

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Giedrius BALČIŪNAS

STATYBINIŲ KOMPOZITŲ SU PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALIAIS TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



Vilnius LEIDYKLA
TECHNIKA 2015

Disertacija rengta 2011–2015 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

doc. dr. Sigitas VĖJELIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
medžiagų inžinerija – 08T).

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

Pirmininkas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

dr. Raimondas BLIŪDŽIUS (Kauno technologijos universitetas, statybos
inžinerija – 02T),

doc. dr. Džigita NAGROCKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos
universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Janis RIŽIKOVŠ (Latvijos valstybinis medienos chemijos institutas,
chemijos inžinerija – 05T),

doc. dr. Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilniaus Gedimino technikos
universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties
disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2015 m. gruodžio 10 d. 10 val.** Vilniaus
Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT–10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2015 m. lapkričio 9 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt/> ir Vilniaus
Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT–10223
Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2344–M mokslo literatūros knyga

<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978–609–457–854–0

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2015

© Giedrius Balčiūnas, 2015

giedrius.balciunas@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Giedrius BALČIŪNAS

INVESTIGATION OF BUILDING COMPOSITES WITH FIBRE HEMP SHIVES

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)



Vilnius LEIDYKLA TECHNICA 2015

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2011–2015.

Supervisor

Assoc. Prof. Dr. Sigitas VĖJELIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

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

Chairman

Dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

Members:

Dr. Raimondas BLIŪDŽIUS (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – 02T),

Assoc. Prof. Dr. Džigita NAGROCKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr. Janis RIŽIKOVŠ (Latvian State Institute of Wood Chemistry, Chemical Engineering – 05T),

Assoc. Prof. Dr. Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 10 December 2015**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT–10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e–mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 9 November 2015.

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

Reziუმė

Disertacijoje nagrinėjama ekologiškų kompozitų, kuriuose kaip užpildai naudojami pluoštinių kanapių (*Canabis Sativa L*) spaliai (PKS), savybės.

Pagrindiniai tyrimo objektai yra pluoštinių kanapių spaliai, rišikliai tokie kaip cementas, molis, kalkės, krakmolai, sapropelis, taip pat kompozito, susidedančio iš PKS ir minėtųjų rišiklių savybės. Pagrindinis disertacijos tikslas sukurti formavimo mišinio sudėtį bei technologiją ekologiškam daugiafunkciniam kompozitui.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai. Pirmasis skyrius skirtas literatūros apžvalgai. Jame pateikta bendra informacija apie kompozitus, pluoštinių kanapių perdirbimo, panaudojimo galimybių analizė. Šiame skyriuje pateikta bendra informacija apie pluoštinę kanapę, jos panaudojimas pramonėje, konkrečiai statybos sektoriuje, apžvelgtos jos savybės. Apžvelgta literatūra susijusi su tyrimams naudotais rišikliais, detaliau išanalizuota cementinis rišiklis, bei procesai vykstantys jo rišimosi metu. Šiame skyriuje išanalizuotos kompozitų, kuriuose kaip užpildas naudoti pluoštinių kanapių spaliai, savybės. Skyriaus pabaigoje pateiktos literatūrinės apžvalgos išvados ir disertacijos uždaviniai

Antrajame skyriuje aprašytos tyrimams naudotos medžiagos, pateiktos pagrindinės jų charakteristikos. Taip pat aprašyti taikyti tyrimų metodai ir naudota įranga.

Trečiajame skyriuje pateikta pluoštinių kanapių spalio (PKS) užpildo savybių tyrimų rezultatai bei struktūros analizė. Ištirtas kompozitas su sapropelio rišikliu, nustatyta rišiklio kiekio, užpildo granulometrijos, technologinių parametrų, tokių kaip formavimo mišinio apspaudimo lygis, priedų (armuojančiojo priedo bei hidrofobizuojančiojo priedo) poveikis kompozito fizikinėms bei mechaninėms savybėms bei ištirta kompozito mikro struktūra. Ištirtos kompozito su cementiniu rišikliu fizikinės mechaninės savybės bei struktūra, parinkti racionalūs mineralizuojančiojo bei plastifikuojančiojo priedų kiekiai, atlikti rentgenterafiniai tyrimai.

Disertacijos tema paskelbti 5 straipsniai: vienas Thomson Reuters Web of Science duomenų bazėje bei turintis cituojamumo rodiklį, du – straipsnių rinkiniuose, įtrauktuose į Thomson Reuters duomenų bazę, vienas – recenzuojamoje tarptautinės konferencijos medžiagoje bei vienas – respublikinės konferencijos medžiagoje. Disertacijos tema perskaityti 8 pranešimai Lietuvos bei kitų šalių konferencijose.

Abstract

The properties of ecological composite materials, with fibre hemp shives, used as an aggregate were analyzed in the current thesis.

The main objects of the research are fibre hemp shives (FHS), binding materials such as cement and sapropel also the properties of the composite materials, composed of FHS and binding materials, which have been already mentioned above. The main aim of the thesis is to develop composition of the forming mixture and forming technology for the ecological multifunctional composite.

This thesis consists of introduction, three main chapters, general conclusions, references and author's publications on the topic of the dissertation. The first chapter is designed for the literature review. In this chapter general information about composite materials, analysis of fiber hemp treatment and application capabilities can be found. Also general information about fiber hemp, its application capabilities in construction chapter, review of its properties are provided. The literature connected with binding materials that were used in this analysis were reviewed, also cement as a binding material and processes occurring during its curing were analyzed for more details. In this chapter composite material properties that were filled with FHS were analyzed. In the ending of this chapter conclusions of literature reviews and thesis objectives are defined.

The materials used in the research and the characteristics of their main properties were described in the second chapter. Also, methods and equipment used in this thesis were described.

The research results of the FHS aggregate properties and structure analysis were presented in the third chapter. Composite material that is bonded with sapropel binding material analysis was presented. Proportional quantity of binding material, FHS fractional dimensions, technological parameters like forming mixture pressing pressure, effect of additives for physical and mechanical properties were determined. Also microstructure of composite material was analyzed. Composite material bound with cement was investigated, rational quantities of mineralizing and plasticizing additives were determined, mechanical, physical and microstructural properties were investigated, x-ray analysis was conducted.

5 articles have been published on the topic of the dissertation: 1 in journal listed in the Thomson Reuters ISI Web of Science database, 2 in peer-reviewed conference proceedings referenced in the Thomson Reuters database, 1 article published in international peer-reviewed journal, 1 article published in republican conference materials. The research results of the dissertation have been presented in 8 scientific conferences in Lithuania and other countries.

Žymėjimai

Simboliai

- A – plotas;
- D – skersmuo;
- d – dispersija;
- F – jėga;
- h – aukštis;
- l – ilgis;
- ll – laisvės laipsnių skaičius
- m – masė;
- n – imties narių skaičius;
- P – apkrova;
- R – koreliacijos koeficientas;
- R^2 – determinacijos koeficientas;
- S_r – standartinis nuokrypis;
- W – drėgnis;
- X – poslinkis;
- λ – šilumos laidumo koeficientas;
- ρ – tankis;
- σ_c – gniuždymo stipris;
- σ_{10} – gniuždymo įtempis esant 10 % deformacijai;
- τ – garso signalo sklidimo laikas.

Santrumpos

- C₂S – dikalcio silikatas (belitas);
- C₃S – trikalcio silikatas (alitas);
- C₃A – trikalcio aliuminatas;
- C₄AF – tetrakalcio aliumoferitas;
- CH – kalcio hidroksidas (portlanditas);
- C–S–H – kalcio hidro silikatai;
- EXO – egzoterminė temperatūra;
- Fr – frakcijos dydis;
- OM. – organinių medžiagų kiekis;
- PKS – pluoštinių kanapių spalvai;
- PPVFFA – popieriaus proamonės vandens filtravimo filtrų atlieka;
- SP – super plastiklis;
- PKS/C – pluoštinių kanapių spalių–cemento santykis;
- UIG – Ultragarso impulso greitis;
- V/C – vandens cemento santykis.

Turinys

IVADAS.....	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas.....	3
Darbo tikslas.....	4
Darbo uždaviniai.....	4
Tyrimų metodika.....	4
Darbo mokslinis naujumas.....	5
Darbo rezultatų praktinė reikšmė.....	5
Ginamieji teiginiai.....	5
Darbo rezultatų aprobavimas.....	5
Disertacijos struktūra.....	6
1. MOKSLINIŲ TYRIMŲ APIE PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ PANAUDOJIMĄ STATYBINIAMS KOMPOZITAMS ANALIZĖ.....	7
1.1. Kompozitai.....	7
1.2. Kompozitų klasifikavimas pagal matricos tipą.....	8
1.3. Pluoštinė kanapė.....	9
1.4. Pluoštinių kanapių naudojimo pramonėje galimybės.....	10
1.5. Pluoštinių kanapių spalių naudojimas statyboje.....	12
1.6. Kanapių pluošto naudojimas statyboje.....	14
1.7. Pluoštinių kanapių spalių žaliavos ruošimas.....	15
1.8. Pluoštinių kanapių spalių užpildo ruošimas ir savybės.....	17
1.9. Pluoštinių kanapių spalių kompozitų rišikliai.....	17
1.9.1. Kalkės.....	18

1.9.2. Krakmolas	18
1.9.3. Sapropelis.....	18
1.9.4. Cementas.....	20
1.9.4.1. Cemento hidratacija	20
1.9.4.2. Lignoceliuliozinių medžiagų poveikis cemento hidratacijai.....	24
1.9.4.3. Pluoštinių kanapių spalių užpildo mineralizavimas	24
1.10. Suformuotų pluoštinių kanapių spalių kompozitų savybės	25
1.11. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	26
2. STATYBINIO KOMPOZITO IŠ PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALIŲ TYRIMO METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS.....	27
2.1. Tyrimų metu naudotas kompozito užpildas	27
2.2. Rišikliai.....	28
2.2.1. Sapropelio rišiklis	28
2.2.2. Cementas.....	29
2.2.3. Krakmolas	30
2.2.4. Kalkės	30
2.2.5. Molis.....	30
2.3. Priedai.....	30
2.3.1. Priedai naudoti kompozitų su sapropelinio rišikliu tyrimams.....	31
2.3.2. Priedai naudoti kompozitų su cementiniu rišikliu tyrimams.....	31
2.4. Pluoštinių kanapių spalių ir jų kompozitų savybių nustatymo metodikos.....	32
2.4.1. Pluoštinių kanapių spalių tankio nustatymo metodika	32
2.4.2. Užpildo granulometrinės sudėties nustatymo metodika	33
2.4.3. Šilumos laidumo koeficiento nustatymo metodika	33
2.4.4. Gniuždymo stiprio nustatymo metodika.....	34
2.4.5. Ultragarso impulso sklidimo greičio nustatymo metodika	35
2.4.6. Laidumas vandens garams.....	36
2.4.7. Organinių medžiagų kiekio nustatymas	37
2.4.8. Garso sugertis	37
2.4.9. Trumpalaikis vandens įmirkis.....	38
2.4.10. Egzoterminė temperatūra temperatūra.....	39
2.4.11. Mikrostruktūra.....	39
2.4.12. Atsparumo šalčiui nustatymas	40
2.5. Kompozitų sudėtys bei formavimo metodika.....	40
2.5.1. Kompozitų su cementiniu rišikliu formavimo mišinių sudėtys.....	41
2.5.2. Kompozito su sapropelinio rišikliu sudėtys ir formavimo technologija	43
2.6. Antrojo skyriaus išvados.....	46
3. STATYBINIO KOMPOZITO SU PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALIŲ UŽPILDU FIZIKINIŲ MECHANINIŲ BEI EKSPLOATACINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI	47
3.1. Pluoštinių kanapių spalių fizikinių savybių tyrimai.....	48
3.1.1. Tankis	48
3.1.2. Granulometrinė sudėtis	49
3.1.3. Pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficientas	50

3.1.4. Įmirkis pagal masę.....	52
3.1.5. Struktūra.....	53
3.2. Kompozito su spropelinu rišikliu savybių tyrimai.....	54
3.2.1. Tyrimams naudoto spropelio savybės	55
3.2.2. Spropelio bei armuojančiojo priedo kiekio poveikis kompozito fizikinėms savybėms	55
3.2.3. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito fizikinėms savybėms	57
3.2.3.1 Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito tankiui	57
3.2.3.2. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito šilumos laidumo koeficientui.....	58
3.2.3.3. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito gniuždymo įtempimui	60
3.2.4. Garso sugerties koeficientas.....	61
3.2.5. Trumpalaikis vandens įmirkis	62
3.2.6. Laidumas vandens garams	63
3.2.7. Hidrofobizuoto kompozito su spropelinu rišikliu mikrostruktūra.....	64
3.2.8. Kompozito su spropelinu rišikliu kontaktinės zonos mikrostruktūra	65
3.2.9. Statistinė analizė.....	66
3.3. Kompozito bei formavimo mišinio su cementiniu rišikliu tyrimai.....	67
3.3.1. Cemento tešlos tyrimai	67
3.3.2. Formavimo mišinio su cementiniu rišikliu tyrimai. Egzoterminė temperatūra...	68
3.3.3. Sukietėjusio kompozito su pluoštinių kanapių spalių užpildu ir cementiniu rišikliu tyrimai	71
3.3.3.1 Gniuždymo stipris ir ultragarso impulso greitis bandiniuose su cementiniu rišikliu.....	71
3.3.3.2. Tankis	74
3.3.3.3. Šilumos laidumo koeficientas.....	75
3.3.3.4 Gamybinėmis sąlygomis suformuotų blokelių atsparumas šalčiui.....	76
3.3.3.5 Kompozito su cementiniu rišikliu mikrostruktūra	77
3.3.3.6 Rentgenografiniai tyrimai.....	80
3.4. Trečiojo skyriaus išvados	86
 BENDROSIOS IŠVADOS	 89
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	91
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	99
SUMMARY IN ENGLISH.....	101
PRIEDAI ¹	117
A Priedas. Kompozito su pluoštinių kanapių spalių užpildu ir įvairiais riškiais savybės.....	119

B Priedas. Kompozito su krakmolo rišikliu savybės	122
C Priedas. Pirminės sudėties tuščiavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“	123
D Priedas. Patobulintos formavimo mišinio sudėties tuščiavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“	124
E Priedas. Pilnavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“	125
F Priedas. Patentas kompozitui su sapropelinu rišikliu	126
G Priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje	136
H Priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas	146

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRUDUCTION.....	1
Formulation of the problem.....	1
Relevance of the thesis.....	2
Object of the thesis.....	3
The aim of the thesis.....	4
The objectives of the thesis.....	4
Research metodology.....	4
Scientific novelty of the thesis.....	5
Practical value of the research findings.....	5
Defended statements.....	5
Approval of the research findings.....	5
Structure of the disseration.....	6
1. REVIEW OF THE LITERATURE ON THE SUBJECT OF FIBRE HEMP SHIVES AND KOMPOSITES WHERE FIBRE HEMP SHIVES ARE AS AN AGGREGATE	7
1.1. Composite materials.....	7
1.2. Classification of composites by the type of matrix.....	8
1.3. Fibre hemp.....	9
1.4. Possibilities to use fibre hemp in the industry.....	10
1.5. Use of fiber hemp shives in the building sector.....	12
1.6. Use of hemp fibre in the building sector.....	14
1.7. Preaparation of the raw fibre hemp material.....	15

1.8. Preparation and properties of fiber hemp shives agreggate.....	17
1.9. Binders for the fiber hemp shives agreggate.....	17
1.9.1. Lime.....	18
1.9.2. Starch.....	18
1.9.3. Sapropeľ.....	18
1.9.4. Cement.....	20
1.9.4.1. Hydration of cement.....	20
1.9.4.2. Impact of lignocelulosic materials to cement hydration.....	24
1.9.4.3. Mineralization of the agreggates, which are used for manufacture of composites with cement binding material and fiber hemp shives.....	24
1.10. Properties of composites with fiber hemp shives agreggate.....	25
1.11. Conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the dissertation.....	26
2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS OF THE BUILDING COMPOSITE FROM THE FIBRE HEMP SHIVES.....	27
2.1. Fibre hemp shives agreggate.....	27
2.2. Binding materials.....	28
2.2.1. Sapropeľ.....	28
2.2.2. Cement.....	29
2.2.3. Starch.....	30
2.2.4. Lime.....	30
2.2.5. Clay.....	30
2.3. Aditives.....	30
2.3.1. Aditives for composite with sapropeľ binding material.....	31
2.3.2. Aditives for composite with cement binding material.....	31
2.4. Investigation methods of the fiber hemp shives and composites where fibre hemp shives as an agreggate.....	32
2.4.1. Methodology of determination of the fibre hemp shives density.....	32
2.4.2. Methodology of the determination of fibre hemp shives granulometric composition.....	33
2.4.3. Methodology of the determination of thermal conductivity.....	33
2.4.4. Methodology of the determination of compressive strength.....	34
2.4.5. Ultrasonic Pulse Velocity.....	35
2.4.6. Determination of water vapour transmission.....	36
2.4.7. Determination of organic matter content.....	37
2.4.8. Sound absorbtion.....	37
2.4.9. Short–time water immersion.....	38
2.4.10. Exothermic temperature.....	39
2.4.11. Microstructure.....	39
2.4.12. Frost resistanse.....	40
2.5. Forming mixtures and forming methodology of composites.....	40
2.5.1. Forming mixtures of the composite with cement binding material.....	41
2.5.2. Forming mixtures ang forming technology of the composite with sapropeľ binding material.....	43

2.6. Conclusions of the second chapter	46
3. INVESTIGATION OF PHYSICAL MECHANICAL AND EXPLOTATION PROPERTIES OF THE BUILDING COMPOSITE WITH FIBRE HEMP SHIVES AGGREGATE	47
3.1. Physical properties of the fibre hemp shives.....	48
3.1.1. Density.....	48
3.1.2. Granulometric composition.....	49
3.1.3. Thermal conductivity of the fibre hemp shives	50
3.1.4. Immersion by mass.....	52
3.1.5. Structure.....	53
3.2. Properties of composite with sapropel binding material.....	54
3.2.1. Properties of the sapropel.....	55
3.2.2. Impact of sapropel and reinforcing aditive amount on composite physical properties.....	55
3.2.3. Impact of fibre hemp shives fraction size and loading rate on composite physical properties	57
3.2.3.1. Impact of fibre hemp shives fraction size and loading rate on composite density.....	57
3.2.3.2. Impact of fibre hemp shives fraction size and loading rate on composite thermal conductivity	58
3.2.3.3. Impact of fibre hemp shives fraction size and loading rate on composite compressive stress	60
3.2.4. Sound absorbtion.....	61
3.2.5. Short–time water immersion	62
3.2.6. Water vapour permeability.....	63
3.2.7. Microstructure of hydrophobized fibre hemp shives.....	64
3.2.8. Microstructure of contact zone of composite with sapropel binding material ...	65
3.2.9. Statistical analysis.....	66
3.3. Investigations of forming mixture and composite with cement binding material.....	67
3.3.1. Investigations of cement paste.....	67
3.3.2. Exothermic temperature investigations of forming mixture with cement binding material.....	68
3.3.3. Investigations of composite with cement binding material and fibre hemp shives agreggate.....	71
3.3.3.1. Compressive strength and Ultrasonic pulse velocity of composite with cement binding material.....	71
3.3.3.2. Density.....	74
3.3.3.3. Thermal conductivity.....	75
3.3.3.4. Frost resistance of blocks, which were formed in factory.....	76
3.3.3.5. Microstructure of composite with cement binding material.....	77
3.3.3.6. X–Ray of cementious matrix.....	80
3.4. Conclusions of the third chapter	86
GENERAL CONCLUSIONS	89

REFERENCES	91
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS OF THE AUTOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	99
SUMMARY IN ENGLISH.....	101
ANNEXES ¹	118
Annex A. Properties of composite with fibre hemp shives agreggate and warious binding materials	119
Annex B. Properties of composite with starch binding material.....	122
Annex C. Introduction act of the primary composition of hollow blocks in the factory SC “Palemono keramika”	123
Annex D. Introduction act of the improved forming mixture of hollow blocks in the factory SC”Palemono keramika”	124
Annex E. Introduction act of the solid blocks in the factory SC”Palemono keramika” ..	125
Annex F. Patent of the composite with sapropel binder.....	126
Annex G. Agreements of co–authors to provide published materials in the dissertation	136
Annex H. Copies of scientific publications by the author on the topic of the dissertation	146

¹ Annexes in the attached CD.

