



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Jolita Nešukaitytė

**PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ PANAUDOJIMAS
STATYBINĖSE MEDŽIAGOSE**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. R. Kaminskas

Kaunas, 2015

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

TVIRTINU:

Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. Rimvydas Kaminskas

**PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ PANAUDOJIMAS
STATYBINĖSE MEDŽIAGOSE**

Baigiamasis magistro darbas
Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Vadovas

prof. Rimvydas Kaminskas

Recenzentas

prof. Saulius Kitrys

Lietuvių kalbos konsultantas

lekt. Virginija Stankevičienė

Darbą atliko

TMT-3 gr. stud. Jolita Nešukaitytė

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Jolita Nešukaitytė
Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ PANAUDOJIMAS STATYBINĖSE MEDŽIAGOSE

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės mėn. 25 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Jolitos Nešukaitytės** baigiamasis darbas tema „**Pluoštinių kanapių panaudojimas statybinėse medžiagose**“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. E.Valatka

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. R. Kaminskas

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Jolitai Nešukaitytei**

1. Darbo tema: Pluoštinių kanapių panaudojimas statybinėse medžiagose.
2. Darbo tikslas ir uždaviniai: ištirti pluoštinių kanapių pluošto ir spalių panaudojimo galimybes rišamųjų medžiagų kompozitams gaminti.
 1. Ištirti kanapių pluoštą ir nustatyti jo įtaką portlandcemenčio bandinių savybėms;
 2. Nustatyti hidraulinių kalkių iš Juodžių karjero mergelio ir Kertupio karjero molio mišinių sintezės sąlygas ir kokybinę sudėtį;
 3. Ištirti susintetintų hidraulinių kalkių hidratacijos procesą.
 4. Ištirti pluoštinių kanapių spalių ir susintetintų hidraulinių kalkių tinkamumą kompozitiniams lengvajam betonui gaminti.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Įvadas;
 - 3.2. Literatūrinių duomenų analizė;
 - 3.3. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika;
 - 3.4. Rezultatai ir jų aptarimas;
 - 3.5. Išvados;
 - 3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 25 d.

Vadovas: prof. Rimvydas Kaminskas
(vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

Užduotį gavau: Jolita Nešukaitytė
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas,

data)

TURINYS

SUMMARY	7
SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	8
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Portlandcementis	11
1.2. Portlandcemenčio hidratacija	11
1.3. Hidraulinės kalkės	14
1.3.1. Hidraulinių kalkių savybės ir kietėjimas.....	15
1.4. Betonai.....	17
1.4.1. Betonai su organiniais užpildais.....	17
1.5. Pluoštinės kanapės.....	19
1.5.1. Pluoštinių kanapių sudėtis.....	20
1.5.2. Pluoštinių kanapių panaudojimas statybinėse medžiagose	20
2. TYRIMŲ METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS.....	23
2.1. Naudotos medžiagos.....	23
2.2. Tyrimų metodai	23
2.2.1. Hidraulinių kalkių degimas	23
2.2.2. Kanapių pluošto ir spalių paruošimas	24
2.2.3. Bandinių formavimas ir laikymas	24
2.2.4. Bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant nustatymas.....	25
2.2.5. Vienalaikė termogravimetrija – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (VTA).....	25
2.2.6. IR spegtrinė analizė.....	25
2.2.7. Pluošto atsparumo šarmams nustatymas.....	26
2.2.8. Vandens įgerties nustatymas	26
2.2.9. Optinė analizė.....	27
2.2.10. Savitojo paviršiaus nustatymas Bleino prietaisu.....	27
2.2.11. Rentgenodifrakcinė analizė.....	27
2.2.12. Laisvųjų kalkių (CaO) nustatymas.....	28
2.2.13. Cemento bandinių tūrio pastovumo nustatymas	28
2.2.14. Kalkių gesinimosi temperatūros ir trukmės nustatymas	29
2.2.15. Šilumos laidumo koeficiento nustatymas.....	29
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	31
3.1. Kanapių pluošto tyrimai	31

3.1.1.	Kanapių pluošto tekstūra.....	31
3.1.2.	Kanapių pluošto atsparumas šarmams	33
3.2.	Kanapių pluošto įtaka cemento gaminių savybėms.....	33
3.2.1.	Kanapių pluošto įtaka cemento tešlos tūrio pastovumui.....	33
3.2.2.	Kanapių pluošto įtaka vandens sąnaudoms cemento normaliai tirštai tešlai ir rišimosi trukmei	34
3.2.3.	Kanapių pluošto įtaka bandinių stipruminėms savybėms	35
3.3.	Pluoštinių kanapių spalių panaudojimas statybiniam gaminiams.....	38
3.3.1.	Hidraulinių kalkių sintezė	38
3.3.2.	Hidraulinių kalkių sintezė	40
3.3.3.	Hidraulinių kalkių hidratacijos tyrimas.....	43
3.3.4.	Pluoštinių kanapių spalių įtaka bandinių savybėms	50
	IŠVADOS.....	55
	LITERATŪROS ŠALTINIAI.....	56

Nešukaitytė, J. The use of hemp in building materials. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovas prof Rimvydas Kaminskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Silikatų technologijos katedra.

Kaunas, 2015.

SUMMARY

It was determined that hemp fiber diameter varies in very wide range – from 30 μm to 560 μm , meanwhile the polypropylene fiber diameter is very similar, ranging from 25 to 50 μm range. The hemp fibre does not string in the aqueous environment. However it dissolves and turns into cellulose which does not have the structure of fibre. It was determined that hemp fiber is alkali-resistant and it has a very limited influence on the properties of the cement paste. On the other hand, it is unsuitable to be used as a reinforcement additive in cement systems. It is because of the diversity of the fibres, uneven distribution in the structure of the binding matrix and the lack of cohesion in it.

Strongly hydraulic lime with hydraulic module $\text{HM}=1.7\text{--}4.5$ is obtained when burning a mixture composed of 80/90 wt % marl from of Juodžiai quarry and 20/10 wt % clay of Kertupis quarry at 950–1050 $^{\circ}\text{C}$ temperature. The amount of free CaO decreases when temperature increases from 950 to 1050 $^{\circ}\text{C}$ as CaO is bonded into minerals such as belite, grossular, tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite. It was observed that synthesized hydraulic lime hydration process was selected as the classical hydraulic lime hydration process, during which the samples formed portlandite, calcium silicate hydrates, hydrogarnets and the hydrates of tricalcium aluminate hydrate.

During the research was found that the shives of the hemp and synthesized hydraulic lime are proper materials to produce the blocks of a lightweight concrete, because the density of biocomposite samples vary from 260 to 385 kg/m^3 , the coefficient of thermal conductivity – from 0.075 to 0.11 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ and the compressive strength reaches 0.5 MPa.

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

V – vanduo

$S_{\text{pav.}}$ – savitasis paviršius

DSK-TG – diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

V/C – vandens cemento santykis

C – CaO

S – SiO₂

A – Al₂O₃

H – H₂O

F – Fe₂O₃

M – MgO

N – Na₂O

K – K₂O

\hat{S} – SO₃²⁻

C \hat{S} – CaSO₄

CH – Ca(OH)₂ (portlanditas)

C₃S – Ca₃SiO₅

C₂S – Ca₂SiO₄

C₃A – Ca₃Al₂O₆

G – CaSO₄·H₂O (gipsas)

Q – SiO₂ (kvarcas)

CSH – kalcio hidrosilikatai

C₄AF – Ca₄Al₂Fe₂O₁₀

C₃AS₃ – Ca₃Al₂Si₃O₁₂

IVADAS

Įprastiniai gyvenamieji pastatai statomi naudojant konstrukcines medžiagas (plytos, blokeliai ir kt.), jas papildomai apšiltinant tradicinėmis termoizoliacinėmis medžiagomis (mineraline vata, polistireniniu putplasčiu ir kt.). Tačiau pastaruoju metu, kaip alternatyva energijai imlioms statybinėms medžiagoms, vystomos ir netradicinės statybos kryptys. Termoizoliacinių ir termoizoliacinių – konstrukcinių medžiagų gamybai vis dažniau naudojami atsinaujinantys išteklių: kanapės, linai, džiuatas, šiaudai, įvairių rūšių mediena. Kanapė yra vienas iš racionaliausių augalų, nes visos jos dalys gali būti panaudojamos pramonėje. Kanapių pluoštas plačiai naudojamas termoizoliacinių medžiagų, biokompozitų gamybai, taip pat automobilių pramonėje. Stiebai (šiaudai) gali būti naudojami energetiniais tikslais.

Kai kuriose pasaulio šalyse, pvz., Prancūzijoje, kanapių betono blokeliai jau plačiai žinomi ir naudojami masinėje statyboje, tačiau Lietuvoje – tai vis dar naujovė, nes Lietuvoje šis augalas ilgus metus buvo uždraustas. Kanapių betono blokelių gamybos klausimai yra aktualūs Lietuvoje.

Pluoštines kanapas tikslinga pritaikyti statybos pramonėje, nes šiuo metu statybinių medžiagų rinkoje yra didelis susidomėjimas statybinėmis medžiagomis, pagamintomis iš natūralių medžiagų (kanapių, šiaudų, linų, bambuko, gyvūnų plaukų) ir rišiklių (kalkių, molio, gipso).

Kanapių betono gamybai gali būti naudojami ne tik orinės kalkės, portlandcementis ir jų mišiniai, bet ir hidraulinės kalkės. Lietuvoje yra pakankamai žaliavų gaminti įvairaus hidrauliškumo kalkes. Naudojant cemento rišamąją medžiagą, gaunamos didžiausio stiprumo medžiagos, tačiau „nukenčia“ termoizoliacinės savybės. Naudojant orines kalkes galima gauti geresnes termoizoliacines savybes, tačiau orinės kalkės gali kietėti tik ore, nes pagrindinio junginio – CaO – hidratacijos produktas Ca(OH)_2 yra tirpus vandenyje. Todėl orinių kalkių pagrindu pagaminti gaminiai, veikiant atmosferos veiksniams, tirpsta ir negali būti naudojami pastatų išorėje.

Šiame darbe buvo nuspręsta susintetinti hidraulinės kalkės iš Juodžių (Vilniaus raj.) karjero mergelio ir Kertupio (Kauno raj.) karjero molio ir pritaikyti jas betono su kanapių spaliais bandinių gamybai. Taip pat buvo ištirta galimybė rišamąsias medžiagas modifikuoti kanapių pluoštu.

Darbo tikslas – ištirti pluoštinių kanapių pluošto ir spalių panaudojimo galimybes rišamųjų medžiagų kompozitams gaminti.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti kanapių pluoštą ir nustatyti jo įtaką portlandcemenčio bandinių savybėms.

2. Nustatyti hidraulinių kalkių iš Juodžių karjero mergelio ir Kertupio karjero molio mišinių sintezės sąlygas ir kokybinę sudėtį.
3. Ištirti susintetintų hidraulinių kalkių hidratacijos procesą.
4. Ištirti pluoštinių kanapių spalių ir susintetintų hidraulinių kalkių tinkamumą kompozitiniam lengvajam betonui gaminti.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Portlandcementis

Portlandcementis (CEM I) – tai pagrindinė klasikinė hidraulinė RM, kuri gaunama smulkiai sumalus portlandcemenčio klinkerį su gipso priedu. Klinkeris – tai portlandcemenčio pusgaminis, gaunamas išdegus iki sukepimo smulkiai sumaltą vienalytį žaliavų mišinį, kuris sudarytas iš klinties arba kreidos, molio ir koreguojančių priedų. Koreguojantieji priedai padidina kurio nors trūkstamo oksido kiekį. Žaliavų mišinys (įkrova) turi būti toks, kad gerai sukeptų (būtų lengvai lydomų mineralų), o klinkeryje vyrautų didelio baziškumo kalcio silikatai (70 – 80 %). Gipso dedama cemento rišimosi trukmei reguliuoti. Jo dedama tiek, kad cemente būtų 1 – 3,5 % SO_3 .

1.2. Portlandcemenčio hidratacija

Portlandcemenčio klinkeris yra mineralų konglomeratas, kurio didžiąją dalį sudaro kalcio silikatai (70 – 80%). Likusią dalį sudaro aliuminatai ir aliumoferitai bei malimo metu dedamas gipsas (~5%). Klinkerio hidratacijos metu susidaro hidratacijos produktai, kurie, būdami mišinyje, veikia vieni kitą.

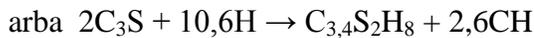
Hidratuojantis C_3S ir C_2S , susidaro submikroskopiniai gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai ir CH. Prie kalcio hidrosilikatų priskiriami pusiau kristaliniai tobermorito grupės mineralai C – S – H (I) ir C – S – H (II). Kietėjančiame cemente jie sudaro vadinamąjį Teiloro tobermoritinį gelį (T). Nuo T gelio kiekio ir sudėties priklauso cemento tešlos savybės[1].

C – S – H struktūros modelis, kurį siūlo H. F. Taylor [2], yra pagrįstas prielaida, jog C – S – H gelis nusako ryšį tarp mažiausiai dviejų rūšių kristalinių kalcio hidrosilikatų mineralų struktūrų: tobermorito ir dženito. Tačiau C – S – H gelis yra labai netvarkinga amorfinė fazė cemento ar C_3S tešloje. Todėl teigiama [3], kad nėra jokio įtikinamo fakto, kad gelinė C – S – H struktūra susiformuoja iš kristalinės kalcio hidrosilikato struktūros.

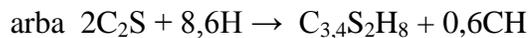
C – S – H (I) ir C – S – H(II) – būdingas kintamas vandens molekulių skaičius. Šios vandens molekulės yra paslankios ir prijungto vandens kiekis priklauso nuo aplinkoje esančio drėgmės kiekio. Keičiantis pusiau kristaliniuose kalcio hidrosilikatuose prijungto vandens kiekiui, vyksta kristalų struktūrų plėtimasis ir susitraukimas – kalcio hidrosilikatų struktūros brinksta arba traukiasi [1].

Pagrindiniuose portlandcemenčio klinkerio mineraluose (C_3S ir $\beta-C_2S$), yra skirtingi CaO kiekiai, todėl reakcijos, kurių metu susidaro C-S-H, yra skirtingos [4]:

C_3S – hidratacija:



C_2S – hidratacija:



Nors reikalingas vandens kiekis šioms reakcijoms yra panašus, bet C – S – H išėiga yra didesnė hidratuojantis C_3S nei hidratuojantis C_2S .

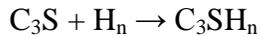
Taip pat didelę įtaką portlandcemenčio hidratacijai daro modifikuojančios įmaišos. Jos veikia cemento hidrolizės bei hidratacijos procesus bei rišančiųjų medžiagų struktūros susidarymą. Kietėjant portlandcemenčiui, veikiant modifikuojantiems priedams, galima pastebėti šiuos procesus [5]:

- portlandcemenčio rišimosi metu susidaro kalcio hidroksidai ir kalcio hidrosilikatai;
- cemento aktyviųjų dalelių paviršiuje susidarantys junginiai pradeda blokuoti įmaišinių priedų polimerine plėvele, „uždarant“ vandens patekimą į sistemą „cementas – vanduo“;
- sulėtėjus kalcio hidrosilikatų hidratacijai, intensyvėja kalcio hidroaluminatų ir etringito susidarymas;
- formuojantis stiprėjančios polimerinės matricos atsiradimas intensyvina kalcio silikatų hidrataciją.

Tokiu būdu, modifikuotose sistemose portlandcemenčio rišimasis sulėtėja, bet formuojantis polimerinei matricai žymiai pagerėja kietėjančio portlandcemenčio kokybė.

C_3S hidratacija vyksta inkongruentiškai tirpstant C_3S , t. y., hidratacijos metu vanduo neprijungiamas tiesiogiai, tačiau kartu vyksta hidrolizė ir išsiskiria CH. C_3S tešloje, kai $V/C=0,4 - 0,7$, kambario temperatūros sąlygomis reakcija trunka iki 1 metų. Per parą hidratuojasi 25 – 35 %, per 10 parų – 55 – 65 %, o per 28 paras – 70 – 80 % C_3S .

C_3S hidratacijos procesą nusako hidratacijos trukmės ir jos metu išsiskiriančios šilumos tarpusavio ryšys, kurį galima suskirstyti į 4 etapus. Drėkstant C_3S milteliams, energingai išsiskiria šiluma dėl C_3S miltelių drėkinimo ir pradinės kinetinės reakcijos, kurios metu į tirpalą pereina Ca^{2+} , OH^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} jonai. Iš persotinto tirpalo išsiskiria pirminis kalcio hidrosilikato gelis:



Šis pirminis kalcio hidrosilikatas apie C_3S daleles sudaro difuzinį hidrato sluoksnį, kuris trukdo vandeniui patekti į gilesnius C_3S dalelių sluoksnius. I etape baigiasi kinetinė reakcija ir ją pakeičia difuzinis masės mainų per hidrato plėvelę procesas (II). Pirmoji etapas trunka iki 30 minučių, o antroji – 4 – 5 valandas. Augant pirminio kalcio hidrosilikato produkto submikroskopinių kristalų sluoksniui, didėja plėvelės paviršiaus įtempimas ir vandens osmosinis slėgis plėvelėje. Todėl po 4 – 5 valandų plėvelė sutrūkinėja ir prasideda III stadija – kinetinė reakcija tarp gilesnių C_3S sluoksnių ir vandens.

C_3S dalelių paviršiuje kaupiantis hidratų sluoksniui, kinetinė reakcija lėtėja ir vėl prasideda difuziniai masės mainų procesai (IV) ir reakcijos greitis mažėja [1].

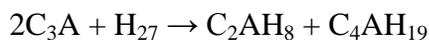
C_3S chemiškai su vandeniu reaguoja labai aktyviai. Jis greit kietėja, išskiria daug šilumos ir įgauna pradiniu kietėjimo laikotarpiu didelį stiprumą [6].

Thomas ir kiti autoriai [7] parodė, kad trikalcio silikato (C_3S) hidratacija gali būti paspartinta pridėdant C-S-H dalelių. Daroma prielaida, kad C-S-H dalelės yra pasiskirsčiusios tarp cemento dalelių. Taigi C-S-H formavimasis vyksta ne vien tik ant grūdelių paviršiaus, kaip gryno C_3S atveju, bet taip pat vyksta porų erdvėje.

C_2S hidratacija. Sumaišius su vandeniu, β - C_2S kongruentiškai ištirpsta. Dalelės paviršiuje adsorbuojasi vandens molekulės ir nusėda C – S – H gelis, kuris laiko bėgyje sudaro kristalų užuomazgas. Į tirpalą difunduoja Ca^{2+} ir OH^- jonai. Tirpalas per 80 valandų maksimaliai persisotina OH^- jonų, o tai greitina greitina hidrataciją iki tol, kol hidratacijos laipsnis pasiekia apie 20 %, po to seka sulėtėjimo stadija. C – S – H nusėdimas labai ankstyvose stadijose neįtakoja hidratacijos greičio, taip pat nuo temperatūros ir trukmės nepriklauso jo sudėties [4].

