

Klinoptilolito įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

V. Sasnauskas, Š. Liuiza, D. Vaičiukynienė

Kauno technologijos universitetas,
Statybos ir architektūros fakultetas,
Studentų g. 48, LT-51367 Kaunas, Lietuva
El. paštas vytautas.sasnauskas@ktu.lt

A. Kantautas

Kauno technologijos universitetas,
Cheminės technologijos fakultetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50270 Kaunas, Lietuva

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.64.2.6023>

Gauta 2013 m. rugpjūčio 28 d.; priimta spaudai 2013 m. gruodžio 30 d.

Šiame darbe buvo tiriama gamtinio ceolito klinoptilolito $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ įtaka portlandcemenčio tešlos, skiedinių ir betono bandinių mechaninėms ir stipruminėms savybėms. Naudojant 0, 5, 7 ir 10 % (pagal masę) klinoptilolito, cemento tešlos vandens ir cemento santykis (V/C) buvo lygus 0,38, skiedinio – V/C = 0,44 ir betono mišiniuose – V/C = 0,57. Bandinių hidratacija vyko kambario temperatūroje 3, 7, 14 ir 28 paras. Sukietėjusių bandinių mechaninės savybės buvo nustatytos lenkiant ir gniuždant bandinius. Hidratacijos produktai portlandcemenčio bandiniuose buvo tiriami naudojant rentgenogramas. Klinoptilolitas analizuotas naudojant rentgenografinius ir termografinius tyrimo metodus. Tirtomis sąlygomis po 28 parų hidratacijos cementinio akmenų didžiausią stiprį gniuždant turėjo bandiniai su 10 % gamtinio ceolito priedo kiekiu. Galima daryti prielaidą, kad gamtinio ceolito (klinoptilolito) pucolaninės savybės reiškiasi ne iš karto, bet jos išryškėja po 28 parų hidratacijos trukmės. Skiedinio bandinių stipris lenkiant ir gniuždant praktiškai nepriklauso nuo ceolito priedo kiekio. Naudojant gamtinį ceolitą (klinoptilolitą) gali būti pasiekiamas ekonominis efektas, nes betonuose iki 5 % cemento gali būti pakeistas klinoptilolitu, nepakeičiant pagamintų iš betono gaminių mechaninių savybių.

Raktažodžiai: gamtinis ceolitas, klinoptilolitas, cementinė tešla, skiedinys, betonas.

Įvadas

Gamtinis ceolitas klinoptilolitas $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ priskiriamas karkasinės sandaros šarminių arba žemės šarminių metalų aliumosilikatų hidratams. Dėl jo unikalių savybių: atsparumo aukštoms temperatūroms, agresyvioms terpėms, jonizuojančio spinduliavimo poveikiui, sorbcijos selektyvumo šarminių, šarminių žemių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambiems katijonams, klinoptilolitas naudojamas įvairioms medžiagoms iš dujų ir tirpalų mišinių adsorbuoti. Dėl unikalios kristalinės gardelės struktūros jis taip pat sėkmingai naudojamas molekulinų tinklų gamyboje.

Augant visuomenės poreikiams vis labiau didėja ir statybinių medžiagų paklausa. Pastaruoju metu vis daugiau atliekama tyrimų ieškant portlandcemenčio alternatyvų, kurios leistų pagerinti betono savybes ir jo ilgaamžiškumą.

Mokslininkai B. Pacewska, I. Wilińska, M. Bukowska ir W. Nocuń-Wczelik analizavo ceolitinio katalizatoriaus atliekos priedo įtaką cemento hidratacijai ir cementinių skiedinių savybėms, pakeičiant juo cemento arba smėlio dalį. Tyrimais buvo nustatyta, kad esant ceolitiniam priedui dėl pucolaninės reakcijos cemento masėje sumažėjo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis, padidėjo bandinių hidratuotos masės paviršiaus plotas ir sumažėjo vidinių

porų skersmuo. Bandinių stipris gerokai padidėjo, kai smulkaus užpildo dalis buvo pakeista šia atlieka [1].

Pastaruoju metu vis daugiau pasirodo publikacijų, kuriose nagrinėjami ceolitų, kaip aktyvaus mineralinio priedo, hidratacijos procesai cementinėse ir betono sistemose. Daugelyje tyrimų ceolitai buvo naudoti portlandcemenčio pakaitalu.

Mokslininkai E. A. Ortega, C. Cheeseman, J. Knight ir M. Loizidou atliko šarmiškai aktyvuoto su kalcio hidroksidu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ klinoptilolito savybių tyrimą. Jie nustatė, kad bandinių stipris gniuždant priklauso nuo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekio ceolite, klinoptilolito dalelių dydžio ir kietėjimo sąlygų. Optimizuojant kiekvieną iš šių veiksnių nustatyta, kad didžiausią stiprį (38,7 MPa) turėjo bandiniai, kurių sudėtyje panaudotas ceolitas su 20 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Iš kapiliarinio vandens kilimo testų buvo nustatytas sausų gaminių sorbcijos koeficientas, kuris atsižvelgiant į $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį ir klinoptilolito dalelių dydį svyravo 0,027–0,087 $\text{cm/min}^{1/2}$ intervale. Nustatyta, kad, sumažinus klinoptilolito daleles, mažėja ir bandinių sorbcijos geba, tačiau padidėja bandinių kapiliarų poringumo lygis. Rentgeno difrakcija (XRD) patvirtino, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sunaudojamas bandiniams stingstant ir neturi įtakos jų stiprumui. Atlikus bandinių (SEM + EDX) tyrimą nustatyta, kad susidariusių hidratacijos produktų Ca/Si santykis kito nuo 0,77 iki 1,22, ir lieka didelis nesureagavusio klinoptilolito kiekis [2].

