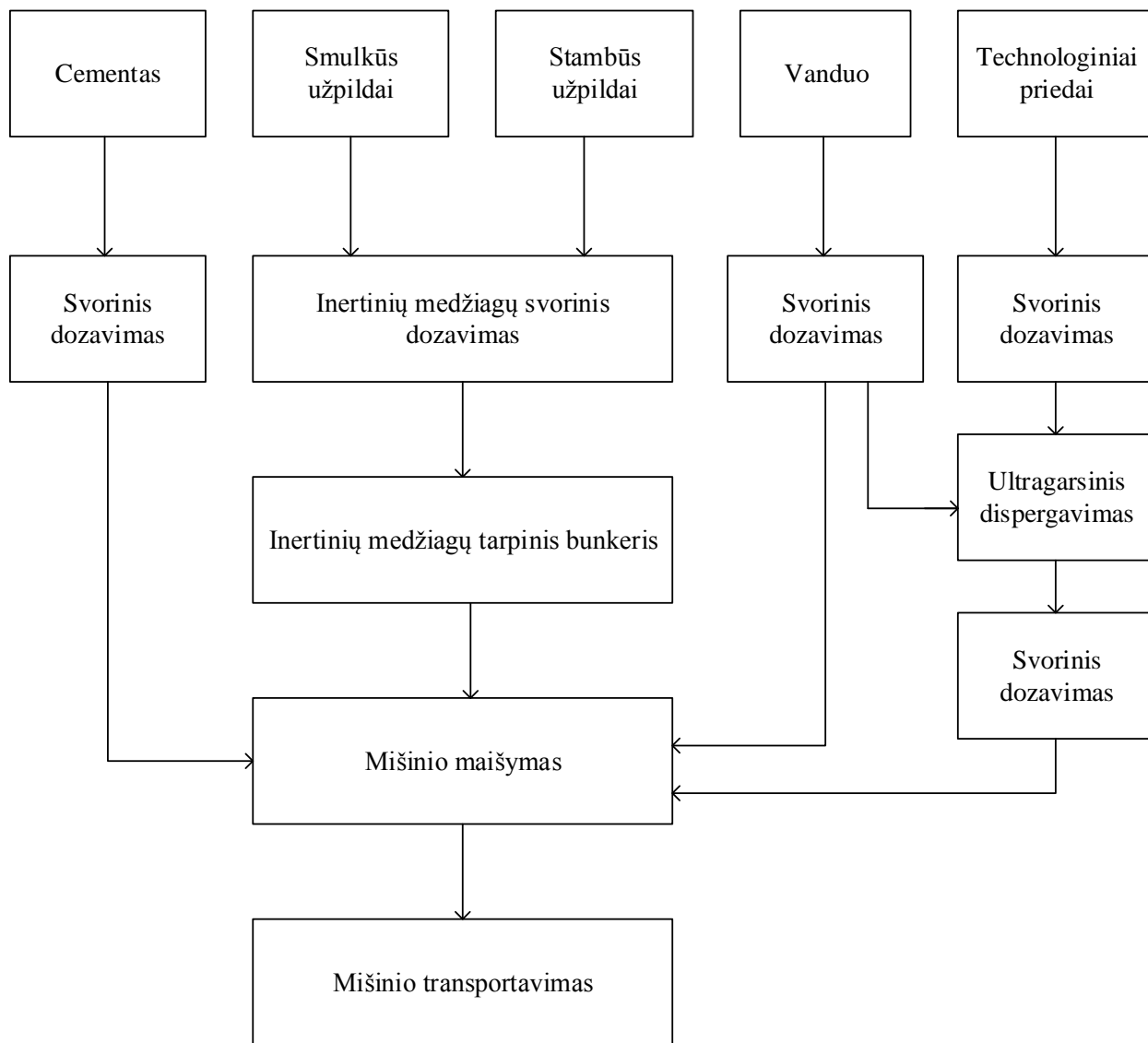
Po 28 parų kietėjimo (žr. 3.20 b pav.) matomas akivaizdus identifikuotų tų pačių junginių absorbcijos maksimumų didėjimas, ilgėjant hidratacijos trukmei. CSM30US20 bandinyje, kuriame šlakas maltas ilgiausią laiko tarpą (30 min) bei apdorotas 20 min ultragarso veikimo trukme, identifikuoti didžiausi portlandito, kalcio hidrosilikato bei kalcio karbonato absorbcijos maksimumai lyginant su kitais šios serijos bandiniais.