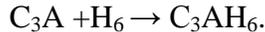
C_2S hidratacijos procesas trunka ilgiau nei C_3S ir gali tęstis 5 – 6 metus. Per 28 paras hidratuojasi 30 – 50% C_2S [1].

C_3A hidratacija. C_3A hidratuojasi greičiau nei kalcio silikatai. C_3A hidratacijos metu vanduo sujungiamas tiek chemiškai, tiek ir fiziškai. Dėl to vandeniu užmaišytų C_3A miltelių plastiškumas staiga mažėja, tešla susiriša bei susidaro heksagoninės singonijos hidratai, kurių apibendrinta formulė C_3AH_{12} . Kartu hidratacijos metu susidaro daug vandens turinti koaguliacinė hidrato struktūra. Manoma, kad hidratą C_3AH_{12} sudaro du hidroaliuminatai [8, 9]:

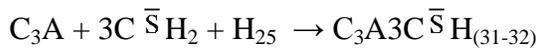


Hidroaliuminatų kristalai yra plokšteliniai ir purūs, todėl nesudaro tankių plėvelių C_3A dalelių paviršiuje, o dėl to vanduo lengvai skverbiasi į gilesnius sluoksnius. Susidarę junginių hidratai yra

nepatvarūs, ypač aukštesnėje nei 25°C temperatūroje, todėl galutinis hidratacijos produktas būna C₃AH₆ [1]:



Greita C₃A hidratacija cemente yra greitos cemento rišimosi pradžios priežastis. Reakcijos greičiui sumažinti, klinkerio malimo metu pridedama gipso, kuris hidratacijos metu reaguoja su C₃A [1]:



Susidarantis kompleksinis junginys vadinamas trisulfohidroaliuminatu arba etringitu. Cemento rišimasi lėtinantis gipso priedo poveikis aiškinamas tuo, kad ant hidratuojamų C₃A dalelių paviršiaus susidaro tanki etringito adatėlių plėvelė, kuri trukdo vandeniui patekti į gilesnius C₃A sluoksnius [1, 10].

1.3. Hidraulinės kalkės

Hidraulinėmis kalkėmis yra vadinama hidraulinė rišančioji medžiaga, kuri gaunama temperatūroje, žemesnėje už sukepimo temperatūrą (1250 °C), išdegus mergelingas kalcitines uolienas, kuriose yra 8–20 % molio. Taip pat mergelingose karbonatinėse uolienose būna dolomito, gipso, smulkaus SiO₂ ir kitų priemaišų [11].

Kadangi hidraulinėse kalkėse yra didelis kiekis laisvųjų kalkių (CaO), jos, kaip ir orinės kalkės, gesisasi veikiant jas vandeniui [12].

Degimo metu krosnyje, taikant tam tikrą temperatūros režimą, gaunamos minkštai, vidutiniškai ir kietai degtos kalkės [13].

Minkštai degtos kalkės. Tokių kalkių aktyvumas viršija 80 %, gesisimosi trukmė – 2-3 min., gesisimosi temperatūra – 85-90 °C. CaO kristalai jose yra mažesni negu 1 μkm. Tai aukšto reaktyvumo kalkės, naudojamos kalkiniams skiediniams, silikatinėms plytoms gaminti ir kitur.

Vidutiniškai degtos kalkės. Jų aktyvumas panašus kaip ir minkštai degtų, bet gesisimosi trukmė jau ilgesnė – 3-8 min., o gesisimosi temperatūra žemesnė – 80-85 °C. Tokios kalkės paprastai naudojamos silikatinėms plytoms, akytajam betonui gaminti.

Kietai degtos kalkės. Jų aktyvumas skiriasi nedaug, bet gesisimosi trukmė daug ilgesnė – 8-15 min., o gesisimosi temperatūra dar mažesnė ~ 75-78 °C. Šios specifinės kalkės daugiausia naudojamos metalurgijoje. Statyboje ir statybinių medžiagų gamyboje naudojamos tik minkštai arba vidutiniškai degtos kalkės.

Kalkių gesinimosi trukmę apibūdina trukmė nuo kalkių miltelių užmaišymo vandeniui pradžios iki to momento, kai temperatūra maksimaliai padidėja. Kalkių kokybė pablogėja ir pailgėja gesinimosi trukmė, jei kalkės ilgai laikomos sandėlyje, nes per ilgesnį laiką paviršinės dalelės iš dalies hidratuojasi ir karbonizuojasi [13].

Hidraulinės kalkės apibūdinamos hidrauliniu moduliu (HM). Šis rodiklis įvertina rišamosios medžiagos hidraulinio kietėjimo gebą. Hidraulinis modulis išreiškiamas CaO ir sumos oksidų, su kuriais CaO degimo metu sudaro hidrauliškai kietėjančius mineralus (silikatus, aliuminatus, feritus), procentinio kiekio santykiu [1]:

$$HM = \frac{CaO\%}{(CaO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)\%}$$

Kiekvienai rišamajai medžiagai būdingas tam tikras hidraulinis modulis. Orinių kalkių hidraulinis modulis pats didžiausias (> 9), hidraulinių kalkių HM gali kisti nuo 1,7 iki 9. Kai $HM = 1,7-4,5$, kalkės vadinamos stipriai hidraulinėmis, kai $HM = 4,6-9$, kalkės vadinamos silpnai hidraulinėmis. Portlandcemenčio hidraulinis modulis yra 1,7 – 2,3 [1,14,15].

Priklausomai nuo žaliavos cheminės sudėties, hidraulinės kalkės degamos 900–1100 °C temperatūroje. Žaliavoje didėjant dolomito kiekiui, degimo temperatūra žeminama. Išdegtose hidraulinėse kalkėse yra laisvųjų CaO, MgO, β -C₂S, CA, C₃A₃, C₂F, kitų hidraulinių mineralų bei nesuskilusio CaCO₃ [1].

1.3.1. Hidraulinių kalkių savybės ir kietėjimas

Mineralinės rišamosios medžiagos, skirstomos į orines, kurios gali kietėti tik ore, ir hidraulinės, kurios po pradinio sukietėjimo ore toliau gali kietėti ne tik ore, bet ir vandenyje. Hidraulinių kalkių kietėjimo metu vyksta fizikiniai ir cheminiai procesai, būdingi oriniam kietėjimui ir hidrauliniam kietėjimui.

Rišamųjų medžiagų geba kietėti vandenyje priklauso nuo jų cheminės sudėties bei kietėjimo metu susidarančių junginių savybių – daugiausia nuo jų tirpumo vandenyje. Pvz., orinių kalkių pagrindinio junginio CaO hidratacijos produktas Ca(OH)₂ ir statybinio gipso CaSO₄·0,5 H₂O hidratacijos produktas CaSO₄·2 H₂O yra tirpūs vandenyje. Todėl jų pagrindu pagaminti gaminiai, esant įprastinėms sąlygoms, vandenyje nekietėja, bet tirpsta. Hidraulinių medžiagų hidratacijos produktai – kalcio hidrosilikatai, hidroaliuminatai ir hidroferitai, suklįjuojantys atskiras skiedinio arba betono daleles, yra vandenyje netirpūs, todėl jų gaminiai vandenyje patvarūs [15].

Kietėjančiuose gesintų kalkių skiediniuose vyksta du procesai [16]:

1. Iš skiedinio garuoja vandens perteklius ir kristalizuojasi kalcio hidroksidas.
2. Ca(OH)_2 prisijungdamas iš atmosferos anglies dioksidą karbonizuoja.

Dėl didelio plastiškumo kalkių skiedinius galima lengvai apdoroti. Jie lengvai ir tolygiai, plonu sluoksniu pasiskirsto plytų ar kitų gaminių paviršiuje ir gerai su juo sukimba. Kuo kalkės aktyvesnės, geriau pasigesinusios, tuo didesnė tešlos išėiga ir kuo smulkesnės dalelės, tuo kalkės plastiškesnės. Hidraulinės kalkės naudojamos gaminant žemesnių markių betonus, kurie gali būti eksploatuojami sausoje ir drėgnoje aplinkoje [16].

Kietėjant hidraulinėms kalkėms, laisvasis CaO virsta Ca(OH)_2 , kaip ir hidratuojantis orinėms kalkėms, tačiau degimo metu skylant CaCO_3 susidaręs CaO reaguoja su molio rūgštiniais oksidais ir sudaro hidrauliškai kietėjančius mineralus [16]. Susidarę dikalcio silikatas, kalcio aluminatai, kalcio feritai ir kt. hidratuodamiesi virsta hidrosilikatais, hidroaliuminatais, hidroferitais ir kt. Būtent šie junginiai suteikia kalkėms hidraulinės savybes.

Kietėjimo pradžioje susidarę hidratai yra gelio pavidalo, paskui ilgai tankėja, kristalizuojasi ir stiprėja. Pagrindinis hidrauliškai kietėjantis mineralas – $\beta\text{-C}_2\text{S}$, susidaro žemoje temperatūroje, todėl jo kristalai yra labai smulkūs, defektiniai ir pasižymi dideliu hidratacinio aktyvumu. Kadangi hidraulinės kalkės susideda iš orinio kietėjimo komponento CaO ir hidraulinio kietėjimo savybėmis pasižyminčių mineralų, kietėjimo metu reikia sudaryti specifines sąlygas. Pradžioje yra kietinama ore, o vėliau drėgnomis sąlygomis. Kuo daugiau hidraulinėse kalkėse yra laisvojo CaO , tuo ilgesnė turi būti orinio kietėjimo trukmė [15].

Hidraulinių kalkių stipris gniuždant ir lenkiant nustatomas kaip ir cemento – po 28 parų kietėjimo drėgnomis sąlygomis ir būna ne mažesnis kaip [12]:

- silpnai hidraulinėms kalkėms – 0,4-1,7 Mpa,
- stipriai hidraulinėms kalkėms – 1,0-5,0 Mpa.

Skirtingų tipų hidraulinių kalkių ir gamtinių hidraulinių kalkių stiprio gniuždant reikalavimai pateikiami (1.1 lentelėje).

1.1 lentelė. Hidraulinių kalkių stiprio gniuždant reikalavimai (LST EN 459-1) [17].

Hidraulinių kalkių tipas	Stipris gniuždant, MPa	
	7 paros	28 paros
HL 2 ir NHL 2	-	$\geq 2 \leq 7$
HL 3,5 ir NHL 3,5	-	$\geq 3,5 \leq 10$
HL 5 ir NHL 5	≥ 2	$\geq 5 \leq 15$

Iš hidraulinių kalkių gaminami tinkavimui ir mūrijimui skirti skiediniai bei žemų markių betonai, kurie naudojami gaminti sienų blokelių [16].

1.4. Betonai

Betonais vadinamos dirbtinio akmens medžiagos, gaunamos sukietėjus kruopščiai sumaišytam ir sutankintam betono mišiniui, sudarytam iš rišamųjų medžiagų, smulkaus ir stambaus užpildo bei vandens, paimtų tam tikrais santykiais.

Rišamosiomis medžiagomis būna cementas, kalkės, statybinis gipsas, fosfatinės bei rūgštims atsparios rišamosios medžiagos ir kitos.

Rišamosios medžiagos ir vanduo yra aktyvios betono mišinio sudėtinės dalys, kurioms reaguojant susidaro cementinis akmuo, surišantis užpildo grūdelius į monolitą. Užpildai yra inertiški. Nors užpildai yra inertiški, bet nuo jų savybių labai priklauso betono savybės. Užpildai paprastai sudaro 80–90% betono tūrio. Užpildais gali būti įvairios natūralios uolienos, specialiai gaminamos medžiagos ir atliekos.

Betonai klasifikuojami pagal tankį, užpildų dydį, rišamąją medžiagą, paskirtį ir kt.

Pagal tankį skirstomi į:

- ✓ Labai sunkius $\rho > 2500 \text{ kg/m}^3$
- ✓ Sunkius $\rho = 1800\text{--}2500 \text{ kg/m}^3$
- ✓ Lengvus $\rho = 500\text{--}1800 \text{ kg/m}^3$
- ✓ Labai lengvus $\rho < 500 \text{ kg/m}^3$

Labai sunkiam betonui gaminti užpildais naudojamos plieno drožlės, geležies rūdos ir kt. Statybose paplitęs sunkus betonas, kuriam užpildais būna granitas, diabasas, betoninė skalda. Dažnai gaminamas palengvintas betonas $\rho = 1800\text{--}2100 \text{ kg/m}^3$. Jam gaminti naudojamos lengvesnės uolienos, arba nededama smulkaus užpildo – smėlio. Lengviems betonams gaminti naudojami lengvi užpildai: keramzitas, agloporitas, pemza, tufai arba organiniai užpildai. Labai lengviems betonams gaminti naudojami dujodariai arba putokšliai [11].

1.4.1. Betonai su organiniais užpildais

Organiniai užpildai – tai organinės kilmės pramonės ir žemės ūkio atliekos, naudojamos mišiniuose su mineraliniais ir organiniais rišikliais.

Dažniausiai naudojami organiniai užpildai:

- medienos apdirbimo pramonės atliekos: atraizos, skiedros, pjuvenos;
- nendrių smulkiniai;
- žemės ūkio atliekos: ryžių šiaudeliai, linų ir kanapių spaljai, medvilnės stiebeliai ir kt.

Organiniai užpildai naudojami arbolito, pjuvenų betono, fibrolito, ksilolito, medžio drožlių, medžio skiedrų plokščių ir kitų medžiagų gamybai.

Arbolitas – tai cementinis betonas su organiniais užpildais: medžio pjuvenomis, medžio drožlėmis, nendrių stiebų smulkiniais, kanapių ar linų spaljais ir kitomis. Pjuvenų betonas gaminamas su cementiniu rišikliu, pridedant priedų ir smėlio[12].

Pagrindines organinių užpildų turinčių kompozitų sudedamąsias dalis sudaro komponentai, atliekantys skirtingas funkcijas:

- celiulioziniai plaušiniai užpildai, atliekantys ne tik užpildo, bet ir organinės armatūros vaidmenį (spaljai, pelai);
- neorganiniai (mineraliniai) rišikliai, atliekantys kompozito matricos vaidmenį (cementai);
- polimeriniai priedai [6].

Atsinaujinantys ištekliai: kanapės, linai, džiotas, šiaudai, įvairių rūšių mediena dažniausiai naudojami termoizoliacinių ir termoizoliacinių – konstrukcinių medžiagų gamybai [20]. Šios statybinės medžiagos skirtos „šiltų“ atitvarų statybai, t.y. pastatyto iš betono ar blokelių su organiniais užpildais pastato sienų nereikia papildomai šiltinti. Pagrindinė problema, su kuria susiduria gamintojai – kaip suderinti termoizoliacines ir stiprumines blokelių su organiniais užpildais savybes. Norint pagaminti geromis termoizoliacinėmis savybėmis pasižymintį gaminį, jis turi būti lengvas, t.y. jam pagaminti turi būti naudojama daug organinio užpildo ir mažai rišklio. Tačiau tokio betono gniuždomasis stipris yra labai mažas, ir atvirkščiai – naudojant daugiau rišklio betonai yra stipresni, tačiau labiau praleidžia šilumą.

Šiluma medžiagoje pernešama trimis būdais: šilumos laidumu, konvekcija ir spinduliavimu. Kadangi tankioje medžiagoje radiacijos ir konvekcijos būdu perduodama šilumos dalis yra nereikšminga, todėl sakoma, kad statybinėse medžiagose šiluma sklinda šilumos laidumo būdu. Tos pačios mineralinės sudėties, tankio ir drėgnumo medžiagos šilumos laidumas yra nevienodas – kintant šios medžiagos savybėms ir būklei, kinta jos šilumos laidumas [18,19].

Medžiagos šiluminį laidumą nusako šilumos laidumo koeficientas. Šiluminio laidumo koeficientas yra vienas iš svarbiausių medžiagos charakteristikų, apibūdinantis tos medžiagos sugebėjimą praleisti šilumos srautą. Šiluminio laidumo koeficientas priklauso nuo medžiagos rūšies,

sandaros, drėgmės, tankio, temperatūros ir kt. [19]. Juo didesnis tos pačios mineralinės sudėties medžiagos tūrinis tankis, tuo yra didesnis ir jos šilumos laidumas [18].

Įmirkusios medžiagos šilumą praleidžia kelis kartus daugiau nei sausos. Ši savybė labai svarbi termoizoliacinėms medžiagoms. Laidžiausi šilumai yra metalai, o mažiausiai laidžios – dujos [19].

1.5. Pluoštinės kanapės

Kanapės yra kilusios iš Vidurinės Azijos.

Vienas didžiausių kanapės privalumų yra tai, jog ji puikiai auga be trąšų ir pesticidų, tad galime būti tikri, kad kanapės visiškai natūralios ir sveikos. Užsienio specialistai teigia, jog kanapė – pats ekologiškiausias augalas pasaulyje, mat jos nemėgsta kenkėjai, auginimui nereikalingi jokie cheminiai preparatai, o vos per 100 dienų ji gali pasiekti keturių metrų aukštį.

Šie augalai – tai tarsi atsvara pasauliniam klimato atšilimui. Džiugina ir tai, jog šis gamtinis išteklius atsinaujina kiekvieną sezoną ir todėl yra itin draugiškas aplinkai. Teigiama, kad iš vieno hektaro kanapių galima gauti pakankamai žaliavos 160 kvadratinių metrų namui. Toks rezultatas išties viliojantis [22].

Kanapė – lengvai prisitaikantis prie naujų auginimo sąlygų, naudingas ir universalus augalas, kurio panaudojimo spektras itin platus – nuo kanapių sėklų aliejaus iki iš jų pluošto gaminamų automobilių kėbulų [23].



1.1 pav. Kanapių pluoštas (kairėje), kanapių medinė dalis – spaliai (dešinėje).

Kanapių spaliai gaunami perdirbant kanapių stiebelius į pluoštus. Kanapių spaliai būna smulkių netaisyklingos formos dalelių pavidalo, kurių ilgis – 10–70 mm, o plotis – 2–2,5 mm. Šių dalelių piltinis tankis – 100–120 kg/m³, drėgmė – 17–22 %. Kanapių spaliams būdingas labai didelis

vandens įgėris – per 8 h jie įgeria iki 450 % vandens. Perdirbant kanapių stiebus, jie ilgai laikomi vandenyje, todėl jų nereikia mineralizuoti prieš maišant su mineraliniais rišikliais.

1.5.1. Pluoštinių kanapių sudėtis

Įvairiuose literatūros šaltiniuose cheminė kanapių spalų sudėtis nurodoma skirtinga. Tai lemia skirtingos augimo sąlygos bei rūšių įvairovė. Pagrindiniai elementai, sudarantys kanapių spalius yra: celiuliozė (34 – 44 %), hemiceliuliozė (31 – 37 %), ligninas (19 – 28 %), pektinai iki 4 %, riebalai ir vaškas iki 1 % [24].