Mokslininkai B. Yılmaz, A. Uçar, B. Öteyaka ir V. Uz išnagrinėjo fizikines, chemines, mechanines ir mikrostruktūrines klinoptilolito, sumaišyto su portlandcemenčiu, skiedinių savybes. Buvo pastebėta, kad cementinės tešlos plastiškumas priklauso nuo mišinyje esančio klinoptilolito santykio su cementu, ir bandinių stipris kito pagal Blaine vertes [3].

Mokslininkas C. Bilim paruošė šešis skiedinio mišinius, kuriuose 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % ir 30 % portlandcemenčio buvo pakeista klinoptilolitu. Bandymų rezultatai parodė, kad vandens poreikis didėjo atsižvelgiant į klinoptilolito kiekį skiedinyje. Skiedinio su klinoptilolitu stipris gniuždant ir stipris lenkiant buvo didesnis nei kontrolinio mišinio. Sausų gaminių skiedinio su klinoptilolitu masė buvo mažesnė nei kontrolinio skiedinio. Klinoptilolito kiekio keitimas sumažino vandens absorbciją ir skiedinių akytumą. Skiedinių atsparumas šalčiui, kurių sudėtyje yra 5 % klinoptilolito, buvo didesnis nei kontrolinių skiedinių [4].

Mokslininkai T. Perraki, E. Kontori, S. Tsivilis ir G. Kakali analizavo Graikijos mieste *Metaxades* (Trakija) aptinkamo cemento su natūraliu ceolitu savybes ir hidrataciją. Pirmoje dalyje atliktas išsamus mineraloginis ceolito ištirimas, o remiantis *Chapelle* testu įvertina ir pucolaninę ceolito reakciją. Antroje dalyje nustatytos mechaninės ir fizinės mišriojo cemento savybės, jame pagal masę aukštos kokybės ceolito buvo 0 %, 10 % ir 20 %. Trečioje dalyje hidratacijos greitį ir mineralus ištyrė taikydami rentgeno spindulių difrakcijos, FTIR spektroskopijos ir termoanalitinius metodus (TG/DTG ir DTA). Atlikus tyrimus buvo padaryta išvada, kad ištirtas ceolitas iš esmės sudarytas iš 2 tipo heulandito ir kad ceolitas yra pucolaninė medžiaga, kuri prisideda prie ceolito-cemento mišinio tvirtumo. Jis taip pat prisideda prie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sąnaudų, kurios atsiranda vykstant portlandcemenčio hidratacijai. Ceolitas taip pat prisideda prie hidratuotų produktų, panašių į cementą, susidarymo. Galiausiai 20 % ceolito mišriajame cemento stipriai nepaveikia nei fizinių nei mechaninių savybių [5].

Italų mokslininkai D. Caputo, B. Liguori, C. Colella atliko ceolitų struktūros įtakos cemento skiediniui tyrimą. Mišiniai be gipso buvo paruošti iš cemento pastos su dejonizuotu vandeniu, kuriems, sukietėjus po 3–28 dienų, buvo atlikti mechaniniai stiprumo matavimai. Abiem atvejais naudoti ceolitai pasirodė esą veiksmingos pucolaninės medžiagos. Buvo įrodyta, kad pucolaninė reakcija priklauso nuo ceolito struktūros [6].

Kiti mokslininkai B. Uzal ir L. Turanlı analizavo cemento mišinio, kurio sudėtyje yra 55 % vulkaninio tufo ir kuris iš esmės buvo sudarytas iš klinoptilolito, mikrostruktūros savybes ir hidratacijos ypatybes. Atliekant tyrimą nustatyta, kad po 28 dienų hidratacijos, sukietėjusioje masėje neliko laisvojo $\text{Ca}(\text{OH})_2$; sukietėjusiuose bandiniuose mažiau porų, kurios didesnės už 50 nm; o po 28 hidratacijos dienų visiškai suiro kristalinė ceolito struktūra; pucolaninės reakcijos metu susidarė tetrakalcio aluminato hidratas [7].

Mokslininkai L. Turanlı, K. Shomglin, C. P. Ostertag ir P. J. M. Monteiro atliko ceolitų priedo įtakos termomechaninėms betono savybėms tyrimą. Betonai buvo gaminami į mišinį pridedant 0, 5, 10 ir 15 %

ceolito priedo. Visais atvejais vandens ir cemento santykis buvo išlaikytas 0,5. Vėliau buvo išmatuotos termomechaninės bandinių savybės ir nustatyta, kad esant juose ceolito priedui bandinių terminis laidumas sumažėjo, bet padidėjo stipris gniuždant [8].