Problemos formulavimas

Šiuolaikinė visuomenė vis didesnę dėmesį kreipia į ją supančią aplinką. Vis aktualesni tampa naudojamų gaminių bei jų gamybos procesų ekologiškumo rodikliai. Statybos sektoriuje svarbu kurti statybines medžiagas, kurios atitiktų tvarios statybos principus, t. y. naudoti atsinaujinančias žaliavas bei kurti kuo energetiškai efektyvesnes medžiagas. Pluoštinė kanapė yra lengvai prisitaikantis vienmetis augalas, kuris gali per metus užaugti iki 7 metrų aukščio, tai reiškia, kad per metus iš 1 ha gaunami dideli kiekiai žaliosios masės. Atskyrus pluoštą, kuris naudojamas tekstilės pramonėje, pluoštinių kanapių spaljai (PKS) dažniausiai naudojami pakratams arba biokurui, tačiau yra ieškoma naujų PKS panaudojimo sričių. Pluoštinių kanapių spaljai turi akytą mikrostruktūrą, kuri yra tinkama efektyvių termoizoliacinių arba termoizoliacinių – konstrukcinių medžiagų gamybai. Mokslinėje literatūroje dažniausiai nagrinėjami kompozitai su PKS užpildu ir kalkiniu rišikliu, tačiau tokios medžiagos nepasižymi geromis stipruminėmis savybėmis bei turi ne itin geras termoizoliacines savybes. Panaudojus lengvą rišiklį galima gauti efektyvesnę termoizoliacinę medžiagą, pasižyminčią pakankamomis mechaninėmis savybėmis.

Sapropelis – vietinė iškaskena, kurios Lietuvoje yra apie 500 mlrd. m³. Organinis sapropelis yra koloidinės sistemos medžiaga, turinti riškliams būdingų savybių. Sapropelinio rišklio naudojimas yra mažai nagrinėtas, todėl svarbu iširti technologinių procesų bei jų parametrų poveikį kompozitų su sapropelinio rišikliu savybėms.

Tam, kad gautume geras kompozito mechanines savybes yra tikslinga naudoti cementinį rišiklį, tačiau cementas ir augalinės kilmės užpildai yra sunkiai tarpusavyje suderinami komponentai, nes iš PKS išsiskiriančios, vandenyje ar šarminėje aplinkoje tirpios medžiagos stabdo cemento hidrataciją. Hidratacijai kenksmingų medžiagų poveikį galima sumažinti naudojant mineralizatorius, tačiau svarbu tinkamai parinkti mineralizatoriaus tipą bei jo kiekį.

Darbo aktualumas

Didžiausios energijos sąnaudos tenka pastatų šildymui, kuris priklauso nuo pastatų atitvarų efektyvumo. Norint mažinti pastatų šildymo išlaidas, reikia didinti atitvarų sudėtinių elementų energetinį efektyvumą tiek jų gamyboje, tiek eksploatacinėmis sąlygomis. Tam, kad pastatytume aplinkai nekenksmingus, energiją tausojančius ir konkurencingą kainą turinčius namus, yra tikslinga susieti žemės ūkio ir statybos pramonės (Bruijna *et al.* 2009). Nekenksmingus aplinkai pastatus galima pastatyti tik tada, kai yra naudojami atsinaujinantys išteklių (Peris ir Mora, 2007).

Lyginant tradicines statybines medžiagas su ekologiškomis medžiagomis, pavyzdžiui kompozitais su PKS užpildu, galime pastebėti tokius ekologiškų medžiagų privalumus (1.1. lentelė) (Woolley 2004):

0.1 lentelė. Ekologiškos (tvarios) bei tradicinės statybos palyginimas

Table 0.1. Comparison of sustainable and traditional construction

Tradicinė statyba	Ekologiška (tvari) statyba
Naudojami neatsinaujinantys išteklių ir medžiagos	Naudojami atsinaujinantys išteklių, kurių naudojimas duoda materialinės naudos ūkininkams
Reikšmingi transportavimo kaštai	Naudojamos vietinės medžiagos
Daug naudojamų medžiagų yra gaminama neturtingose šalyse ir gabenama į turtingesnes	Medžiagos yra gaunamos vietoje
Naudojami svarbūs energijos išteklių bei cheminis apdorojimas tam, kad būtų sukurti energetiškai efektyvūs sprendimus	Dažniausiai suvartojama maži energijos kiekiai gamyboje
Sukeliama išorinė oro tarša gamybos metu	Išorinė tarša yra maža
Sukeliama vidinė tarša dėl toksiškų priedų, tokių kaip tirpikliai, naudojimo	Natūralios medžiagos retai sukelia sveikatos problemas, jei jose nėra toksiškų medžiagų.
Gamybos ir įrengimo metu likusios atliekos yra įprasta proceso dalis	Mažas likusių atliekų kiekis
Po eksploatacijos kenkia ekosistemoms	Po eksploatacijos gali būti perdirbamos arba grąžinamos atgal į žemę, kur natūraliai suyra

Apibendrinant galima teigti, jog pagrindiniai kompozito su PKS užpildu privalumai yra:

- gera šilumos izoliacija (Evrard, 2003);
- gera garso izoliacija (Evrard, 2003);
- mažas neigiamas poveikis aplinkai (Bountin et. al., 2005).

Lietuvoje valant uždumblėjusius ežerus iškasami vis didesni sapropelio kiekiai, todėl vis aktualesnis tampa jo panaudojimas pramonėje. Šiuo metu Lietuvoje sapropelį yra planuojama naudoti trašoms bei pašarams, tačiau ieškoma platesnių panaudojimo galimybių (Prieiga internete: <http://vz.lt/article/2014/5/21/ezeru-dumblas-ir-trasoms-ir-kosmetikai>, žiūrėta 2015–01–07). Viena iš galimų panaudojimo sričių yra statybos sektorius. Kompozitai su PKS užpildu ir sapropelinu rišikliu yra mažai ištirti, todėl svarbu nustatyti racionalias formavimo mišinių sudėtis, technologinius procesus ir parametrus bei savybes gerinančių priedų poveikį.

Kompozitai su PKS užpildu ir sapropelinu rišikliu, dėl mažo sapropelio tankio ir porėtumo, yra tinkami termoizoliacinių bei akustinių medžiagų gamybai. Nors šio kompozito termoizoliacinių ir mechaninių savybių santykis yra geras, tačiau jo mechaninės savybės yra nepakankamos konstrukcinių elementų gamybai. Kitas šio kompozito trūkumas yra tas, kad jo kietinimui yra būtinas terminis apdorojimas, kurio metu sunaudojami dideli energijos kiekiai.

Tam, kad būtų gautas kompozitas, tinkamas mažaaukščių pastatų statybai ar daugiaaukščių karkasinių pastatų atitvarinių konstrukcijų įrengimui yra tikslinga naudoti cementinį rišiklį. Tačiau augalinės kilmės užpildai ir cementinis rišiklis yra sunkiai tarpusavyje suderinami komponentai, nes augalinės kilmės užpilduose yra vandenyje ar šarminėje aplinkoje tirpių junginių, kurie slopina ar visiškai sustabdo cemento hidrataciją (Semple ir Evans 2000). Norint išvengti žalingo šių junginių poveikio yra būtina augalinės kilmės užpildų mineralizacija. PKS cheminė sudėtis yra artima medienos cheminei sudėčiai, todėl galima taikyti medienos užpildo mineralizavimui skirtas technologijas. Nors cheminė sudėtis artima, tačiau procentiniai komponentų kiekiai PKS ir medienoje skiriasi, be to PKS yra mažesnio tankio, akytesnė medžiaga. Dėl minėtųjų skirtumų būtina nustatyti optimalius mineralizatoriaus kiekius.

Tyrimų objektas

Pluoštinių kanapių (*Canabis Sativa L*) spaliai (PKS) ir PKS kompozitai su sapropelinu ir cementiniu rišikliu bei kompozito savybes gerinančiais priedais (mineralizatoriumi, superplastikliu, hidrofobizatoriumi bei armuojančiu priedu).

Darbo tikslas

Šio darbo pagrindinis tikslas – nustatyti racionalias formavimo mišinių sudėtis termoizoliaciniam konstrukciniam ir termoizoliaciniam akustiniam PKS kompozitams, parinkti tinkamus kiekius savybes gerinančių priedų bei technologinius veiksnius užtikrinančius optimalias kompozitų fizikinėms mechaninėms savybėms bei struktūrą.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti PKS fizikines savybes ir parinkti racionalią jo granulimetrinę sudėtį kompozito gamybai.
2. Sukurti termoizoliacinį akustinį ir termoizoliacinį konstrukcinį kompozitą, įvertinant rišiklių bei technologinių parametų svarbą jų gamybai.
3. Ištirti priedų (mineralizuojančių, plastifikuojančių, armuojančių, hidrofobizuojančių) poveikį fizikinėms – mechaninėms kompozitų savybėms ir struktūros susidarymui.

Tyrimų metodika

Darbe taikomi metodai kompozitų tyrimams:

- LST EN 826:2013 „Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Elgsenos gniuždant nustatymas“;
- LST EN 12667:2002 „Šiluminės statybinų medžiagų ir gaminių savybės. Šiluminės varžos nustatymas apsaugotos karštosios plokštės ir šilumos srauto matuoklio metodais. Didelės ir vidutinės šiluminės varžos gaminiai“;
- LST EN 1609:2013 „Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Trumpalaikės vandens sugerties iš dalies panardinus jame nustatymas“;
- Birių medžiagų (PKS) tankis nustatytas remiantis Termoizoliacijos mokslo instituto mokslininkų sukurta metodika;
- LST EN 933–1:2012 „Užpildų geometrinių savybių nustatymo metodai. 1 dalis. Granulimetrinės sudėties nustatymas. Sijojimo metodas.“;
- LST EN 12504–4:2004 „Betono bandymas. 4 dalis. Ultragarso impulso greičio nustatymas“;
- LST EN 12086:2013 „Statybinės termoizoliacinės medžiagos. Laidumas vandens garams“;
- LST EN 12570:2000 „Statybinų medžiagų ir gaminių higroterminės charakteristikos. Drėgnio nustatymas džiovinant padidintoje temperatūroje“;
- Hidratacijos EXO temperatūros tyrimas;

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Ištirtas granulimetrinės sudėties poveikis PKS fizikinėms savybėms – tankiui bei šilumos laidumo koeficientui.

2. Nustatytas formavimo mišinio sudėties (tinkamos užpildo granulimetrijos, sapropelio ir armuojančiojo priedo kiekių) bei technologinių parametrų (kietinimo temperatūros bei apspaudimo lygio) poveikis termoizoliacinio akustinio kompozito šilumos laidumui, garso sugerčiai bei stipruminiams rodikliams.

3. Nustatytas tinkamas mineralizatoriaus kiekis, leidžiantis sumažinti neigiamą iš PKS išsiskiriančių organinių medžiagų poveikį cemento hidratacijai bei racionalus plastifikuojančio priedo kiekis, pagerinantis formavimo mišinio technologiskumą, sumažinantis v/c, leidžiantis pasiekti geresnes mechanines termoizoliacinio – konstrukcinio kompozito savybes.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Sukurtas kompozitas su sapropelinium rišikliu gali būti naudojamas gamyklose turinčiose terminio presavimo įrangą. Sukurta formavimo mišinio sudėtis bei parinkti technologiniai parametrai leidžia pagaminti ekologišką efektyvą termoizoliacinį akustinį kompozitą. Sukurtas kompozitas su cementiniu rišikliu gali būti naudojamas gamyklose turinčiose vibro presavimo įrenginius. Sukurtas formavimo mišinys leidžia sumažinti neigiamą iš PKS išsiskiriančių cemento hidratacijai kenksmingų medžiagų poveikį.

Ginamieji teiginiai

1. PKS granulimetrinės ir formavimo mišinio sudėties bei technologinių parametrų parinkimas leidžia sukurti medžiagos makro ir mikrostruktūrą, lemiančią fizikines mechanines savybes.
2. Kompozituose su cementiniu rišikliu ir pluoštinių kanapių spalių užpildu naudojamų priedų (mineralizatorių, plastiklių) kiekiai ir tipai leidžia kontroliuoti cemento hidrataciją bei fizikines mechanines savybes statybiniame kompozite.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra paskelbti 5 moksliniai straipsniai: Thomson Reuters Web of Science duomenų bazėje bei turintis cituojamumo rodiklį (Balčiūnas *et al.* 2015); du – straipsnių rinkiniuose, įtrauktuose į Thomson Reuters duomenų bazę (Balčiūnas *et al.* 2013, Balčiūnas *et al.* 2014), vienas – recenzuojamoje tarptau-

tinės konferencijos medžiagoje (Balčiūnas ir Vėjelis 2013), vienas – respublikinės konferencijos medžiagoje – Balčiūnas *et al.* 2012.

Disertacijos tema perskaityti 8 pranešimai Lietuvos bei kitų šalių konferencijose:

- 5-oje jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Fizinių ir technologinių mokslų tarpdalykiniai tyrimai“ Lietuvos mokslų akademijoje, Vilniuje 2015 m.
- 12-oje kasmetinėje konferencijoje „New York State Green Building Conference“ vykusiame Serakūze, NYS, JAV 2014 m.
- 22-oje tarptautinėje konferencijoje „Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology“, įvykusioje Rygoje 2013 m.
- 11-oje Tarptautinėje konferencijoje „Naujos statybinės medžiagos, konstrukcijos ir technologijos“, įvykusioje Vilniuje 2013 m.
- 16-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusioje Vilniuje 2013 m.
- 15-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusioje Vilniuje 2012 m.
- 14-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ aplinkos apsaugos inžinerija, įvykusioje Vilniuje 2011 m.
- 14-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ Statyba, įvykusioje Vilniuje 2011 m.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai ir bendrosios išvados. Taip pat yra aštuoni priedai.

Darbo apimtis yra 99 puslapiai, neskaitant santraukos anglų kalba ir priedų. Tekste panaudota 17 numeruotų formulių, 72 paveikslai ir 15 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 115 literatūros šaltinių.

Mokslinių tyrimų apie pluoštinių kanapių panaudojimą statybiniams kompozitams analizė

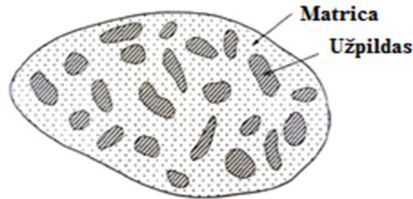
Skyriuje analizuojamos PKS panaudojimo galimybės tokiose srityse kaip: tekstilės, automobilių, statybos pramonės, nagrinėjama PKS žaliavos ruošimo būdai, PKS kaip užpildo kompozitų gamybai ruošimo bei apdorojimo principai, analizuojamos PKS bei kompozito rišiklių bei priedų savybės, apžvelgtos užsienio mokslininkų sukurtų kompozitų, kuriuose kaip užpildai naudoti PKS savybės.

Skyriaus tematika paskelbti 5 autoriaus straipsniai (Balčiūnas *et al.* 2015; Balčiūnas *et al.* 2013; Balčiūnas *et al.* 2014; Balčiūnas ir Vėjelis 2013; Balčiūnas *et al.* 2012)

1.1. Kompozitai

Daugeliu tipinių atvejų kompozitai yra sudaryti iš vienos ar kelių nutrūkstančių fazių pasiskirsčiusių kitoje, vientisoje fazėje. Kuomet kompozitą sudaro kelios skirtingos prigimties (tipo) nutrūkstančios fazės, jį galima vadinti hibridiniu. Dažniausiai nutrūkstančios fazės yra kietesnės ir turi geresnes mechanines savybes nei vientisoji fazė. Vientisoji fazė yra vadinama matrica, o nutrūkstančioji

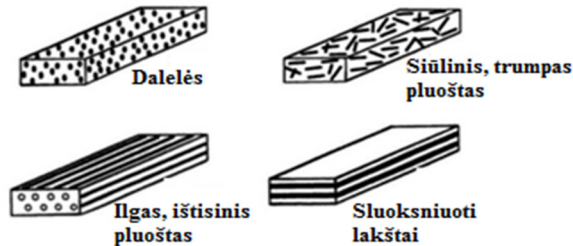
fazė – užpildu. Užpildai gali būti dalelių, siūlinės arba trumpo pluošto, vientiso pluošto ar lakšto formos (1.1 pav.) (Nallis, 2009).



1.1 pav. Matrica ir užpildas
Fig. 1.1. Matrix and aggregate

Clyne ir Hull, 1996 bei Mallick, 1993 pasiūlė kompozitų klasifikaciją pagal užpildų tipą (1.2 pav.), kuri susideda iš trijų pagrindinių kompozitų kategorijų:

- dalelėmis armuoti kompozitai;
- pluoštu armuoti kompozitai;
- struktūriniai kompozitai.



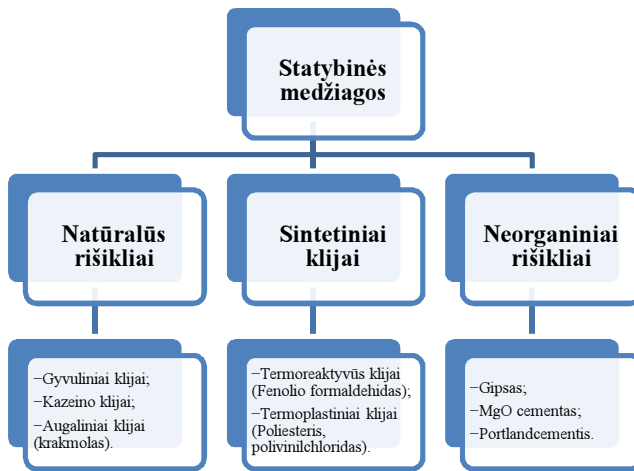
1.2 pav. Kompozitų tipai priklausomai nuo užpildo tipo
(Clyne and Hull, 1996 ir Mallick, 1993)

Fig. 1.2. Types of composite materials in dependence of aggregate type

Pagal užpildų matmenis galima išskirti mažiausiai dvi kompozitų subkategorijas. Dispersinė fazė kompozite, kuriame užpildai yra dalelės, yra suvienodinama (pavyzdžiui dalelių matmenys yra apytiksliai vienodi visomis kryptimis); pluoštiniais kompozitams dispersinė fazė turi pluošto geometriją (pavyzdžiui didelis ilgio ir skersmens santykis).