Celiuliozė $[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n$ yra gamtinis linijinės struktūros polimeras. Ji sudaro pagrindinę augalų ląstelių sienelių dalį (medienoje – 45-60 %, medvilnėje – 85-98 %). Techninė celiuliozė gaunama pašalinus iš augalinių audinių neceliuliozinius komponentus. Natūrali celiuliozė sunkiai tirpsta ir lydosi, todėl statyboje beveik nenaudojama [7].

Celiuliozės eteriai skirti pagerinti cementinių skiedinių vandens sulaikymą ir klampumą, tačiau celiuliozės eteriai gali turėti įtakos rišamųjų medžiagų hidratacijos kinetikai [25]. Celiuliozės eteriai yra puikūs tirštikliai ir vandens sulaikymo priedai, tačiau jie dažnai lėtina cemento hidrataciją [26].

Natūralūs pluoštai yra sudaryti iš kelių celiuliozės molekulių, sujungtų vandenilinėmis jungtimis. Celiuliozės grandinės išdėstytos dviejų tipų geometrines formas: amorfinė forma, kuriai būdingas lankstumas ir kristalinė forma, kurioje celiuliozės grandinės yra organizuotų ir pasikartojančių matricų formos kristalai [27, 28, 29, 30]. Celiuliozė turi daug -OH grupių, todėl ji labai hidrofilinė, tačiau dėl didelės molekulinės masės ir tarpusavio jungčių netirpsta, o tik brinksta. Taip pat celiuliozės mikrokristalų molekulės turi ir geras mechanines savybes: tamprumo modulis (~150 GPa) yra didesnis net už stiklo pluošto (85 GPa) tamprumo modulį [30, 31].

1.5.2. Pluoštinių kanapių panaudojimas statybinėse medžiagose

Pluoštines kanapes tikslinga pritaikyti statybos pramonėje, nes šiuo metu statybinių medžiagų rinkoje yra didelis susidomėjimas statybinėmis medžiagomis, pagamintomis iš natūralių medžiagų (kanapių, šiaudų, linų, bambuko, gyvūnų plaukų) ir rišiklių (kalkių, molio, gipso) [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

Kai kurie gamintojai į mišinį įdeda ir daugiau organinių junginių, taip išgaudami geresnį masės sukibimą, tačiau kuo mišinyje daugiau kalkių bei molio – tuo prastesnė gaminio šiluminė

varža, tad persistengti taip pat nevertėtų. Iš tokio mišinio galima gaminti įprastinės formos blokelių arba jį versti tiesiai į klojinius ir lieti panašiai kaip pamatus arba plaušmolio namus, konstrukciją sutvirtinant mediniu karkasu [22].

Šiam tikslui reikia mažiausiai investicijų, nes užtenka pirminio kanapių perdirbimo – atskirti spalius nuo pluošto ir susmulkinti. Spalioi naudojami įvairių dydžių statybinių blokelių gamybai, iš pluošto gali būti pagaminta apšiltinimo vata, nes kanapių pluoštas ir spalioi pasižymi geromis termoizoliacinėmis savybėmis. Kanapių spalioi yra naudojami kaip užpildas kompozitinei medžiagai, dar vadinamai kanapių betonu, iš kurio yra gaminami blokelių arba monolitinės konstrukcijos. Kanapių betonai naudojami tiek blokeliams gaminti, tiek monolitinėms konstrukcijoms, jį išpurškiant ant paviršiaus torkretavimo būdu [20]. Blokelių (1.2 pav.) pagaminti iš rišamosios medžiagos ir kanapių centrinių aktyvųjų dalių, kanapių kotelių, vadinamų spalioi, pasižymi šilumos ir garso izoliacija, o taip pat gebėjimu reguliuoti drėgmę pastatų viduje absorbuojant arba atpalaiduojant drėgmę, priklausomai nuo oro sąlygų. Kanapių spalioi gali absorbuoti didelį kiekį vandens (iki penkių kartų savo svorio).



1.2 pav. Kanapių betono blokeliai

Kanapių betonai gaminami su įvairiomis rišamosiomis medžiagomis. Dažniausiai tam naudojamas portlandcementis, kalkės arba molis. Kalkių – kanapių betono gamyba susijusi su dideliu pertekliumi vandens, nes jis reikalinga kalkių gesinimui [32]. Naudojant rišamąją medžiagą portlandcementį, gaunami didžiausio stiprio gaminiai, tačiau jie yra sunkesni ir „nukenčia“ gaminių termoizoliacinės savybės. Su sapropelio ir krakmolo rišamosiomis medžiagomis galima gauti gaminius su geresnėmis termoizoliacinėmis savybėmis, tačiau gaminiai yra gerokai silpnesni, lyginant su kompozitine medžiaga, kurios rišamoji medžiaga yra cementas [40].

Kanapių pluošto namai nedega atvira liepsna, jų nemėgsta kenkėjai, tokie blokeliai stebina savo ilgaamžiškumu – jie gali atlaikyti daugiau nei 500 metų ir net tuomet, kai statinys tampa neberekalingas, juos lengva perdirbti [22].

Kai kuriose pasaulio šalyse, pvz. Prancūzijoje, kanapių betono blokeliai jau plačiai žinomi ir naudojami masinėje statyboje, tačiau Lietuvoje tai – vis dar naujovė, nes Lietuvoje šis augalus ilgus metus buvo uždraustas [41]. Lietuvoje pluoštinių kanapių panaudojimo statybinių medžiagų pramonėje tyrimus yra pradėję VGTU Termoizoliacijos mokslo instituto mokslininkai, tačiau kanapių betono ar jo dirbinių gamyba mūsų šalyje nevykdoma.

2. TYRIMŲ METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS

2.1.Naudotos medžiagos

Mergelis. Tyrimams buvo naudotas kreidos mergelis iš Juodžių karjero (Vilniaus raj.). Mergelis buvo išdžiovintas 90 °C temperatūroje ir sumaltas laboratoriniame rutuliniame malūne iki 450 m²/kg savitojo paviršiaus.

Molis. Tyrimams buvo naudotas Kertupio karjero molis. Molis buvo išdžiovintas 90 °C temperatūroje ir sumaltas laboratoriniame rutuliniame malūne iki 400 m²/kg savitojo paviršiaus. Tyrimams naudotų mergelio ir molio cheminė sudėtis pateikta 2.1 lent.

2.1 lentelė. Naudotų medžiagų cheminė sudėtis

Cheminė sudėtis, masės %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Kaitinimo nuostoliai	Kita
mergelis	3,72	0,87	0,42	51,87	0,29	0,12	-	41,99	0,72
molis	49,04	15,49	6,56	7,29	3,86	3,90	0,75	8,56	–
klinkeris	19,52	5,03	3,05	61,39	3,93	1,06	0,12	–	5,9

Portlandcementis buvo paruoštas iš AB „Akmenės cementas“ cemento klinkerio, pridėdant 4,5 % gipso. Portlandcemenčio klinkerio cheminė sudėtis pateikta 2.1 lent. Portlandcemenčio mineralinė sudėtis: C₃S – 52,97; C₂S – 19,61; C₃A – 9,16; C₄AF – 9,74.

Orinės kalkės negesintos, CaO kiekis – 93,41 %.

Reagentai: Ca(OH)₂, kurio grynumas 96 %; polipropilenas; 0,2 N benzoinė rūgštis, fenolftaleinas, izopropilo spiritas.

2.2.Tyrimų metodai

2.2.1. Hidraulinių kalkių degimas

Mergelis ir molis sumaišyti apskaičiuotais kiekiais vienam kilogramui mišinio. Žaliavos homogenizuotos homogenizatoriumi „Turbula“. Mišinio milteliai buvo sudrėkinti vandeniu ir suformuotos ~ 1,5 cm skersmens granulės, kurios degtos skirtingoje temperatūroje.

Degimo režimas. Degimo metu temperatūra iki 100° C pakeliama per 15 minučių. Toliau temperatūra per 1valandą 30 minučių padidinama iki 950–1050° C ir visi bandiniai pasirinktoje

temperatūroje izotermiškai išlaikomi 1 valandą. Po to, išjungus kaitinimą, bandinys išimamas iš krosnelės ir greitai atvėsinaamas iki kambario temperatūros. Tam, kad būtų nustatyta sintezės metu susidariusių produktų sudėtis, granulės sutrupintos žiauniniu trupintuvu ir sumaltos planetariniu vibraciniu diskiniu malūnu iki miltelių pavidalo. Bandiniuose nustatytas laisvojo CaO kiekis etilenglikoliniu metodu, atlikta rentgenodifrakcinė analizė.

2.2.2. Kanapių pluošto ir spalių paruošimas

Kanapių pluoštas ir spaljai buvo ruošiami iš Lietuvoje augintų, sausų kanapių stiebų. Papildomai išdžiovinus 50 °C temperatūroje, pluoštas sukarpytas apie 1 centimetro ilgio juostelėmis, o spaljai apie 1,5 centimetro ilgio šiaudeliais.

2.2.3. Bandinių formavimas ir laikymas

Rišamąją medžiagą naudojant cementą, visi suformuoti bandiniai buvo kietinti 100 % sant. oro drėgmėje 20 °C temperatūroje 24 h, išimti iš formų ir toliau laikyti 7 (10) ir 28 paras skirtingomis sąlygomis.

Bandinių stipriui lenkiant nustatyti, buvo formuojamos nestandartinės plokštelės (160×40×10 mm) iš mišinio, susidedančio iš 30 % cemento, 60% kvarcinio smėlio ir 10 % kalkių (įprastinis statybinis skiedinys). Vandens – rišiklio santykis V/R = 0,55. Prie šio mišinio buvo pridedamas skirtingas kiekis kanapių arba prolipropileninio pluošto.

Standartinės (LST-EN 196-1) [42] prizmės (160×40×40 mm) buvo formuojamos iš cemento ir standartinio smėlio mišinio (1:3), į mišinį pridedant 0,15, 0,35, 0,5 ir 1 % pluošto priedo. Vandens – cemento santykis V/C = 0,5.

Susintetintų hidraulinių kalkių savybėms nustatyti buvo formuojami nestandartiniai kubeliai (30×30×30 mm). Hidraulinių kalkių ir standartinio smėlio santykis 1:3, vandens – kalkių santykis V/K = 1. Skirtingą trukmę kietėję bandiniai instrumentinei analizei sutrupinti grūstuvėje ir sumalti. Hidratacija stabdoma acetonu. Gauta tyrelė džiovinama džiovinimo spintoje 24 valandas 60 °C temperatūroje. Išgaravus acetoniui ir nesurištam vandeniui, bandinys pertrinamas grūstuvėje ir supilamas į sandarius maišelius.

Susintetintų hidraulinių kalkių ir orinių kalkių su pluoštinių kanapių spalių priedu kubeliai (30×30×30 mm) buvo formuojami su 40–80 % spalių. Pirmiausia 30 minučių gėsinamos kalkės,

kurios po to sumaišomos su drėgnais spaliais. Bandiniai, suformuoti vibropresavimo būdu, pirmąsias 7 paras kietinami ore, vėliau – 21 parą vandenyje.

2.2.4. Bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant nustatymas

Bandinių stipris gniuždant nustatytas aparatu *ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Maschine, EL39-1501/01 Autotest250*. Bandinių stipris lenkiant nustatytas aparatu MI-100.

2.2.5. Vienalaikė termogravimetrija – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (VTA)

Atliekant bandinių analizę VTA prietaisu, bandinys tuo pačiu metu yra tiriamas termogravimetrinės analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodais. VTA metodu eksperimento metu gautos dvi kreivės suteikia daugiau informacijos ir galima patikimai atskirti tokius procesus kaip fazių perėjimas ar skilimas, priemaišų ar kondensacijos reakcijos, pirolizės, oksidacijos ar degimo reakcijos ir kt.

Termogravimetrinė analizė – terminės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje krosnies dujų aplinkoje.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) – kalorimetrija, kai matuojama energija, reikalinga tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje.

VTA analizės tyrimai atlikti NETZSCH STA 409 PC LUXX terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C /min., temperatūros intervalas – 30 – 1000 °C, etalonas – Pt/Rh tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

2.2.6. IR spektrinė analizė

Infraraudonųjų spektrų susidarymas susijęs su molekulės atomų virpesiais. Šiems IR spektrams būdingas didelis absorbcijos juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių

koncentracijai. Infraraudonojo spektro analizėje naudojamas dažniui proporcingas dydis – bangos skaičius $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), kuris su bangos ilgiu λ ir dažniu ν susijęs šia lygtimi:

$$\bar{\nu} = \frac{10^n}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

čia: n – laipsnio rodiklis, priklausantis nuo λ dimensijos; c – elektromagnetinės spinduliuotės greitis.

IR spektrinė analizė atlikta spektrometru Perkin Elmer FT – IR System. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Analizuota infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 cm^{-1} iki 400 cm^{-1} . Skiriamoji geba $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.7. Pluošto atsparumo šarmams nustatymas

Kanapių pluošto atsparumo šarmams tyrimas remiasi nuostata, kad pluoštą naudojant armuojančiąja medžiaga cementinėse sistemose, jis bus veikiamas cemento (statybinių kalkių) hidratacijos metu susidariusių hidratų. Šie hidratai sukuria stipriai šarminę terpę: pH vertė kinta nuo 12,4 iki 13,0. Šiame tyrime iš $\text{Ca}(\text{OH})_2$ buvo paruoštas šarminis tirpalas, kurio koncentracija buvo $0,02\text{M Ca}(\text{OH})_2$, o pH buvo lygus 12,6.

Bandymui pasvertas 1 gramas pluošto buvo įdėtas į stiklinį indą su šarminiu tirpalu. Tam kad sumažinti CO_2 poveikį, stiklinis indas buvo uždengtas aliuminio folija. Paruoštas bandinys tirpale laikomas 7 paras $20 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Po 7 parų išlaikymo šarminiame tirpale pluoštas buvo nufiltruojamas, nuplaunamas distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamas iki pastovaus svorio $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Išdžiovintas pluoštas pasveriamas ir nustatomas svorio pokytis. Laikoma kad medžiaga yra atspari šarmams, jeigu svoris sumažėja mažiau, nei 1 % [43]. Nustatyti, ar pluošto paviršius yra nepažeistas, pluošto paviršiaus morfologija buvo tiriama optiniu mikroskopu.

2.2.8. Vandens įgerties nustatymas

Bandymui pasveriami 10 g spalių, užpilami vandeniu ir laikomi parą. Po paros spaliai nufiltruojami pasveriami ir nustatomas svorio pokytis.

2.2.9. Optinė analizė

Kanapių pluošto optinė analizė atlikta optiniu mikroskopu *Zeiss Axio Imager.Z2m*. Nuotraukos buvo padarytos bei pluošto storis nustatytas esant 200 ir 500 kartų didinimams.

2.2.10. Savitojo paviršiaus nustatymas Bleino prietaisu

Savitojo paviršiaus nustatymas Bleino prietaisu remiasi oro prasiskverbimo pro medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu. Kuo smulkesnė medžiaga, tuo per laiko vienetą pro jos sluoksnį praeis mažiau oro.

Bleino prietaiso veikimas paremtas Kozeni – Karmano nustatytu ryšiu tarp dalelių dispersiškumo, sluoksnio poringumo ir jo pralaidumo.

Savitasis paviršius S (m^2/kg) apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

$$S = K \cdot \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{\rho} \cdot 0,1$$

čia: K – prietaiso konstanta, priklausanti nuo atžymų, tarp kurių matuojamas skysčio stulpo sumažėjimo aukštis;

M – dydis, priklausantis nuo medžiagos sluoksnio pasipriešinimo (poringumo ir sluoksnio aukščio) bei oro temperatūros;

τ – skysčio menisko manometre aukščio sumažėjimo (oro praėjimo pro medžiagos sluoksnį) trukmė, s;

ρ – svėrinio masė, g.

2.2.11. Rentgenodifrakcinė analizė

Rentgenodifrakcinė analizė – tai kristalinių medžiagų tyrimas rentgeno spinduliais. Analizė remiasi tuo, kad atstumai tarp atomų kristalinėse gardelėse ir rentgeno spindulių bangų ilgis yra tokio pat dydžio. Krentant į kristalą rentgeno spindulių pluoštui, vyksta jų difrakcija, t.y. kiekvienas gardelės atomas, į kurį patenka spindulys, tampa antrinės sferinės bangos šaltiniu. Spindulių difrakcijos nuo atomo plokštumų tyrimas ir yra rentgeno analizės esmė.

Ši analizė remiasi Vulfo – Brego lygtimi, kuri nusako priklausomybę tarp rentgeno spindulių kritimo ir atspindžio kampo θ , jo bangos ilgio λ bei tarpplokštuminio atstumo d :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

čia: n – sveikas skaičius (1, 2, 3 ir t.t.), vadinamas spektro arba atspindžio eilės numeriu.

Jei tenkinama ši lygybė, atspindėti rentgeno spindulių pluošteliai užregistruojami rentgeno aparatu.

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta DRON – 6 aparatu, su CuK_α spinduliuote, Ni filtru, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stiprumas $I = 20$ mA. Tyrimas vykdytas 2 – 70 2θ intervale.

2.2.12. Laisvųjų kalkių (CaO) nustatymas

Etilenglikolinis metodas. 0,3 g tiriamosios medžiagos miltelių suberti į kolbutę. Įpilama 70 ml neutralaus etilenglikolio ir izopropilo spirito mišinio bei įlašinti 2–3 lašai fenolftaleino, ištirpinto izopropilo spirite. Kamščiu užkimšta kolbutė laikyta termostate 70°C temperatūroje. Laisvasis CaO titruotas 0,2N benzoine rūgštimi, ištirpinta izopropilo spirite. Buvo titruota ir šildyta kolbutė tol, kol nepasirodė per 10 min violetinė spalva. Etilenglikolis tirpina CaO, o izopropilo spiritas sujungia titravimo metu išsiskiriantį vandenį.

Laisvojo CaO kiekis % apskaičiuotas:

$$CaO = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}$$

čia: V – titravimui sunaudotas benzoinės rūgšties kiekis, ml;

T – 0,00803 benzoinės rūgšties titras pagal CaO;

m – tiriamosios medžiagos kiekis, g.