R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer ir J. Elsen ankstyvąją bandinių iš cemento ir ceolito mišinių hidrataciją ir pucolaninę reakciją tyrė taikydami sinchotrono rentgeno spindulių miltelių difrakcijos metodą ir Rietveldo kiekybinę analizę. Šabazitas ir Na^+ , K^+ ir Ca^{2+} jonų mainų reakcijose dalyvavęs klinoptilolitas buvo sumaišyti masės santykiu 3 : 7 su portlandcemenčiu. Bandiniai hidratuoti 40 °C temperatūroje. Atliekant eksperimentą paaiškėjo, kad pridėjus natūralaus ceolito paspartinama C_3S hidratacijos pradžia. Kinetinė C_3S sąnaudų analizė parodė, kad gaubiamasis C-S-H sluoksnis yra plonesnis ir ne toks tankus, kai yra šarmo mainų klinoptilolito priedo. Autorių nuomone, ceolito pucolaninis aktyvumas priklauso nuo ceolito kintamo katijonų kiekio ir jo kristališkumo laipsnio. Pridėjus natūralaus ceolito keičiasi struktūrinis C-S-H produktų išsiskyrimas. Ilgesnės silikatų grandinės ir žemesnis C/S santykis nustatomi remiantis C-S-H reakcijos beta dalelių parametro išsiskyrimu [9].

Mokslininkai M. Sahmaran, N. Özkan, S. B. Keskin, B. Uzal, I. Ö. Yaman ir T. K. Erdem analizavo gamtinio ceolito, kaip klampumą keičiančio priedo cemento skiedinyje, įtaką. Eksperimentų rezultatai parodė, kad mišinys su gamtinio ceolito priedu pakeičia reologinį grunto savybių tinkamumą. Pastoviai superplastiklio (SP) turinį keičiant ceolitu, gerokai padidėja bandinių tamprumas, akivaizdus ir jų plastiškumo padidėjimas, sumažėja slankumas ir deformacijos. Taip pat buvo pastebėta, kad skiediniai, parengti su gamtinio ceolito priedu, papildomai turi pseudo-plastiko elgesį. Todėl buvo nustatyta, kad naudojant ceolitą kaip VMA gauti skiediniai pagerina reologines savybes, ypač, jei ceolitas naudojamas kartu su superplastikliais [10].

Mokslininkai B. Ahmadi ir M. Shekarchi tyrinėjo ceolito įtaką betono mechaninėms savybėms ir ilgaamžiškumui, palyginti su kitais cemento priedais. Eksperimentais buvo įrodyta, kad nors ir ceolitas su portlanditu reaguoja kitaip nei aerosilika, jis turi gerą pucolaninę reaktyvumą. Be to, nustatyta, kad betono, kurio sudėtyje yra skirtingas ceolito kiekis, stiprio gniuždant, vandens absorbcijos, deguonies pralaidumo, chloridų skvarbos ir elektrinės varžos betone savybės pagerėjo ir netgi buvo panašios arba geresnės nei mišinio, paruošto su aerosilika [11].

S. A. Marfil ir P. J. Maiza tyrė betono eksploatacijos metu vykstančias šarmų ir užpildo reakcijas, norint identifikuoti šio poveikio metu susidarančius reakcijos produktus. SEM metodu aptiktus kristalinius naujadarus, po to juos tiriant petrografiniu mikroskopu ir atsižvelgiant į medžiagos optines savybes, identifiko kaip ceolitus. Vėliau tai patvirtino remiantis XRD analizės duomenimis. Norint nustatyti minimalų tiriamos medžiagos kiekį, kurį dar galima fiksuoti XRD metodu, atliko bandymus į betono mėginius pridedant 1, 5 ir 10 % įprasto natūralaus ceolito (klinoptilolito) priedą. Nustatė, kad minimalus XRD metodu fiksuojamas ceolito kiekis betone yra apie 5 % [12].

Mokslininkai P. Dabic, P. Krolo ir D. Barbir nagrinėjo cementinių sistemų hidratacijos parametrus. Nustatyta, kad ceolitinis priedas sumažina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį cementiniame akmenyje. Šio ceolito priedas cementinėse sistemose skatino monosulfoaluminatinių ir karboaluminatinių junginių susidarymą, kurie gali būti gniuždomojo stiprumo sumažėjimo priežastimi [13].

Iš literatūros apžvalgos matyti, kad mokslininkai, tirdami klinoptilolito priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai, dažnai pateikia vieni kitiems prieštaraujantis išvadas. Todėl šio darbo tikslas buvo išsiaiškinti, kaip yra iš tikrųjų.

2. Naudotos medžiagos ir tyrimo metodika

2.1. Naudotos medžiagos

Atliekant tyrimą buvo naudotos šios medžiagos: AB „Akmenės cemento“ portlandcementis CEM II/ALL 42,5N (jo fizikinės, mechaninės savybės ir cheminė sudėtis pateiktos 1 lentelėje), UAB „Elega“ (Ukraina, Sokirnica) gamtinis ceolitas (fizikinės savybės ir cheminė sudėtis pateiktos 2, 3 lentelėse), UAB „Taviltos“ smulkusis (frakcija 0/4) ir stambusis (frakcija 4/16) užpildas (jų cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje).