Remiantis gautais tyrimų rezultatais galima teigti, kad šlako apdorojimas ultragarsu aktyvina priedą ir didžiausią įtaką daro iki 7 parų hidratacijos.

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS



4.1 pav. Betono mišinio gamybos iš opokos ir cemento principinė technologinė schema: 1 – Cemento silosas; 2 – cemento ciklonas; 3 – cemento filtras; 4 – opokos silosas; 5 – opokos ciklonas; 6 – opokos filtras; 7 – juostinis transporteris; 8 – elevatorius; 9 – opokos tarpinis bunkeris; 10 – sausų medžiagų dozatorius; 11 – opokos suspensijos dispergatorius; 12 – stambaus užpildo bunkeris; 13 – smulkaus užpildo bunkeris; 14 – cemento tarpinis bunkeris; 15 – vandens dozatorius; 16 – betono maišyklė; 17 – betono mišinio iškrovimo bunkeris



4.2 pav. Supaprastinta betono mišinio gamybos iš opokos ir cemento principinė schema

Betono mišinio gamybos iš opokos ir cemento principinė technologinė schema bei supaprastinta principinė schema pateiktos 4.1 pav. bei 4.2 pav.

Sausas bei maltas iki reikiamo smulkumo cementas bei opoka į gamyklą atvežami ir iškarto iš autocisternos pneumotransportu pernešami į didelius sandarius silosus (1, 4). Iš ten jie patenka į ciklonus (2, 5) ir į filtrus (3, 6). Taip paruoštas cementas tiekiamas į tarpinį cemento bunkerį (14), o opoka patenka į tarpinį opokos bunkerį (9). Iš ten dozatoriais (10) ji patenka į opokos dispergatorių (11), į kuri patenka ir dozuotas vanduo (15). Opokos suspensija veikiama ultragarsu 20 minučių.

Smulkūs bei stambūs užpildai juostiniu transporteriu (7) patenka iki elevatoriaus (8), kuriuo yra pakeliami iki tarpinių bunkerių (12, 13).

Technologiniai priedai siurbliais transportuojami iš priedų priėmimo talpyklos į priedų svorinį dozatorių (10). Įrengimai turi atitikti darbų saugos, aplinkosaugos keliamus reikalavimus. Įrengimai turi būti techniškai tvarkingi. Technologinių priedų talpykla turi būti apšiltinta. Iš miesto vandentiekio tinklų vanduo transportuojamas į vandens svorinį dozatorių (15). Esant vidutinei neigiamai paros temperatūrai vanduo turi būti šildomas (maksimaliai iki 60 °C).

Betono mišinių gamybai skirtos medžiagos dozuojamos tokia tvarka:

- stambūs užpildai (žvirgždas, skalda);
- smulkūs užpildai (smėlis);
- cementas;
- vanduo;
- technologiniai priedai (opoka).

Medžiagų dozavimo tikslumas:

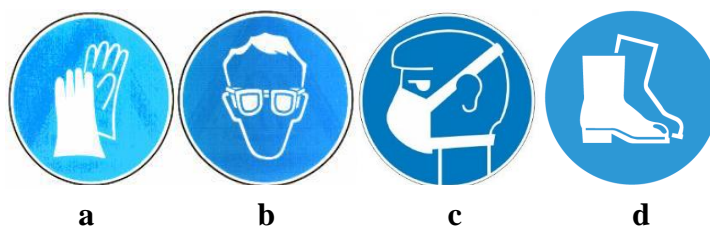
- Portlandcemenčio, vandens, technologinių priedų $\pm 1 \%$
- inertinių medžiagų $\pm 3 \%$

Supylus visas suduotas medžiagas į maišyklę (16) vyksta mišinio sumaišymas. Maišyklė turi atitikti darbų saugos, aplinkosaugos, higienos normos keliamus reikalavimus. Maišyklė turi būti techniškai tvarkinga. Maišymo trukmė 120–180 s. Betono, smulkiagrūdžio betono ir cementinių skiedinių mišiniai iš betono maišyklės išpilami į betono mišinio iškrovimo bunkerį (17), atidarant betono mišinio išleidimo sklendę, ir paduodami latakais į transportavimo priemones. Paduoti betono, smulkiagrūdžio betono ir cementinių skiedinių mišinius galima tik į švarias ir techniškai tvarkingas transportavimo priemones.

5. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Dirbant su tam tikromis medžiagomis ir įranga, reikia įvertinti profesinė rizikos veiksniai, išanalizuoti darbo aplinką bei parinkti reikiamas asmenines arba kolektyvines saugos priemonės.