1.2. Kompozitų klasifikavimas pagal matricos tipą

Priklausomai nuo matricos prigimties, kompozitai yra klasifikuojami į natūralios, sintetinės ir neorganinės prigimties kompozitų matricas (Roger ir kt., 1993 ir John, 1999). Rišiklių klasifikacija pateikta 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Rišiklių, naudojamų medienos/lignoceliuliozės kopozitų matricoms, tipai (Roger ir kt., 1993 ir John, 1999)

Fig. 1.3. Types of binding materials, which are used for wood/lignocellulosic composites matrix (Roger *et al.* 1993 and John, 1999)

1.3. Pluoštinė kanapė

Pluoštinė kanapė (*Cannabis Sativa L.*) yra vienmetis heterozigotinis augalas, tūkstantmečius žmonijos auginamas dėl jo pluošto ir sėklų (Bocsa & Karus, 1998). Pluoštinė kanapė kilusi iš vakarų Azijos ir Indijos, šiaurės Europoje pradėta auginti 9–tame amžiuje (Godwin, 1967). Per amžius pluoštas buvo naudojamas virvėms, burėms, drabužiams ir popieriui gaminti, o sėklos buvo naudojamos kaip proteinu turtingas maistas ar pašarai (Bradshaw & Coxon, 1981).

Pluoštine kanape (taip pat žinoma kaip pramoninė kanapė, nenarkotinė kanapė) – dažniausiai vadiname mažai tetra hidro kanabinolio (THC) turinčias augalo *Canabis sativa* veisles. Pluoštinės kanapės yra augalas, kuris lengvai prisitaiko prie naujų augimo sąlygų ir pasižymi didele rūšių įvairove. (Mankowski; Kolodziej 2008). Iš apytiksliai žinomų 2000 kanapių veislių apie 90 % turi mažą kiekį THC ir yra naudojamos maistui, medicinoje, siūlams ir virvėms vyti, statybinių medžiagų, plastikų ir kompozitų gamybai, pakratams, vandens ir dirvožemio valymui, biokuro gamyboje ir daugelyje kitų sričių.

Kanapės stiebas, priklausomai nuo rūšies, susideda apytiksliai iš 20–40 % (pagal masę) pluošto, kuris yra stiebo paviršiuje, ir 60–80 % (pagal masę) medienos (spalių) (Thygesen *et al.* 2005 ir Vogl *et al.* 1996).

Žalios kanapės pluošto cheminė sudėtis yra tokia: celiuliozės (55–72 %), hemiceliuliozės (8–19 %), lignino (2–5 %) vaško (<1 %) ir mineralų (4 %).

Spaliuose yra didesnis kiekis lignino (19–21 %) ir hemiceliuliozės (31–37 %, tačiau mažesnis kiekis celiuliozės (36–41 %)(Thygesen *et al.* 2007).

Suomijos mokslininkų atlikta literatūros analizė parodė panašius duomenis. (1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Pluoštinės kanapės cheminė sudėtis

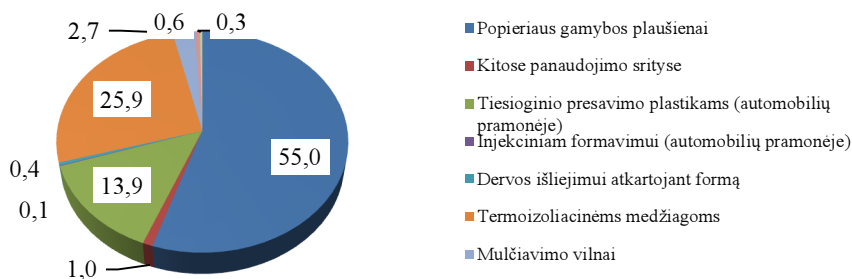
Table 1.2. Chemical composition of fibre hemp

Komponentas	Stiebas	Pluoštas	Spalis	Šaltinis
Celiuliozė	–	67	–	Anon 1983
	–	60–67	40–52	Kozłowski <i>et al.</i> 1992
	59–67	–	–	Struik <i>et al.</i> 2000
Ligninas	–	4	–	Haudek ir Viti 1978.
	–	3	–	Anon 1983
	–	13–14	22–30	Kozłowski <i>et al.</i> 1992
Hemoceliuliozė	–	16	–	Anon 1983
Pektinai	–	–	1	Anon 1983
Riebalai ir dervos	–	0,7	–	Anon 1983
	–	–	0,5–1,0	Pasila, 2004
	–	–	0,5–1,4	Pasila, 2004

1.4. Pluoštinių kanapių naudojimo pramonėje galimybės

Pluoštinė kanapė yra vienas iš racionaliausių augalų, nes gaunami dideli žalios masės kiekiai ploto vienetu – kanapių stiebai, esant geroms augimo sąlygoms, gali užaugti iki 7 metrų aukščio ir daugiau (Vogl *et al.* 1996). Beveik visos augalo dalys gali būti naudingai panaudojamos pramonėje. Iš kanapių sėklų yra spaudžiamas aliejus, smulkinti kanapių stiebai naudojami termoizoliacinių kompozitų gamyboje (Elfordy 2008).

Europoje pluoštinės kanapės daugiausiai naudojamos celiuliozės ir popieriaus pramonėse, o po pluošto atskirimo likę spaliai dažniausiai yra naudojami gyvūnų pakratams (MTT, 2009). Procentinis kanapių pluošto naudojimo pramonėje pasiskirstymas pateiktas paveiksle 1.4 paveiksle (EIHA 2012).

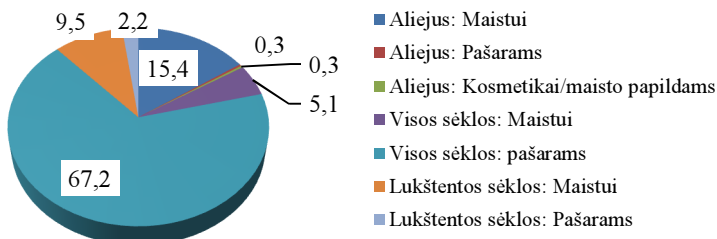


1.4 pav. Pluoštinių kanapių pluošto, nuimto 2010 metais Europoje panaudojimas, viso 26000 tonos (EIHA 2012)

Fig. 1.4. Applications for European Hemp Fibre from harvest 2010, in total 26,000 metric tonnes (EIHA 2012)

Kaip matome iš 1.4 paveikslo didžiausi pluošto kiekiai (55%) yra naudojami popieriaus pramonėje. Detalizuojant, kanapių pluoštas gali būti naudojamas:

- popieriaus pramonėje (Specialios paskirties popieriui: banknotams, cigarečių popieriui, techniniams filtrams, higienos produktams) (Small, 2002, Karus *et al.* 2000);
 - tekstilės pramonėje (Lu ir Clarky 1995; Karus 2004);
 - statybos pramonėje kanapių pluoštas naudojamas termoizoliacinių demblių, plokščių gamybai bei kaip užpildinė termoizoliacija (Kymalainen ir Sjoberg 2008).
 - automobilių pramonėje: Interjero detalės, stogams, sėdynių apmušalams (Karus and Kaup, 2002; Shahzad, 2012);
- Pluoštinių kanapių sėklos pramonėje gali būti naudojamos:
- maisto pramonėje (Lu *et al.* 2010)
 - medicinoje (Callaway, 2004);
 - žaliava biodyzelinui gaminti (Casas *et al.* 2005; Li *et al.* 2010).



1.5 pav. Pluoštinių kanapių sėklų, nuimtų 2010 metais Europoje panaudojimas, viso 6000 tonų (EIHA, 2012)

Fig. 1.5. Applications for European Hemp Seeds from harvest 2010, in total 6,000 metric tonnes (EIHA 2012)

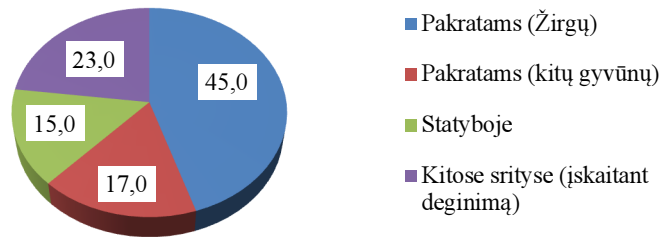
PKS pramonėje gali būti naudojami:

- gyvūnų pakratams (Thomsen 2006);
- statybos pramonėje (Bruijn 2008);
- biokurui (Poisa L., Adamovics A., 2011);

Biokurui kanapės stiebai yra tinkami, nes kanapė greit užauga, iš 1 ha gaunami dideli biomasės kiekiai, taip turi didelę šiluminę vertę ($Q_{net} = 15,03\text{--}16,14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), palyginimui: medienos šiluminė vertė: $11,30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, anglių šiluminė vertė $20,09 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Poisa L., Adamovics A., 2011).

Mokslinėje literatūroje pastebėta, kad PKS gali būti naudojama kaip lignoceliuliozinė biomasė antros kartos bioetanolio gamyboje (González–García *et al.* 2012).

Nors ir yra plėtojamos naujos PKS panaudojimo galimybės, tačiau daugiausiai jų yra naudojama gyvūnų pakratams (62 %), o statybų sektoriuje tik 5 % (Thomsen 2006).



1.6 pav. PKS, nuimtų 2010 metais Europoje panaudojimas, viso 44000 tonų (EIHA, 2012)

Fig. 1.6. Applications for European Hemp Shives from harvest 2010, in total 44,000 metric tonnes (EIHA 2012)

Kaip matome iš 1.6 paveikslo didžiausi kiekiai spalių yra naudojami gyvūnų pakratams (62 %).

1.5. Pluoštinių kanapių spalių naudojimas statyboje

Iš kanapių gaunamos dviejų tipų žaliavos, naudojamos statyboje: PKS, kurie gaunami susmulkinus sumedėjusią kanapės stiebo šerdį, ir kanapių pluoštas, kuris gaunamas jį atskiriant nuo stiebo karnienos. Statyboje PKS yra naudojami kanapių spalių ir kalkių tinkams ir kanapių betonams (Florence Collet 2008)

Kaip teigia prancūzų mokslininkai, augalų dalys yra naudojamos dėl dviejų priežasčių (Arnaud Gourlay 2012):

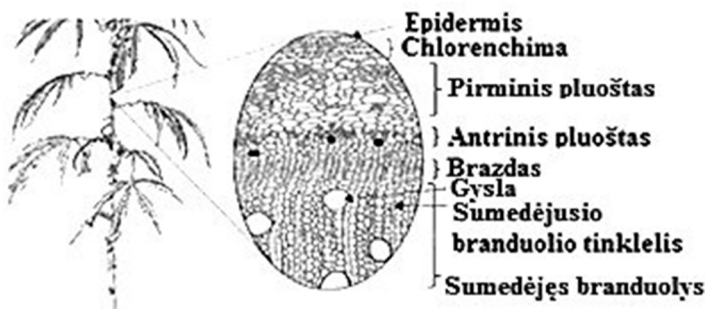
- dėl gamtos išteklių saugojimo (pavyzdžiui, mineralinių užpildų), kurių gamybos sąlygos tampa vis sudėtingesnės.

- dėl to, jog reikia kurti efektyvias statybines medžiagas (šilumos laidumas, garso absorbcija, garso laidumas), kurios turėtų mažesnę poveikį aplinkai, ypač atsižvelgiant į anglies dioksido išmetimą.

Kaip ir visi augalai, augdamos kanapės fotosintezės metu iš aplinkos sugeria CO₂ (Edward *et al.* 2011). Kompozitų su kalkėmis ir PKS gamybos metu, išskiriama mažai anglies dvideginio, PKS – kalkių gaminiai priskiriami prie mažiau nei nulį procentų išskiriančių anglies dioksido gaminių, surenkančių iki 135 kg/m³ CO₂ (Bevan and Woolley, 2008; Boutin *et al.* 2005; Lhoist, 2009).

PKS naudojami kaip užpildas gaminant kanapių betoną. Užsienio mokslininkų tirtas kanapių betonai, kurio tankis kito nuo 417 iki 551 kg/m³, šilumos laidumas kito nuo 0,179 W/(m·K) iki 0,485 W/(m·K), o stipris atitinkamai siekė 0,18–0,8 MPa (Elfordy 2008). Užsienio autoriaus (Evrard 2003) tirtos skirtingų sudėčių kanapių betono stipruminės savybės, kuriame kaip rišiklis buvo panaudotos kalkės, gautas gniuždymo stipris siekė 0,2–0,5 MPa, o tamprumo modulis 3–26 MPa. Autorių (Arnaud *et al.* 2006) kanapių betono, su kalkių rišikliu, stipruminės savybės gautos atitinkamai: gniuždymo stipris 0,4–1,2 mPa, tamprumo modulis 40–90 MPa. Kiti kanapių betono stipruminių savybių tyrimai parodė panašias savybes (Arnaud and Cerezo, 2001; Cerezo, 2005).

PKS yra tinkami termoizoliacinio – konstrukcinio kompozito gamybai, nes turi smulkiaporę akytą struktūrą (Elfordy 2008). PKS yra biri medžiaga, todėl ji gali būti charakterizuojama 2 tipų poringumais, t. y. vidiniu dalelės (spalio) poringumu ir poringumu susidarantiu tarp dalelių (Gle 2011). Užsienio mokslininkų 3D tomografijos metodu nustatytas vidinis kanapės spalio poringumas siekė 57 % (Ceyte 2008). Porų susidarantių tarp dalelių dydis priklauso nuo PKS granulimetrinės sudėties ir yra apie 1 mm dydžio. Vidinį PKS porėtumą sudaro apie 15 % 70 μm dydžio poros ir 85 % sudaro apie 400 μm dydžio poros (Gle 2011). Kanapės stiebo skerspjūvis pavaizduotas 1.7 paveiksle.



1.7 pav. Kanapės stiebo skerspjūvis (Amaducci 2014)

Fig. 1.7. Cross-section of hemp stem (Amaducci 2014)

Apibendrinant galima teigti, jog pagrindiniai kanapių betono privalumai yra:

- Gera šilumos izoliacija (Evrard, 2003);
- Gera garso sugertis (Evrard, 2003);
- Mažas poveikis aplinkai (Bountin et. al., 2005);

1.6. Kanapių pluošto naudojimas statyboje

Kanapių pluoštas statybos sektoriuje dažniausiai yra naudojamas termoizoliacinėms medžiagoms, tokioms kaip dembliai, plokštės ar užpildinė termoizoliacija, gaminti. Suomijos mokslininkų (Kymalainen ir Sjoberg 2008) atlikta literatūros analizė parodė, kad termoizoliacinės medžiagos gautos naudojant kanapių pluoštą pasižymi geromis termoizoliacinėmis savybėmis, kurių vertės yra pateiktos 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. Termoizoliacinių medžiagų iš/su pluoštinių kanapių pluoštu savybės
Table 1.3. Properties of insulating materials, which are made from/with hemp fibre

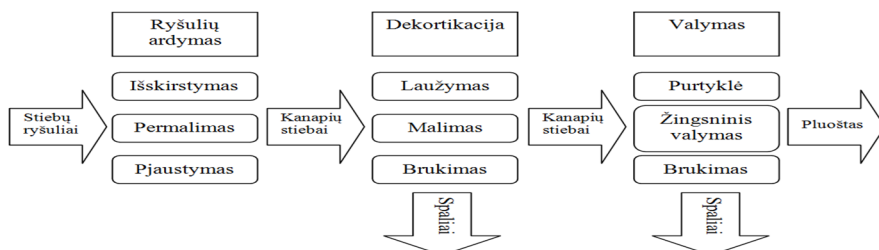
Termoizoliacinės medžiagos tipas	Pluošto tipas	Tankis, kg/m ³	Šilumos laidumo koeficientas, W/(m·K)	Literatūros šaltinis
–	linų ir kanapių	25–40	0,05	Murphy <i>et al.</i> 1997
demblys	linų ir kanapių	19–39	0,06–0,033	Kauriinvaha <i>et al.</i> 2001
demblys	kanapių, išsiklojęs	5–50	0,040–0,082	Wieland <i>et al.</i> 1999
demblys	kanapių, žalias	5–50	0,044–0,094	Wieland <i>et al.</i> 2000
užpildinė	kanapių, šaldytas išsiklojęs	25–100	0,04–0,049	Kauriinvaha <i>et al.</i> 2001
–	kanapių	20–45	0,040–0,060	CMA, 2002.

Užsienio mokslininkų tirtas kompozitas iš kanapių pluošto, spalių bei riškilio (pluošto su biokomponentais) pasižymėjo tokiomis savybėmis: šilumos laidumo koeficientas kito tarp 0,0486–0,0393 W/(m·K) atitinkamai esant tankiams 77,9 ir 40,3 kg/m³ (Korjenic ir kt. 2011). Suomijos mokslininkų atlikta literatūros šaltinių analizė parodė, jog termoizoliacinių medžiagų, pagamintų iš kanapių pluošto arba kanapių ir linų pluoštų mišinio, medžiagų šilumos laidumo koeficientas gaunamas nuo 0,094 W/(m·K) iki 0,033 W/(m·K) esant tankiams nuo 5 kg/m³ iki 100 kg/m³ (Kymalainen 2007).

Mokslinėje literatūroje galima rasti duomenų, jog kanapių pluoštas taip pat naudojamas kaip armuojantis elementas kompozituose su cementu (Yue ir kt. 2000) bei purvu (Binici ir kt. 2007).

1.7. Pluoštinių kanapių spalų žaliavos ruošimas

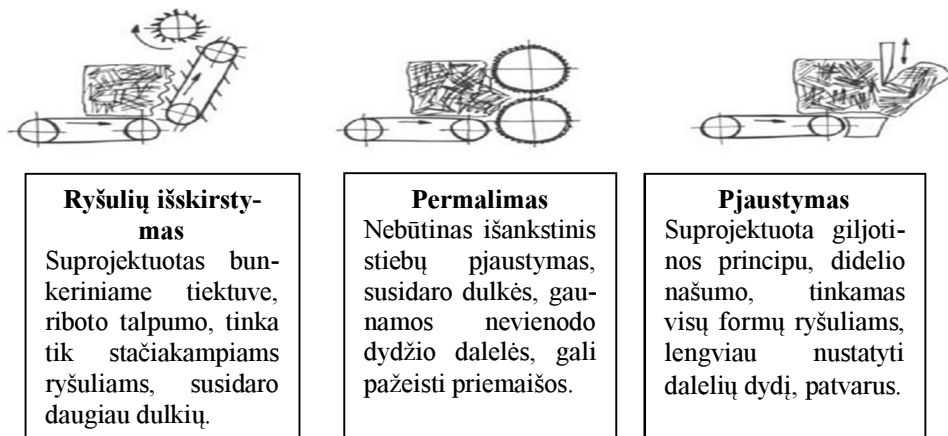
PKS yra tekstilės pramonės atlieka gaunama nuo stiebų atskyrus pluoštą. Pagrindiniai pluoštinių kanapių apdorojimo procesai pateikti 1.8, 1.9, 1.10 ir 1.11 paveiksluose.