2.2.13. Cemento bandinių tūrio pastovumo nustatymas

Nustatant cemento bandinių su kanapių pluošto priedu tūrio pastovumą, paruošiama normaliai tiršta (LST EN 196-3) [40] cemento tešla. Normaliai tiršta cemento tešla buvo ruošiama pridėdant 0,15, 0,35, 0,5 ir 1 % pagal masę kanapių pluošto. Pasveriami 75 g su priedais paruoštos cemento tešlos, tarp delnų sukočiojamas rutuliukas ir padedamas ant stiklo plokštelės, kuris prieš tai plonai

patepamas mašinine alyva. Plokštelė su rutuliuku lengvai pastuksenama į stalą, kol rutuliukas virsta 7–8 cm skersmens paplotėliu. Paplotėlio kraštas turi būti plonas, todėl jis sudrėkintu peiliu suglaistomas braukiant nuo pakraščių į centrą. Bandinys padedamas į vonią su hidrauline užtvara ir laikomas virš vandens 24 valandas. Po to bandinys nuimamas nuo stiklo plokštelės ir dedamas ant perforuotos lentynėlės virimo vonelėje. Vonelėje bandinys virinamas 3 valandas. Iš ataušusios vonelės išimtas bandinys apžiūrimas vizualiai.

2.2.14. Kalkių gesinimosi temperatūros ir trukmės nustatymas

Kalkių gesinimosi temperatūrai ir trukmei nustatyti naudojamas 500 ml talpos buitinis termosas. Reikalinga kalkių masė gramais apskaičiuojama:

$$g = \frac{1000}{A_k}$$

čia: A_k – kalkių aktyvumas, %.

Kalkės sveriamos tehniškais svarstyklėmis ir supilamos į termosą kolbą. Po to užpilama 25 ml vandens, kurio temperatūra 20 °C ir greitai permaišoma medine poliruota lazdele. Kolba užkemšama kamščiu taip, kad per kamštį perkisimo termometro (iki 100 °C) Hg rutulėlis būtų reaguojančioje masėje. Temperatūra žymima kas 1 minutę nuo vandens supylimo momento. Temperatūra žymima tol, kol pasiekusi aukščiausią tašką, pradeda mažėti.

2.2.15. Šilumos laidumo koeficiento nustatymas

Bandinių šilumos laidumo koeficientas nustatytas KTU ASI Statybinės fizikos laboratorijoje. Matavimo prietaisą sudaro 2 plokštelės, tarp kurių dedamas medžiagos bandinys. Vienoje plokštelėje palaikoma pastovi šaltesnioji temperatūra, sugeriant šilumos srautą. Antroji yra šiltoji plokštė tiekianti šilumos srautą. Abi plokštės yra atskirtos nuo aplinkos šilumine izoliacija. Perduodama per bandinį stacionarus šilumos srauto sukūrimui palaikomos stabilios, bet skirtingos temperatūros. Šaltoji plokštelė vėsinama kambario temperatūroje vandeniui, o šiltesniosios plokštelės viduje yra įtaisyta centrinis kaitintuvas, palaikantis pastovią temperatūrą. Šalia įtaisyta vatmetras užrašo suvartotą elektros kiekį. Antras kaitintuvas supa ratu centrinę plokštę ir palaiko tą pačią temperatūrą. Antro kaitintuvo paskirtis: neleisti nutekėti šilumai iš pagrindinio kaitintuvo į plokštės šonus. Pagrindinį ir pagalbinį kaitintuvus dengia iš viršaus trečias. Jo paskirtis neleisti šilumai nutekėti į patalpą (šiluma turi tekėti tik į bandinį).

Bandymo esmė. Įjungus aparatą ir įdėjus bandinio plokštę laukiama kol nusistovės pastovus λ per bandinį. Nusistovėjus šaltesios ir šiltesnios mėginio pusių temperatūrai ir šilumos skaitiklių

parodymams, pradedami matavimai. Kas 10 min užrašomi vatmetro parodymai ir užrašomos paviršiaus temperatūros reikšmės. Šilumos srautas yra pastovus jei kas 10 min. matuotų 10 matavimo rezultatų vidurkis nesiskiria nuo dar 3 papildomų matavimų > kaip 5 %. Atlikus matavimus paskaičiuojamas λ pagal formulę:

$$\lambda = \frac{d}{\frac{\Delta\theta}{q_{vid}} - n \cdot R_k}$$

d – bandinio storis;

$\Delta\theta$ – temperatūros tarp bandinio paviršių skirtumas, °C;

q_{vid} – šilumos srauto, pratekančio per bandinį vidutinis tankis W/m²;

n – kontaktų skaičius;

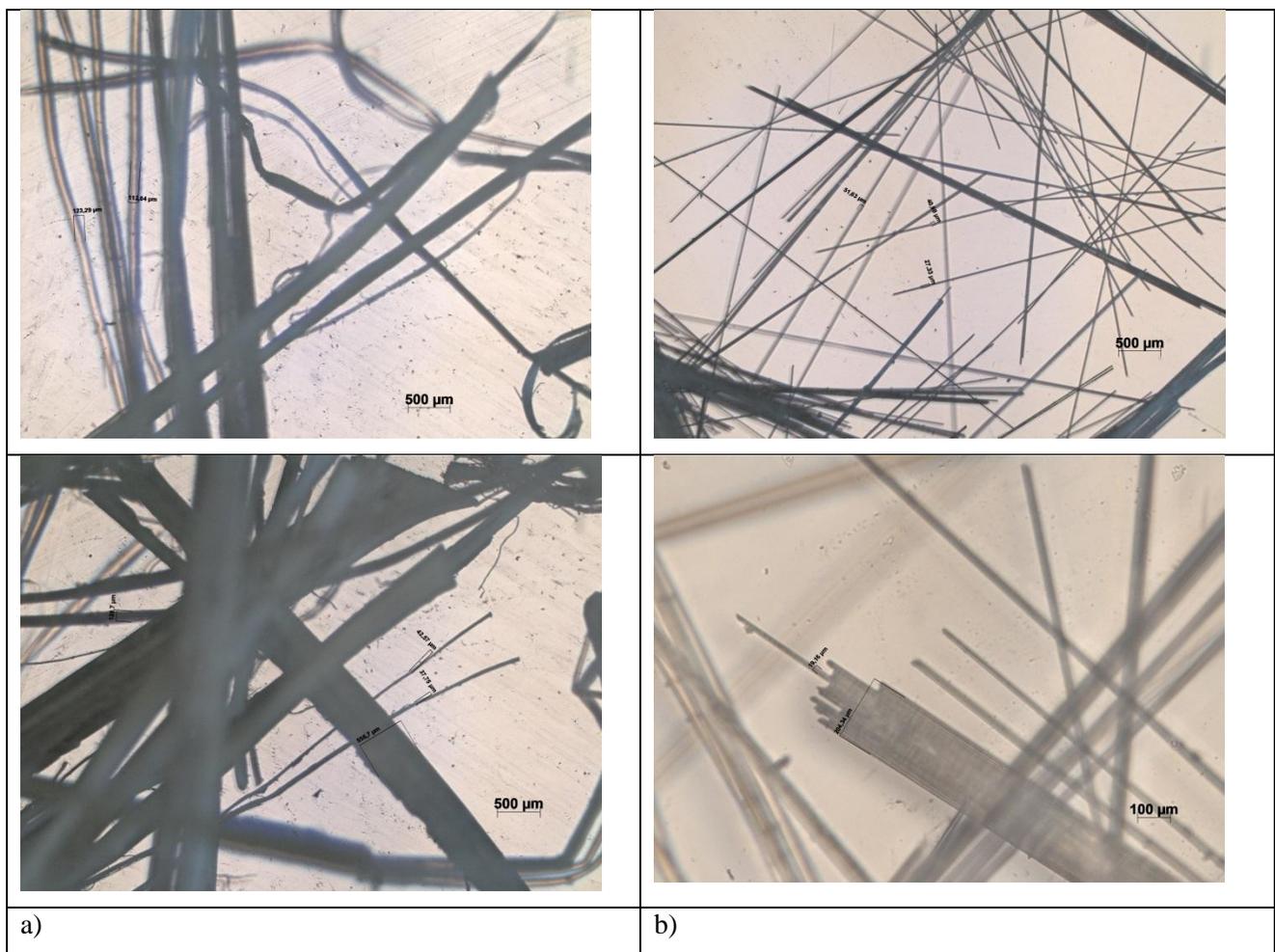
R_k – kontakto tarp bandinio paviršiaus ir prietaiso plokštės šiluminė varža m²K/W.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Kanapių pluošto tyrimai

3.1.1. Kanapių pluošto tekstūra

Norint panaudoti kanapių pluoštą kaip armuojančiąją medžiagą statybiniam gaminiams, pirmiausia buvo nustatytas kanapių pluošto skersmuo, pluošto skersmens vienodumas ir palygintas su šiuo metu plačiausiai statybinių medžiagų pramonėje naudojamu armuojančiuoju pluoštu – polipropilenu. Tyrimai atlikti optiniu mikroskopu. Tyrimų rezultatai pateikti 3.1 pav.



3.1 pav. Kanapių (a) ir polipropileno (b) pluoštas.

Kaip matyti iš pateiktų nuotraukų, kanapių pluoštas yra labai nevienodo skersmens, o pats plaušas sudarytas iš stambių tiesių pluošto šiaudelių ir smulkių nelygių siūlelių. Nustatyta, kad kanapių pluošto skersmuo kinta itin plačiose ribose: nuo 30 μm iki 560 μm. Tuo tarpu polipropileno

pluošto skersmuo yra labai panašus ir svyruoja 25–50 μm ribose. Pluošto nevienodumas yra neigiama pluošto savybė, nes pluoštas netolygiai pasiskirsto rišamosios medžiagos matricoje ir lokaliuose plotuose susikaupusios stambesnės pluošto dalelės gali sumažinti gaminio stiprumines savybes. Todėl kitame tyrimų etape buvo bandoma kanapių pluoštą papildomai susmulkinti. Tam buvo panaudotas hidraulinis dezintegratorius – holenderis. Holenderis tai periodinio veikimo malūnas pluoštinėms medžiagoms išskaidyti į plaušelius, sudarytas iš cilindrinės vonios ir jos viduje besisukančio disko su peiliais. Anksčiau holenderiai buvo naudojami asbesto išplaušinimui ir asbestcementiniams gaminiams gaminti.

Tyrimams buvo paimta 100 gr. kanapių pluošto ir užpilta 1000 ml. vandens ($V/K = 10$). Tyrimo metu holenderiu (3.2 pav., a) buvo plaušinama 3, 5 ir 10 minučių. Atlikus tyrimą nustatyta, kad kanapių pluoštas eksperimento metu, nepriklausomai nuo trukmės, nesiplaušina, o tirpsta ir virsta celiuliozės mase (3.2 pav., b). Gauta celiuliozės masė nepasižymi pluoštine struktūra ir yra netinkama naudoti armuojančiuoju priedu cementinėse sistemose.



a)



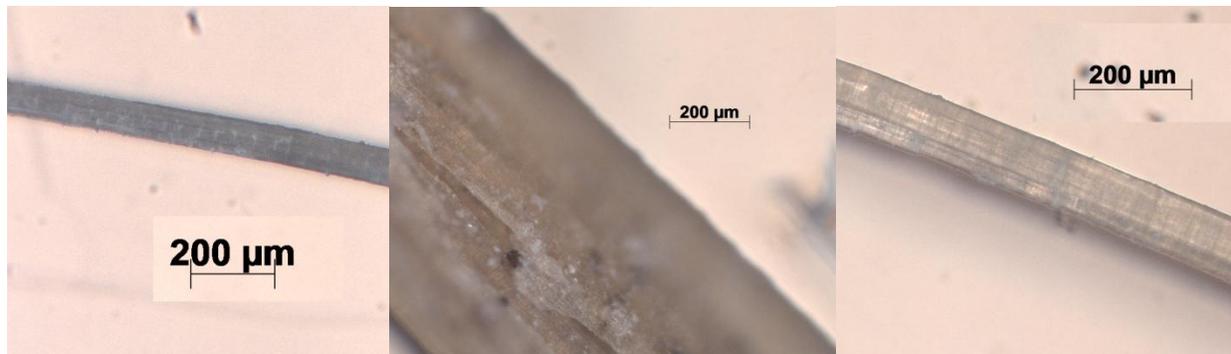
b)

3.2 pav. Kanapių pluošto plaušinimo įranga (a) ir gauta celiuliozės masė (b).

Remiantis gautais rezultatais, tolimesniems tyrimams buvo nuspręsta kanapių pluoštą naudoti tokį, koks yra gaunamas iš gamintojų. Kadangi kanapių pluoštą numatoma naudoti cementinėse sistemose, tolesniame tyrimų etape buvo nustatytas šio pluošto atsparumas šarmams. Statybinių dirbinių gamyboje naudojamas armuojantis pluoštas turi būti atsparus šarmams, nes hidratuojantis tiek orinėms, tiek hidraulinėms rišamosioms medžiagoms (išskyrus gipsines rišamąsias medžiagas) susidaro šarminiai hidratai, o sukietėjusių sistemų terpės pH svyruoja 12,4–13 verčių ribose.

3.1.2. Kanapių pluošto atsparumas šarmams

Atlikus atsparumo šarmams tyrimą pagal 2.2.7 skyriuje pateiktą metodiką, nustatyta, kad kanapių pluošto svorio nuostoliai po 7 parų išlaikymo atmosferos slėgyje ir 20 °C laipsnių temperatūroje šarminiame tirpale yra 0,06 %. Atlikus mikroskopinį tyrimą, nustatyta, kad pluoštą paveikus šarmu, pluoštas išliko lygus, nepažeistas, ir nesuiręs (3.3 pav.), todėl galima teigti, kad kanapių pluoštas yra atsparus šarmų poveikiui.

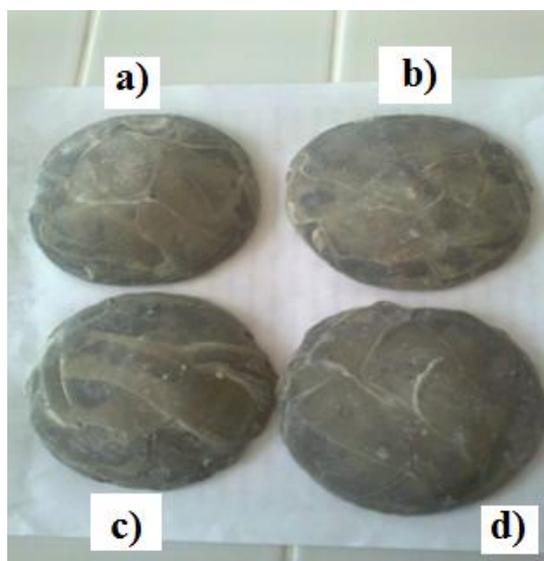


3.3 pav. Kanapių pluoštas po išlaikymo šarminėje terpėje.

3.2. Kanapių pluošto įtaka cemento gaminių savybėms

3.2.1. Kanapių pluošto įtaka cemento tešlos tūrio pastovumui

Kanapių pluošto įtakos portlandcemenčio tešlos tūrio pastovumui nustati buvo formuojami bandiniai pagal 2.2.13 skyriuje pateiktą metodiką. Atlikus bandymus nustatyta, kad visuose bandiniuose su skirtingu pluošto priedo kiekiu (0,15–0,5 %) nėra nuo kraštų spindulio kryptimi einančių plyšių, bandiniai neišsikraipė ir nepastebimas tūrio padidėjimas. Taigi, bandiniai su kanapių pluošto priedu išlaiko tūrio pastovumą (3.4 pav.).



3.4 pav. Bandiniai po tūrio cemento tešlos pastovumo nustatymo: a) be priedo, b) su 0,15 % pluošto priedu, c) su 0,35 % pluošto priedu, d) su 0,5 % pluošto priedu.

3.2.2. Kanapių pluošto įtaka vandens sąnaudoms cemento normaliai tirštai tešlai ir rišimosi trukmei

Vandens sąnaudų, normaliai tirštai cemento tešlai gauti ir bandinių rišimosi trukmė nustatyta pagal LST EN 196-3. Vandens sąnaudos normaliai tirštai cemento tešlai gauti nusakomos bedimensiniu dydžiu V/C: vandens – cemento santykiu pagal masę. Atlikus tyrimus nustatyta, kad didėjant kanapių pluošto priedo kiekiui, vandens sąnaudos normaliai tirštai portlandcemenčio tešlai gauti nežymiai didėja. (3.1 lentelė). Taip pat nustatyta, kad kanapių pluošto priedas nežymiai pailgina cemento bandinių rišimosi pradžią ir pabaigą (3.1 lentelė).

3.1 lentelė. Kanapių pluošto įtaka vandens sąnaudoms cemento normaliai tirštai tešlai ir rišimosi trukmei

Kanapių pluošto priedo kiekis, %	V/C	Rišimosi pradžia	Rišimosi pabaiga
0	0,280	1 val 07 min	3 val 18 min
0,15	0,282	1 val 10 min	3 val 21 min
0,35	0,286	1 val 14 min	3 val 24 min
0,5	0,290	1 val 21 min	3 val 32 min

3.2.3. Kanapių pluošto įtaka bandinių stipruminėms savybėms

Paprastam, nearmuotam cemento akmeniui yra būdingas santykinai mažas stipris tempiant ir lenkiant, jis pasižymi mažomis tempimo ir lenkimo deformacijomis. Taigi, norint pagerinti šias cemento gaminių savybes, jie turi būti armuojami. Dažniausiai cemento gaminiai armuojami pluoštu, kuris yra žymiai trumpesnis nei gaminio ilgis. Trumpasis pluoštas nėra efektyvus priedas, padidinantis gaminio atsparumą tempimui, tačiau trumpi plaušeliai padidina atsparumą lenkimui, be to, pasiskirstę visoje cemento matricoje, jie būna arti vienas kito ir geriau nei įprastinė armatūra gali stabdyti mikroplyšių atsiradimą gaminyje. Taip pat pluoštiniai priedai padidina gaminio elastingumą bei žymiai sumažina gaminio deformacijas (susitraukimą – brinkimą) gamybos ir eksploatacijos metu. Todėl kitame tyrimų etape buvo ištirta kanapių pluošto priedo įtaka bandinių stipruminėms savybėms.

Šiuo metu pluoštas plačiai naudojamas sausuosiuose statybiniuose mišiniuose, skirtuose apšiltinimo sistemoms iš pastatų išorės įrengti. Tai klijavimo, armavimo ir dekoratyvinio tinko mišiniai. Todėl pirmiausiai kanapių pluošto įtaka bandinių stiprumui buvo nustatyta formuojant bandinius, kurių sudėtis atitinka įprastinio tinko mišinio sudėtį (2.2.3 skyrius). Bandymo sąlygoms priartinti prie realių, buvo formuojami ne standartiniai (LST EN 196-3) bandiniai (160×40×40 mm), bet plokštelės (160×40×10 mm), kurių storis atitinka įprastinio tinko sluoksnio storį (3.5 pav.).



3.5 pav. Tinko bandiniai.