Dirbant su cementinėmis medžiagomis, reikia vengti, kad jis nepatektų ant odos ar į burną, taigi darbo aplinkoje negalima valgyti, gerti ir rūkyti. Prieš pradėdant dirbti su cementu, užsitepti apsauginį kremą. Iškart po darbo su cementu ar cemento turinčiomis medžiagomis, privaloma nusiprausti po dušu ir naudoti odą drėkinančias priemones. Nusirengti užterštus drabužius, nusiauti batus, nusiimti laikrodį ir kt. bei kruopščiai nuvalyti.



5.1 pav. Asmeninių apsaugos priemonių naudojimas dirbant su cementinėmis medžiagomis:
a – mėvėti apsaugines pirštines; b – dėvėti apsauginius akinius; c – dėvėti respiratorių, d – naudoti specialius batus

Akių, veido apsauga

Būtina nešioti EN 166 standartą atitinkančius apsauginius akinius ir saugotis, kad sausas ar drėgnas cementas nepatektų į akis.

Odos apsauga

Būtina dėvėti nepralaidžias, atsparias dilimui ir šarmams apsaugines pirštines su medvilnės pamušalu (pvz., nitrile mirkytas medvilnines pirštines su CE ženklu), batus, dėvėti drabužius ilgomis rankovėmis. Galima naudoti odos apsauginius kremus, kurie apsaugo odą nuo ilgalaikio kontakto su šlapio cementu. Ypatingai reikėtų žiūrėti, kad šlapio cemento nepatektų į batus. Siekiant išvengti odos problemų, dėvėti pirštines atsižvelgiant į maksimalų dėvėjimosi laiką. Esant tam tikroms aplinkybėms (pvz., klojant betoną), reikėtų dėvėti neperšlampamas kelnes ar antkelius.

Kvėpavimo organų apsauga

Jeigu nuolat kyla grėsmė pakliūti į aplinką, kurioje dulkių koncentracija didesnė nei galimo poveikio ribinės vertės (cemento dulkių įkvepiamoji frakcija negali viršyti 10 mg/m^3 ilgalaikio poveikio ribinio dydžio), būtina naudoti kvėpavimo takų apsaugines priemones, pritaikytas atitinkamam dulkių lygiui ir atitinkančias EN standartus (EN 149, EN 140, EN 14387, EN 1827 ar kt.) [59].

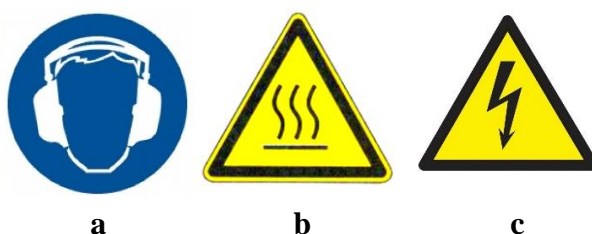
Cementinių medžiagų malimui ir smulkinimui naudotas vibracinis diskinis malūnas. Jei darbo metu triukšmo lygis pasiekia arba viršija 85 dB, privalu dėvėti apsaugines ausines (žr. 5.2 pav, a), kad būtų išvengta klausos pažeidimų. Taip pat turi būti laikomasi atitinkamų saugos nurodymų – jei viršijama maksimali leistina medžiagų dulkių koncentracija (malimo patalpoje yra didesnė nei 10 mg/m³ dulkių koncentracija), turi būti įrengta ventiliacija arba mašina turi būti eksploatuojama su ištraukimo gaubtu, siekiant išvengti sprogimo rizikos. Taip pat dėl medžiagų dulkių rekomenduojama dėvėti apsauginius akinius (žr. b) bei respiratorių (žr. c). Įrenginio veikimo metu, aparatūra ir jos sudedamosios dalys įkaista (žr. e), todėl būtina naudoti pirštines (žr. d), siekiant išvengti odos nudegimų. Malimo indai ir kūnai yra gana sunkūs, todėl reikėtų nepamiršti, kad leidžiamas kėlimo svoris moterims yra 10 kg, o vyrams – 30 kg. Taip pat siekiant išvengti rankų ar pirštų prispaudimo (žr. f), dirbti atidžiai, ypač uždarant ir atidarant apsauginį dangtį bei fiksuojant ir uždarant malimo indus [60].