1 lentelė. AB „Akmenės cemento“ portlandcemenčio CEM II/ALL 42,5N fizikinės, mechaninės savybės ir cheminė sudėtis

Dalelių tankis, kg/m^3	3110
Cemento tešlos normali konsistencija, %	25
Pradinė rišimosi trukmė, min.	190
Savitasis paviršius, m^2/kg	360
Piltinis tankis, kg/m^3	1200
Tūrio pastovumas, mm	1
Stipris gniuždant po 2 parų, MPa	21 ± 3
Stipris gniuždant po 28 parų, MPa	47 ± 3
Kaitmenys, %	6,3
Netirpmenys, %	0,7
SO_3 kiekis, %	2,6
Chloridai (Cl^-), %	0,004
Šarmai, paskaičiuoti pagal Na_2O ekvivalentą, %	<0,8
Hidratacijos šiluma po 28 parų kietėjimo, kJ/kg	288

2 lentelė. UAB „Elega“ (Ukraina) ceolito fizikinės savybės

Akytumas, %	34
Tankis, kg/m^3	2370
Radionuklidų aktyvumas ne daugiau kaip, Bg/kg	144,5
Savitasis paviršius, m^2/kg	144
Mechaninis stipris gniuždant, MPa	15
Klinoptilolito kiekis ne mažiau kaip, %	90
Nusitrynimasis ne daugiau kaip, %	4
Jonų kaitos imlumas, mg. ekv/g	10,5
Drėgnis, %	4

3 lentelė. UAB „Elega“ (Ukraina) ceolito cheminė sudėtis

Cheminė sudėtis	Procentinė sudėtis
SiO_2	71,5
Al_2O_3	13,1
Fe_2O_3	0,9
TiO_2	0,2
CaO	2,1
MgO	1,07
P_2O_5	0,033
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	5,03
F	0,025
As	0,002
Pb	0,002
Cu	0,002

4 lentelė. Užpildų cheminė sudėtis

Cheminė sudėtis	Procentinė sudėtis
SiO_2	85,12
Al_2O_3	3,85
Fe_2O_3	-
TiO_2	0,18
CaO	3,14
MgO	0,51
SO_3	0,03
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	-
Kaitinimo nuostoliai	3,53

Formuojant bandinius buvo naudojami skirtingi vandens ir cemento (V/C) santykiai: 0,36, 0,44 ir 0,57.

Ruošiant cementinę masę į ją buvo pridėdama 0; 5; 7 ir 10 % ceolito priedo. Suformuoti $40 \times 40 \times 160$ mm ir $100 \times 100 \times 100$ mm bandiniai kietinti 3, 7, 14 ir 28 paras pagal EN 12390-2 standarto reikalavimus.

2.2. Tyrimų metodika

Sukietėjusių cementinių bandinių stipris gniuždant nustatytas pagal EN 196-1 standartą.

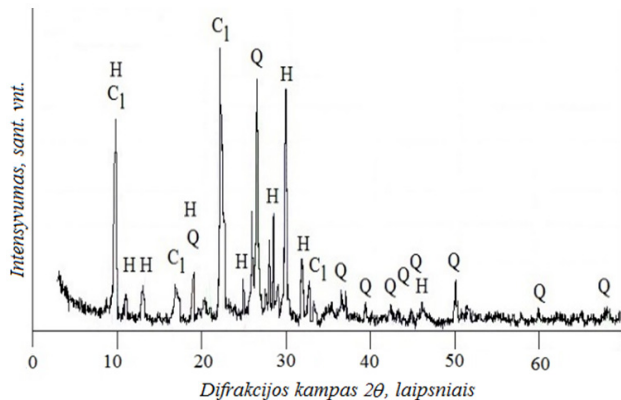
Rentgenografinė analizė atlikta difraktometru DRON-6. Naudota: $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stiprumas $I = 20$ mA. Difrakcinės kreivės buvo papildomai užrašytos $2-70^\circ$ 2θ kampų intervale, naudojant plokščią galinį grafito monochromatorių ($d = 0,355$ nm) ir matuojant intensyvumą žingsnyje $\tau = 1$ s. Bangų ilgiai svyravo nuo 0,154056 iki 0,154439 nm.

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta NETZSCH STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30-1000^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

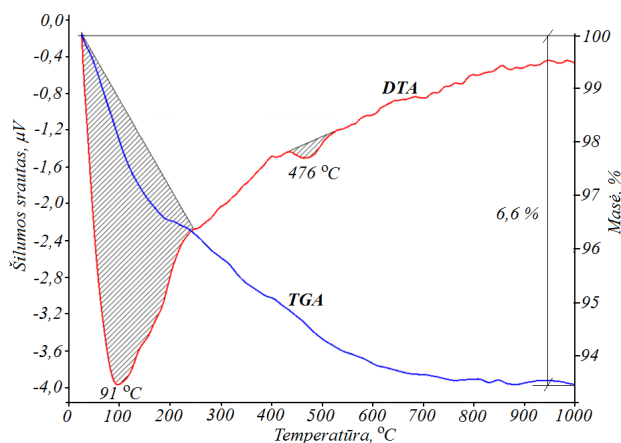
3.1. Cementinių bandinių tyrimas

Atlikus rentgenografinę gamtinio ceolito analizę (1 pav.) nustatyta, kad jame, be klinoptilolito, yra heulandito ir kvarco.



1 pav. Ceolito rentgeno difrakcinės analizės kreivė:
C₁ – klinoptilolitas, Q – kvarcas, H – heulanditas

Pagal ceolito terminės analizės rezultatus (2 pav.) nustatyta, kad DTA kreivėje ties 98 °C esanti endoterminė smailė apibūdina intensyvų laisvojo vandens pašalinimą iš bandinio (masės nuostoliai 3,5 %), o aukštesnėje temperatūroje smailė ties 436 °C – chemiškai sujungto ir kristalinio vandens pašalinimą (masės nuostoliai 2,1 %). Remiantis TGA kreivės rezultatais, bandinio bendrieji masės nuostoliai buvo 6,60 %.