1.8 pav. Pagrindiniai pluoštinių kanapių apdorojimo procesai
(Pecenka 2008 disertacija)

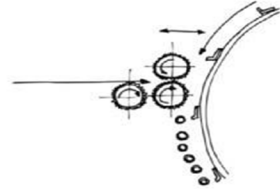
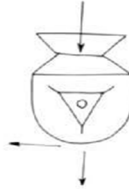
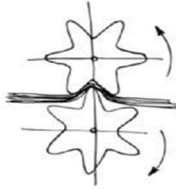
Fig. 1.8. The main process of hemp treatment
(Pecenka 2008 dissertation)

Kiekvieno iš 1.8 paveiksle pavaizduoto technologinio proceso išsamesnis paaiškinimas pateiktas 1.9, 1.10 ir 1.11 paveiksluose.



1.9 pav. Ryšulių ardymo procesai (Pecenka 2008 disertacija)

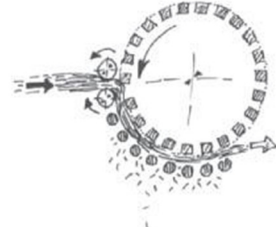
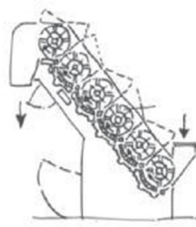
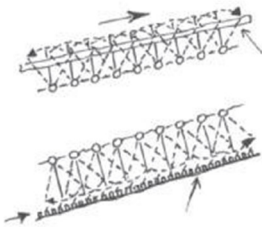
Fig. 1.9. Bale disrupting processes (Pecenka 2008 dissertation)



Laužymas	Malimas	Brukimas
Riboto našumo, stiebai turi būti išsiklojęję, apribojimai susiję su stiebų drėgme ir ilgiu.	Aukšto efektyvumo, gali mybė spalius pašalinti dalinai, geresnis atskyrimo efektas, galimi pluošto pažeidimai.	Labiau skirtas valymo procesams, dekortikacija taip pat galima esant specifiniam padavimui ir dirbantiems įrenginiams.

1.10 pav. Dekortikacijos procesai (Pecenka 2008 disertacija)

Fig. 1.10. Decortication processes (Pecenka 2008 dissertation)



Vibruojančios „šukos“ Vibruojančios „šukos“ prijungtos virš arba po tinklu vibruoja bei slenka ryšulius su aktyviais (judančiais) kaiščiais	Dekortikacija ultravalytuvais/Žingsninis valytuvai. Ritininių plaktuvų ir oro srauto sukuriama labai intensyvus pluošto–spalių atskyrimas	Brukimo turbina Ryšuliai yra suspaudžiami padavimo elementų ir mušami (daužomi) tam, kad atsilaisvintų ir atsiskirtų spalčiai judantys pro sietą
---	---	--

1.11 pav. Valymo procesai (Pecenka 2008 disertacija)

Fig. 1.11. Processes of cleaning (Pecenka 2008 dissertation)

Kaip matome iš 1.11 paveikslo, PKS gaunami po dekortikacijos (karnienos atskyrimas nuo pluoštinių augalų stiebų), bei po pluošto valymo.

1.8. Pluoštinių kanapių spalių užpildo ruošimas ir savybės

Mokslinėje literatūroje galima rasti įvairių PKS, kurie naudojami kaip užpildai biokompozitų gamybai, apdorojimo būdų. Užpildai apdorojami tam, kad būtų pasiektos geresnės kompozito fizikinės savybės. Švedų mokslininkai (Bruijn *et al.* 2009) savo darbe kaip užpildą naudojo nefrakcionuotus, su neatskirtu pluoštu bei dulkėmis PKS, tačiau naudojant tokio tipo užpildus mokslininkams nepavyko pasiekti mechaninių savybių, kurios leistų kompozitą naudoti kaip apkrovas laikančiąją medžiagą. Taip pat nustatyta, kad užpilde likę pluošto ir dulkių likučiai turi neigiamą poveikį kompozito gniuždymo stipriui. Prancūzų mokslininkai (Nguyen ir kt. 2009) kompozito formavimui naudojo dviejų tipų PKS užpildus: 1. Švarius kelių centimetrų ilgio PKS, nuo kurių yra visiškai atskirtas pluoštas; 2. Tokie patys PKS po dalinio pluošto atskyrimo. Nguyen nustatė, jog naudojant PKS tik po dalinio pluošto atskyrimo gaunamas apie 2,5 karto mažesnis tamprumo modulis. Prancūzijos mokslininkų nuomone taip yra todėl, kad kanapių pluošto paviršius yra lygus ir įgeria mažai vandens, todėl rišiklio ir pluošto kontakcinė zona turi mažą atsparumą šlyčiai. Viena svarbiausių užpildų savybių yra granulimetrinė sudėtis. Prancūzų mokslininkai (Arnaud ir Gourlay 2012) kaip užpildą kompozito su kalkių rišikliu gamybai naudojo 3 skirtingų frakcijų PKS (1. vidutinis ilgis – 8,9 mm, vidutinis plotis – 2,0 mm; 2. vidutinis ilgis – 7,6 mm, vidutinis plotis – 1,8 mm; 3. vidutinis ilgis – 3,1 mm, vidutinis plotis – 1,0 mm). Išnagrinėjus mechanines kompozito savybes nustatyta, kad didžiausias gniuždymo stipris gautas naudojant 3 frakciją (mažiausią). Straipsnyje šilumos laidumo koeficientas, kuris taip pat yra svarbus lengviems betonams, nebuvo nagrinėtas. Slovakijos mokslininkai (Stevulova ir kt. 2012) kaip užpildą naudojo trijų frakcijų (1. vidutinis ilgis – 33,7 mm, plotis – 8–0,2 mm; 2. vidutinis ilgis – 7,3 mm, plotis – <4 mm; 3. vidutinis ilgis – 27,7 mm, plotis – 4–8 mm.) ir MgO cemento rišikliu. Ištyrę kompozito šilumos laidumo koeficientą mokslininkai nustatė, jog jis mažai priklauso nuo kanapių spalių frakcijos. Didžiausias gniuždymo stipris ir tankis gautas panaudojus trečios frakcijos PKS. Taip pat naudojant šios frakcijos PKS gauta mažiausia ilgalaikė vandens įgertis. Gauta, kad ilgalaikis įmirkis panardinant kito nuo 6,3 iki 21,38% pagal masę. Mažiausias įmirkis gautas didžiausio ($1230 \pm 5 \text{ kg/m}^3$) tankio bandinių, didžiausias – mažiausio tankio ($1040 \pm 5 \text{ kg/m}^3$)

1.9. Pluoštinių kanapių spalių kompozitų rišikliai

Kompozitų su PKS užpildu formavimui naudojami įvairūs rišikliai, tokie kaip kalkės, krakmolos, sapolėlis, cementas.

1.9.1. Kalkės

Kompozitai susidedantys iš PKS ir kalkinio rišiklio vadinamos kanapių betonu (angl. Hempcrete) (Elfordy ir kt. 2008). Pagrindiniai kanapių betono privalumai yra geros termoizoliacinės savybės (Evrard ir Herde 2010; Elfordy 2008), mažas poveikis aplinkai (Bevan ir Woolley 2008), buferinės drėgmės savybės (Collet ir Pretot 2012), užtikrinamas geras konstrukcijos sandarumas susirišus PKS ir kalkėms (Bevan ir Woolley 2008). Kanapių betonas su kalkiniu rišikliu dažniausiai yra naudojamas sienų konstrukcijoms kartu su apkrovas laikančiu mediniu rėmu. Priklausomai nuo sudėties jis dar gali būti naudojamas grindų bei stogų įrengimui (Arnaud ir Cerezo, 2001; Evrard, 2003). Taip pat verta paminėti, kad presuoti, didesnio tankio kanapių kalkių betono blokeliai sėkmingai naudojami laikančiųjų konstrukcijų įrengimui (Hirst *et al.* 2012).

1.9.2. Krakmolos

Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad kompozito su PKS užpildu ir krakmolo rišikliu savybės užsienio literatūroje yra mažai nagrinėtos. Krakmolo, kaip rišiklio, pirmieji bandymai atlikti 1973 metais, ruošiant bandinius iš krakmolo matricos ir sintetinių polimerinių užpildų, pvz. polietileno (Griffin G.J.L., 1973). Naujausi moksliniai tyrimai atlikti Prancūzijos mokslininkų (Le ir kt., 2014) parodė, kad PKS ir krakmolo kompozitų vidutinis gniuždymo stipris yra 0,4–0,5 MPa, esant tankiams nuo 330 kg/m³ iki 470 kg/m³. Krakmolos taip pat yra naudojamas kaip rišiklis didelio stiprumo kanapių pluošto – krakmolo kompozitų gamybai (Ochi, S. 2006). Tokio tipo kompozitų tempimo stiprio vertės gali būti iki 365 MPa, o lenkimo stiprio vertės – 223 MPa. Aukščiausia kompozitų kietinimo temperatūra, kurioje nesikeičia pluoštų mechaninės savybės, yra 160 °C.

1.9.3. Sapropelis

Sapropelis – koloidinės struktūros dumblas, susidaręs per tūkstantmečius ežero dugne deguonies stygiaus sąlygomis, kurio sudėtyje yra didelė organinės kilmės medžiagų dalis (Balevičienė ir kt. 2009). Graikiškas terminas „sapropelis“ pirmą kartą mokslinėje literatūroje buvo paminėtas 1901 m vokiečių mokslininko Lauterborna (Fenichel ir Finaly 2010). Tai yra biogeninės kilmės koloidinės struktūros ežerų dugno nuogulos, susidaranti iš planktoninių ir bentosinių organizmų liekanų, esant deguonies trūkumui. Į sapropelio sudėtį įeina ir su pritekančiais vandenimis atnešamos mineralinės medžiagos suteikiančios specifinių cheminių ir fizikinių savybių. Uždumblėjusiuose ežeruose ir ežerinės kilmės pelkėse sapropelio sluoksnio storis siekia 12–8 m. Pagal pagrindinius komponentus ir pelėnų sudėtį sapropelis skirstomas į organinį, turintį iki 30 % pelėnų, ir labai pelėningą (30–85 % pelėnų). Priklausomai nuo pelėnų sudėties labai pelėningas

sapropelis klasifikuojamas į silikatinį, kalkinį ir mišrųjį, turintį maždaug vienodą kalcio ir silicio oksidų kiekį (Ciūnys, 2007). Sapropelis yra mineralinės ir organinės kilmės medžiaga, daugiausiai sudaryta iš planktono, bentoso, dumblių ir kitų hidrofītų liekanų, susisluoksniavusių su smėlio, molio ir klinčių dalelėmis (Menzell *et al.* 2003; Capozzi, Picotti, 2003).

Daugelio mokslininkų nuomone, ežeruose susikaupęs sapropelis yra vertinga ir unikali nuosėda (Rohling *et al.* 2004; Knicker, Hatcher, 2001). Lietuvoje sapropelis randamas ežerų ir pelkių dugnuose. Lietuvos ežeruose ir pelkėse yra apie 10 mlrd. m³ sapropelio, sudarančio 7–15 m storio klotus, kurie susiformavo per tūkstančius metų ir konservuoja gamtos subalansuotas naudingąsias medžiagas (Ciūnys ir kt. 1994). Pagal kilmę sapropelis gali būti organinis arba mineralinis karbonatinis, kurio pH – 6,0–7,5 ir silicinis, silicinis (SiO₂ – 25–45 %) (Ciūnys 1994) mišrus – organinis–karbonatinis ir organinis–silicinis (Bakšienė, Janušienė, 2005; Katkevičius ir kt., 1998). Sausosiose jo medžiagose gali būti 79,8–95,8 % organinių medžiagų, 2,27– 3,56 N, 0,56–1,18 Ca, 0,9–0,15 P₂O₅, 0,055–0,2 K₂O. Sapropelyje randama hidrolizuotų mikroelementų bei metalų – Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mo, Zn, Se; B, Br, C, J, N, P, S, Si ir kt. Organinėje ežero dumblo dalyje gausu biologiškai aktyvių medžiagų – vitaminų, ypač B grupės, fermentų, aminorūgščių, antibiotikų, angliavandenių, estrogenų, humino rūgščių, bitumų frakcijų, augimo stimuliatorių ir kitų biostimuliatorių bei probiotikų. Šias bioaktyvias organines medžiagas ir B grupės vitaminus sintetina vandens telkinių zoo ir fitoplanktonas bei bentosas, tarp kurių yra įvairūs dumbliai, induočiai vandens augalai, mikroorganizmai ir grybšiai. Organinių mineralinių suspensijų, koloidų patenka ir su paviršiniu bei gruntiniu vandeniu (Katkevičius ir kt., 1998).

Sapropelio cheminė sudėtis, priklausomai nuo to, iš kokio ežero jis buvo iškastas pateikta 1.4 lentelėje (Mikulionienė ir Baležentienė 2009; Balevičienė ir kt. 2009).

1.4 lentelė. Sapropelio cheminė sudėtis

Table 1.4. Chemical composition of sapropel

Ežeras	Organinių medž. Kiekis %	N	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	pH
Dobilia	84±1,87	3,12±0,16	0,94±0,14	0,12±0,45	0,14±0,06	5,7±0,28
Kvietkinė	87±1,94	2,91±0,3	15,43±0,15	0,22±0,14	0,22±0,04	7,0±0,14
Obelija	26,5±0,98	0,32±0,04	32,12±0,14	0,17±0,1	0,31±0,01	7,3±0,28
Kerėplis	94,5	0,36–2,36	1,4	0,08	0,05	

Kompozitų gamybai tinka tik organinis sapropelis, kurio sudėtyje pelenų yra mažiau kaip 15 % (Žvironaitė 1993). Literatūroje rasta duomenų, kad sapropelis, kaip rišiklis, buvo tiriamos galimybės panaudoti biokuro briketų gamybai (Kozlovska 2012).

1.9.4. Cementas

Išanalizavus literatūrą, kompozitų, susidedančių iš PKS ir portlandcemenčio rišiklio bei priedų, surasti nepavyko. Cementinis rišiklis dažniausiai naudojamas kompozitams, kurių formavimo mišinyje užpildai yra medžio drožlės, Lenkijos mokslininkai yra atlikę tyrimus su nendrėmis bei šiaudais (Boltryk, Pawluczuk 2014). Cementinis rišiklis taip pat yra naudotas kompozitams su linų spalių užpildu (Khazma *et al.* 2010). Čekų mokslininkai atliko kompozitų tyrimus formavimui naudodami PKS ir MgO cementą (Številova *et al.* 2012) ar mišrią MgO pagrindu pagamintą rišiklį (Sassoni *et al.* 2014). Bene daugiausiai tyrimų yra atlikta su medienos–cemento kompozitais. Portugalų mokslininkų atlikta literatūros apžvalga parodė, kad galima apibrėžti kintamuosius, turinčius įtaką cemento ir medienos kompozitų savybes, t. y.: užpildų (medienos) rūšis, jų fizikinės cheminės savybės; užpildų dydis ir geometrija; cemento tipas; priedai (dažniausiai kietėjimo greitintojai); medienos–vandens–cemento proporcija, aplinkos temperatūra, nes nuo jos priklauso kietėjimo trukmė (Jorge *et al.* 2004).

1.9.4.1. Cemento hidratacija

Hidratacija yra cheminės reakcijos tarp vandens ir cheminių komponentų, esančių portlandcemente, rezultatas. Didžiausią dalį portlandcemente sudaro du kalcio silikatai, kurių kiekis yra nuo 70 iki 80 % (dikalcio silikatas – C₂S ir trikalčio silikatas C₃S). Kiti komponentai sudarantys portlandcementą yra trikalčio aluminatas (C₃A), tetrakalcio aliumoferitas (C₄AF) ir gipsas (Taylor 1990). Bendra cemento cheminė sudėtis pateikta 1.5 lentelėje.

1.5 lentelė. Tipinė įprastinio portlandcemenčio cheminė sudėtis (Taylor 1990)
Table 1.5. Typical chemical composition of cement

Komponento pavadinimas	Cheminė formulė	Sutrumpintas pavadinimas	Masė, procentais
Trikalcio silikatas	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	50
Dikalčio silikatas	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	25
Trikalcio aluminatas	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	12
Tetrakalcio aliumoferitas	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	8
Dvivandenis kalcio sulfatas (gipsas)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CSH ₂	3,5

Cheminės reakcijos tarp pagrindinių cemento komponentų ir vandens yra aprašomos lygtimis:

– C_3S ir C_2S hidratacijos reakcija: Dikalčio silikatai ir trikalčio silikatai reaguodami su vandeniu (sutrumpintai „H“) sudaro kalčio silikatų hidratatus ($C-S-H$) ir kalčio hidroksidą (CH):



– C_3A hidratacijos reakcija: Trikalčio aluminatas C_3A reaguoja su vandeniu ir sudaro C_2AH_8 ir C_4AH_{13} (heksagonalines fazes). Šie produktai yra termodinamiškai nestabilūs, todėl nenaudojant stabilizatorių ar įmaišų jie virsta į C_3AH_6 fazę (kubinė fazė). Cemento hidrataciją tešloje šiek tiek stabdo susidaręs CH . Sumaišius cementą su vandeniu, gautoje suspensijoje pirmiausiai susidaro C_4AH_{19} hidratai. Todėl C_3A fazės hidratacija kontroliuojama įmaišant gipso priedą į klinkerį, kuris leidžia išvengti greito kietėjimo. C_3A reaguoja su sulfato jonais susidariusiais tirpstant gipsui ir sudaro etringitą. Etringitas susidaro pagal formulę:

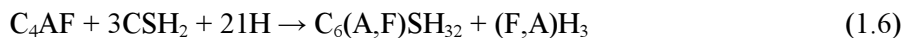


Etringitas yra stabilus tik tuomet, kai yra pakankamas kiekis sulfatų. Jei sulfatai sureaguoja prieš visišką C_3A hidrataciją, etringitas transformuojasi į monosulfo aluminatą, kaip parodyta formulėje:



Kitu atveju, jei yra kalčio hidroksido taip pat susidaro C_4AH_{13} . (Taylor 1990)

– C_4AF hidratacijos reakcija: tetrakalčio aliumo ferito fazės hidratacijai ir fizikinėms mechaninėms savybėms skiriama daug mažiau dėmesio, nes hidratuodamasis C_4AF panašiai elgiasi ir sudaro tuos pačius produktus kaip C_3A , tačiau reakcija yra lėtesnė. Sumaišius su vandeniu, kalčio hidroksidu ir gipsu C_4AF reaguoja pagal formules (Taylor 1990):

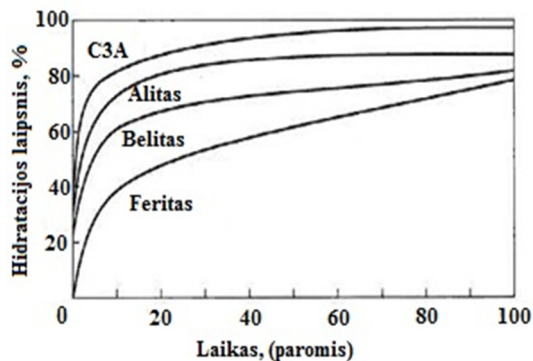


Cemento komponentų hidratacijos charakteristikos apibendrintai pateiktos 1.6 lentelėje.