5.2 pav. Darbo su vibraciniais diskiniu malūnu apsaugos priemonių ženklavimas:

a – naudoti klausą apsaugančias priemones; b – dėvėti apsauginius akinius; c – dėvėti respiratorių; d – dėvėti apsaugines pirštines; e – karštas paviršius; f – saugoti rankas nuo prispaudimų

Dirbant su ultragarsiniu dispergatoriumi neišvengiama triukšmo. Siekiant apsaugoti klausą, rekomenduojama dėvėti klausą apsaugančias priemones, ypač jei triukšmo lygis pasiekia arba viršija 85 dB (žr. 5.3 a pav.). Taip pat po medžiagų apdorojimo ultragarsiniu aparatu, jo sudedamosios dalys bei ultragarsiniam dispergavimui naudotas indas labai įkaista (žr. b), todėl saugotis karštų paviršių, kad būtų išvengta nudegimų. Be visa to, dirbant šiuo įrenginiu saugotis elektros srovės pavojaus (žr. c) [61].






5.3 pav. Darbo su ultragarsiniu aparatu apsaugos priemonių ženklavimas:

a – naudoti klausą apsaugančias priemones; b – karštas paviršius; c – elektros srovės pavojus

Iš darbe naudotų reagentų ir žaliavų, išskiriamos dvi pavojingos medžiagos – acetonas ir Portlandcementis, kurių saugos duomenys pateikti 5.1 lentelėje.

5.1 lentelė. Darbe naudotų pavojingų reagentų ir žaliavų saugos duomenys

Medžiaga	Pavojingumo frazė (-s)	Atsargumo frazė (-s)	Pavojaus piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
Acetonas	<p>H225 Labai degus skystis ir garai.</p> <p>H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>H336 Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą</p>	<p>P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti.</p> <p>P305+P351+P338 Patekus į akis kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>P403+P233 Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.</p> <p>EUH066 Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą.</p>	 	<p>Nuvilkite užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.</p> <p>Patekus į akis Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švari vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Prarijus Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai Degioji. Garai sunkesni už orą. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p>Pavojingi degimo produktai Gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Patarimai gaisrininkams Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p> <p>Specialios apsaugos priemonės gaisrininkams Apsauginė apranga nuo skystųjų ir dujinių chemikalų, įskaitant skystuosius aerozolius ir kietąsias daleles. Autonominiai kvėpavimo aparatai (SCBA). Autonominiai kvėpavimo aparatai (EN 133) [62].</p>

<p>Portland-cementis CEM I 42,5 R</p>	<p>H318 Smarkiai pažeidžia akis. H315 Dirgina odą. H317 Gali sukelti alerginę odos reakciją. H335 Gali dirginti kvėpavimo takus.</p>	<p>P102 Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P280 Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P305+P351+P338+P310 Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis, kreiptis į gydytoją. P302+P352+P333+P313 Patekus ant odos – plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Jei sudirginama oda arba ją išberia, kreiptis į gydytoją. P261+P304+P340+P312 Stengtis neįkvėpti dulkių, dūmų, dujų, rūko, garų, aerozolio. Įkvėpus – išnešti nukentėjusįjį į gryną orą, jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Pasijutęs blogai, kreiptis į gydytoją. P501 Turinį, talpyklą išmesti laikantis vietinių reikalavimų.</p>		<p>Patekus į akis Netrinti akių, kad būtų išvengta galimų ragenos mechaninių pažeidimų. Išimti kontaktinius lęšius. Gerai praskalauti vandeniu, skalauti apie 20 min., kad pašalinti visas dulkeles. Jei įmanoma, naudoti izotoninį vandenį (0,9 % NaCl). Susisieki su profesinės medicinos specialistu ar akių gydytoju. Patekus ant odos Patekus sausam cementui ant odos, jį nuvalyti ir nuplauti dideliu kiekiu vandens. Patekus šlapiam/drėgnam cementui ant odos, nuplauti dideliu kiekiu vandens. Nusirengti užterštus drabužius, nusiauti apavą, nusiimti akinius ir pan., prieš vėl naudojant šiuos daiktus, gerai juos nuvalyti. Jei atsiranda odos išbėrimų ar nudegimų, kreiptis į specialistą. Įkvėpus Nukentėjusįjį išvesti į gryną orą, kūno padėtis turi būti tokia, kad būtų galima laisvai kvėpuoti. Jei jaučiamas diskomfortas, atsiranda kosulys ar kiti simptomai, būtina kreiptis į gydytoją. Prarijus Neskatinti vėmimo. Jeigu nukentėjusysis yra sąmoningas, skalauti burną vandeniu, duoti gerti daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Gesinimo priemonės Įprastinis cementas yra nedegus. Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai Cementas nėra degus ar sprogstantis ir neskatina kitų junginių bei medžiagų sprogimo. Patarimai gaisrininkams Cementas nekelia gaisro pavojaus. Nereikia specialių apsaugos priemonių ugniagesiams [59].</p>
--	--	--	---	---	---