2 pav. Gamtinio ceolito viena laikės terminės analizės (DTA/TG) kreivės

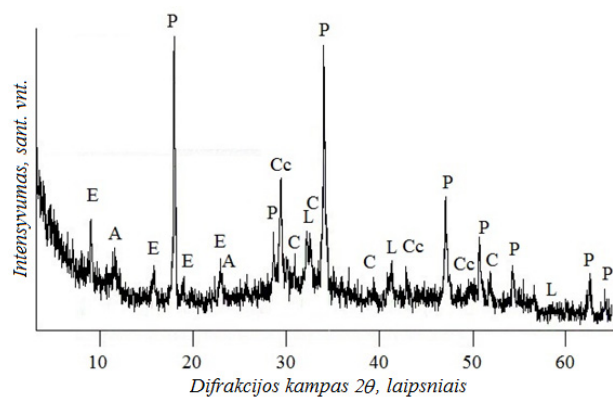
Formuojant bandinius portlandcemenčio CEM II/ALL 42,5N buvo naudojamas skirtingas kiekis, jo dalį pakeičiant gamtiniu ceolitu (5 lentelė). Vandens ir kietų medžiagų santykis buvo pastovus ir lygus $V/K = 0,38$.

Atlikus hidratuotų po 28 parų cementinių bandinių rentgenografinę analizę (3 pav.), nustatyta, kad juose vyrauja portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringitas ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), kalcitas (CaCO_3), aliumohidrokalccitas ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ir

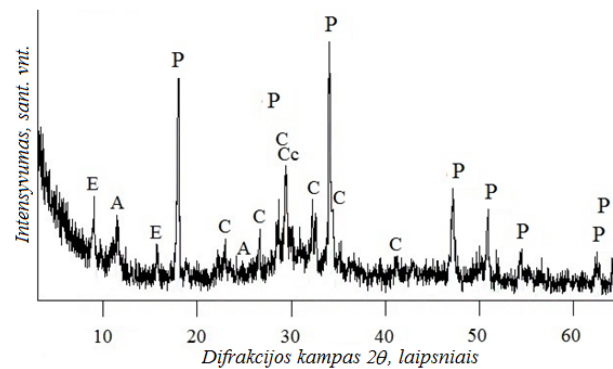
nevisiškai sureagavęs alitas ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). 2–4 bandinių rentgenogramos yra identiškos. Bandiniuose, be išvardytų junginių, buvo papildomai identifikuotas ir belitas ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

5 lentelė. Cementinės teslos bandiniuose ceolito masės santykis

Bandinio Nr.	Klinoptilolito kiekis nuo cemento masės, %
1	0
2	5
3	7
4	10



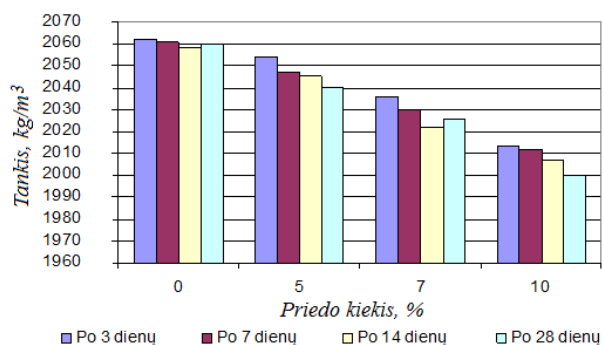
a



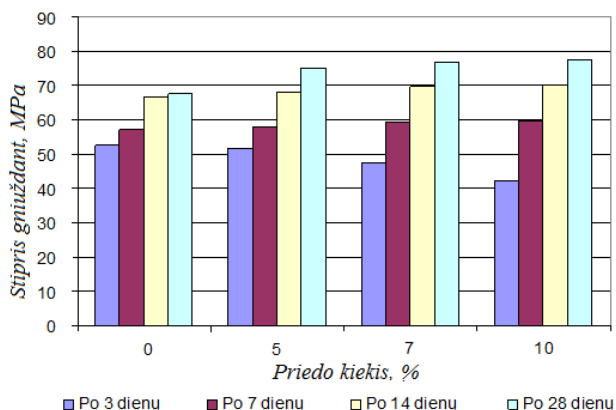
b

3 pav. Pirmo bandinio (a) ir ketvirto bandinio (b) rentgeno difrakcinės analizės kreivės po 28 parų hidratacijos:
E – etringitas, P – portlanditas, Cc – kalcitas, A – aliumohidrokalccitas, L – belitas, C – alitas

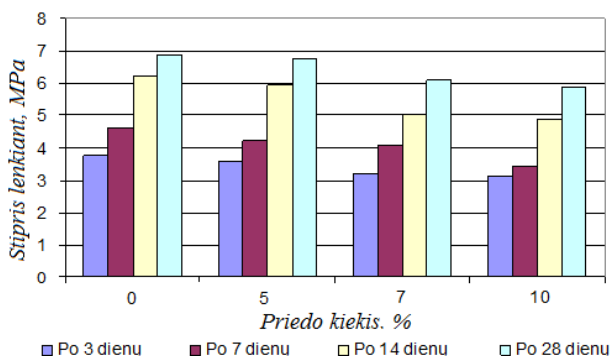
Nustatyta, kad didėjant ceolito priedo kiekiui ir hidratacijos trukmei bandinių tankis sumažėjo (4 pav.) nuo 2060 iki 2020 kg/m^3 , o jų stipris gniuždant padidėjo (5 pav.). Tirtomis sąlygomis didžiausią stiprį gniuždant turėjo bandiniai su 10 % gamtinio ceolito priedo po 28 parų. Todėl galima daryti prielaidą, kad gamtinio ceolito (klinoptilolito) pucolaninės savybės reiškiasi ne iš karto, bet jos išryškėja po ilgesnės hidratacijos trukmės, t. y. po 28 parų. Vadinas, kad yra tikslinga didinti ceolito kiekį cemento mišinyje, norint gauti lengvesnius panašių stipruminių savybių gniuždant cementinius bandinius.