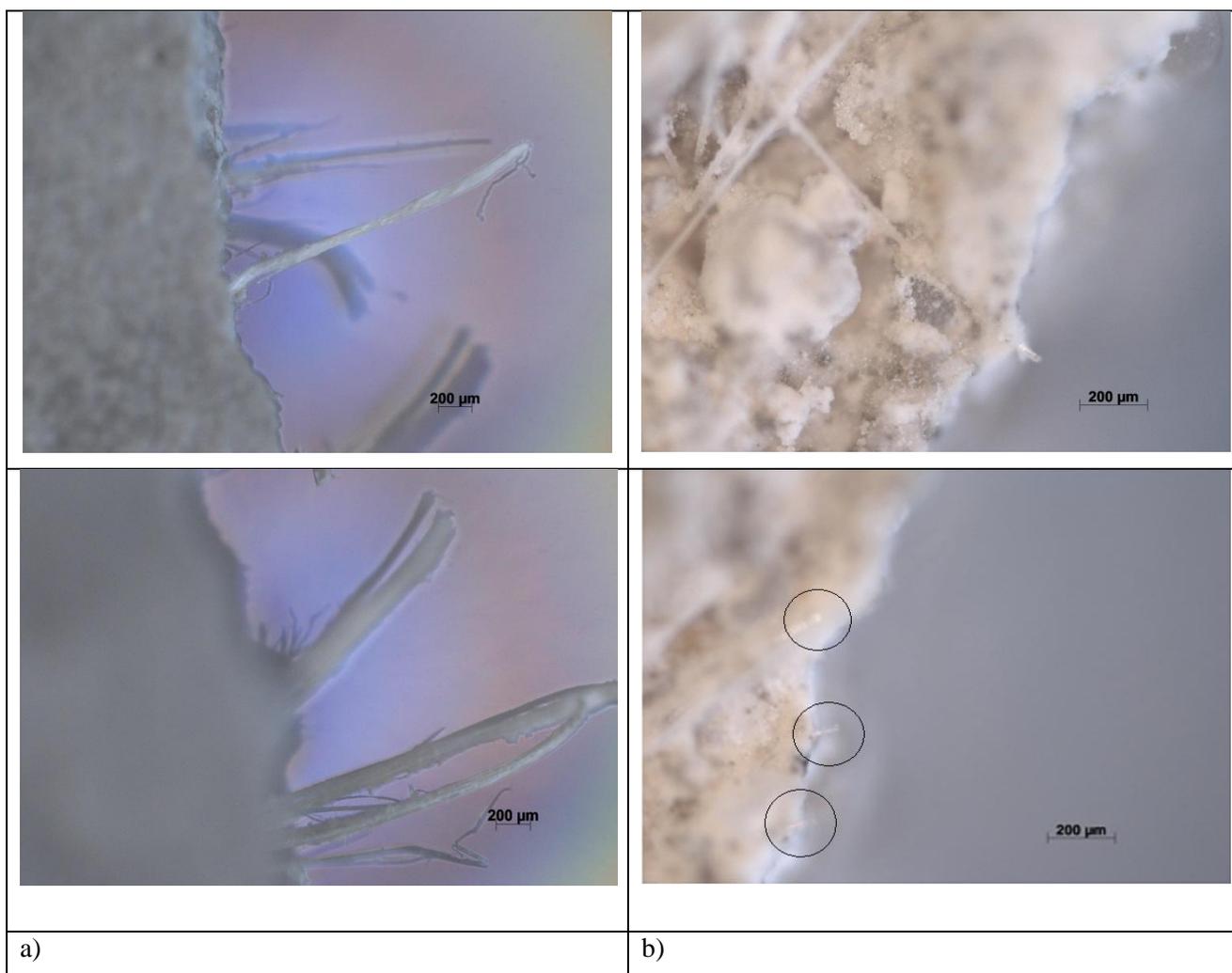
Rezultatams palyginti, lygiagrečiai buvo formuojami bandiniai, kuriuose vietoj kanapių pluošto buvo naudojamas įprastinis polipropileninis pluoštas. Pirmiausiai buvo atlikti tyrimai su bandiniais, kuriuose pridėtas vienodas – 0,35 % abiejų priedų kiekis. Atlikus bandymus nustatyta,

kad po 7 parų kietėjimo visų bandinių stipris lenkiant yra vienodas (3.2 lentelė), tačiau po 28 parų kietėjimo bandinių su kanapių pluoštu stipris lenkiant yra mažesnis ne tik už bandinių su sintetiniu pluoštu, bet ir už bandinių be priedo.

3.2 lentelė. Tinko bandinių su pluošto priedu stipris lenkiant.

Kietėjimo trukmė	Stipris lenkiant, MPa		
	Be priedo	Su kanapių pluoštu	Su sintetiniu pluoštu
7 paros	1,25	1,25	1,25
28 paros	9,1	8,2	10,3

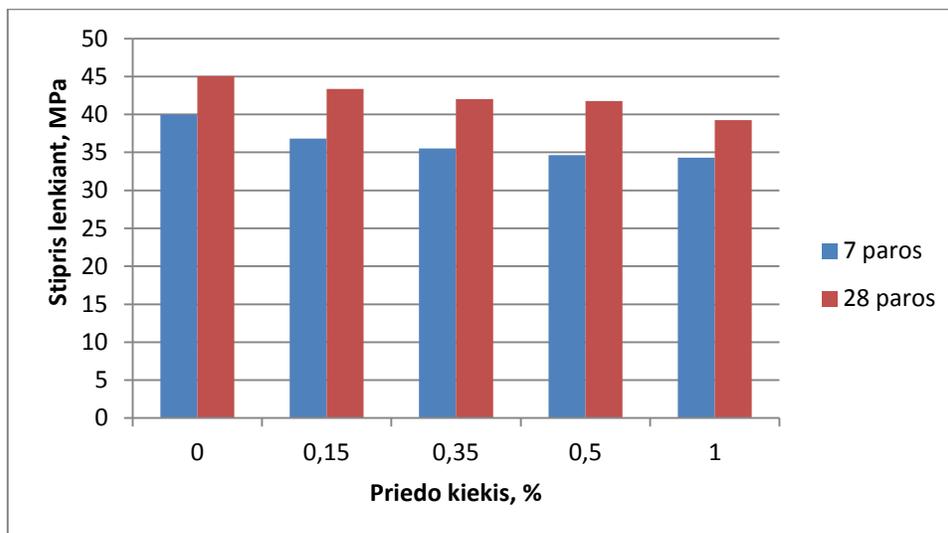
Siekiant išsiaiškinti, kas lėmė tokius bandinių stiprio gniuždant rezultatus, buvo atlikta perlaužtų bandinių paviršiaus mikroskopinė analizė. Bandinių nuotraukos pateiktos 3.6 pav.



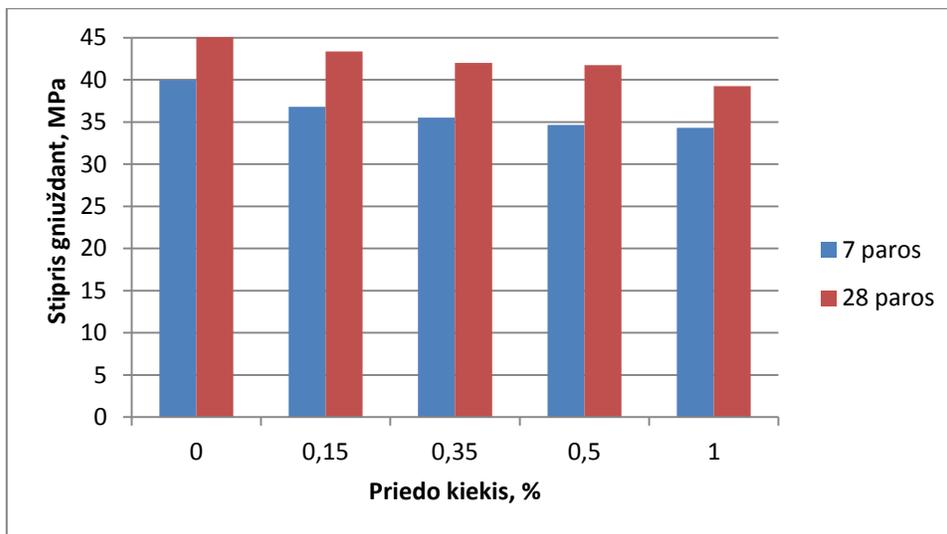
3.6 pav. Bandiniai po stiprio lenkiant nustatymo: a) su kanapių pluošto priedu, b) su polipropileno pluošto priedu.

Kaip matyti iš pateiktų nuotraukų, bandiniuose su sintetinio pluošto priedu, polipropileninis pluoštas bandinių lūžio vietoje taip pat yra lūžęs (3.6 pav., b). Tuo tarpu bandiniuose su kanapių pluošto priedu, bandinių lūžio vietoje (3.6 pav., a) matomas iš rišamosios medžiagos matricos ištrūkęs kanapių pluoštas. Šios bandinių lūžio vietos tekstūros nuotraukos rodo, kad kanapių pluoštas žymiai blogiau sukimba su rišamosios medžiagos matrica, ko pasekoje pluoštas neatlieka armavimo funkcijos.

Kitame tyrimų etape buvo nustatyta kanapių pluošto įtaka standartinių cemento bandinių stipriui lenkiant ir gniuždant. Atlikus tyrimus nustatyta, kad didėjant kanapių pluošto priedo kiekiui bandiniuose, tiek stipris lenkiant (3.7 pav.), tiek stipris gniuždant (3.8 pav.) mažėja nepriklausomai nuo bandinių kietėjimo trukmės.



3.7 pav. Kanapių pluošto įtaka cemento bandinių stipriui lenkiant.



3.8 pav. Kanapių pluošto įtaka cemento bandinių stipriui gniuždant.

Apibendrinant šią tyrimų dalį galima teigti, kad kanapių pluoštas yra atsparus šarmams ir mažai veikia cemento tešlos savybes, tačiau dėl pluošto nevienodumo, netolygaus pasiskirstymo rišamosios medžiagos matricoje ir nepakankamo sukibimo su šia matrica yra netinkamas naudoti armuojančiuoju priedu cementinėse sistemose.

3.3. Pluoštinių kanapių spalių panaudojimas statybiniam gaminiams

Kaip jau buvo paminėta Įvade, naudojant cemento rišamąją medžiagą betonams su organiniais užpildais gaminti, gaunamos didžiausio stiprumo medžiagos, tačiau „nukenčia“ termoizoliacinės savybės, o naudojant orines kalkes, gaminiai negali būti naudojami pastatų išorėje.

Todėl buvo nuspręsta sintetinti hidraulinės kalkės, kurios po pradinio sukietėjimo ore toliau gali kietėti ne tik ore, bet ir vandenyje. Kadangi hidraulinių medžiagų hidratacijos produktai – kalcio hidrosilikatai, hidroaluminatai ir hidroferitai yra vandenyje netirpūs, todėl jų gaminiai atsparūs vandens poveikiui.

3.3.1. Hidraulinių kalkių sintezė

Hidraulinio modulio skaičiavimas

Pirmiausia buvo perskaičiuota naudojamo mergelio ir molio cheminė sudėtis taip, kad sudarytų 100 % sumą. SiO₂ kiekis perskaičiuotas į 100 % pagal proporciją (1):

$$3,72 (\text{SiO}_2) - 99,28 \% \quad (1)$$

$$X (\text{SiO}_2) - 100 \%$$

$$X(\text{SiO}_2) = \frac{3,72 \times 100}{99,28} = 3,75 \%$$

Analogiškai perskaičiuojamas visų oksidų kiekis. Perskaičiuota mergelio ir molio cheminė sudėtis pateikta 3.3 lent.

3.3. lentelė. Perskaičiuota žaliavų cheminė sudėtis

Žaliava	Cheminė sudėtis, masės %								Suma
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Kaitinimo nuostoliai	
mergelis	3,75	0,88	0,42	52,25	0,29	0,12	–	42,29	100
molis	51,38	16,23	6,87	7,64	4,05	4,09	0,78	8,96	100

Buvo pasirinktos sudėtys: 90 % mergelio ir 10 % molio, 85 % mergelio ir 15 % molio, 80 % mergelio ir 20 % molio, pagal kurias paskaičiuoti hidrauliniai moduliai.

Hidraulinio modulio skaičiavimas su 90 % mergelio ir 10 % molio:

$$\text{CaO} = (52,25 \times 0,9) + (7,64 \times 0,1) = 47,025 + 0,764 = 47,789 \%$$

$$\text{SiO}_2 = (3,75 \times 0,9) + (51,38 \times 0,1) = 3,375 + 5,138 = 8,513 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (0,88 \times 0,9) + (16,23 \times 0,1) = 0,792 + 1,623 = 2,415 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (0,42 \times 0,9) + (6,87 \times 0,1) = 0,378 + 0,687 = 1,065 \%$$

Paskaičiuojama SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ suma:

$$\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 8,513 \% + 2,415 \% + 1,065 \% = 11,993 \%$$

Paskaičiuojamas hidraulinis modulis (2):

$$HM = \frac{\text{CaO}\%}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{47,789}{11,993} = 4 \quad (2)$$

Hidraulinio modulio skaičiavimas su 85 % mergelio ir 15 % molio:

$$\text{CaO} = (52,25 \times 0,85) + (7,64 \times 0,15) = 44,413 + 1,146 = 45,559 \%$$

$$\text{SiO}_2 = (3,75 \times 0,85) + (51,38 \times 0,15) = 3,188 + 7,707 = 10,895 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (0,88 \times 0,85) + (16,23 \times 0,15) = 0,748 + 2,435 = 3,183 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (0,42 \times 0,85) + (6,87 \times 0,15) = 0,357 + 1,031 = 1,388 \%$$

Paskaičiuojama SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ suma:

$$\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 10,895 \% + 3,183 \% + 1,388 \% = 15,466 \%$$

Paskaičiuojamas hidraulinis modulis:

$$HM = \frac{\text{CaO}\%}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{45,559}{15,466} = 2,95$$

Hidraulinio modulio skaičiavimas su 80 % mergelio ir 20 % molio:

$$\text{CaO} = (52,25 \times 0,80) + (7,64 \times 0,20) = 41,8 + 1,528 = 43,328 \%$$

$$\text{SiO}_2 = (3,75 \times 0,80) + (51,38 \times 0,20) = 3,00 + 10,276 = 13,276 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (0,88 \times 0,80) + (16,23 \times 0,20) = 0,704 + 3,246 = 3,950 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (0,42 \times 0,80) + (6,87 \times 0,20) = 0,336 + 1,374 = 1,710 \%$$

Paskaičiuojama SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 suma:

$$\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 13,276 \% + 3,950 \% + 1,710 \% = 18,936 \%$$

Paskaičiuojamas hidraulinis modulis:

$$HM = \frac{\text{CaO}\%}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{43,328}{18,936} = 2,29$$

Gautos pasirinktų mišinių hidraulinių modulių vertės rodo, kad numatomos sintetinti kalkės yra priskiriamos stipriai hidraulinėms ($HM = 1,7\text{--}4,5$). Sekantiems tyrimams buvo nuspręsta sintetinti hidraulines kalkes iš dviejų ribinių sudėčių, t.y., kai $HM = 4,0$ ir $2,29$.

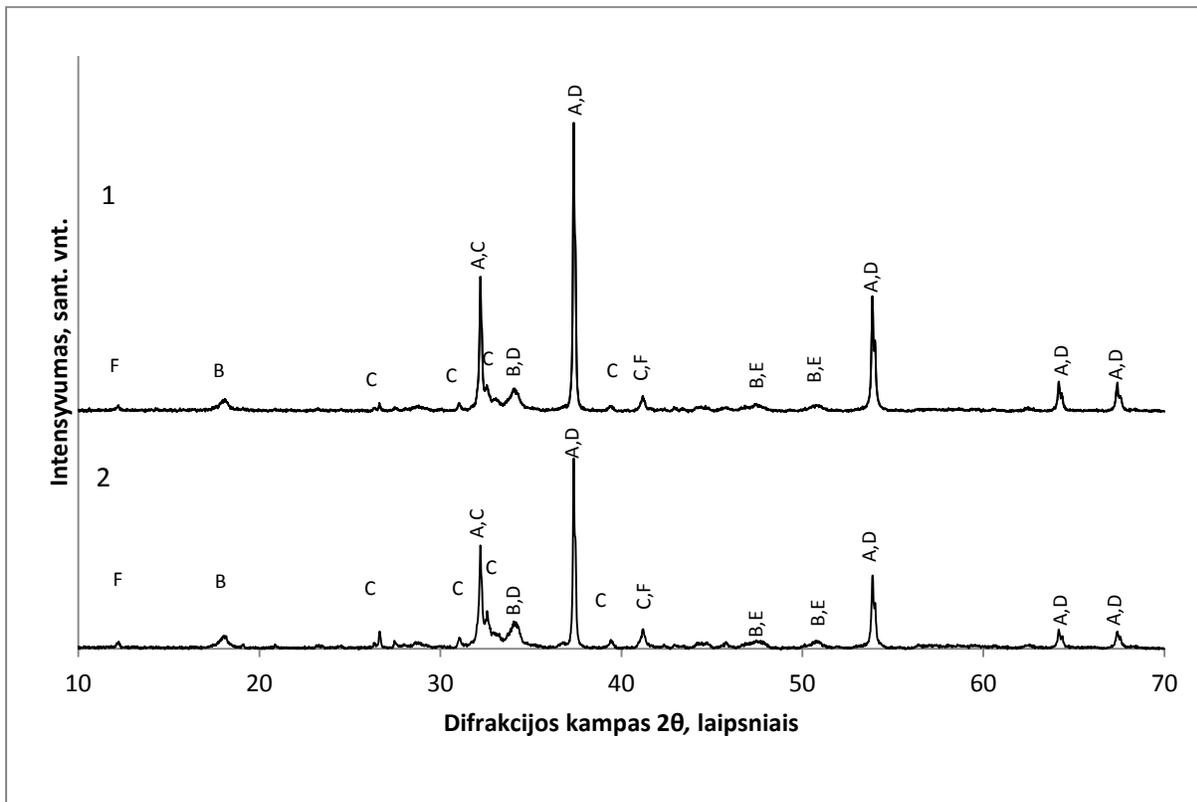
3.3.2. Hidraulinių kalkių sintezė

Norėdami nustatyti temperatūros ir sudėties įtaką hidraulinių kalkių sudėčiai, abiejų hidraulinių modulių verčių bandiniai buvo degti trijose skirtingose (950 , 1000 ir 1050 °C) temperatūrose tuo pačiu degimo režimu.

Pirmasis degimas. Nustatyta, kad 950 °C temperatūroje degant žaliavų mišinį, kuriame yra 90 % mergelio ir 10 % molio, laisvojo CaO kiekis sudarė 45,82 %, o degant mišinį, kuriame yra 80 % mergelio ir 20 % molio, laisvojo CaO kiekis buvo 41,85 %. Tai rodo, kad šioje temperatūroje tik labai nedidelė CaO dalis (~ 5 % nuo bendro kiekio mišinyje) yra sujungama į naujadarus.