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad ultragarsas turi didelę įtaką opokos dalelių smulkumui, nes maltos bei 20 minučių veiktos ultragarsu opokos 50 % medžiagos sudaro daugiausia 1,1 μm ir 90 % – 4,3 μm vidutinio skersmens dalelės, o tik maltos – atitinkamai 50 % medžiagos sudaro 2,5 μm ir 90 % – 15,1 μm skersmens dalelės.
2. Nustatyta, kad opokos dispergavimo trukmė turi didelę įtaką cemento bandinių stiprių savybėms: didžiausiu stipriu gniuždant tiek po 7, 28 ir 84 parų (atitinkamai 59, 65 ir 71 MPa) pasižymėjo bandiniai, kuriuose opoka veikta 20 min ultragarsu.
3. Ištirta, kad geriausiomis stipruminėmis savybėmis pasižymėjo bandiniai, kuriuose Portlandcemenčio klinkerio buvo pakeista 15 % ir 20 % malta ir ultragarsu disperguota opoka. Atsižvelgiant į tai, kad šių bandinių stiprio gniuždant skirtumai nėra dideli (~ 5 %), tikslinga naudoti 20 % maltos ir ultragarsu disperguotos opokos priedą.
4. Įrodyta, kad opokos veikimas ultragarsu paskatino kalcito ir Portlandito dalyvavimą cemento hidratacijos reakcijose, o bandiniuose su malta ir ultragarsu apdorota opoka pucolaninė reakcija intensyviai vyksta jau iki 28 parų hidratacijos.
5. Šlako apdorojimas ultragarsu aktyvina priedą ir daro didžiausią įtaką bandinių stiprių savybėms iki 7 parų hidratacijos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ÖZGÜNER, A.M. Prospection of Portland Cement Raw Material: A Case Study in the Marmara Region of Turkey. *Journal of African Earth Sciences*. 2014, vol. 97, pp. 230-243. ISSN 1464-343X.
2. SHAFEEK, Ahmed M. ir kt. The Impact of Cooling Water Types on the Cement Clinker Properties. *Egyptian Journal of Petroleum* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018-02-05]. ISBN 1110-0621. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062117300065>.
3. HEWLETT Peter C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* 4th ed [interaktyvus]. London, Great British: Arnold Publishers, 1998 [žiūrėta 2018-02-05]. ISBN: 978-0-7506-6256-7. Prieiga per: books.google.lt.
4. ALDIEB, Mohamed A. ir Hesham G. IBRAHIM. Variation of Feed Chemical Composition and its Effect on Clinker Formation-Simulation Process. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*. San Francisco, USA, 2010, vol. 2, pp. 1-7. ISSN 978-988-18210-0-3.
5. TAYLOR H. F. W. *Cement Chemistry* 2nd ed. London. 1997. ISBN 9780727725929.
6. GURSKIS, Vincas. *Statybinės Medžiagos: mokomoji knyga*. Kaunas: Ardiva, 2008. ISBN 978-9955-896-24-1.
7. ABBAS, Zainab Hashimir ir Hassen Shaker MAJDI. Study of Heat of Hydration of Portland Cement used in Iraq. *Case Studies in Construction Materials*. 2017, vol. 7, pp. 154-162. ISBN 2214-5095. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.07.003>.
8. MOHAMMED, Siline ir Omary SAFIULLAH. Optimization of the SO₃ Content of an Algerian Portland Cement: Study on the Effect of various Amounts of Gypsum on Cement Properties. *Construction and Building Materials*. 2018, vol. 164, pp. 362-370. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218>.
9. PLANK, Johann ir Christian HIRSCH. Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption. *Cement and Concrete Research*. 2007, vol. 37, no. 4, pp. 537-542. ISBN 0008-8846. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.007>.
10. SOROKA, I. ir M. ABAYNEH. Effect of Gypsum on Properties and Internal Structure of PC Paste. *Cement and Concrete Research*. 1986, vol. 16, no. 4, pp. 495-504. ISBN 0008-8846. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90087-6).
11. GARCÍA-MATÉ, Marta ir kt. Effect of Calcium Sulfate Source on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement. *Cement and Concrete Composites*. 2015, vol. 55, pp. 53-61. ISBN 0958-9465. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.
12. MARDANI-AGHABAGLOU, Ali ir kt. Effect of Gypsum Type on Properties of Cementitious Materials Containing High Range Water Reducing Admixture. *Cement and Concrete Composites*. 2016, vol. 68, pp. 15-26. ISBN 0958-9465. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.007>.