4 pav. Priedo kiekio įtaka 1–4 bandinių tankiui



5 pav. Priedo kiekio įtaka 1–4 bandinių stipriui gniuždant



6 pav. Priedo kiekio įtaka 1–4 bandinių stipriui lenkiant

Atlikus bandinių stiprio lenkiant tyrimus nustatyta, kad tirtomis sąlygomis didėjant priedo kiekiui ir esant tai pačiai hidratacijos trukmei bandinių stipris lenkiant tiesiškai mažėja pagal 1 lygtį:

$$Y = Y_0 - 0,1 \cdot X; \quad (1)$$

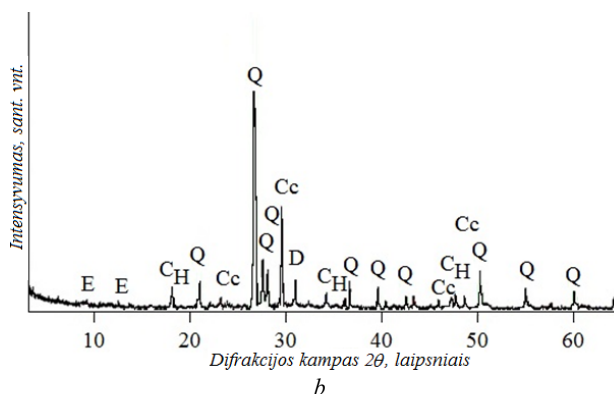
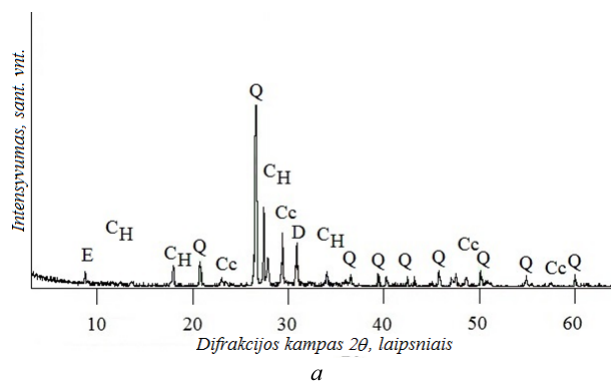
čia Y – prognozuojamas bandinio, kurio sudėtyje yra X % ceolito priedo, stipris lenkiant, MPa; Y_0 – cementinio bandinio be priedų stipris, MPa; X – ceolito priedo kiekis, %; cementiniame mišinyje ($0 \leq X \leq 10$).

Didinant hidratacijos trukmę nuo 3 iki 28 parų, bandinių stipris lenkiant padidėja nuo 3,1–3,7 MPa iki 5,8–6,8 MPa, t. y. apie 1,56–2,19 karto.

3.2. Cementinio skiedinio su ceolito priedu tyrimas

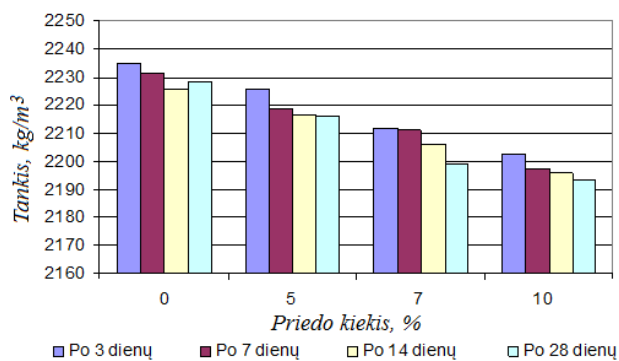
Naudojami tinkavimui statybiniai cementiniai mišiniai, neįsivaizduojami be smulkių užpildų, todėl tolesniame etape buvo atlikti cementinių skiedinių su ceolito priedu ir smulkiu užpildu tyrimai. Formuojant bandinius dalis portlandcemenčio buvo pakeista ceolitu tokiomis pat kiekiais kaip ir 1 bandymų etape (5 lentelė). Smulkaus užpildo ir cemento-ceolito masių santykis visais atvejais buvo pasirinktas vienodas ir lygus 3 : 1, o vandens ir kietų medžiagų santykis V/C buvo pastovus ir lygus 0,44.

Atlikus 1–4 bandinių rentgenografinę analizę, nustatyta, kad jų fazinė sudėtis praktiškai nesiskiria (7 pav.).