Išdegtų mišinių kokybinei sudėčiai nustatyti, buvo atlikta rentgenodifrakcinė analizė (3.9 pav.). Abiejų mišinių rentgenogramose identifikuoti susidariusio CaO difrakciniai maksimumai, kuriems būdingi tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,277$, $0,240$, $0,169$, $0,144$, $0,138$ nm. Be laisvojo CaO, rentgenogramos kreivėse taip pat matomi dėl kontakto su atmosferos drėgme susiformavusio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ difrakciniai maksimumai ($d = 0,491$, $0,262$, $0,192$, $0,179$ nm). Iš rentgenodifrakcinės analizės duomenų matyti, kad pasirinktoje temperatūroje jau prasideda hidraulinių mineralų susidarymas, nes rentgenogramose identifikuoti belito (C_2S arba Ca_2SiO_4) ($d = 0,297$, $0,277$, $0,334$, $0,269$, $0,228$, $0,219$ nm), grosuliaro (C_3AS_3 arba $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ($d = 0,262$, $0,240$, $0,170$, $0,145$,

0,139 nm), trikalcio aluminato (C_3A arba $Ca_3Al_2O_6$) ($d = 0,192, 0,180$ nm) bei braunmilerito (C_4AF arba $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) ($d = 0,762, 0,277$ nm) nežymūs difrakciniai maksimumai.

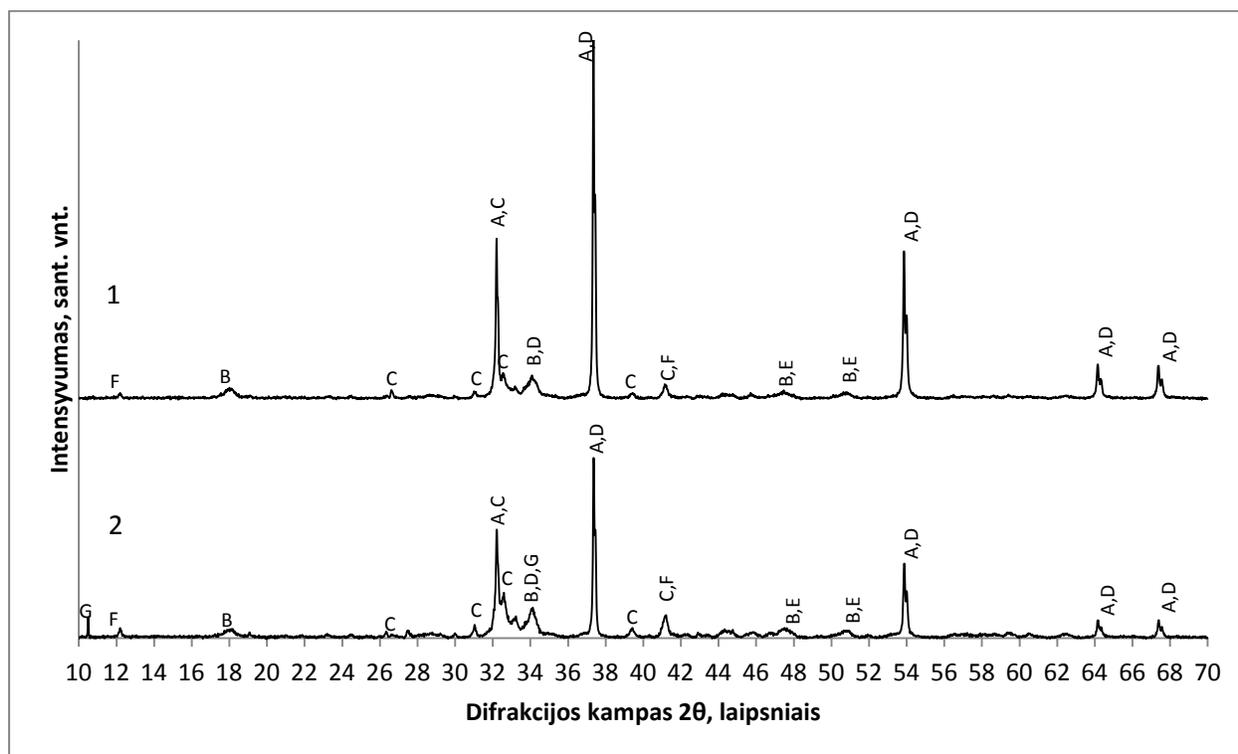


3.9 pav. Sintezės produktų, gautų išdegus mergelio ir molio mišinį 950 °C temperatūroje, rentgenodifrakcinės analizės kreivės: 1 – mergelio 90 % ir molio 10 %; 2 – mergelio 80 % ir molio 20 %. Žymenys: A – CaO, B – $Ca(OH)_2$, C – Ca_2SiO_4 , D – $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, E – $Ca_3Al_2O_6$, F – $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$.

Antrasis degimas. Išdegus suformuotas granules 1000 °C temperatūroje, mišinyje kurio sudėtyje yra 90 % mergelio ir 10 % molio, laisvo CaO kiekis mišinyje sumažėjo iki 41,75 %, o mišinyje, kurio sudėtyje yra 80 % mergelio ir 20 % molio, laisvojo CaO kiekis sudarė 35,05 %. Šie duomenys rodo, kad 1000 °C temperatūroje kietafazės reakcijos vyksta intensyviau, o jų pasėkoje gerokai didesnė kalcio oksido dalis (~ 15 % nuo bendro kiekio) yra sujungiamo į naujadarus.

Sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė (3.10 pav.) parodė, kad šioje temperatūroje mišinio su 90 % mergelio ir 10 % molio sudėtyje išlieka tie patys junginiai: CaO ($d = 0,277, 0,240, 0,169, 0,144, 0,138$ nm), belitas ($d = 0,297, 0,277, 0,334, 0,269, 0,228, 0,219$ nm ir kt.), grosuliaras ($d = 0,262, 0,240, 0,170, 0,145, 0,139$ nm) bei trikalcio aluminatas ($d = 0,192, 0,180$ nm) ir braunmileritas ($d = 0,762, 0,277$ nm). Tuo tarpu iš mišinio su 80 % mergelio ir 20 % molio rentgenogramos matyti, kad be aptartų junginių, šiame mišinyje susidaro dar vienas junginys –

kalcio feritas ($\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$), kuriam būdingi tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,846, 0,262$ nm. Tai rodo, kad mišinio sudėtyje esant didesnei molio komponento daliai, susidaro daugiau sintezės produkto hidrauliškumą didinančių naujadarų.

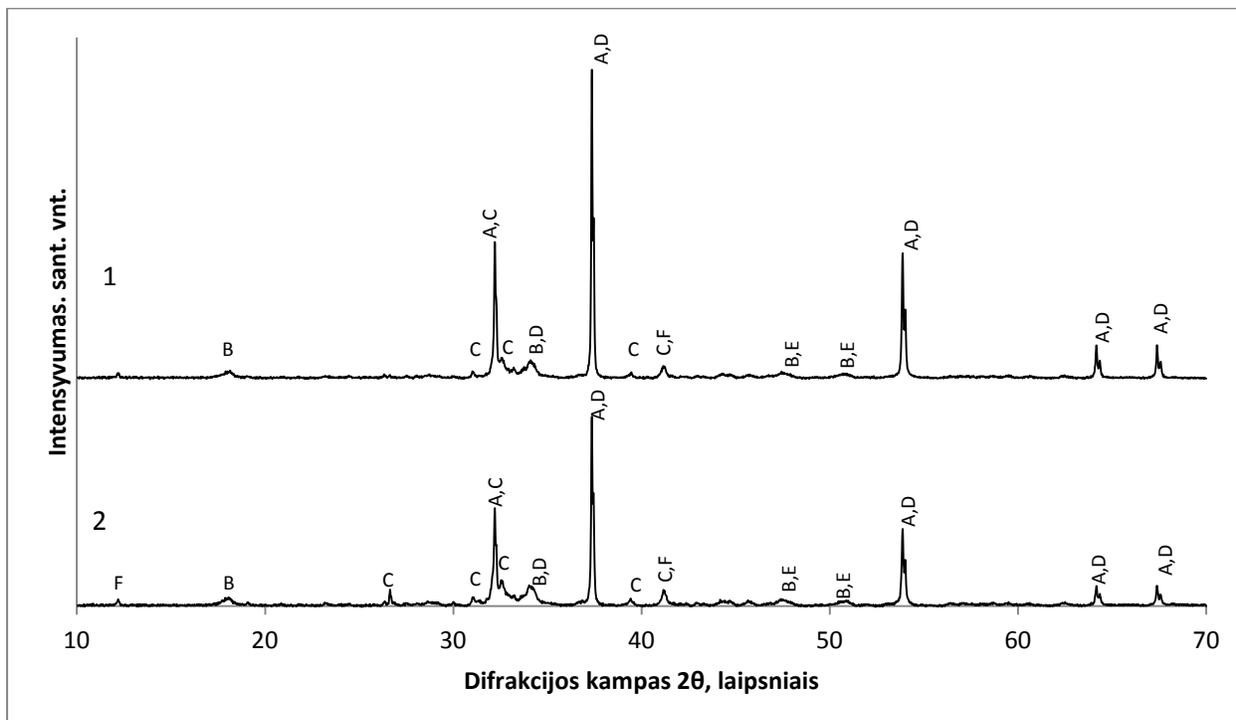


3.10 pav. Sintezės produktų, gautų išdegus mergelio ir molio mišinį 1000 °C temperatūroje, rentgenodifrakcinės analizės kreivės: 1 – mergelio 90 % ir molio 10 %; 2 – mergelio 80 % ir molio 20 %. Žymenys: A – CaO, B – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C – Ca_2SiO_4 , D – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, E – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, F – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, G – $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$.

Trečiasis degimas. Išdegus suformuotas granules 1050 °C temperatūroje, mišinyje su 90 % mergelio ir 10 % molio, laisvojo CaO kiekis mišinyje sumažėjo iki 38,01 %, o mišinyje su 80 % mergelio ir 20 % molio, laisvojo CaO buvo 33,62 %, t.y. sujungto CaO kiekis išaugo iki ~ 20 % nuo bendro CaO kiekio sistemoje.

Sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė (3.11 pav.) parodė, kad šioje temperatūroje išlieka visų anksčiau identifikuotų naujadarų smailės, tačiau mišinio iš 80 % mergelio ir 20 % molio rentgenogramoje išnyksta $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ smailė. Tai rodo, kad 1000 °C temperatūroje susiformavęs junginys yra tik tarpinis ir aukštesnėje temperatūroje nestabilus.

Apibendrinant šios tyrimų dalies rezultatus galima teigti, kad degant abu pasirinktus mišinius, jų sudėtyje formuojasi laisvasis CaO ir tie patys hidrauliniai naujadarai. Didinant degimo temperatūrą nuo 950 iki 1050 °C, didėja sujungto CaO kiekis, o rentgenodifrakcinės analizės kreivėse nežymiai didėja susidariusių naujadarų smailių intensyvumas.



3.11 pav. Sintezės produktų, gautų išdegus mergelio ir molio mišinį 1050 °C temperatūroje, rentgenodifrakcinės analizės kreivės: 1 – mergelio 90 % ir molio 10 %; 2 – mergelio 80 % ir molio 20 %. Žymenys: A – CaO, B – Ca(OH)₂, C – Ca₂SiO₄, D – Ca₃Al₂Si₃O₁₂, E – Ca₃Al₂O₆, F – Ca₄Al₂Fe₂O₁₀.

3.3.3. Hidraulinių kalkių hidratacijos tyrimas

Susintetintų hidraulinių kalkių savybėms nustatyti buvo vykdyti hidratacijos tyrimai.

Pirmiausiai buvo nustatytas bandinių stipris gniuždant (3.5 lentelė). Iš gautų duomenų matyti, kad po 28 parų hidratacijos didžiausiu stipriu gniuždant pasižymi bandiniai, suformuoti iš 80 % mergelio ir 20 % molio mišinio, degto 1000 ir 1050°C temperatūroje – atitinkamai 3,75 ir 3,95 MPa. Mažiausias stipris gniuždant (2,84 MPa) yra bandinio iš 90 % mergelio ir 10 % molio, degto 950 °C temperatūroje. Pagal stiprumines savybes, bandiniai iš 80 % mergelio ir 20 % molio mišinio, degto 1000 ir 1050°C temperatūroje, remiantis LST EN 459-1 standartu, priskiriami HL 3,5 kalkių tipui, o visi kiti – HL 2 kalkių tipui.

3.5 lentelė. Hidraulinių kalkių stipris gniuždant.

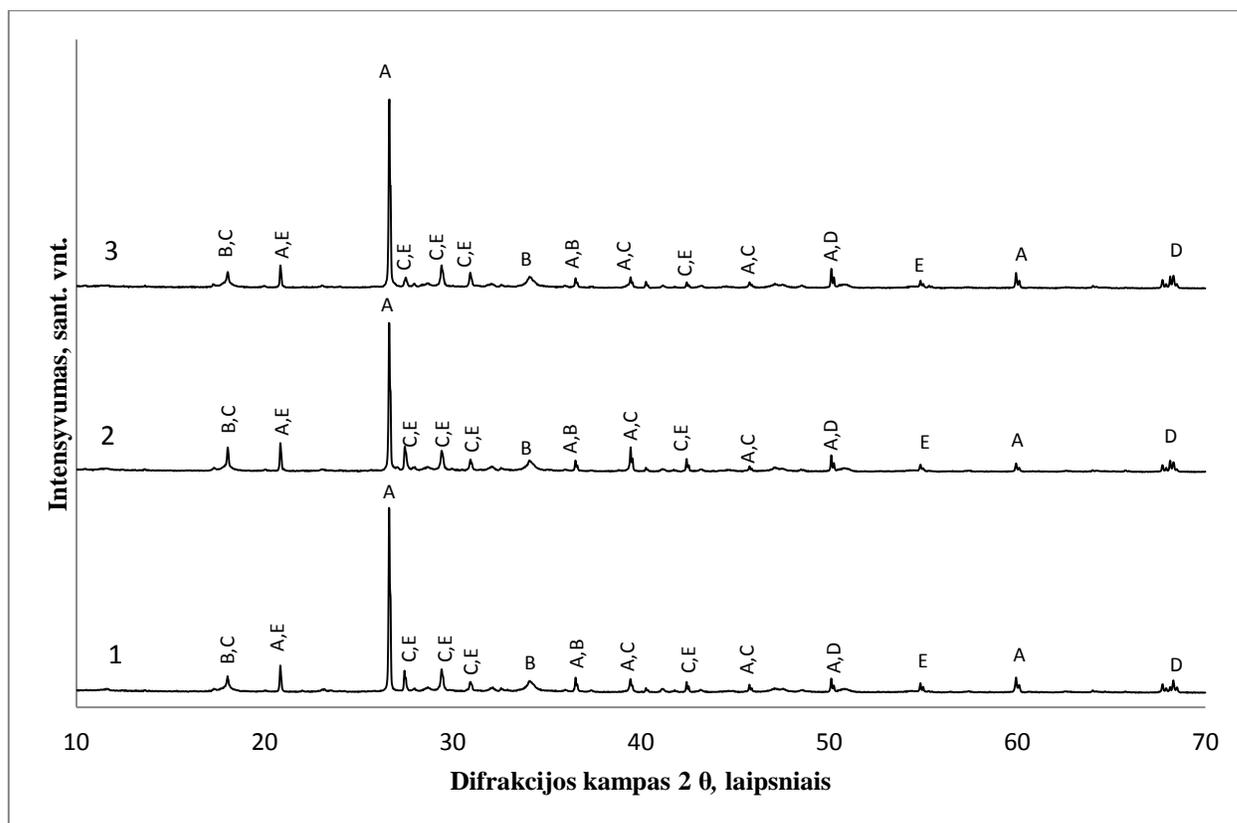
Mišinio sudėtis (%)		Sintezės temperatūra, °C	Stipris gniuždant, MPa po 7 parų kietėjimo ore	Stipris gniuždant, MPa po 21 paros kietėjimo vandenyje
Mergelis	Molis			
80	20	950	1,76	3,10
		1000	1,91	3,75
		1050	1,95	3,95
90	10	950	1,48	2,84
		1000	1,77	3,21
		1050	1,89	3,44

Hidratuotų hidraulinių kalkių kokybinei sudėčiai nustatyti, buvo atlikta rentgenodifrakcinė analizė.

Pirmiausiai buvo ištirti mišinio su 80 % mergelio ir 20 % molio hidratacijos produktai.

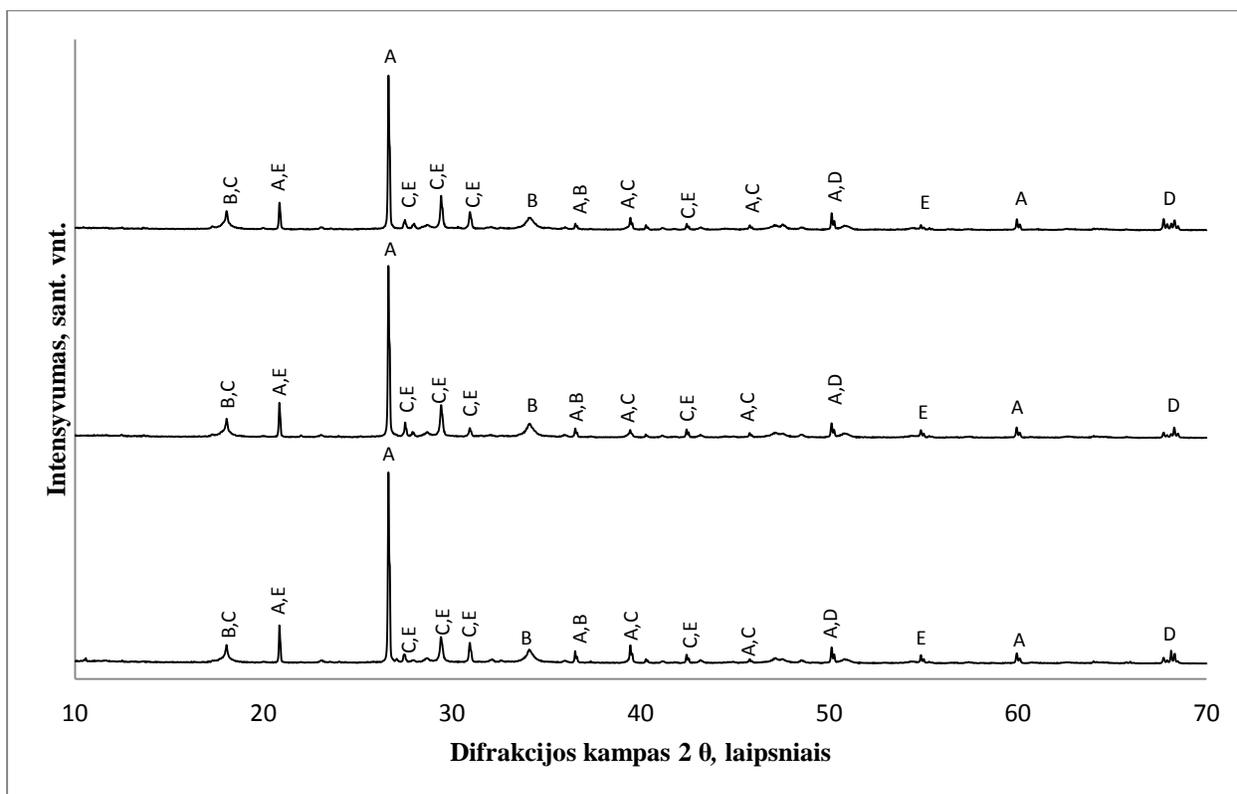
Šio mišinio, degto 950, 1000 ir 1050 °C temperatūrose, rentgenodifrakcinės analizės kreivėse po 28 parų hidratacijos (3.12 pav.) identifikuoti SiO₂ difrakciniai maksimumai, kuriems būdingi tarpplokštuminiai atstumai ($d = 0,425, 0,334, 0,245, 0,228, 0,223, 0,212$ nm ir kt.). Jie matomi dėl to, kad pagal standartą bandiniai buvo formuojami su smėliu. Taip pat bandinių rentgenogramose matomi hidratacijos produkto – Ca(OH)₂ ($d = 0,491, 0,263, 0,246, 0,192$ nm) ir nehidratuoto belito (C₂S arba Ca₂SiO₄) ($d = 0,491, 0,324, 0,289, 0,278, 0,274, 0,219$ nm ir kt.) difrakciniai maksimumai. Be šių junginių, rentgenodifrakcinės analizės kreivėje identifikuotas hidrogranatų grupės mineralas – hidrogrosuliaras Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x} ($d = 0,425, 0,324, 0,303, 0,289, 0,212, 0,163$ nm), kuris susidarė hidratuojantis grosuliarui. Rentgenogramose taip pat matomi difrakciniai maksimumai ($d = 0,181, 0,138$ nm), priskirtini trikalcio aluminato hidratacijos produktui – C₃AH₆ arba Ca₃Al₂O₁₂H₁₂.