1.6 lentelė. Cemento komponentų hidratacijos charakteristikos (Mindess ir Young 2003)
Table 1.6. Hydration characteristics of cement minerals (Mindess ir Young 2003)

Komponentai	Reakcijos greitis	Išskiriamas šilumos kiekis	Cemento savybės	
			Stipris	Šilumos išskyrimas
C_3S	Vidutinis	Vidutinis	Didelis	Didelis
C_2S	Lėtas	Mažas	Pradžioje mažas, vėliau didelis	Mažas
C_3A+CSH_2	Greitas	Labai didelis	Mažas	Labai didelis
$C_4AF+CSH_2$	Vidutinis	Vidutinis	Mažas	Vidutinis

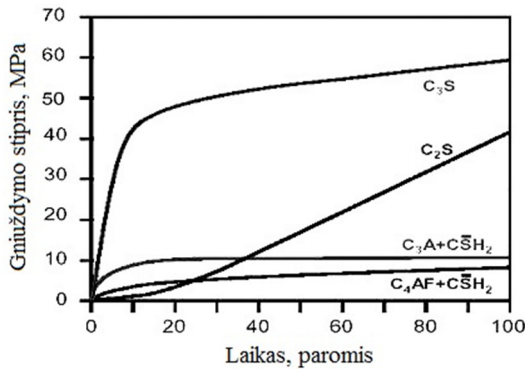
JAV mokslininkų (Mindess ir Young, 1990) duomenimis, cemento hidratacijos metu pirmiausiai įvyksta C_3S (alito) ir C_2S (belito) hidratacija. C_4AF hidratavosi lėčiau nei C_3S (1.12 pav.).



1.12 pav. Cemento mineralų hidratacijos greitis (Mindess ir Young, 1990)

Fig. 1.12. Hydration speed of cement minerals (Mindess ir Young, 1990)

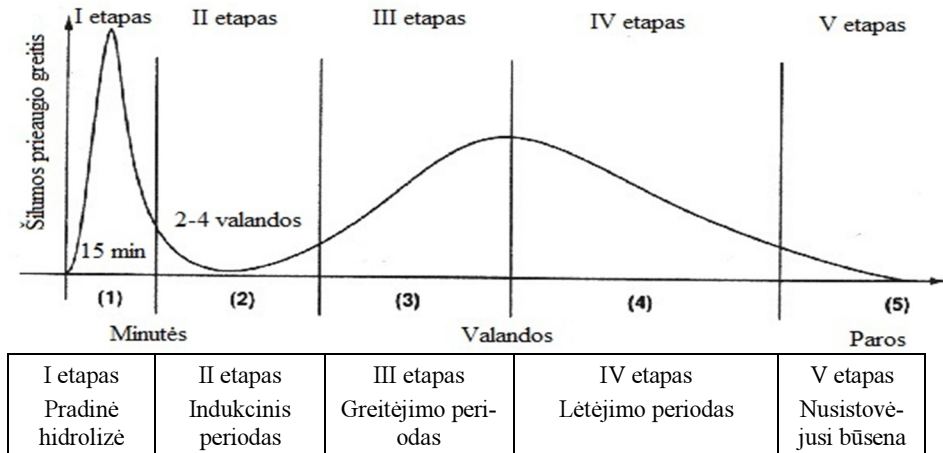
Faktinis hidratacijos greitis priklauso nuo cemento dalelių dydžio (Mindess ir Young, 1990). 1.13 paveiksle pavaizduotas cemento gryną komponentų stiprio ir kietėjimo trukmės priklausomybė. Paveiksle aiškiai matyti, kad didžiausią stiprį portlandcemenčiui suteikia kalcio silikatai. Ankstyvąjį stiprį daugiausiai suteikia C_3S (po 3 – 4 savaičių); C_3S ir C_2S vienodai įtakoja galutinį cemento akmens stiprį.



1.13 pav. Grynų cemento komponentų gniuždymo stiprio didėjimas (Mindess ir Young, 1990)

Fig. 1.13. Compressive strength growth of the pure cement components (Mindess ir Young, 1990)

Visos portlandcemenčio hidratacijos reakcijos yra egzoterminės, t. y. jų metu išsiskiria šiluma. Tai reiškia, kad kietėjimo metu betonas yra nuolat šildomas jo viduje generuojamos šilumos. Temperatūros didėjimas priklauso nuo to, kaip greitai šiluma yra išlaisvinama ir kaip greitai atiduodama aplinkai. Šilumos pokyčio greitis yra svarbi savybė betonams. Šilumos pokyčio greitis, hidratacijos etapai ir hidratacijos laikas bei charakteristikos pateiktos 1.14 paveiksle.



1.14 pav. Grynų cemento komponentų gniuždymo stiprio didėjimas (Mindess ir Young, 1990)

Fig. 1.14. Compressive strength growth of the pure cement components (Mindess ir Young, 1990)

1.9.4.2. Lignoceliuliozinių medžiagų poveikis cemento hidratacijai

Kaip jau buvo minėta anksčiau, kanapių spalių cheminė sudėtis yra artima beržo medienos cheminei sudėčiai (Danielewicz ir Surma–Ślusarska 2010), todėl komplikuoto cementinio rišiklio ir kanapių spalių užpildo suderinamumo problemos yra tos pačios kaip ir su medienos drožlėmis. Pagrindinė problema, ribojanti medienos ir cemento plokščių gamybą, yra blogas cemento ir lignoceliuliozinių užpildų suderinamumas (Sandermann, *et al.* 1960; Biblis and Lo, 1968; Moslemi *et al.* 1983). Cemento ir kanapių spalių suderinamumą komplikuoja organinės kilmės iš PKS išsiskiriančios medžiagos. Šios medžiagos daugiausiai susideda iš šių grupių: terpenai, riebiosios rūgštys, taninai, angliavandeniai ir neorganinės medžiagos (Fengel ir Wegener, 1984). Hidrolizuojantys taninai yra tirpūs vandenyje. Buvo nustatyta, kad rūgštiniai taninų dariniai (cukraus rūgštys, galio rūgštys, elago rūgštys) slopina cemento rišimąsi ir sumažina cementinio akmens stiprį (Milestone, 1979 ir Miller, 1991). Bendras kiekis fenolių ir angliavandenių produktų, kurie ekstrahuoja iš medienos, įtakoja cemento hidrataciją. Didžiausią slopinantį efektą turi vandenyje tirpstančios medžiagos (Frybort *et al.* 2008).

Kaip minėta anksčiau, yra gerai žinoma, kad organinės medžiagos slopina cemento rišimąsi. Jų junginiai turi HO–C–H grupes, kurios laikomos aktyviomis grupėmis stabdančiomis portlandcemenčio hidratacijos procesą. Stabdymo mechanizmas yra aiškinamas adsorbicija. HO–C–H grupės absorbuojamos ant trikalčio aluminato (C_3A) ir trikalčio silikato (C_3S) paviršių, taip suformuodamos ant grūdelių sluoksnį, kuris trukdo patekti vandeniui į grūdelio branduolį. OH grupės esančios karboksirūgštyse taip pat laikomos adsorbicijos grupėmis. C_3A hidratacija yra stipriai slopinama organinių priemaišų. Organinės priemaišos turi įtaką kalcio hidroksido užuomazgų susidarymą C_3S hidratacijos reakcijos metu, tuo pačiu lemia hidratacijos neveiklios būsenos periodo pailgėjimą. Cukrų hidrataciją lėtinantis poveikis yra grindžiamas cukrų stabilumu šarminiame tirpale. Gliukonatai stabdo visų cemento fazių hidrataciją (Ahn, 1981).

1.9.4.3. Pluoštinių kanapių spalių užpildo mineralizavimas

PKS esantys vandenyje tirpūs ar bazinėje aplinkoje tirpūs junginiai slopina cemento hidrataciją (Semple ir Evans 2000). Pagrindiniai junginiai, slopinantys cemento hidrataciją, kompozite iš cemento ir augalinės kilmės užpildų, yra cukrūs ir dalis hemiceliuliozės, kuri tam tikromis sąlygomis gali suskilti į cukrų (Thomas *et al.* 1983; Bilba *et al.* 2003). Taip pat nustatyta, kad kartu su minėtais cukrumis cemento hidrataciją gali slopinti krakmolai ir taninai (Vaickelionis ir Vaickelionienė 2006). Kitos ekstrakcinės medžiagos, sunkinančios cemento ir augalinės kilmės užpildų suderinamumą, yra dervos, riebiosios rūgštys, terpenai

ir terpenoidai, paprasti cukrūs ir druskos (Pehanich *et al.* 2004). Cheminės medžiagos, tokios kaip CaCl_2 , (Semple ir Evans 2004, Courard *et al.* 2011) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Beck *et al.* 2004), $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}$ (skystas stiklas) (Ma *et al.* 2000), kartais dar vadinamos mineralizavimo agentais (mineralizatoriais), pagerina cemento ir augalinės kilmės užpildų suderinamumą. Kartais yra naudojami kompleksiniai mineralizatoriai, pavyzdžiui $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (gesintos kalkės). Kaip mineralizatorių naudojant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ jis neleidžia iš organinių užpildų išsiskirti cukrums bei sumažina jų higroskopiškumą ir vandens įgertį. Hidrato formoje aliuminio sulfatas yra rūgštinis (pH= 3–5). Gesintos kalkės ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) padidina aliuminio sulfato efektyvumą, neutralizuoja $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sudarytą rūgštinę aplinką ir pagerina mišinio technologiškumą (Boltryk ir Pawluczuk 2014). Užpildų mineralizavimas taip pat lemia geresnę adheziją tarp užpildų ir cemento tešlos (Małaszkievicz ir Boltryk 2008).

Skystas stiklas, skirtingai nei kalcio chloridas ar aliuminio sulfatas, sukuria plėvelę ant augalinės kilmės užpildo ir apsaugo nuo kenksmingų cemento hidratacijai medžiagų skverbimosi iš užpildų į cementą. Tačiau naudojant minėtąjį priedą gaunami iki 50 % mažesnio stiprio gaminiai nei naudojant kalcio chlorido ar aliuminio sulfato priedus (Бозылев ir Ягубкин 2011).

1.10. Suformuotų pluoštinių kanapių spalių kompozitų savybės

Literatūroje daugiausiai tyrimų atlikta su kompozitais, kurių užpildas yra PKS, o rišiklis – kalkės (negesintos kalkės, gesintų ir negesintų kalkių mišiniai, taip pat mišrus kalkių ir cemento rišiklis, bei kalkių ir pucolaninio priedo rišiklis) (Walker *et al.* 2014, Tronet *et al.* 2014, Brujin *et al.* 2009).

Atlikus literatūros analizę, apibendrintos kompozitų su kalkiniu rišikliu savybės pateiktos 1.7 lentelėje.

1.7 lentelė. Kompozitų su kalkiniu rišikliu fizikinės savybės

Table 1.7. Chemical composition of sapropel

Savybė	Literatūros šaltinis		
	Walker <i>et al.</i> 2014	Elfordy <i>et al.</i> 2008	Bruijn <i>et al.</i> 2009
Tankis, kg/m^3		291–607	
Gniuždymo stipris, MPa	0,29–0,39	0,18–0,85	0,15–0,83
Šilumos laidumo koeficientas, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$		0,179–0,542	
Lenkimo stipris, MPa	0,11–0,13	0,832–1,20	

1.7 lentelės pabaiga

Tamprumo modulis, MPa		5–35	12,65–49,40
Rišiklio tipas	Kalkės	Kalkės	Mišri

1.11. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Mokslinėje literatūroje daugiausiai nagrinėjama suformuotų kompozitų su PKS užpildu savybės, informacijos apie PKS savybes, tokias kaip šilumos laidumo koeficientas, literatūros analizės metu nerasta. Užpildo fizikinės savybės lemia galutines kompozito savybes, todėl svarbu ištirti PKS šilumos laidumo koeficiento priklausomybę nuo frakcijos dydžio.

2. Mokslinėje literatūroje sapropelio naudojimas statybinių medžiagų kūrimui yra mažai ištirtas, daugiausiai tyrimų atlikta su sapropeliu jį naudojant kaip trąšas. Sapropelio savybės ir cheminė sudėtis priklauso nuo daugelio gamtoje vykstančių procesų bei vandens telkinio, kuriame jis susiformavo, ekosistemos sudėties, būtina kiekvienos sapropelio imties savybių, tokių kaip organinių medžiagų kiekis, drėgnis, kontrolė.

3. Literatūros analizės metu nustatyta, kad daugiausiai tyrimų yra atlikta su kalkiniu rišikliu. Kalkinis rišiklis užtikrina medžiagos ekologiškumo reikalavimus, tačiau jį naudojant nepasiekiamos pakankamos mechaninės savybės konstrukcinių elementų įrengimui, bei gaunami tik vidutinio energetinio efektyvumo kompozitai.

4. Naudojant įvairius priedus bei technologinius procesus galima pagerinti kompozitų fizikines mechanines savybes esant tai pačiai žaliavų išėigai, todėl svarbu minėtuosius parametrus pritaikyti kompozitams su PKS užpildu.

Darbo tikslui pasiekti, darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti PKS fizikines savybes ir parinkti racionalią jo granulimetrinę sudėtį kompozito gamybai.

2. Sukurti termoizoliacinį akustinį ir termoizoliacinį konstrukcinį kompozitą, įvertinant rišiklių bei technologinių parametrų svarbą jų gamybai.

3. Ištirti priedų (mineralizuojančių, plastifikuojančių, armuojančių, hidrofobizuojančių) poveikį fizikinėms – mechaninėms kompozitų savybėms ir struktūros susidarymui.

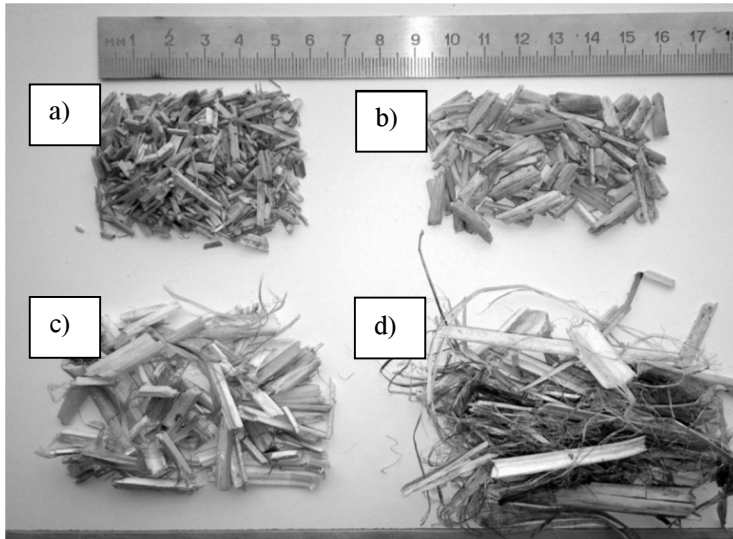
2

Statybinio kompozito iš pluoštinių kanapių spalių tyrimo metodai ir naudotos medžiagos

Šiame skyriuje aprašomos tyrimams naudotos medžiagos, jų apdorojimo būdai, naudota įranga, formavimo mišinių sudėtys, bandinių paruošimas, makro– ir mikrostruktūrų tyrimų, šilumos laidumo, vandens garų pralaidumo nustatymo ir atsparumo šalčiui nustatymo metodikos.

2.1. Tyrimų metu naudotas kompozito užpildas

Kompozite kaip užpildas buvo naudota USO 31 rūšies PKS, užauginti pietvakarinėje Lietuvos dalyje. Pradinė PKS žaliava gauta su atskirtu ilguoju pluoštu, bei dalinai atskirtu trumpuoju pluoštu. Gauti neapdoroti PKS buvo frakcionuojami (sijojami). Kaip užpildas kompozite buvo naudoti 2,5–5, 5–10 ir 10–20 ir didesnės nei 20 mm frakcijos PKS (2.1 pav.).



2.1 pav. Pluoštinių kanapių spaliai: a) – 2,5–5 mm frakcija;

b) – 5–10 mm frakcijos, c) – 10–20 mm frakcijos, d) – >20 mm frakcijos

Fig. 2.1. Fibre hemp shives: a) – 2,5/5 mm fraction, b) – 5–10 mm fraction,

c) – 10–20 mm fraction, d) – >20 mm fraction

Kaip matome 2.1 paveiksle 2,5–5 ir 5–10 mm frakcijos spaliuose trumpo pluošto likučių nėra, 10–20 mm frakcijos PKS galime pastebėti nedidelį kiekį pluošto, o didesnės nei 20 mm frakcijos spaliuose yra pakankamai didelis kiekis kanapių pluošto.

2.2. Rišikliai

Didžiausias dėmesys disertacijoje skirtas kompozitams susidedantiems iš pluoštinių kanapių spalių (PKS) užpildo ir sapropelinio bei cementinio rišiklių, tačiau disertacijos rengimo metu buvo atlikti apžvalginiai tyrimai ir su krakmolo, molio, kalkių rišikliais. Ištyrus kompozitų savybes, nustatyta, kad racionaliausias termoizoliacinio kompozito gamybai yra sapropelinis rišiklis, o termoizoliacinio–konstrukcinio kompozito cementinis rišiklis.

2.2.1. Sapropelio rišiklis

Kompozito formavimui buvo naudotas organinis sapropelis iš Kerėplio ežero Trakų rajone. Sapropelis buvo kasamas geologiniais šaukštais, maždaug iš 3–5 m gylio skaičiuojant nuo dugno pradžios. Cheminė sapropelio iš Kerėplio ežero sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Sapropelio iš Kerėplio ežero cheminė sudėtis.

Table 2.1. Chemical composition of sapropel from Kerėplis lake

Organinių medžiagų kiekis, %	N	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O
96,5	0,36–2,36	1,4	0,08	0,05

Sapropelio rišiklio kiekis PKS kompozite buvo parenkamas pagal jame esančių sausų medžiagų kiekį, skaičiuojant nuo PKS masės. Sapropelis koloidinės sistemos ryšių aktyvavimui buvo trinamas 700W galios trintuvu Kenwood HB720.

2.2.2. Cementas

Kompozitų formavimui su cementiniu rišikliu buvo naudotas AB „Akmenės cementas“ portlandcementis CEM I 52,5R, atitinkantis standarto EN 197–1 reikalavimus. Deklaruojamos eksploatacinės savybės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Deklaruojamos portlandcemenčio eksploatacinės savybės.

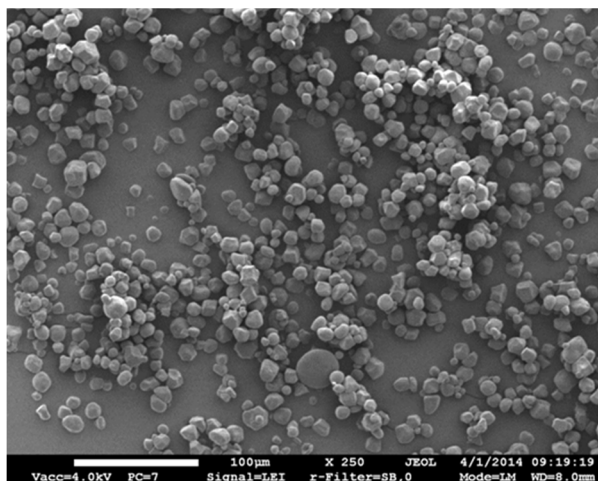
Table 2.2. Declarative performance of cement

Savybė	Vertės
Gniuždymo stipris, MPa:	
Ankstyvasis stipris	≥30,0
Standartinis stipris	≥52,5
Rišimosi pradžia, min	≥45
Tūrio pastovumas, mm	≤10
Kaitmenys, %	≤5,0
Netirpmenys, %	≤5,0
Sulfatų (SO ₃) kiekis, %	≤4,0
Chloridų kiekis, %	≤0,1

Cemento cheminė sudėtis: 64,02 % CaO, 20,09 % SiO₂, 4,84 % Al₂O₃, 3,87 % Fe₂O₃, 2,83 % SO₃, 4,35 % laisvojo CaO, mineralinė sudėtis 65,8 % C₃S, 11,8 % C₂S, 5,2% C₃A, 7,8 % C₄AF.