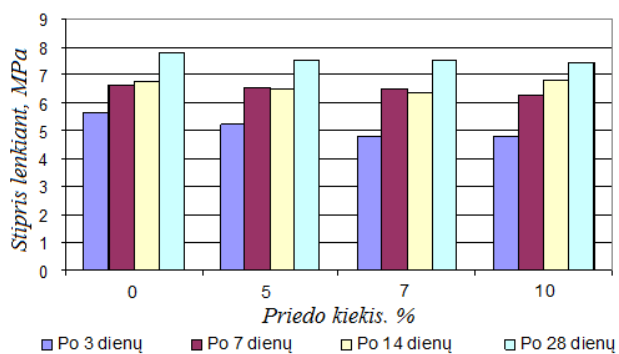


7 pav. Portlandcemenčio, smulkaus užpildo ir ceolito mišinio rentgeno difrakcinės analizės kreivės, esant 0 % (a) ir 10 % (b) ceolito priedo mišinyje po 28 hidratacijos parų. Žymenys: D – dolomitas, E – etringitas, CH – kalcio hidroksidas, Cc – kalcitas, Q – kvarcas

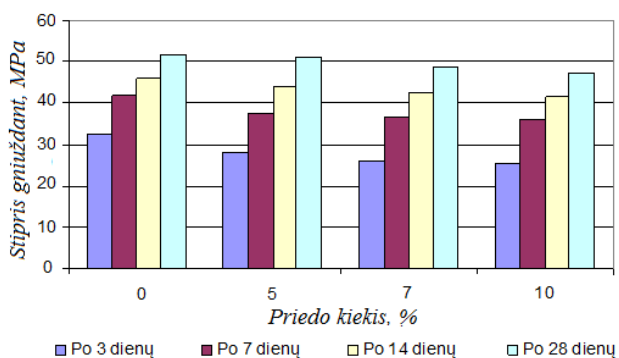
Atlikus bandinių tankio matavimus, nustatyta, kad didėjant priedo kiekiui ir hidratacijos trukmei, kaip ir cementinės teslos atveju, bandinių tankis palaipsniui mažėja (8 pav.). Tiriant stiprio gniuždant ir lenkiant priklausomybes nuo hidratacijos trukmės ir priedo kiekio, pastebėti kitokie dėsningumai, palyginti su atitinkamais cementinės teslos bandiniais. Šiuo atveju stipris lenkiant, didėjant priedo kiekiui bandiniuose ir hidratacijos trukmei, išlieka praktiškai vienodas $6,5 \pm 1$ MPa intervale (9 pav.), o po 28 hidratacijos parų stipris gniuždant iki 5 % priedo išlieka didžiausias (51 MPa). Toliau didinant priedo kiekį stipris gniuždant truputį sumažėja iki 47 MPa (10 pav.).



8 pav. Priedo kiekio įtaka cementinio skiedinio su ceolito priedu bandinių tankiui



9 pav. Priedo kiekio įtaka cementinio skiedinio su ceolito priedu bandinių stipriui lenkiant



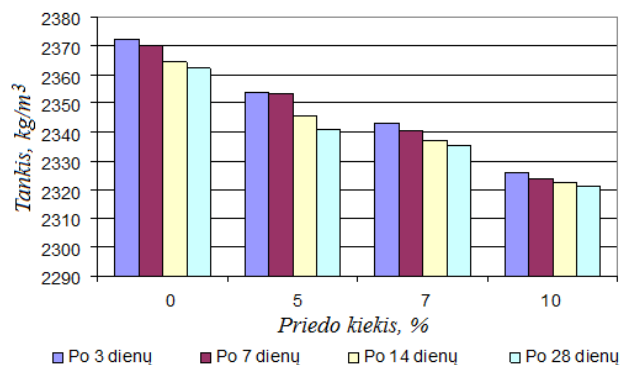
10 pav. Priedo kiekio įtaka cementinio skiedinio su ceolito priedu stipriui gniuždant

3.3. Betono su ceolito priedu tyrimas

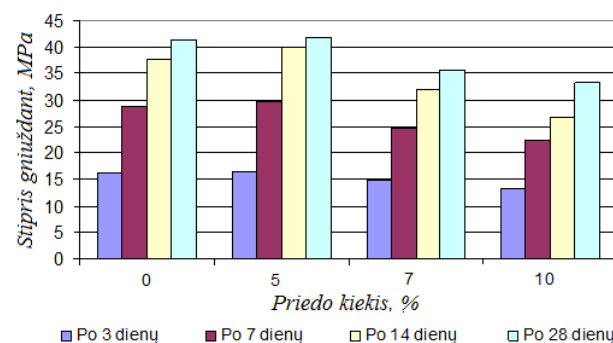
Betono gamyboje neišsiverčiama be kelių užpildo frakcijų. Todėl trečiame bandymų etape buvo ištirtos ceolito panaudojimo betonuose galimybės. Formuojant bandinius dalis portlandcemenčio buvo pakeista ceolitu tokiais pat kiekiais, kaip ir pirmajame bandymų etape (5 lentelė). Cemento-ceolito masės santykis su smulkiu (frakcija 0/4) ir stambiu (frakcija 4/16) užpildu buvo 1 : 2,6 : 2,71, o V/C lygus 0,57. Formuojamų bandinių matmenys buvo 100×100×100 mm.

Atlikus bandinių tankio matavimus, nustatyta kad didėjant priedo kiekiui ir hidratacijos trukmei, kaip ir cementinės tešlos atveju, bandinių tankis palaipsniui mažėja (11 pav.).

Atlikus bandinių stiprio gniuždant bandymus, nustatyta, kad pakeičiant iki 5 % cemento ceolitu po 28 hidratacijos parų jų stipris gniuždant pasiekia maksimalią 41,85 MPa vertę, didinant ceolito (klinoptilolito) priedo kiekį betone, bandinių stipris gniuždant pradėjo mažėti (12 pav.). Galima teigti, kad pridedant į betono masę optimalų ceolito kiekį 5 % galima palengvinti betoninių konstrukcijų masę, nepakeičiant jų mechaninių savybių.