Pastebėta, kad, nepriklausimai nuo mišinio degimo temperatūros, visų hidratacijos produktų smailių intensyvumas yra labai panašus, tačiau mišinių, degtų aukštesnėje temperatūroje, trikalcio aluminato hidrato (C₃AH₆) smailė ($d = 0,181$ nm) yra nežymiai intensyvesnės, o Ca(OH)₂ smailės (0,246 nm) intensyvumas yra mažesnis.



3.12 pav. 80 % mergelio ir 20 % molio mišinio, išdegto: 1 – 950 °C, 2 – 1000 °C, 3 – 1050 °C temperatūroje, rentgenodifrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo; Žymenys: A – SiO_2 , B – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C – Ca_2SiO_4 , D – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}$, E – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$.

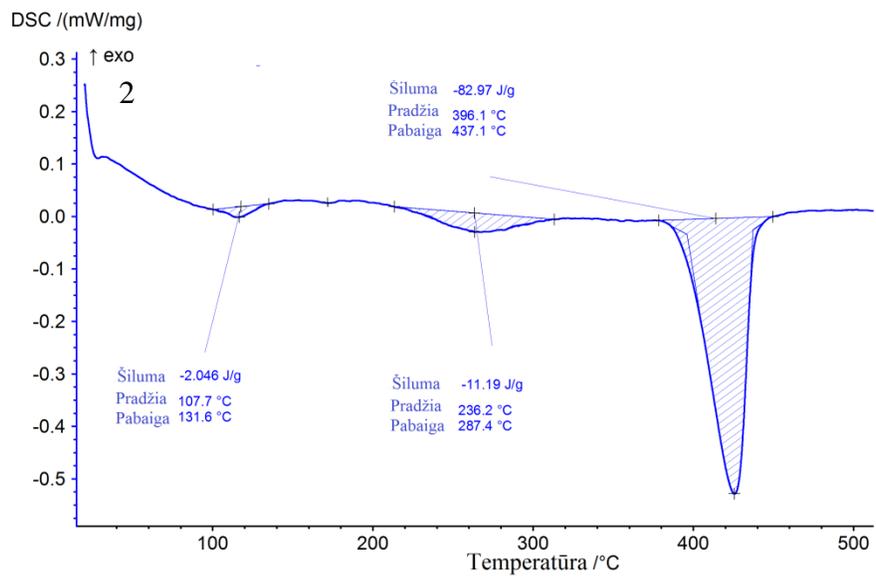
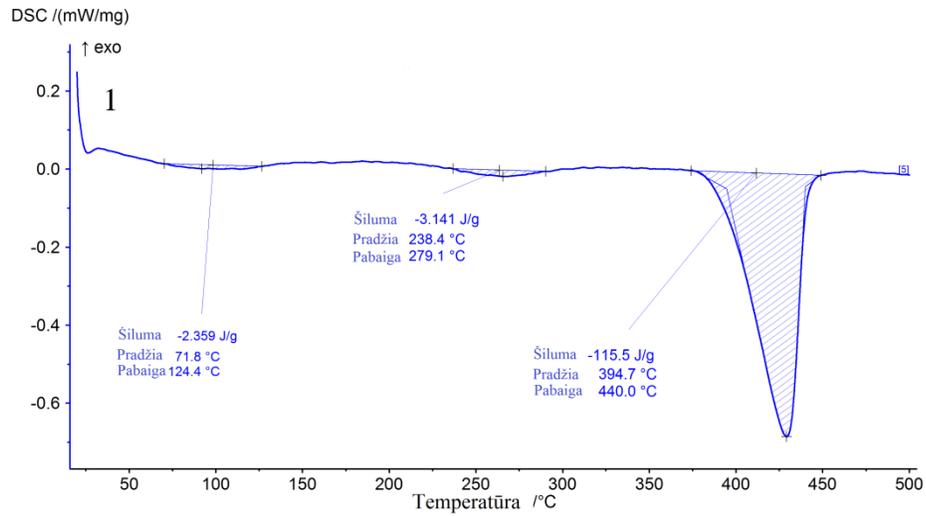
Mišinio iš 90 % mergelio ir 10 % molio, degto 950, 1000 ir 1050 °C temperatūrose, ir hidratuoto 28 paras rentgenodifrakcinės analizės (3.13 pav.) duomenys parodė, kad šio mišinio rentgenogramų pobūdis mažai kuo skiriasi nuo mišinio, kurio sudėtyje yra 80 % mergelio ir 20 % molio. Rentgenogramose identifikuoti tie patys hidratai – portlanditas, hidrogrosuliaras bei trikalčio aluminato hidratas ir matomos kvarco bei nehidratuoto dikalcio silikato smailės. Kaip ir prieš tai aptartame mišinyje, visų junginių smailių intensyvumas yra labai panašus.



3.13 pav. 90 % mergelio ir 10 % molio mišinio, išdegtos: 1 – 950 °C, 2 – 1000 °C, 3 – 1050 °C temperatūroje, rentgenodifrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo; Žymenys: A – SiO₂, B – Ca(OH)₂, C – Ca₂SiO₄, D – Ca₃Al₂O₁₂H₁₂, E – Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x}.

Sekančiame tyrimų etape buvo atlikta visų mišinių hidratacijos produktų terminė analizė – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Kaip ir rentgenodifrakcinės analizės atveju, visų tirtųjų mišinių termogramos yra labai panašios, todėl 3.14 pav. pateikiamos tik dvi abiejų mišinių (80 % mergelio – 20 % molio ir 90 % mergelio – 10 % molio), degtų 1000 °C temperatūroje termogramos. Šiose termogramose fiksuojami trys endoterminiai efektai: nežymios smailės ~ 120 ir ~ 270 °C temperatūroje bei ryški smailė ~ 430 °C temperatūroje. Smailė 430 °C temperatūroje apibūdina portlandito (Ca(OH)₂) skilimą, smailė ~ 120 °C temperatūroje žymi kalcio hidrosilikatų dehidratacijos procesą, o smailė ~ 270 °C temperatūroje yra būdinga hidrogranatų dehidratacijai, be to, šioje temperatūroje taip pat skyla ir trikalčio aliuminato hidratas.

Kiti DSK analizės duomenys pateikti 3.6 lentelėje.



3.14 pav. 1000 °C temperatūroje išdegtų ir 28 paras kietējusių mišinių DSK kreivēs: 1 – 90 % mergelio ir 10 % molio; 2 – 80 % mergelio ir 20 % molio.

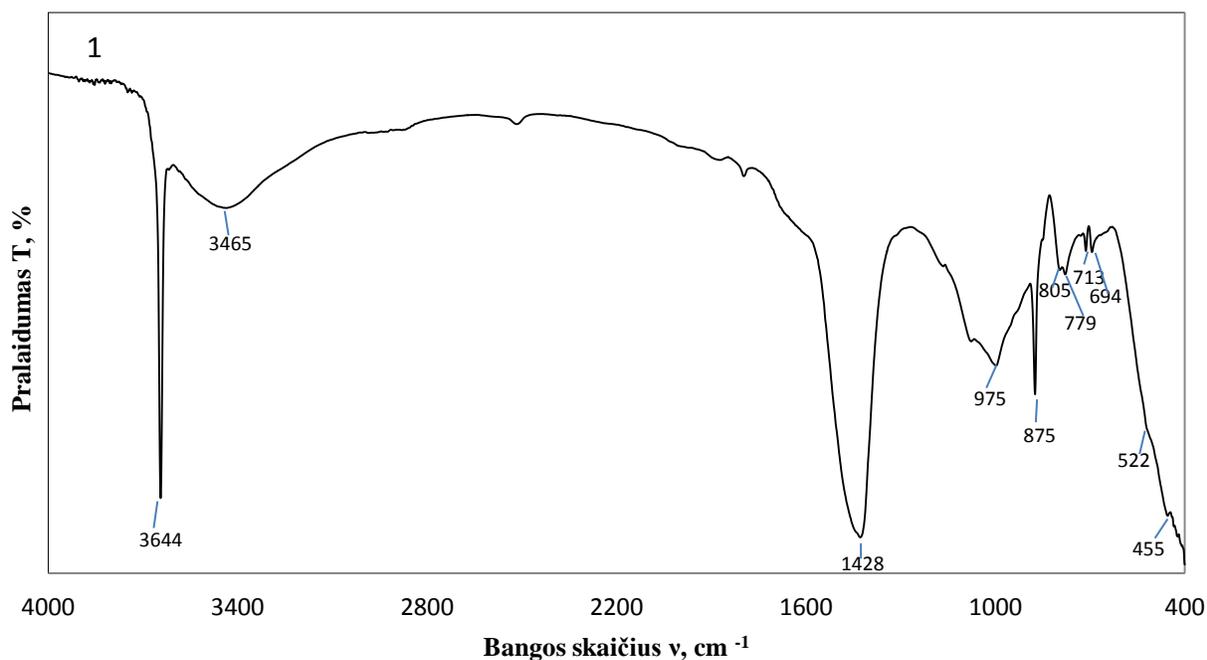
3.6 lentelė. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos duomenys

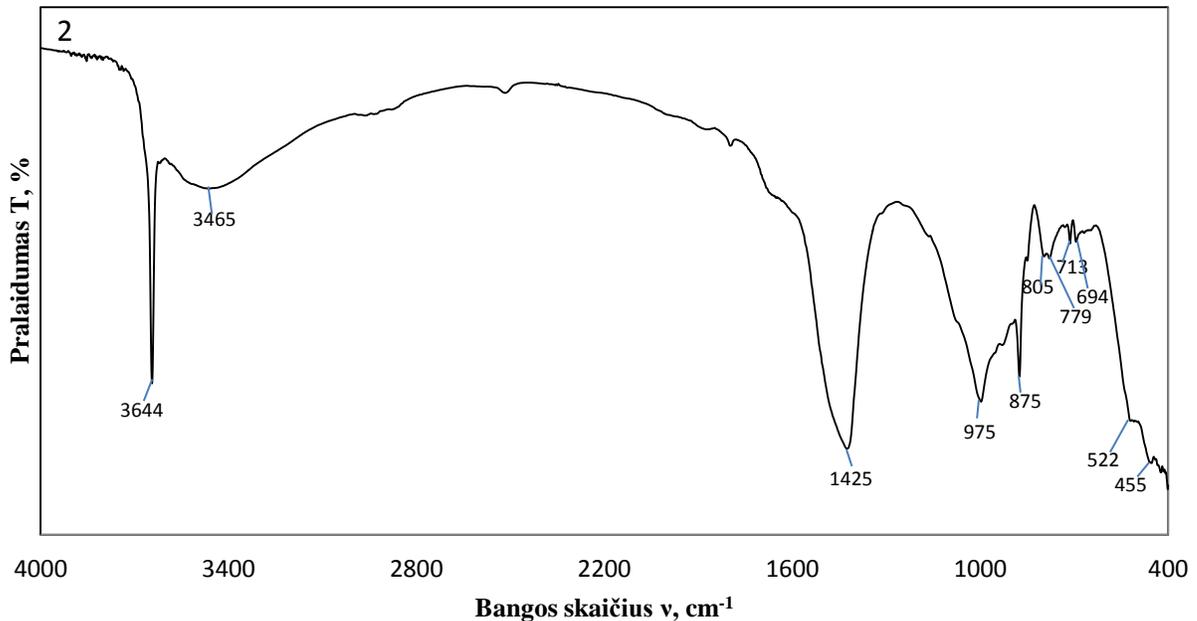
Mišinys: mergelis/molis	Degimo temperatūra, °C	Smailė ~ 120 °C			Smailė ~ 270 °C			Smailė ~ 430 °C		
		pradžia °C	pabaiga °C	Proceso šiluma J/g	pradžia °C	pabaiga °C	Proceso šiluma J/g	pradžia °C	pabaiga °C	Proceso šiluma J/g
90/10	950	95	138	2,45	277	294	1,38	398	443	113,2
	1000	72	124	2,4	238	279	3,14	394	440	115,5
	1050	72	130	3,6	231	288	4,63	394	441	119,6
80/20	950	109	128	2,1	214	284	6,9	396	437	83,7
	1000	108	132	2,1	236	288	11,2	396	437	82,9
	1050	110	124	2,0	225	308	11,4	394	436	78,3

Iš 3.6 lentelės duomenų matyti, kad abiejuose mišiniuose kalcio hidrosilikatų dehidratacijos proceso šilumos vertė yra panaši, tačiau mišiniuose su 80 % mergelio ir 20 % molio minėta reakcija prasideda gerokai aukštesnėje temperatūroje. Tikėtina, kad šiuos pokyčius lemia kalcio hidrosilikatų struktūros ypatybės (skirtingas kristališkumo laipsnis). Tuo tarpu hidrogranatų ir trikalcio aluminato hidrato dehidratacijos srityje endoterminio proceso šilumos vertė mišiniuose su 80 % mergelio ir 20 % molio yra kelis kartus didesnė, nei mišinių su 90 % mergelio ir 10 % molio. Šie duomenys rodo, kad minėtų junginių mišiniuose su 80 % mergelio ir 20 % molio susidaro daugiau ir tai paaiškina gautus bandinių stiprio gniuždant (3.5 lent.) rezultatus, nes tiek hidrogranatų, tiek trikalcio aluminato hidratų susidarymas kietėjančioje sistemoje didina bandinių stiprumą. Iš kitos pusės, portlandito skilimo proceso šilumos vertė didesnė yra mišiniuose su 90 % mergelio ir 10 % molio. Tai rodo, kad šiuose mišiniuose hidratavosi daugiau laisvojo CaO, t.y. mišiniuose su 80 % mergelio ir 20 % molio daugiau CaO yra sujungta į hidrauliškai kietėjančius hidratus.

Rentgenodifrakcinės ir terminės analizių duomenis patvirtino ir FT-IR analizė (3.15 pav.). Kaip ir terminės analizės atveju, dėl spektrogramų panašumo, 3.15 pav. pateikiamos tik dvi abiejų mišinių (80 % mergelio – 20 % molio ir 90 % mergelio – 10 % molio), degtų 1000 °C temperatūroje ir hidratuotų 28 paras, spetrogramos. Tirtųjų bandinių FT-IR spektruose matoma absorbcijos juosta 3644 cm^{-1} bangų ilgio srityje, būdinga valentiniams O-H jungčių, sąveikaujančių su Ca^{2+} ir sudarančių portlanditą, virpesiams. Plati absorbcijos juosta 3465 cm^{-1} bangų ilgio srityje priskiriama valentiniams $\nu(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams. Spektruose taip pat matomos valentiniams $\nu(\text{Si-O})$ (975 cm^{-1}) ryšių virpesiams bei $\delta[\text{SiO}_4]^{4-}$ (455 cm^{-1}) tetraedrų vidinėms deformacijoms charakteringos absorbcijos juostos yra priskiriamos kalcio hidrosilikatams (KHS). Šių absorbcijos

juostų intensyvumas yra žymiai didesnis hidratuoto bandinio iš 80 % mergelio ir 20 % molio spektrogramoje. Bandinių kietėjimo metu vykstantį karbonizacijos procesą patvirtina CO_3^{2-} būdingi minimumai ~ 712 , 875 ir $1420\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje. Mažo intensyvumo absorbcijos juostos (petys) ~ 522 ir 805 cm^{-1} srityje charakteringos kubiniam C_3AH_6 . Šių juostų intensyvumas taip pat didesnis mišinio su 20 % molio spektrogramoje. Be to, visų bandinių FT-IR spektruose matomos absorbcijos juostos ~ 779 , 694 ir 450 cm^{-1} bangų ilgio srityje būdingos kristaliniam SiO_2 . Hidrogranatams būdingos absorbcijos juostos $830\text{--}1080$ ir 750 cm^{-1} bangų ilgio srityje, matomai, yra perdengiamos kitomis, intensyvesnėmis juostomis.





3.15 pav. 1000 °C temperatūroje išdegtų ir 28 paras kietėjusių mišinių IR spektrogramos: 1 – 90 % mergelio ir 10 % molio; 2 – 80 % mergelio ir 20 % molio.

3.3.4. Pluoštinių kanapių spalių įtaka bandinių savybėms

Šioje tyrimų dalyje buvo nustatytos bandinių su pluoštinių kanapių spalių užpildu savybės, bandinių formavimui naudojant skirtingas rišamąsias medžiagas – portlandcementį, orines kalkes ir susintetintas hidraulines kalkes. Kadangi geresnėmis stipruminėmis savybėmis (3.3.3 sk.) pasižymėjo hidraulinės kalkės iš mišinio su 80 % mergelio ir 20 % molio, tai šios dalies tyrimams buvo pasirinktas būtent šios hidraulinės kalkės, degtos 1000 °C temperatūroje. 1050 °C temperatūroje gautų hidraulinių kalkių stipris gniuždant buvo nežymiai didesnis, tačiau energinės sąnaudos joms gauti yra gerokai didesnės, todėl buvo pasirinktos kalkės degtos 1000 °C temperatūroje. Rezultatų palyginimui naudotos hidraulinės kalkės iš mišinio su 90 % mergelio ir 10 % molio, degtos 1000 °C temperatūroje. Kaip jau buvo aptarta literatūros apžvalgoje ir ankstesniuose skyriuose, gaminiuose su organiniais užpildais sunkiausi yra suderinti dvi pagrindines gaminių savybes – stiprį gniuždant (stiprumo klasę) ir gebėjimą izoliuoti šilumą (šilumos laidumą). Lengvuosiuose betonuose šias dvi savybes lemia bandinių tankis. Kuo didesnis tankis, tuo bandiniai stipresni, tačiau didesnis ir šilumos laidumo koeficientas λ (mažesnė bandinių šiluminė varža). Gaminiuose su organiniais užpildais jų tankis priklauso nuo naudojamo rišiklio

kiekio ir paties rišiklio tankio. 3.7 lent. pateikiamas naudotų rišamųjų medžiagų tankis, bandinius laikant skirtingomis sąlygomis.