13. KUMAR MEHTA, P. ir Paulo J. M. MONTEIRO. Concrete Microstructure, Properties and Materials Third ed. 2006. ISBN 0-07-146289-9. Prieiga per: doi: 10.1036/0071462899.
14. DEBOUCHA, Walid ir kt. Hydration Development of Mineral Additives Blended Cement using Thermogravimetric Analysis (TGA): Methodology of Calculating the Degree of Hydration. Construction and Building Materials. 2017, vol. 146, pp. 687-701. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132>.
15. NAGROCKIENĖ, Džigita, Giedrus GIRSKAS ir Gintautas SKRIPKIŪNAS. Properties of Concrete Modified with Mineral Additives. Construction and Building Materials. 2017, vol. 135, pp. 37-42. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.215>.
16. BARAUSKAS, Irmantas. Cemento su opoka ir klintimi atsparumas sulfatų ir chloridų poveikiui: daktaro disertacija. Kauno Technologijos Universitetas. Kaunas: Technologija, 2010.
17. PAL, S.C., A. MUKHERJEE ir S. R. PATHAK. Investigation of Hydraulic Activity of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Concrete. Cement and Concrete Research. 2003, vol. 33, no. 9, pp. 1481-1486. ISBN 0008-8846. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0).
18. RAMAKRISHNAN, K. ir kt. Experimental Study on the Mechanical and Durability Properties of Concrete with Waste Glass Powder and Ground Granulated Blast Furnace Slag as Supplementary Cementitious Materials. Construction and Building Materials. 2017, vol. 156, pp. 739-749. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.183>.
19. VEKTARIS, Bronius. Kalkinių skiedinių ir aktyvųjų betonų rišamosios medžiagos: Monografija. Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija. 2007. ISBN 978-9955-25-342-6.
20. MIKALIŪNAITĖ, Justina. Hidraulinės rišamosios medžiagos iš dvibazių kalcio silikatų sintezė ir jos savybės: magistro darbas. Kauno technologijos universitetas. Kaunas, 2015.
21. SUBALAKSHMI, Palani, Velu SARASWATHY ir Shyamala Kumari SIVASANKARAN. Hydraulicity of Mineral Admixtures in Cement Blends. Construction and Building Materials. 2012, vol. 36, pp. 648-653. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.039>.
22. ÇETIN, Can, Sinan T. ERDOĞAN ir Mustafa TOKYAY. Effect of Particle Size and Slag Content on the Early Hydration of Interground Blended Cements. Cement and Concrete Composites. 2016, vol. 67, pp. 39-49. ISBN 0958-9465. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.001>.
23. HABA, M. Ben ir kt. Influence of Slag Chemistry on the Hydration of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag — Part I: Effect of MgO. Cement and Concrete Research. 2011, vol. 41, no. 9, pp. 955-963. ISBN 0008-8846. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.002>.
24. JASIŪNIENĖ, Elena. Ultragarsinė Medžiagotyra 1st ed. 2007, pp. 9-13. ISSN 978-9955-686-35-4.