11 pav. Priedo kiekio įtaka betono su ceolito priedu bandinių tankiui



12 pav. Priedo kiekio įtaka betono su ceolito priedu bandinių stipriui gniuždant

Išvados

1. Atlikus cementinių bandinių su ceolito priedu tyrimą, nustatyta, kad tirtomis sąlygomis po 28 hidratacijos parų didžiausią stiprį gniuždant turėjo bandiniai su 10 % gamtinio ceolito priedo kiekiu. Galima daryti prielaidą, kad gamtinio ceolito (klinoptilolito) pucolaninės savybės reiškiasi ne iš karto, bet jos išryškėja po 28 hidratacijos trukmės parų.
2. Tirtomis sąlygomis skiedinio bandinių stipris lenkiant ir gniuždant praktiškai nepriklauso nuo ceolito priedo kiekio.
3. Naudojant gamtinį ceolitą (klinoptilolitą), gali būti pasiekiamas ekonominis efektas, nes betonuose iki 5 % cemento gali būti pakeistas klinoptilolitu, nepakeičiant pagamintų iš betono gaminių mechaninių savybių.

Literatūra

1. **Pacewska B., Wilińska I., Bukowska M., Nocuń-Wczelik W.** Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars // *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. N 11. P. 1823–1830.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00873-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00873-6)
2. **Ortega E. A., Cheeseman C., Knight J., Loizidou M.** Properties of alkali-activated clinoptilolite // *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. P. 1641–1646.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00331-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00331-8)
3. **Yılmaz B., Uçar A., Öteyaka B., Uz V.** Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement // *Build Environ*. 2007. Vol. 42. P. 3808–3815.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.11.006>
4. **Bilim C.** Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material // *Construction and Building Materials*. 2011. Vol. 25. P. 3175–3180.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.02.006>
5. **Perraki T., Kontori E., Tsivilis S., Kakali G.** The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements // *Cement & Concrete Composites*. 2010. Vol. 32. P. 128–133.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.004>
6. **Caputo D., Liguori B., Colella C.** Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: the effect of zeolite structure // *Cement & Concrete Composites*. 2008. Vol. 30. P. 455–462.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.08.004>
7. **Uzal B., Turanlı L.** Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure // *Cement & Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. P. 101–109.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.009>
8. **Turanlı L., Shomglin K., Ostertag C. P., Monteiro P. J. M.** Reduction in alkali-silica expansion due to steel microfibers // *Cement and concrete research*. 2001. Vol. 31. P. 825–827.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00479-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00479-3)
9. **Snellings R., Mertens G., Cizer Ö., Elsen J.** Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction // *Cement and Concrete Research*. 2010. Vol. 40. N 12. P. 1704–1713.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.012>
10. **Sahmaran M., Özkan N., Keskin S. B., Uzal B., Yaman I. Ö., Erdem T. K.** Evaluation of natural zeolite as a viscosity-modifying agent for cement-based grouts // *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38. P. 930–937.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.007>
11. **Ahmadi B., Shekarchi M.** Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Construction Materials Institute, Department of Civil Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran*, 2009.
12. **Marfil S. A., Maiza P. J.** Zeolite crystallization in Portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction // *Cement and Concrete Research*. 1993. Vol. 23. N 6. P. 1283–1288.
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90066-I](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(93)90066-I)
13. **Dabic P., Krolo P., Barbir D.** Parameters of early hydration of cement systems as indicators of successful solidification and stabilization of waste zeolite from a zinc-plating plant // *Proceedings of the first Croatian Symposium on Zeolites / Bronić J., Trgo M., Hrenović J., Margeta K. (ed).* – Zagreb: Hrvatska zeolitna udruga, 2008. P. 63–67 (ISBN: 978-953-55373-0-4)
http://www.zeolit.hr/dokumenti/2008_Split/13_1HZS.pdf

V. Sasnauskas, Š. Liuiza, A. Kantautas, D. Vaičiukynienė

THE INFLUENCE OF CLINOPTILOLITE ON THE HYDRATION AND HARDENING OF PORTLAND CEMENT

Summary

Effects of the natural zeolite clinoptilolite ($(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2\text{-}_3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) on the mechanical properties and strength of Portland cement paste, mortar, and concrete samples were investigated. Incorporation of 0; 5; 7 and 10 % (by weight) of the clinoptilolite in Portland cement paste ($\text{W/C} = 0.38$), mortar specimens using the water-solid ratio ($\text{W/C} = 0.44$) and concrete mixture specimens ($\text{W/C} = 0.57$) were cured at room temperature for 3, 7, 14 and 28 days. The mechanical properties were determined by measuring the bending and compressive strength of the hardened specimens of mixtures. The hydration products of Portland cement mixture specimens were analysed by using an X-ray diffractometer (XRD), the natural zeolite clinoptilolite with a differential thermal analysis DTA and thermogravimetric analysis (TGA). In the examined conditions after 28 days of hydration hardened cement paste samples with 10 % of the natural zeolite replacement had the highest compressive strength. It can be assumed that the natural zeolite (clinoptilolite) pozzolanic properties are not immediate, but its apparent after 28 days of hydration. The bending and compressive strength of mortar samples does not depend on the zeolite replacement content. By using the natural zeolite (clinoptilolite) the economic effect can be achieved because in concretes up to 5 % of clinoptilolite can be replaced the cement without changing mechanical properties of concrete products.

Keywords: natural zeolite, clinoptilolite, cement paste, mortar, concrete