2.2.3. Krakmolas

Kompozito formavimui buvo naudotas kukurūzų krakmolas (gamintojas ROQUETTE FRERES, Prancūzija). Morfologinė krakmolo struktūra pateikta 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Krakmolo dalelės (didinimas x250)

Fig. 2.2. Starch particles (magnification x250)

Kukurūzų krakmolas yra balti, bekvapiai milteliai, kurių piltinis tankis yra apie 0,5 kg/l. Krakmolas yra netoksiška, biologiškai skaidi, aplinkai nekenksminga medžiaga. Krakmolo milteliai yra netirpūs 20 °C temperatūros vandenyje, o 90 °C vandenyje tirpūs (brinksta).

2.2.4. Kalkės

Kompozito formavimui su kalkiniu rišikliu naudotos negesintos kalcitinės CL90 tipo kalkės, atitinkančios EN 459–1 standartą.

2.2.5. Molis

Molis. Bandinių formavimui buvo naudoti molio milteliai, kurių frakcija 0–2 mm, smėlingumas ne didesnis kaip 15 %.

2.3. Priedai

Tam, kad būtų pagerintos kompozitų su PKS užpildu savybės buvo naudoti armuojantys, hidrofobizuojantys, plastifikuojantys, mineralizuojantys priedai.

2.3.1. Priedai naudoti kompozitų su sapropeliniais rišikliais tyrimams

Armuojantis priedas

Sapropelio koloidinėje sistemoje yra labai didelis kiekis vandens, jam šalinantis džiovimo metu pasireiškia labai didelės susitraukimo deformacijos. Tam, kad sumažintume defektus atsirandančius susitraukimo metu buvo naudotas armuojantis priedas – popieriaus pramonės vandens filtravimo filtrų atlieka (PPVFFA). PPVFFA struktūra sudaryta iš smulkių celiuliozės plaušelių, kurie nusėda vandens filtravimo filtruose. PPVFFA drėgnis – 58–70 %. Priedas į kompozito formavimo mišinį įvedamas jį pertrinant kartu su sapropeliu. Dėl tolygesnio pasiskirstymo formavimo mišinyje buvo permaišoma su vandeniu buitiniu elektriniu plaktuvu „Sencor SBL 4371“, rankiniu būdu išmaišoma su sapropeliu, ir mišinys permalamas smulkintuvu Kenwood HB720.

Hidrofobizuojantis priedas

Dėl atviraporės PKS struktūros kompozitai pasižymi didele vandens įgertimi, todėl juos būtina hidrofobizuoti. Kompozito hidrofobizavimui buvo pasirinkta naudoti tekstilės pramonėje naudojamą hidrofobizatorių Beiphob FR. Beiphob FR yra fluoralkilakrilato kopolimeras. Jis yra baltos spalvos skystis, kurio pH 4–5, apytikriai 1000 kg/m³ tankio. Kompozito paviršius padengiamas purškimo būdu. Ant kompozito paviršiaus užpurškus hidrofobizatorių jis buvo kietinamas ventiliuojamoje džiovinimo spintoje 15 min 160 °C temperatūroje.

2.3.2. Priedai naudoti kompozitų su cementiniais rišikliais tyrimams

Mineralizatorius

PKS buvo mineralizuojami apdorojant juos aliuminio sulfato tirpalu ir kalkių pienu. Aliuminio sulfato tirpalui ruošti buvo naudoti 0–0,8 mm frakcijos Al₂(SO₄)₃·16H₂O milteliai, kurių piltnis tankis 1550 kg/m³. Tirpalo pH vandenyje – 3–3,8. Kalkių pienui ruošti buvo naudotos CL 90S klasės gesintos kalkės bei distiliuotas vanduo.

Superplastiklis

PKS įgeria didelį kiekį vandens. Tam, kad sumažintume vandens – cemento santykį (V/C) formavimo mišinyje, tuo pačiu gautume kuo geresnes mechanines savybes buvo naudojamas superplastiklis (SP) polikarboksilato eterių (PCE) pagrindu.

2.4. Pluoštinių kanapių spalių ir jų kompozitų savybių nustatymo metodikos

2.4.1. Pluoštinių kanapių spalių tankio nustatymo metodika

Kanapių spalių tankis buvo nustatomas pagal Termoizoliacijos mokslo instituto mokslininkų (Gnip, Keršulis 1999) sukurtą „Granuliuotų termoizoliacinių medžiagų tankio nustatymo metodiką“. Tankio nustatymui buvo naudojamas cilindras, kurio skersmuo 225 mm, metalinė plokštelė bei adatiniai stormačiai. Buvo sveriami 200 ± 1 g kanapių spalių ir jie talpinami į cilindrą, kuris pastatomas ant metalinės plokštelės (2.3 pav.). Į cilindrą su kanapių spaliais buvo įstatomas adatinis stormatis su apkrovomis nuo 50 Pa iki 2000 Pa. Kiekviena apkrova apkrauti bandiniai buvo laikomi 3 minutes.



2.3 pav. Birių medžiagų tankio nustatymo įranga

Fig. 2.3. Equipment of density measurement of Loose-Fill materials

Kanapių spalių tankis buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\rho_0 = \frac{m}{0,785 \cdot D^2 \cdot h}, \quad (2.1)$$

čia m – kanapių spalių bandinio masė (200 g.), D – cilindro skersmuo (22,5 cm), h – cilindre suspausto kanapių spalių sluoksnio aukštis.

Kanapių spalių tankio nustatymui paimti 5 bandiniai po 200 g. Tankio nustatymas buvo atliekamas esant 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750 ir 2000 Pa apkrovoms. Pagal gautus eksperimentinius duomenis buvo nustatyti 5 bandinių tankio vidurkiai ir apskaičiuota tankio pokyčio nuo apkrovos priklausomybė.

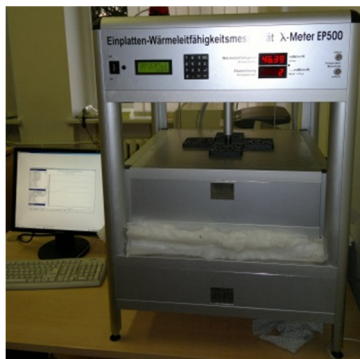
2.4.2. Užpildo granulimetrinės sudėties nustatymo metodika

PKS užpildo granulimetrinė sudėtis nustatyta pagal LST EN 933–1. Sijojimui naudoti sietai su apvaliomis akutėmis, kurių skersmuo – 20, 10,5, 2,5, 1,25 ir 0 mm, tyrimui buvo paimta 5 bandiniai po 200 gr.

2.4.3. Šilumos laidumo koeficiento nustatymo metodika

PKS šilumos laidumo koeficiento matavimai atlikti pagal LST EN 12667 standarto metodiką, naudojant šilumos laidumo matavimo prietaisą λ -Meter EP 500 (Vokietija), kuris pavaizduotas 2.4 paveiksle.

Matavimo prietaiso ribos – nuo 0,005 iki 0,250 W/(m·K), matavimų paklaida mažesnė nei 1,5 % (dažniausiai mažesnė nei 0,5 %). Šilumos laidumo matavimo prietaisas sujungtas su kompiuteriu. Visi matavimų parametrai – matavimų temperatūra, matavimų tikslumas, bandinių apspaudimas arba storis – valdomi kompiuteriu.



2.4 pav. Šilumos laidumo matavimo įranga λ -Meter EP 500

Fig. 2.4. Equipment of thermal conductivity measurement λ -Meter EP 500

Prietaisas matuoja per bandinį praeinantį šilumos srautą. Tarp prietaiso plokščių sudaromas 10 °C temperatūrų skirtumas bei 10 °C vidutinė matavimo temperatūra ir matuojamas šilumos srauto tankis. Vienoje prietaiso plokštėje palaikoma 5 °C temperatūra, o kitoje 15 °C temperatūra. Matavimas atliekamas tol, kol nusistovi šilumos srautas ir išlieka nusistovėjęs ne mažiau kaip 60 minučių.

Šilumos laidumo koeficiento priklausomybės nuo tankio nustatymui PKS buvo pilami į iš anksto paruoštas 500 x 500 mm formas, pagamintas iš polistireninio putplasčio ir polietileninės plėvelės. Tam, kad gautume skirtingo tankio bandinius, bandiniai šilumos laidumo matavimo prietaise bandiniai buvo apkraunami skirtingomis apkrovomis (nuo 50 iki 2000 Pa). Pasvėrus 2400 g ($\pm 0,1$ g tikslumu) nefrakcionuotų kanapių spalių, jie buvo tolygiai, maždaug iš

10 cm aukščio, pilami į pasigamintą formą. Supylus pasvertą kiekį kanapių spalių, buvo išlyginamas kaupas ir atsargiai dedama į šilumos laidumo koeficiento matavimo prietaisą.

PKS kompozitų su saptopelinium ar cementiniu rišikliais šilumos laidumo koeficientui nustatyti naudotas kompiuterizuotas šilumos laidumo koeficiento nustatymo įrenginys LaserComp FOX 304 (JAV), kuris yra pavaizduotas 2.5 paveiksle.



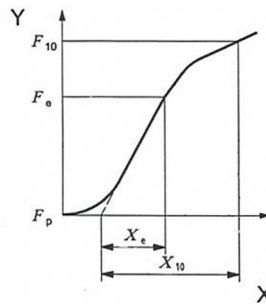
2.5 pav. Šilumos laidumo koeficiento nustatymo įranga LaserComp FOX 304
Fig. 2.5. Equipment of thermal conductivity measurement LaserComp FOX 304

Įrenginio matavimo ribos nuo 0,01 W/(m·K) iki 0,50W/(m·K), matavimų tikslumas ~ 1 %. Temperatūrų perkritis tarp matavimo plokščių – 20°C. λ buvo nustatomas tolygaus vienkrypčio šiluminio srauto matavimo tarp dviejų plokščių būdu, vidutinėje 10 °C temperatūroje. Viršutine įrenginio plokšte bandiniai buvo apspausinti naudojant 1000 Pa apkrovą. Atskirų frakcijų bandiniai buvo supilti į 300x300 mm dydžio formas, išlygintas bandinio paviršius ir atsargiai dedama į prietaisą.

Kompozitų šilumos laidumo koeficiento tyrimams taip pat buvo naudojamas LaserComp FOX 304 prietaisas.

2.4.4. Gniuždymo stiprio nustatymo metodika

Bandinių su saptopelinium rišikliu gniuždymo stipris buvo nustatomas pagal standartą LST EN 826:2013 naudojant kompiuterizuotą įrangą „Haunsfield–H10KS“ ir programą „Qmat Professional“. Bandymui buvo paruošta po 3 kiekvienos kompozito sudėties 50x50xd (kur d yra bandinio aukštis) bandinius. Prieš bandymą bandiniai buvo kondicionuojami 72 valandas 23±5 °C temperatūros ir 50±5% santykinės oro drėgmės sąlygomis. Gniuždymo greitis pagal standartą LST EN 826:2013 0,1·d/min, pradinė apkrova 250 Pa. Su įrenginio Hounsfield–H10KS programine įranga buvo nustatyti įtempiai esant 10 % bandinio deformacijai (2.6 pav.).



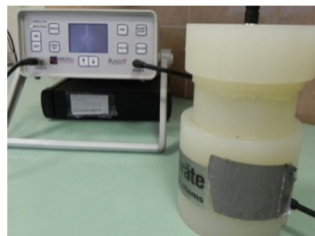
2.6 pav. Principinė gniuždymo įtempio nustatymo schema: F_p – jėga atitinkanti pradinį apkrovimą, F_e – jėga atitinkanti proporcingumo ribą, F_{10} – jėga esant 10 % deformacijai, X_e – poslinkis atitinkantis pro–porcingumo ribą, X_{10} – poslinkis esant 10 % deformacijai

Fig. 2.6. Principal scheme of compressive stress determination: F_p – preload force, F_e – corresponding force to the limit of proportionality, F_{10} – Force at 10 % deformation, X_e – displacement which corresponding to the limit of proportionality, X_{10} – displacement at 10 % of deformation

Kompozitų su cementiniu rišikliu gniuždymo stipris nustatytas pagal standartą EN 772–1 standartą, naudojant laboratorinį presą Tinius Olsen H200 KU, maksimali apkrova – 200 kN, apkrovos tikslumas $\pm 0,5$ %, pozicionavimo tikslumas $\pm 0,01$ % apkrovimo greitis – $0,05$ (N/mm²)/s. Gniuždymo stipris buvo nustatomas po 7 ir po 28 parų kietėjimo.

2.4.5. Ultragarso impulso sklidimo greičio nustatymo metodika

Ultragarso impulso sklidimo greičiui (UIG) nustatyti buvo naudojami $70 \times 70 \times 70$ mm kompozito su cementiniu rišikliu bandiniai. Laikas, per kurį ultragarsinės bangos pereina per bandinį, buvo matuojamas statmenai bandinių formavimo kryptimi.



2.7 pav. Ultragarso impulso greičio nustatymo įranga Pundit 7
Fig. 2.7. Equipment for Ultrasonic pulse velocity measurement Pundit 7

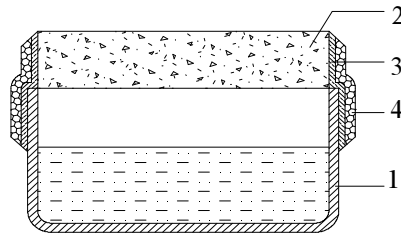
UIG buvo skaičiuojamas pagal metodiniuose nurodymuose LST EN 12504–4 „Testing concrete – Part 4: Determination of ultrasonic pulse velocity“. Ultragarso greičio impulso nustatymas“ pateiktą formulę:

$$V_{UIG} = \frac{l}{\tau \cdot 10^{-6}}, \text{ m/s}, \quad (2.1)$$

Čia l – kompozito bandinio ilgis, m, τ – signalo sklidimo laikas, s, 10^{-6} – konvercijos koeficientas.

2.4.6. Laidumas vandens garams

Kompozito su saptopeliniumi rišikliu laidumo vandens garams savybės nustatytos reguliuojamo temperatūrinio režimo kameroje pagal LST EN 12086 metodiką. Bandinių paruošimo schema pateikta 2.8 paveiksle.



2.8 pav. Bandinio paruošimo garų laidumo eksperimentui schema:

- 1 – drėgmę absorbuojanti medžiaga; 2 – bandinys; 3 – sandarinimo medžiaga;
4 – sutvirtinimo juosta

Fig. 2.8. Preparation of specimen for experiment of water vapour permeability:
1 – desiccant/aqueous saturated material; 2 – test specimen; 3 – sealant;
4 – tape

Naudota kalcio chlorido (CaCl_2) druska, užtikrinanti 0 % santykinę drėgnį, o klimatinėje kameroje, kurioje buvo laikomi bandiniai, buvo palaikoma 23 ± 1 °C temperatūra bei 50 ± 2 % santykinė oro drėgmė. Bandyta po 3 ($100 \times 100 \times 50$) mm dydžio bandinius.

2.4.7. Drėgnio nustatymo metodika

Medžiagų drėgnis buvo nustatomas pagal LST EN 12570. Prieš džiovinimą bandiniai buvo pasverti 0,1% tikslumu. Pasverti bandiniai dedami į ventiliuojamą džiovinimo krosnį, kurioje palaikoma 105 ± 2 °C temperatūra ir džiovinama iki pastovios masės. Pastovi masė laikoma pasiekta, kai masės pokytis sveriant tris kartus kas 24 h skiriasi mažiau kaip 0,1 %.

Sapropelio drėgnis buvo nustatomas džiovinant 100 g svėrimas atliekamas 0,1 g tikslumu.

Drėgnis apskaičiuojamas pagal formulę 2.2:

$$W = \frac{m_d - m_s}{m_s} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

Čia W – drėgnis, m_d – drėgno bandinio masė, m_s – sauso bandinio masė. Drėgnio nustatymui buvo paimti bandiniai iš 5 maišų.

2.4.7. Organinių medžiagų kiekio nustatymas

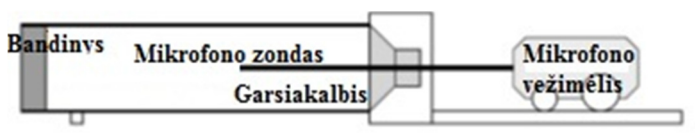
Organinių medžiagų kiekis sapropelyje buvo nustatomas kaitinant išdžiovintą bandinį 600 °C temperatūroje. Organinių medžiagų kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$O.M. = \frac{m_s - m_k}{m_s} \cdot 100 - CO_2, \% \quad (2.3)$$

Čia m_s – sausos medžiagos kiekis, g; m_k – medžiagos likutis po kaitinimo, g; CO_2 – anglies dioksido kiekis, %.

2.4.8. Garso sugertis

Garso sugerties tyrimas atliekamas pagal LST EN ISO 10534. Interferometro metodas pagrįstas statmenai krentančiomis ir atspindėtomis plokščiosiomis bangomis, kurios sklinda lygiagrečiai su interferometro ašimi. Randamos tikslios vertės, esant šioms sąlygoms (neskaitant paklaidų, atsirandančių dėl matavimo ir montavimo). Reikalingas tiriamo objekto bandinys, kurio dydis atitinka interferometro skerspjūvio plotą. Įvertinimas prasideda nuo interferometre matuojamų minimalių ir maksimalių garso slėgio lygių tam tikrose stovinčių bangų vietose. Šios, atitinkamai, vadinamos mazgais ir pūpsniais.

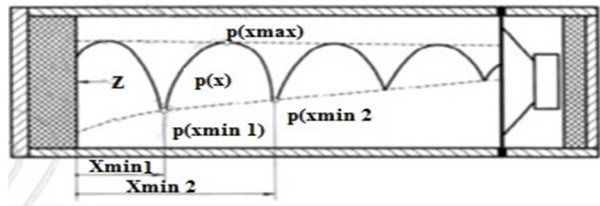


2.9 pav. Garso sugerties tyrimo interferometru schema

Fig. 2.9. Scheme of sound absorption measurement with interferometer

Garso slėgio amplitudės mazguose ir pūpsniuose matuojamos su zonduojančiu mikrofonu, kuris yra prikabinatas prie judančio vežimėlio, riedančios vėžiose ant sugraduoto atstumo matuoklio (2.7 pav.). Bandinys statomas viename gale, o garsiakalbis, esantis priešais, generuoja akustinę bangą p_i , kuri keliauja

vamzdžiu ir atspindi nuo bandinio. Bangų fazių interferencija (krentančios ir atspindėtos bangų superpozicija $p = p_i + p_r$) lems stovinčių bangų susidarymą vamzdyje (2.8 pav.), t. y. slėgio maksimumai susidarys, kai p_i ir p_r yra fazėje, o minimumai – jiems esant priešingose fazėse. Jei krentanti banga yra atspindėta 100 %, tai krentančios ir atspindėtos bangos amplitudės yra vienodos; garso slėgis mazguose yra nulinis, o pūpsniuose – dvigubas. Jei bandinys sugeria nors dalį krentančios bangos energijos, tai krentančioji ir atspindėta bangos yra skirtingų amplitudžių; mazguose garso slėgis didėja.