25. NAVICKAS, Myklas. Ultragaršinės Levitacijos Tyrimas: magistro darbas. Lietuvos edukologijos universitetas. Vilnius, 2014.
26. JANKAUSKAS, Vilmantas. Geopolimerinių betonų kūrimas ir jų fizinių savybių tyrimas: magistro darbas. Kauno technologijos universitetas. Kaunas, 2016.
27. JENDERKA, Klaus-Vitold ir Christian KOCH. Investigation of Spatial Distribution of Sound Field Parameters in Ultrasound Cleaning Baths Under the Influence of Cavitation. *Ultrasonics*. 2006, vol. 44, pp. 401-406. ISBN 0041-624X. Prieiga per: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.042>.
28. HARKNESS, Patrick, Margaret LUCAS ir Andrea CARDONI. Coupling and Degenerating Modes in Longitudinal–torsional Step Horns. *Ultrasonics*. 2012, vol. 52, no. 8, pp. 980-988. ISBN 0041-624X. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2012.05.002>.
29. PAYAN Cedric, Odile ABRAHAM ir Vincent GARNIER. Non-Destructive Testing and Evaluation of Civil Engineering Structures: 2 - Ultrasonic Methods. Elsevier, 2017, pp. 21-85. ISBN 9781785482298.
30. HARVEY, Gerald, Anthony GACHAGAN ir Tapiwa MUTASA. Review of High-Power Ultrasound-Industrial Applications and Measurement Methods. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2014, vol. 61, no. 3. pp. 481-495. ISSN 0885-3010. Prieiga per: doi: 10.1109/TUFFC.2014.2932
31. TAUROZZI, Julian S., Vincent A. HACKLEY ir Mark R. WIESNER. Ultrasonic Dispersion of Nanoparticles for Environmental, Health and Safety Assessment – Issues and Recommendations. *Nanotoxicology*. 2011, vol. 5, no. 4. pp. 711-729. ISSN 1743-5390. Prieiga per: doi: 10.3109/17435390.2010.528846
32. RETAMAL MARÍN, Rondrigo R., Frank BABICK ir Michael STINTZ. Ultrasonic Dispersion of Nanostructured Materials with Probe Sonication – Practical Aspects of Sample Preparation. *Powder Technology*. 2017, vol. 318, pp. 451-458. ISBN 0032-5910. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.049>.
33. BAŁDYGA, Jerzy ir kt. Agglomerate Dispersion in Cavitating Flows. *Chemical Engineering Research and Design*. 2009, vol. 87, no. 4, pp. 474-484. ISBN 0263-8762. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.12.015>.
34. RODRÍGUEZ, Erich D. ir kt. Increase of the Reactivity of Densified Silica Fume by Sonication Treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2012, vol. 19, no. 5, pp. 1099-1107. ISBN 1350-4177. Prieiga per: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.01.011>.
35. BARKOULA, Nektaria-Marianthi ir kt. Optimization of Nano-Silica's Addition in Cement Mortars and Assessment of the Failure Process using Acoustic Emission Monitoring. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 125, pp. 546-552. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.055>.
36. NIMITYONGSKUL, Sunya ir kt. Characterization of Hot Extruded mg/SiC Nanocomposites Fabricated by Ultrasonic Dispersion Casting. *Magnesium Technology*. 2011, pp. 443-446. ISSN 978-3-319-48568-3. Prieiga per: doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48223-1_8

37. JAFARI, Vajihe, Ali ALLAHVERDI ir Mostafa VAFAEI. Ultrasound-Assisted Synthesis of Colloidal Nanosilica from Silica Fume: Effect of Sonication Time on the Properties of Product. *Advanced Powder Technology*. 2014, vol. 25, no. 5, pp. 1571-1577. ISBN 0921-8831. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.05.011>.
38. KUSTERS, Karl A. ir kt. Ultrasonic Fragmentation of Agglomerate Powders. *Chemical Engineering Science*. 1993, vol. 48, no. 24, pp. 4119-4127. ISBN 0009-2509. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80258-R](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80258-R).
39. AHMED, Hashim U. ir kt. Prostate High-Intensity Focused Ultrasound. *New Technologies in Urology*. 2010, pp. 133-146. ISBN 978-1-84882-177-4. Prieiga per: doi: https://doi.org/10.1007/978-1-84882-178-1_16
40. PECHA, R. ir B. GOMPF. Microimplosions: Cavitation Collapse and Shock Wave Emission on a Nanosecond Time Scale. *Physical Review Letters*. 2000, vol. 84, no. 6. Prieiga per: doi: [10.1103/PhysRevLett.84.1328](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1328)
41. SERAG, Mohamed I., Hala EL-KADY ir Muhammad S. ELFEKY. The Effect of Indirect Sonication on the Reactivity of Nano Silica Concrete. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2014, vol. 5, no. 12. pp. 334-343. ISSN 2229-5518.
42. IRSHIDAT, Mohammad R., Mohammed H. AL-SALEH ir Mahmoud AL-SHOUBAKI. Using Carbon Nanotubes to Improve Strengthening Efficiency of Carbon Fiber/Epoxy Composites Confined RC Columns. *Composite Structures*. 2015, vol. 134, pp. 523-532. ISBN 0263-8223. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.108>.
43. KIM, Sang Won ir kt. Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers. *Carbon*. 2012, vol. 50, no. 1, pp. 3-33. ISBN 0008-6223. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>.
44. MAKAR, J., J. MARGESON ir J. LUH. Carbon Nanotube/Cement Composites – Early Results and Potential Applications. 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications [interaktyvus]. Vancouver, 2005 [žiūrėta 2018-02-09], pp. 1-10. Prieiga per: <http://nparc.nrc-cnrc.gc.ca/eng/view/accepted/?id=8b008cca-c122-44e1-a221-b307cb2229cc>.
45. LI, Geng Ying, Pei Ming WANG ir Xiaohua ZHAO. Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon*. 2005, vol. 43, no. 6, pp. 1239-1245. ISBN 0008-6223. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>.
46. LI, Geng Ying, Pei Ming WANG ir Xiaohua ZHAO. Pressure-Sensitive Properties and Microstructure of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composites. *Cement and Concrete Composites*. 2007, vol. 29, no. 5, pp. 377-382. ISBN 0958-9465. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.011>.
47. TYSON, Bryan M. ir kt. Quantitative Method for Analyzing the Dispersion and Agglomeration of Nano-Particles in Composite Materials. *Composites Part B: Engineering*. 2011, vol. 42, no. 6, pp. 1395-1403. ISBN 1359-8368. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.020>.