3.7 lentelė. Naudotų rišamųjų medžiagų tankis

Bandinys	Tankis, kg/m ³	
	Po 7 parų kietėjimo ore	Po 21 paros kietėjimo vandenyje
Orinės kalkės	900	1350
Cementas	2245	2400
Hidraulinės kalkės 90/10	1080	1550
Hidraulinės kalkės 80/20	1185	1700

Kaip matyti iš 3.7 lent. duomenų, didžiausiu tankiu pasižymi cemento bandiniai, mažiausiu – orinių kalkių, o susintetintų hidraulinių kalkių tankis priklauso nuo sintetinto mišinio sudėties: didesniu tankiu pasižymi bandinys, kurio sudėtyje naudota daugiau molio (20 %). Taip pat galima pastebėti, kad hidraulinių kalkių tankis yra gerokai mažesnis už cemento tankį ir nedaug didesnis už orinių kalkių. Šie duomenys patvirtino hidraulinių kalkių, kaip rišamosios medžiagos, pasirinkimo tikslingumą gaminant lengvojo betono bandinius.

Sekančiame tyrimų etape vibropresavimo būdu buvo formuojami bandiniai, kuriuose rišamosios medžiagos kiekis (pagal svorį) buvo keičiamas nuo 40 iki 60 %, o kitą dalį sudarė pluoštinių kanapių spalvai. Suformuoti bandiniai su hidraulinių kalkių ir cemento rišikliais (pav. 3.16).



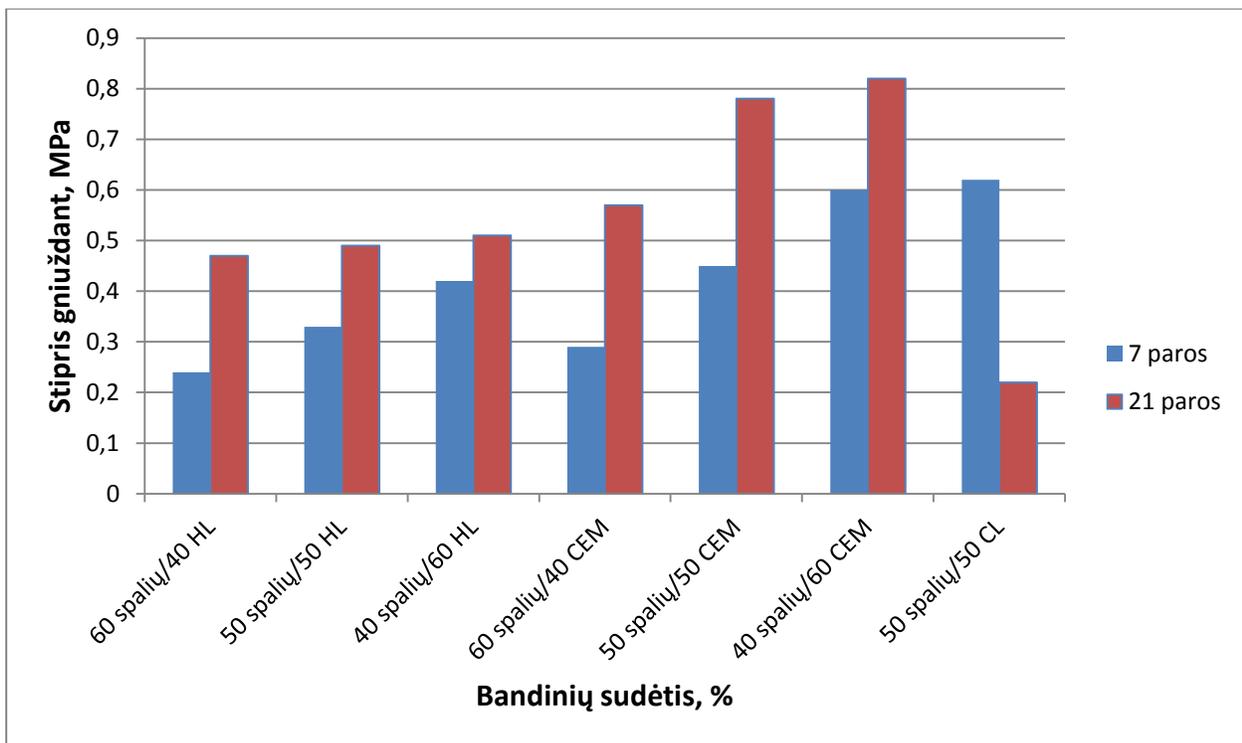
3.16 pav. Bandinys su hidraulinių kalkių rišikliu.

Skirtingą trukmę įvairiomis sąlygomis kietėjusių bandinių tankis pateikiamas 3.8 lent., o stipris gniuždant – 3.17 pav.

3.8 lentelė. Bandinių su skirtingu rišikliu ir pluoštinių kanapių spalių kiekiu tankis.

Bandinys*	Tankis, kg/m ³	
	Po 7 parų kietėjimo ore	Po 21 paros kietėjimo vandenyje
60 spalių/40 HL	240	610
50 spalių/50 HL	280	820
40 spalių/60 HL	360	940
60 spalių/40 CEM	350	740
50 spalių/50 CEM	370	880
40 spalių/60 CEM	450	980
50 spalių/50 CL	210	615

*HL – hidraulinės kalkės, CEM – portlandcementis, CL – orinės kalkės



3.17 pav. Bandinių su skirtingu rišikliu ir pluoštinių kanapių spalių kiekiu stipris gniuždant. HL – hidraulinės kalkės, CEM – portlandcementis, CL – orinės kalkės

Aptariant gautus rezultatus galima pastebėti, kad naudojant hidraulinių kalkių rišiklį tankis yra mažesnis už cemento (lent. 3.8), tai patvirtina, kad hidraulinės kalkės tinkamos gaminti lengvąjį betoną. Pastebėta, kad naudojant mažesnę kiekį pluoštinių kanapių spalių, didėja bandinių stipruminės savybės, nepriklausomai nuo rišiklio ir kietėjimo trukmės (pav. 3.18). Bandinių stiprio

padidėjimą galima būtų paaiškinti didesniu tankiu. Kadangi kanapių spaliai pasižymi dideliu vandens įgėriu, todėl jų nereikia mineralizuoti prieš maišant su mineraliniais rišikliais.

Bandiniai su orinėmis kalkėmis, po 21 paros kietėjimo vandenyje buvo dalinai suirę, nes orinių kalkių hidratacijos produktas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yra tirpus vandenyje. Todėl jų pagrindu pagaminti gaminiai vandenyje nekietėja, bet tirpsta (pav. 3.17).



3.18 pav. Bandiniai su orinėmis kalkėmis po 21 paros kietėjimo vandenyje.

Sekančiame tyrimų etape buvo nustatytas pagamintų bandinių šilumos laidumo koeficientas. Šiems tyrimams pagaminti bandiniai buvo kietinami 7 dienas ore, po to dar 21 parą eksikatoriuje, kuriame palaikyta aplinkos oro drėgmė, artima šaltuoju metų laikotarpiu esančiai aplinkos drėgmei ($\phi = 85\%$), t.y. buvo tiriami bandiniai su nusistovėjusia sorbcine drėgme. Tyrimų rezultatai pateikti 3.9 lent.

3.9 lentelė. Bandinių šilumos laidumo koeficiento vertės.

Bandinys, % spalių/% rišiklio	Tankis, kg/m^3		λ ($\text{W/m}^2\text{K}$)
	Po 7 parų kietėjimo ore	Po 21 paros eksikatoriuje	
60 spalių/40 HL	240	260	0,075
50 spalių/50 HL	280	295	0,082
40 spalių/60 HL	360	385	0,11
60 spalių/40 CEM	350	380	0,108
50 spalių/50 CEM	370	390	0,115
40 spalių/60 CEM	450	490	0,124
50 spalių/50 CL	210	255	0,07

Kaip ir tikėtasi, bandinių šilumos laidumo koeficiento λ vertės tiesiogiai priklauso nuo bandinių tankio. Tos pačios sudėties bandinių (50 spalių/50 rišiklio) λ vertė, naudojant hidraulinės

kalkes yra trečdaliu mažesnė, nei naudojant portlandcementį. Tai tiesiogiai susiję su atitvarų storium ir medžiagų sąnaudomis. Pvz., gaminant pilnavidurius blokelių ūkiniams pastatams, pasirenkame reikalingą atitvaros šiluminę varžą $R = 3$. Kad gauti tokią šiluminę varžą paskaičiuojame atitvaros storį pagal formulę:

$$R = \frac{\delta}{\lambda}, \text{ m}^2\text{K/W};$$

čia: δ – medžiagos storis (m), λ – šilumos laidumo koeficientas (W/m·K),

arba:

$$\delta = R \cdot \lambda, \text{ m}$$

Reikalingas atitvaros storis, kai blokelių gaminami su portlandcemenčiu:

$$\delta = 3 \cdot 0,115 = 0,345 \text{ m}$$

Reikalingas atitvaros storis, kai blokelių gaminami su hidraulinėmis kalkėmis:

$$\delta = 3 \cdot 0,082 = 0,246 \text{ m}$$

Taigi, rišikliu naudojant hidraulinės kalkes, atitvarą (tuo pačiu ir gaminį – blokelių) galima gaminti 10 cm plonesnę, nei rišikliu naudojant portlandcementį. Šis skirtumas dar daugiau išryškėtų, jei iš šių blokelių būtų norimą statyti gyvenamąjį namą, nes tokiu atveju norminė reikalaujama atitvaros šiluminė varža turi būti lygi 5.

Apibendrinant šios dalies tyrimus galima teigti, kad kanapių spalvai ir susintetintos hidraulinės kalkės yra tinkamos medžiagos gaminti lengvojo betono blokeliams, nes gautas biokompozitas pasižymi geromis termoizoliacinėmis savybėmis ir pakankamu stiprumu.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad kanapių pluošto skersmuo kinta itin plačiose ribose: nuo 30 μm iki 560 μm , o polipropileno pluošto skersmuo yra labai panašus ir svyruoja 25–50 μm ribose. Kanapių pluoštas vandens terpėje nesiplaušina, bet tirpsta ir virsta celiuliozės mase, kuri nepasižymi pluoštine struktūra.
2. Nustatyta, kad kanapių pluoštas yra atsparus šarmams ir mažai lemia cemento teslos savybes, tačiau dėl pluošto nevienodumo, netolygaus pasiskirstymo rišamosios medžiagos matricoje ir nepakankamo sukibimo su šia matrica, yra netinkamas naudoti armuojančiuoju priedu cementinėse sistemose.
3. 950–1050 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje išdegus 80 % Juodžių karjero mergelio ir 20 % Kertupio karjero molio mišinį ir 90 % Juodžių karjero mergelio ir 10 % Kertupio karjero molio mišinį, susintetintos stipriai hidraulinės kalkės, kurių hidraulinis modulis $\text{HM} = 1,7\text{--}4,5$. Geriausiomis savybėmis pasižymi mišinys iš 80 % mergelio ir 20 % molio, degtas 1000 ir 1050 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.
4. Didinant mišinių degimo temperatūrą nuo 950 iki 1050 $^{\circ}\text{C}$, mažėja laisvojo CaO kiekis, nes CaO yra sujungiamas į belito, grosuliaro, trikalčio aluminato ir braunmillerito mineralus.
5. Nustatyta, kad susintetintų hidraulinių kalkių hidratacijos eiga atitinka klasikinę hidraulinių kalkių hidratacijos eiga, kurios metu bandiniuose formuojasi portlanditas, hidrosilikatai, hidrogranatai bei trikalčio aluminato hidratas.
6. Ištirta, kad kanapių spaliai ir susintetintos hidraulinės kalkės yra tinkamos medžiagos gaminti lengvojo betono blokeliams, nes biokompozito bandinių tankis kito nuo 260 iki 385 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas – nuo 0,075 iki 0,11 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$, o stipris gniuždant siekia 0,5 MPa.

LITERATŪROS ŠALTINIAI

1. Martusevičius M., Kaminskas R., Mituzas J. A. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas. Technologija. 2002.
2. Taylor H. F. W., Nanostructure of C – S – H: current status. Adv. Cem. Basic Mater. 1993. Vol. 1. P. 38 – 46.
3. Chen Y. Q. Et al. // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 147. P. 817 – 825.
4. Mituzas J. A. Separuoto portlandcemenčio frakcijų hidratacija ir cemento akmens savybės. (Daktaro disertacija). Kaunas, 2002.
5. Kallie – Albert // Division Functional Chemicals, Industriepark., Wiesbened, 2006. P. 28.
6. Informacija apie portlandcementį [prieiga per internetą: http://www.vedrana.lt/naudinga_informacija_rysamosios_medziagos/ žiūrėta 2014-11-16].
7. Thomas JJ, Jennings HM Chen JJ // J FIZ chemijos C 113 (11), 2009.
8. Lothenbach B., Winnefeld F. //Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, 2006.
9. Kirchheim A. P., Fernandez-Altable V., Monteiro P. J. M., Dal Molin D. C. C., Casanova I. // Analysis of cubic and orthorhombic C(3)A hydration in presence of gypsum and lime. 2009.
10. Jauberthie R., Fejean J., Lanos C. // Formation and stability of ettringite responsible for Portland cement curing time. 2002.
11. Gurskis V. // Statybinės medžiagos. Mokomoji knyga. Kaunas, 2008.
12. Skripkiūnas G. Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės. Kaunas. Technologija. 2007.
13. Informacija [prieiga per internetą: <http://archyvas.vz.lt/news.php?id=113754/> žiūrėta 2015-03-05].
14. Kičaitė A., Mačiulaitis R. // Neorganinių rišamųjų medžiagų ir užpildų tyrimas. Vilnius. Technika. 2001. P. 70.
15. Vektaris B. // Kalkinių skiedinių ir aktyvųjų betonų rišamosios medžiagos. Monografija. Technologija. Kaunas. 2007.
16. Informacija [prieiga per internetą: <http://mokslo.lt/referatai/konspektas/vgtu-statybiniu-m-gu-konspektas-puslapis13.html/> žiūrėta 2015-04-11].
17. LST EN 459-1. Statybinės kalkės. 1 dalis. Apibrėžimai, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai.
18. Barkauskas V., Stankevičius V. Pastatų atitvarų šiluminė fizika. Kaunas. Technologija. 2000.

19. Ramukevičius D. Statybos pagrindai. Kaunas. 2008.
20. Elfordy S., Lucas F., Tancret F., Scudeller Y., Goudet L. // Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete (hempcrete) manufactured by a projection process. 2008. P. 2117 – 2123.
21. Informacija iš <http://ekopirk.lt/info/straipsniai/statyba-architektura/statyba-is-vietiniu-zaliavu-mada-utopija/> [žiūrėta 2015-02-03].
22. Informacija [prieiga per internetą: <http://www.technologijos.lt/n/technologijos/statybos/S-34480/> žiūrėta 2015-05-05].
23. Balčiūnas G., Vėjelis S. // Kanapių spalių fizikinių savybių tyrimai. Vilnius, 2012.
24. Thomsen A. B., Rasmussen S., Bohn V., Nielsen K. V., Thygesen A. // Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres. Denmark, 2005.
25. Weyera H.J., Müllerb I., Schmitta B., Bosbachc D., Putnisd A. // Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics. 2005, Vol. 238, P. 102–106.
26. Zhi Hua Oua, Bao Guo Mab, Shou Wei Jianb. // Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages. 2012, Vol. 33, P. 78–83.
27. Fengel D, Wegener G. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions. 1st ed. Berlin: Wiley; 1984. P. 613.
28. Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Carbon 1999;24:221–74.
29. Abe H, Ryo F. Review – the orientation of cellulose microfibrils in the cell walls of tracheids in conifers. A model based on observations by field emission scanning electron microscopy. IAWA J 2005;26(2):161–74.
30. Azubuike CP, Esiaba J. Investigation into some physico-technical and tableting properties of low-crystallinity powdered cellulose prepared from corn residues. J Pharm Res Opin 2012;8:94–8.
31. Azizi Samir MAS, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules 2005;6(2):612–26.
32. Arnaud L. // Mechanical and thermal properties of hemp mortars and wools: experimental and theoretical approaches. Germany. 2000.

33. Li Z., Wang X., Wang L. // Properties of hemp fibre reinforced concrete composites. Composites. 2006. P. 497–505.
34. Ranalli P., Venturi G. // Hemp as a raw material for industrial applications. Euphytica. 2004. P. 1–6
35. R. Siddique // Properties of concrete incorporating high volumes of class F fly ash and san fibres. Cem Concr Res. 2004. P. 37–42
36. H. Savastano Jr, P.G. Warden, R.S.P. Coutts // Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas. Cem Concr Comp. 2003. P. 585–592
37. Kozłowski R., Władyska-Przybylak M., Helwig M., Kurzydłowski K. // Composites based on lignocellulosic raw materials. Mol Cryst Liq Cryst, 418 (2004), pp. 131–151
38. Young E. // Revival of industrial hemp: a systematic analysis of the current global industry to determine limitations and identify future potentials within the concept of sustainability. Lund University, Sweden. 2005.
39. Roulac J.W. // Hemp horizons: the comeback of the World's most promising plant. Vermont, USA. 1997.
40. Informacija iš <http://grynas.delfi.lt/gyvenimas/ekologiska-statybine-medziaga-sukure-mokslininkai-uzversti-klausimais-ar-galima-ja-surukyti.d?id=64657179#ixzz3M3i7RRII/> [žiūrėta 2015-04-22].
41. Informacija iš <http://grynas.delfi.lt/gyvenimas/kanapiu-pluosto-statyba-pigiau-silciau-geriau.d?id=61735573#ixzz3M9OKBLWP/> [žiūrėta 2015-04-22].
42. LST EN 196-3. Cemento bandymo metodai. 3 dalis. Rišimosi trukmių ir tūrio pastovumo nustatymas.
43. Sezemas G., Kerienė J., Sinica M., Laukaitis A., Mikulskis D. // The alkali and temperature resistance of some fibres. ISSN 1392 – 1320. Medžiagotyra. Vol. 11, Vilnius. 2005