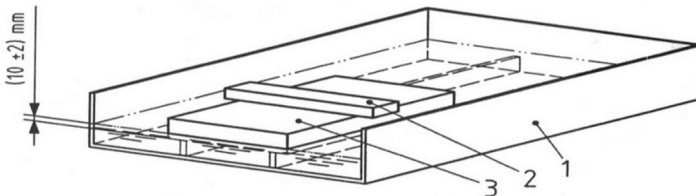


2.10 pav. Stovinčios garso bangos interferometre
Fig. 2.10. Standing sound waves in the interferometer

Garso slėgio maksimumo (pūpsnyje) ir minimumo (mazge) santykis vadinamas stovinčios bangos santykiu (angl., standing wave ratio). Šis santykis, kurio vertė visada didesnė ar lygi vienetui, yra naudojamas nustatyti bandinio atspindžio koeficiento dydį r , sugerties koeficientą α ir normotąją varžą $Z(\omega)$ ar tariamąjį laidumą G .

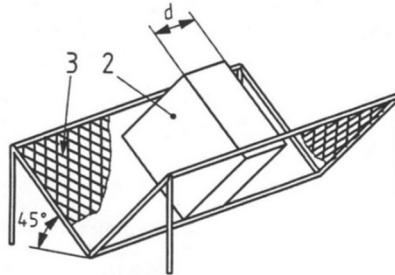
2.4.9. Trumpalaikis vandens įmirkis

Trumpalaikis vandens įmirkis buvo nustatomas pagal LST EN 1609 standarto A metodą. Pasverti 0,1 g tikslumu bandiniai talpinami į tuščią vandens talpyklą ir apkraunami pakankama apkrova, kad įpylus į talpyklą vandenį jie būtų dalinai panardinti. Į talpyklą atsargiai pilama tiek vandens, kad panardinimo gylis būtų (10 ± 2) mm (2.11 pav.).



2.11 pav. Trumpalaikio vandens įmirkio bandymo principinė schema:
1 – vandens talpa; 2 – apkrova išlaikanti bandinį panardintą; 3 – bandinys
Fig. 2.11. Principal scheme of short time water absorption test:
1 – water tank, 2 – load which keeps the sample in the water, 3 – sample

Po 24 val. ± 30 min bandiniai išimami iš vandens ir padėti ant tinklelio 45° kampu, sausinami ($10 \pm 0,5$) min (2.12 pav.).



2.12 pav. Įranga bandinių sausinimui. 2 – bandinys, 3 – tinklelis
Fig. 2.12. Equipment for samples drying: 2 – sample, 3 – grid

Nusausinti bandiniai pasveriami ir apskaičiuojamas jų trumpalaikis vandens įmirkis pagal 2.4 formulę

$$W_p = \frac{m_{24} - m_0}{A_p}, \% \quad (2.4)$$

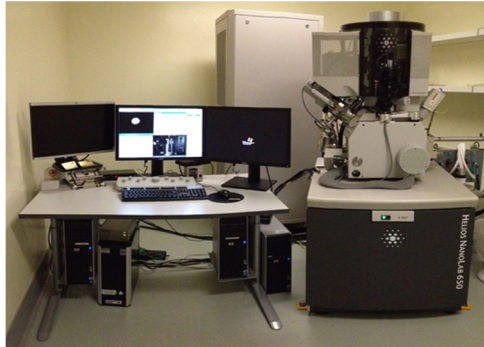
čia W_p – trumpalaikis vandens įmirkis; m_{24} – bandinio masė po 24 val. išlaikymo dalinai panardinus vandenyje, kg; m_0 – pradinė bandinio masė, kg.

2.4.10. Egzoterminė temperatūra temperatūra

Formavimo mišinio su cementiniu rišikliu ir mineralizuotais PKS hidratacijos temperatūros kinetika tirta naudojant firmos Alcoa metodiką (Nagroekienė ir kt. 2013). Prieš bandymą naudotos žaliavos buvo kondicionuojamos (20 ± 1) $^\circ\text{C}$ temperatūroje. Paruošto formavimo mišinio temperatūros pokyčiai, gaunami dėl egzoterminės cemento hidratacijos reakcijos, buvo nustatomi (20 ± 1) $^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkos sąlygomis. Paruoštas formavimo mišinys (1 kg) dedamas į $10 \times 10 \times 10$ cm dydžio tekstolitines formas. Formavimo metu į bandinį įstatomas T tipo termopora, patalpinta plastikiniame vamzdyje. Į formas įdėtas formavimo mišinys tuojau pat, kartu su forma, talpinamas į metalinę dėžę, kuri iš vidaus izoliuota 50 mm storio polistireninio putplasčio termoizoliacija. Temperatūros pokyčiai fiksuojami kas 1 min tol, kol vyksta šilumos išsiskyrimas bandinyje.

2.4.11. Mikrostruktūra

Kompozitų mikrostruktūra tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu „FEI Helios NanoLab 650“, skiriamoji geba – 0,8 nm. (2.13 pav.).



2.13 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas „FEI Helios NanoLab 650“
Fig. 2.13. Scanning electron microscope “FEI Helios NanoLab 650”

Prieš tyrimą paviršiai buvo padengti vakuume aukso arba anglies sluoksniu, prietaiso spartinančioji įtampa 20 kV.

2.4.12. Atsparumo šalčiui nustatymas

Suformuotų gamybinėmis sąlygomis blokelių atsparumo šalčiui tyrimas buvo atliktas pagal LST L 1428.17:2005 cikliškai šaldant ir atšildant bandinius. Vandens prisotinti bandiniai šaldomi ore, po to atšildomi vandenyje. Šaldymo kameroje šaldymo metu palaikoma laikoma minus 18 ± 2 °C temperatūra. Šaldymo trukmė turi būti ne mažiau kaip 2,5 val. Betono bandinių gniuždymo stiprio sumažėjimas procentais po šaldymo ir atšildymo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\Delta f = \frac{f_s - f_k}{f_k} \cdot 100; \quad (2.5)$$

čia Δf – betono bandinių stiprio sumažėjimas po šaldymo; f_k – kontrolinių bandinių serijos vidutinis bandinių stipris; f_s – bandinių gniuždymo stipris po šaldymo ir šildymo ciklą.

2.5. Kompozitų sudėtyms bei formavimo metodika

Siekiant parinkti tinkamiausius PKS kompozitams užpildu buvo suformuota ke-
 liasdešimt formavimo mišinio sudėčių. Naudoti šie rišikliai:

- cementas;
- sapropelis;
- krakmolos;
- kalkės;
- molis;
- mišrus rišiklis.

Atlikus apžvalginius tyrimus (A priedas), nustatyta, kad racionaliausias rišiklis termoizoliacinio konstrukcinio kompozito gamybai yra cementas, nes gaunami didžiausio gniuždymo stiprio bei atspariausi aplinkos poveikiams bandiniai. Termoizoliacinio akustinio kompozito su PKS užpildu gamybai tinkamiausias rišiklis yra sapropelis, nes gaunama mažiausio šilumos laidumo bei mažiausio tankio medžiaga.

2.5.1. Kompozitų su cementiniu rišikliu formavimo mišinių sudėtys

Superplastiklio (toliau – SP) kiekio užtikrinančio tinkamas reologines cemento tešlos savybes nustatymui, buvo bandoma 4 cemento tešlos sudėtys su skirtingu SP kiekiu (0, 0,6, 0,9, 1,2 % SP), V/C=0,32.

Toliau buvo paruošti PKS kompozito formavimo mišiniai su skirtingu SP kiekiu. Mineralizatoriaus kiekis buvo naudotas toks pat kaip Balstogės mokslininkų (Boltryk ir Pawluczuk 2014) Formavimo mišinių sudėtys racionaliam plastifikuojančiojo priedo kiekiui nustatyti pateiktos 2.3 lentelėje. Sudėtyse keitėsi tik plastifikuojančiojo priedo kiekis. Kompleksinio mineralizatoriaus kiekis pasirinkta naudoti toks, kurį kaip optimalų parinko Balstogės mokslininkai.

2.3 lentelė. Formavimo mišinių sudėtys racionaliam plastifikuojančiojo priedo kiekiui nustatyti

Table 2.3. Forming mixtures for determination of rational amount of super plasticizer

Sud. Nr.	Mineralizatorius		SP kiekis* %	PKS/C**	Vanduo	
	Al ₂ (SO ₄) ₃ kiekis* %	Ca(OH) ₂ kiekis* %			V/C**	Vandens kiekis mineralizavimui
1 p	9	18	–	0,25	0,32	1,5·m _{PKS}
2 p			0,60			
3 p			0,90			
4 p			1,20			

*– Al₂(SO₄)₃ ir Ca(OH)₂ kiekis skaičiuojamas nuo PKS masės, o SP kiekis skaičiuojamas nuo cemento masės.

**– PKS/C – užpildo (PKS) cemento santykis; V/C – vandens i cemento santykis.

Balstogės mokslininkų sukurta technologija (Boltryk 1994; Boltryk and Rutkowska 2005) skirta medienos užpildų mineralizavimui. Balstogės mokslininkų užpildai buvo mineralizuojami Al₂(SO₄)₃, o rūgštinė Al₂(SO₄)₃ reakcija buvo neutralizuojama gesintomis kalkėmis (Ca(OH)₂). Pagal Lenkijos mokslininkų technologiją nustatyti mineralizatoriaus kiekiai yra 9 % nuo spalių masės

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 18 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nors medienos ir PKS cheminė sudėtis artima, tačiau procentiniai komponentų kiekiai juose skiriasi, taip pat skiriasi PKS ir medienos tankis bei struktūra. Dėl minėtųjų skirtumų yra būtina nustatyti optimalius mineralizatoriaus kiekius PKS kompozituose. Buvo išbandyti skirtingi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ santykiai bei kiekiai (2.4 lentelė). Kompleksinio mineralizatoriaus kiekis buvo skaičiuojamas pagal PKS kiekį. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ santykis didėjo nuo 1:1 iki 1:2, t. y. didėjo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis (1,3 4, 5 ir 6 sudėtyse). 7 sudėtyje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ buvo 1,66:1 t. y. mažėjo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis. Taip pat, galima pažymėti, kad bendras mineralizatoriaus kiekis didinamas nuo 30 % iki 81 % (pagal PKS masę).

2.4 lentelė. Formavimo mišinių sudėtys su skirtingu kompleksinio mineralizatoriaus kiekiu

Table 2.4. Forming mixtures with different amount of complex mineralizer

Sudėtis Nr.	Mineralizatoriaus kiekis		PKS/C santykis	SP kiekis, %	Vanduo	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$			V/C santykis	Vanduo mineralizavimui
Kontr.	0	0	0,25	0,9	0,32	$1,5 \cdot m_{\text{PKS}}$
1 m	18	18				
2 m	15	18				
3 m	15	30				
4 m	18	36				
5 m	21	42				
6 m*	27	54				
7 m	30	18				

*– Naudojant V/C 0,32 formavimo mišinys neišsimaišė dėl didelio kalkių kiekio, todėl papildomai įpilta 30 % vandens.

PKS kiekis buvo apskaičiuotas pagal jų piltinį tankį, taip, kad užpildytų visą formos tūrį, cemento kiekis buvo parenkamas pagal užpildo ir rišiklio santykį ($\text{PKS}/\text{C}=0,25$), vanduo į formavimo mišinį dedamas dviem etapais, t. y. 1 – užpildo mineralizavimui ($1,5 \cdot m_{\text{PKS}}$, čia m_{PKS} – PKS masė, kg), 2 – cemento tešlai paruošti ($\text{V}/\text{C}=0,32$, čia: V/C – vandens cemento santykis).

Visų pirma Al_2SO_4 tirpalas maišomas 3 minutes su PKS (Al_2SO_4 dedama 9 % nuo PKS masės), išmaišius iki homogeniškos masės PKS ir Al_2SO_4 mišinys paliekamas 15 minučių mineralizavimuisi, po to į mišinį dedama 18 % PKS masės gesintų kalkių ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Hidratuotos kalkės padidina aliuminio sulfato

efektyvumą, neutralizuoja aliuminio sulfato rūgštinę reakciją ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pH=3) bei pagerina formavimo mišinio technologiškumą.

2.5.2. Kompozito su sapropelinu rišikliu sudėtys ir formavimo technologija

Rišiklio kiekio bei PPVFFA poveikiui fizikinėms savybėms nustatyti buvo pasirinkta formuoti 6 sudėčių PKS kompozito bandiniai su 3 skirtingais sapropelio kiekiais, su PPVFFA ir be jo (2.5 lentelė). Formavimo mišiniuose naudoti 5–10 mm frakcijos PKS ir 60 % pagal tūrį formavimo mišinio apspaudimas.

2.5 lentelė. Formavimo mišinių sudėtys tinkamiausiam sapropelio kiekiui nustatyti
Table 2.5. Forming mixtures for determination of rational amount of sapropel

Formavimo mišinio Nr.	Sausų medžiagų kiekis nuo PKS masės	
	Sapropelio kiekis, %	PPVFFA kiekis, %
S1	5	–
S2	10	–
S3	20	–
S4	5	15
S5	10	15

Nustačius tinkamiausią sapropelio kiekį (5 %) buvo suformuota dar 16 kompozito sudėčių tam, kad būtų įvertintas apspaudimo lygio, frakcijos bei PPVFFA kiekio poveikis kompozito fizikinėms ir eksploatacinėms savybėms. Formavimo mišinių sudėtys ir technologiniai parametrai pateikta 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. Formavimo mišinių sudėtys bei technologiniai parametrai (sapropelio kiekis 5 %)

Table 2.6. Forming mixtures and technological parametre (amount of sapropel 5 %)

Sudėties Nr.	Apspaudimo lygis, %	PKS frakcija, mm	PPVFFA kiekis, %
S7	60	5–10	15
S8	40	5–10	15
S9	20	5–10	15
S10	60	10–20	15
S11	40	10–20	15
S12	20	10–20	15
S13	60	2,5–5	15
S14	40	2,5–5	15

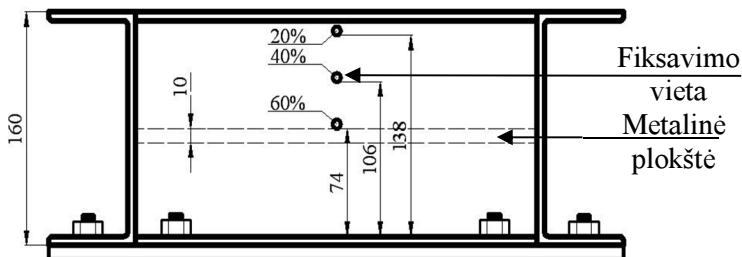
2.6 lentelės pabaiga

S15	60	5–10	30
S16	40	5–10	30
S17	60	10–20	30
S18	40	10–20	30
S19	60	2,5–5	30
S20	40	2,5–5	30
S21	60	>20	30
S22	40	>20	30

Pastaba: Visose sudėtyse yra 5 % sausųjų medžiagų sapropelio nuo PKS masės.

Kompozito formavimui buvo pasirinkta naudoti 5–10 mm frakcijos PKS, nes kaip parodė tyrimai, naudojant šios frakcijos PKS, šilumos laidumo koeficientas gaunamas mažiausias, be to šios frakcijos kiekis frakcionavimo metu gaunamas didžiausias.

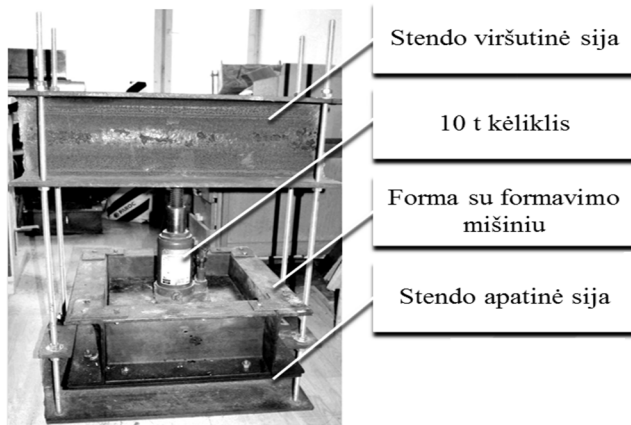
Kompozito formavimo mišinys gaunamas rankiniu būdu sumaišant sapropelį su PKS. Formavimo mišinys dedamas į formas (2.14 pav.), kurios iš anksto suteptos mineraline alyva, tam, kad kietinimo metu bandinys nepriliptų prie formos. Mišinys į formą dedamas per tris kartus, po kiekvieno įdėjimo tankinamas metaliniu strypu.



2.14 pav. Forma bandinių su sapropelio rišikliu formavimui

Fig. 2.14. Mould for formation of samples with sapropeli binding material

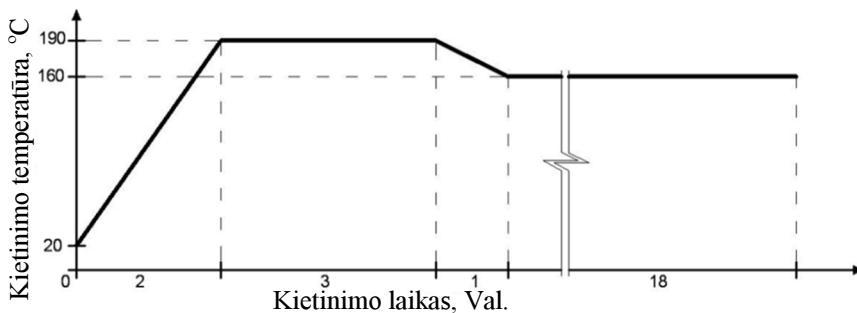
Sklidiniai formavimo mišiniu užpildžius formas, jos uždengiamos metaline plokšte ir dedamos į apspaudimo stendą (2.15 pav.) bei apspaudžiama hidraulinio keltuvu, priklausomai nuo kompozito sudėties, iki 20 %, 40 % arba 60 % tūrio sumažėjimo.



2.15 pav. Formavimo mišinio apspaudimo įrenginys
Fig. 2.15. Equipment for compression of forming mixture

Suspaustas formavimo mišinys formose fiksuojamas tam, kad nuėmus apkrovą tūris dalinai ar visiškai neatsistatytų į pradinę padėtį. Formose suspaustas ir užfiksuotas formavimo mišinys dedamas į ventiliuojamą džiovyklą kietinti.

Aukščiausia kietinimo temperatūra (190 °C) buvo pasirinkta, todėl, kad minėtoje temperatūroje kietintas sapropelis įgeria mažiausiai vandens (žr. 3.2.1 sk.). Kompozito su PKS ir sapropelinio rišikliu temperatūrinė kietinimo kreivė pateikta 2.16 paveiksle.



2.16 pav. Bandinių terminio apdorojimo temperatūrinė kreivė
Fig. 2.16. The temperature curve of samples thermal treatment

Sukietinus bandinius jie papildomai džiovinami iki pastovios masės. Išdžiovintus bandinius išmatuojamas šilumos laidumo koeficientas. Po to jie supjausiami į nustatyto dydžio formos bandinius gniuždymo stiprio, tempimo stiprio, vandens garų laidumo, garso sugerties, įmerkio bandymams ir paliekami kondicionuoti pagal minėtų bandymų standartuose nurodytas kondicionavimo sąlygas.

2.6. Antrojo skyriaus išvados

1. Tyrimams parinkti šiuolaikiniai statybinių medžiagų tyrimo metodai – šilumos laidumo, gniuždymo stiprio, trumpalaikio įmirkio, EXO temperatūros, garso sugerties, atsparumo šalčiui, rentgenografinės analizės – leidžiantys kompleksiskai ištirti statybinio kompozito fizikines mechanines savybes bei įvertinti jo mikro struktūrą.