48. ABU AL-RUB, Rashid K., Ahmad I. ASHOUR ir Bryan M. TYSON. On the Aspect Ratio Effect of Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforcements on the Mechanical Properties of Cementitious Nanocomposites. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 35, pp. 647-655. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.
49. ALI, Farman ir kt. Effect of Sonication Conditions: Solvent, Time, Temperature and Reactor Type on the Preparation of Micron Sized Vermiculite Particles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014, vol. 21, no. 3, pp. 1002-1009. ISBN 1350-4177. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.010>.
50. BLANCH, Adam J., Claire E. LENEHAN ir Jamie S. QUINTON. Parametric Analysis of Sonication and Centrifugation Variables for Dispersion of Single Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate. *Carbon*. 2011, vol. 49, no. 15, pp. 5213-5228. ISBN 0008-6223. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.039>.
51. ALREKABI, S. ir kt. Effect of High-Intensity Sonication on the Dispersion of Carbon-Based Nanofilaments in Cementitious Composites, and its Impact on Mechanical Performance. *Materials and Design*. 2017, vol. 136, pp. 223-237. ISBN 0264-1275. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.061>.
52. MARTÍNEZ-VELANDIA, D. ir kt. Effect of Sonication on the Reactivity of Silica Fume in Portland Cement Mortars. *Advances in Cement Research*. 2011, vol. 23, no. 1, pp. 23-31. ISSN 0951-7197. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1680/adcr.8.00027>
53. YAJUN, Ji ir Jong Herman CAHYADI. Effects of Densified Silica Fume on Microstructure and Compressive Strength of Blended Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, vol. 33, no. 10, pp. 1543-1548. ISBN 0008-8846. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00100-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00100-5).
54. SILVESTRE, J., N. SILVESTRE ir J. DE BRITO. Review on Concrete Nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 2016, vol. 20, no. 4, pp. 455-485. ISSN 1964-8189. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1042070>
55. KAMINSKAS, R., B. Vektaris. Karbonatinės opokos įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui. 1999, vol. 2, pp. 65-75. ISSN 1392 – 1231.
56. LEŠKEVIČIENĖ, V., N. Mandeikytė, L. Urbonas. Klinties, opokos ir trepelio priedų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir savybėms. 2005, vol. 4, no. 38, pp. 62-66. ISSN 1392 – 1231. Prieiga per: <http://www.chemija.ctf.ktu.lt/zurnalas/CHEMIJA1.HTM>
57. EL-GAMAL, S.M.A., AMIN, M.S. and RAMADAN, M. Hydration Characteristics and Compressive Strength of Hardened Cement Pastes Containing Nano-Metakaolin. *HBRC Journal*. 2017, vol. 13, no. 1, pp. 114-121. ISBN 1687-4048. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.11.008>.
58. ANGULO-RAMÍREZ, D.E., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. and PUERTAS, F. Alkali-Activated Portland Blast-Furnace Slag Cement: Mechanical Properties and Hydration. *Construction and Building Materials*. 2017, vol. 140, pp. 119-128. ISBN 0950-0618. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.092>.

59. Portlandcemenčio saugos duomenų lapas. Pagal REACH reglamentą (EB) Nr.1907/2006 ir reglamentą (ES) Nr.2015/830. Versija: 2.1/LT, pakeista 2015 m.
60. Fritsch GmbH. Operating instructions: Vibrating cup mill Pulverisette 9. Version 11/2014, Index 001. DIN EN ISO 9001:2008.
61. Bandelin electronic GmbH and Co. Instructions of SONOPULS Ultrasonic Homogenizers. From generator operating software version 2.0. 51356 GB/2016-03.
62. Acetono ROTISOLV[®] ≥99,9 %, GC Ultra Gradesaugos duomenų lapas. Pagal reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH). Versija: 2.1/LT, pakeista 2015/830/ES.