2. Sukurtos kompozito su spropeliniu rišikliu formavimo mišinių sudėtys bei parinkti technologiniai kompozito formavimo parametrai:

- parinktas formavimo mišinio apspaudimo lygis (formavimo mišinys apspaudžiamas (20, 40, 60) % pagal formavimo mišinio tūrį);
- sudarytas kompozito terminio apdorojimo temperatūros kitimo grafikas.

3. Siekiant panaudoti statybinių kompozitą šilumos izoliavimo-konstruciniams tikslams, sukurtos kompozito su cementiniu rišikliu formavimo mišinių sudėtys.

3

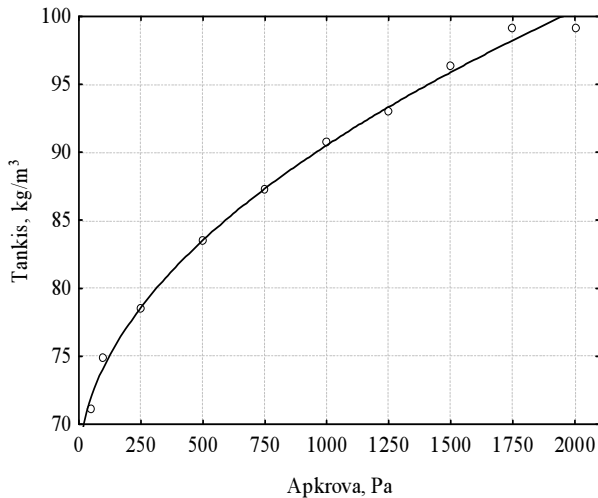
Statybinio kompozito su pluoštinių kanapių spalų užpildu fizikinių mechaninių bei eksploatacinių savybių tyrimai

Šių tyrimų tikslas yra nustatyti fizikines užpildų (PKS) savybes, tokias kaip tankis, granulimetrinė sudėtis, šilumos laidumo koeficientas bei išanalizuoti jų mikro ir makro struktūrą. Taip pat nustatyti naudotų rišiklių savybes, kurios reikalingos formavimo mišinio sudėties parinkimui, ištirti formavimo mišinio savybes, parinkti kompozito formavimo technologinius procesus bei kietinimo režimus. Ištirti suformuotų kompozitų fizikines mechanines savybes, tokias kaip: gniuždymo stipris, šilumos laidumo koeficientas, įmirkis, atsparumas šalčiui, garso sugertis. Nustatyti naudojamų priedų bei technologinių procesų poveikį kompozitų su PKS savybėms, taip pat ištirti kompozitų mikro bei makro struktūrą.

3.1. Pluoštinių kanapių spalių fizikinių savybių tyrimai

3.1.1. Tankis

Viena iš svarbiausių užpildų fizikinių savybių yra tankis. Jis nustatytas pagal metodinėje dalyje aprašytą birių medžiagų tankio nustatymo metodiką. Atlikus apkrovos poveikio nefrakcionuotų PKS tankiui tyrimą, gauti eksperimentiniai duomenys pateikti 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Nefrakcionuotų PKS tankio priklausomybė nuo apkrovos dydžio
Fig. 3.1. Unfractionated FHS density dependence on load range

Esant apkrovai nuo 50 iki 2000 Pa ir tankiams nuo 70 iki 100 kg/m³ tankis priklausomai nuo apkrovos kinta pagal empirinę formulę:

$$\rho = 66,6 + 0,756 \cdot \sqrt{P}; \quad (3.1)$$

čia: ρ – tankis, kg/m³, P – apkrova, Pa.

Koreliacijos koef.: $R=0,9979$

Determinacijos koef.: $R^2=0,9958$

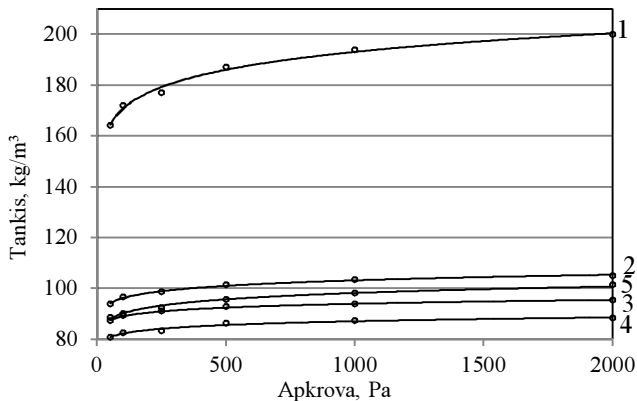
Standartinis nuokrypis:

$$S_r = \sqrt{\frac{d}{n-ll}} = \sqrt{\frac{3,796}{10-2}} = 0,69 \text{ (kg/m}^3\text{)}; \quad (3.2)$$

čia d – dispersija; n – imties narių skaičius; ll – laisvės laipsnių skaičius.

Kreivės srityje nuo 50 iki 750 Pa didinant apkrovą kanapių spaliai užpildo tuščius oro tarpus bandinyje. Nuo 750 Pa iki 2000 Pa kreivė kinta pagal priklausomybę artimą tiesinei, nes stambios tuštumos beveik užsipildo, o tankis didėja, nes dėl to jog kanapių spaliai deformuojasi ir užpildo smulkias tuštumas.

Nustatytas frakcionuotų PKS užpildo tankis esant skirtingiems apkroviams pavaizduotas 3.2 paveiksle.



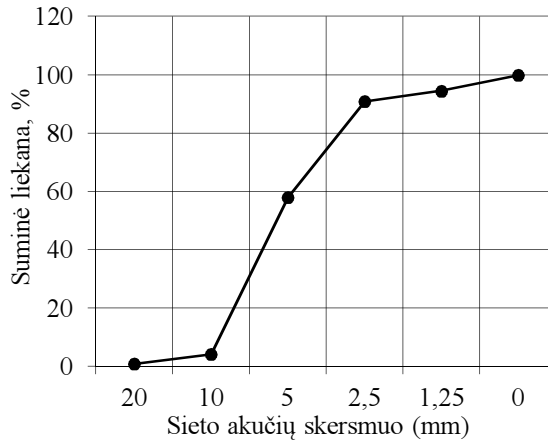
3.2 pav. Skirtingų frakcijų PKS tankis esant apkrovoms nuo 50 iki 2000 Pa, kai frakcija, mm: 1 – 0/2.5; 2 – 2.5/5; 3 – 5/10; 4 – 10/20; 5 – 0/20

Fig. 3.2. Density of different fractions of FHS at load from 50 to 2000 Pa, when fraction size, mm: 1 – 0/2.5; 2 – 2.5/5; 3 – 5/10; 4 – 10/20; 5 – 0/20

3.2 paveiksle galime pastebėti, kad daugumos frakcijų PKS tankis yra panašus, tik smulkiausias, t. y. 0/2,5 mm frakcijos tankis yra daug didesnis – kintant apkrovai nuo 50 iki 2000 Pa tankis kito nuo 164 iki 200 kg/m³. 2,5/5 mm frakcijos tankis esant apkrovai nuo 50 iki 2000 Pa kito atitinkamai nuo 94 iki 105 kg/m³. 5/10 mm frakcijos tankis esant apkrovai nuo 50 iki 2000 Pa kito atitinkamai nuo 87 iki 95 kg/m³. 10/20 mm frakcijos tankis esant apkrovai nuo 50 iki 2000 Pa kito atitinkamai nuo 81 iki 89 kg/m³. Mišrios frakcijos spalijų tankis esant apkrovoms nuo 50 iki 2000 Pa kinta atitinkamai nuo 89 iki 102 kg/m³.

3.1.2. Granulimetrinė sudėtis

Granulimetrinė sudėtis lemia medžiagų mechanines bei termoizoliacines savybes, todėl yra svarbu kompozitui parinkti tinkamą užpildų granulimetrinę sudėtį. Neapdorotų PKS, kurie buvo naudojami tolesniuose tyrimuose, granulimetrinė sudėtis pateikta 3.3 paveiksle.

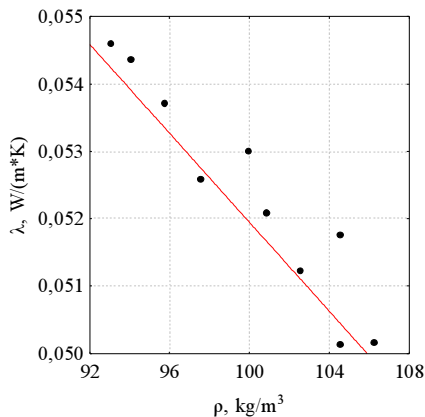


3.3 pav. Pluoštinių kanapių spalių granulimetrinė sudėtis
Fig. 3.3. Granulometric composition of fibre hemp shives

Kaip matome iš 3.3 paveikslo, nefracionuotuose PKS daugiausiai yra 5–10 mm (vidutiniškai 49,1 %) ir 2,5–5 mm (vidutiniškai 34,6 %) frakcijos PKS.

3.1.3. Pluoštinių kanapių spalių šilumos laidumo koeficientas

Tam, kad galėtume parinkti optimalią kompozitą iš kanapių spalių bei rišančios medžiagos struktūrą buvo nustatyta šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo tankio (3.4 pav.).



3.4 pav. Šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo tankio
Fig. 3.4. Thermal conductivity dependence on density

Esant tankiui nuo 92 iki 108 kg/m³ ir šilumos laidumo koeficientui nuo 0,051 iki 0,055 W/(m·K) šilumos laidumo koeficientas priklausomai nuo tankio kinta pagal empirinę formulę:

$$\lambda = 0,0849 - 0,0033 \cdot \rho; \quad (3.3)$$

čia ρ – tankis, kg/m³, λ – šilumos laidumo koeficientas, W/(m·K).

Koreliacijos koef.: R=0,95;

Determinacijos koef.: R²=0,90;

Standartinis nuokrypis:

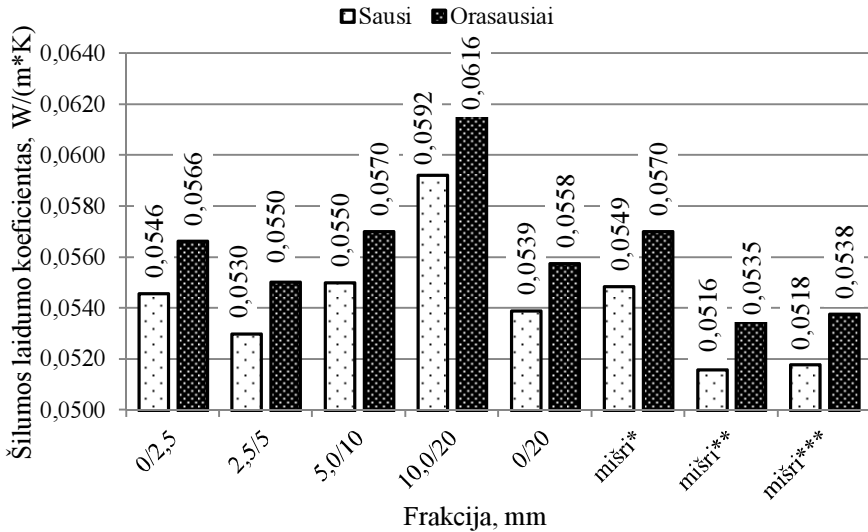
$$S_r = \sqrt{\frac{0,000002202}{10 - 2}} = 0,000525 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}; \quad (3.4)$$

Šiluma gali būti atiduodama trimis būdais: perduodama per kietąjį medžiagos karkasą ar dujas, pernešama konvekcijos būdu ir spinduliavimo būdu. Iš 3.4 paveikslo matyti, jog kanapių spalių šilumos laidumo koeficiento reikšmės kintant tankiui keitėsi pagal tiesinę priklausomybę. Atliekant eksperimentą, apkrovus bandinius nuo 50 iki 2000 Pa apkrova, šilumos laidumo koeficientas kito nuo 0,055 iki 0,051 W/(m·K), esant tankiams nuo 92 kg/m³ iki 108 kg/m³. Tendencija, kuomet didėjant medžiagos tankiui šilumos laidumo koeficientas mažėja parodo, kad esminiai šilumos nuostoliai gaunami dėl konvekcijos vykstančios tarp spalių. Apspaudžiant spalius didesne apkrova tarpeliai tarp PKS mažėja, dėl to mažėja šilumos nuostoliai dėl konvekcijos, atitinkamai mažėja ir šilumos laidumo koeficientas. Suspausti iki didesnio tankio neleido prietaiso galimybės, tačiau galime aiškiai pastebėti, kad didinant apspaudimą šilumos laidumo koeficientas kryptingai mažėja.

Pagal gautus tyrimo rezultatus galime padaryti išvadą, kad formuojant kompozitus, kuriuose kaip užpildas naudojami PKS, yra tikslinga naudoti apspaudimą (presavimą).

Tikėtina, kad tuštumų kiekis kompozite priklausys ir nuo granulimetrinės PKS sudėties, kuris galimai turėtų lemti ir medžiagos šilumos laidumo koeficiento vertę.

Tam, kad būtų parinktas racionalią PKS granulimetrinę sudėtį, buvo išmatuoti skirtingų frakcijų PKS šilumos laidumo koeficientas (3.5 pav.). Kaip matome 3.5 paveiksle, priklausomai nuo frakcijos, šilumos laidumo koeficientas kito nuo 0,0530 iki 0,0592 W/(m·K) (t. y. 10,5 %), kuomet buvo matuota atskirų frakcijų sausi PKS.



3.5 pav. Skirtingų PKS frakcijų šilumos laidumo koeficientai

(* – 10/20mm – 75 %, 5/10mm–25 %; ** – 10/20mm–25 %, 5/10mm–75 %,
*** – 10/20mm–50 %, 5/10mm–50 %)

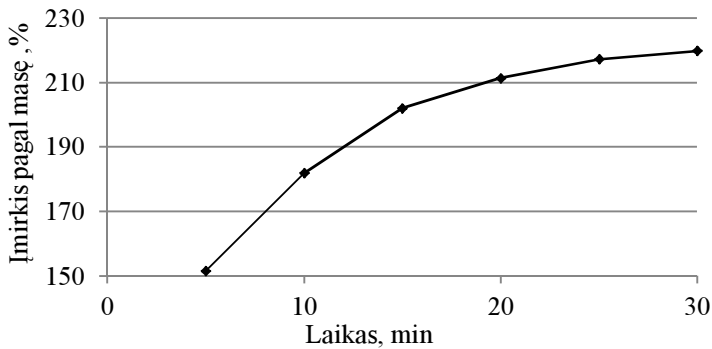
Fig. 3.5. Thermal conductivity of different FHS fractions

(* – 10/20mm – 75 %, 5/10mm–25 %; ** – 10/20mm–25 %, 5/10mm–75 %,
*** – 10/20mm–50 %, 5/10mm–50 %)

Orasausių, atskirų frakcijų PKS šilumos laidumo koeficientas kito nuo 0,0550 (m·K) iki 0,0616 W/(m·K) (t. y. 10,7%). Mažiausias mišrios frakcijos šilumos laidumo koeficientas gaunamas, kai yra sumaišyta 25 % 5/10 mm frakcijos ir 75 % 10/20 mm frakcijos. Lyginant pastarosios frakcijos šilumos laidumo koeficientą su frakcijos, kurios po sijojimo gaunamas didžiausias kiekis (5/10mm) šilumos laidumo koeficientas skiriasi 6,2 %, kai PKS džiovinti ir 6,14 %, kai PKS yra orasausiai.

3.1.4. Įmirkis pagal masę

Pluoštinių kanapių spaliai yra akyta medžiaga, todėl įgeria pakankamai daug vandens. Ruošiant formavimo mišinius su cementiniu rišikliu yra svarbu parinkti tinkamą formavimo mišinio V/C formavimo mišiniui. Kadangi PKS įgeria daug vandens, svarbu nustatyti kokį kiekį vandens ir per kiek laiko PKS įgers, nes nuo sugerto vandens kiekio priklauso formavimo mišinio reologinės savybės. PKS vandens įmirkis pagal masę pateiktas 3.6 paveiksle.



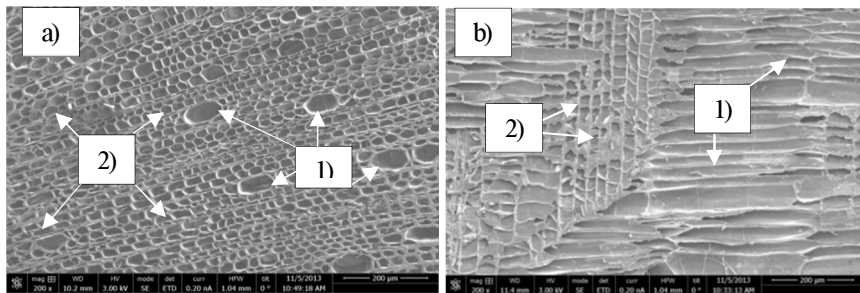
3.6 pav. Vandens įmirkis pagal masę

Fig. 3.6. Water absorption by mass

Kaip matome iš 3.6 paveikslo, jau per pirmas 5 minutes PKS įgeria daugiau kaip 1,5 savo masės (įverties greitis 30 %/min). Nuo 5 mm iki 15 mm įmirkis pagal masę padidėja nuo 150 % iki 210 %, t. y. 6%/min. Maždaug po 20 minučių įverties greitis mažėja nuo, 20 iki 30 min papildomai įgeriama mažiau kaip 10 % (0,9%/min).

3.1.5. Struktūra

Medžiagos, kurios pasižymi geromis termoizoliacinėmis savybėmis įprastai turi plaušinę ar akytą mikrostruktūrą. Medžiagos termoizoliacinės savybės tuo geresnės, kuo didesnę dalį medžiagoje sudaro oras. Pluoštinių kanapių spaliai turi akytą mikrostruktūrą (3.7 pav.).

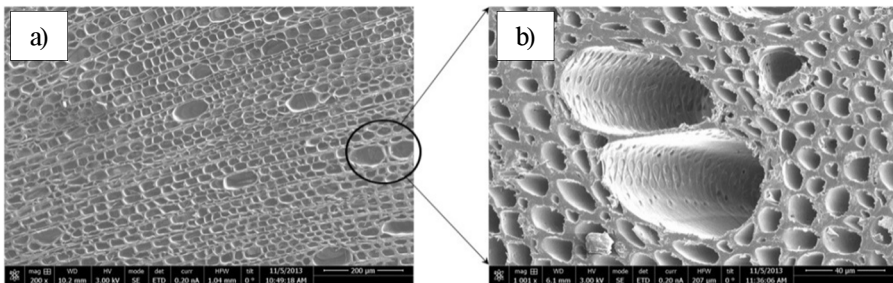


3.7 pav. PKS mikro struktūra: a) PKS pjūvis statmenas kanapės stiebo augimo kryptčiai, didinimas x200; b) PKS pjūvis lygiagretus kanapės stiebo augimo kryptčiai, didinimas x200

Fig. 3.7. Micro structure of FHS: a) incision perpendicular to the direction of the hemp stalk growth, magnification x200; b) incision parallel to the direction of the hemp stalk growth, magnification x200

Geometriniai kanapės spalio porų parametrai nustatyti kompiuterine vaizdo apdorojimo ir analizės programa ImageTool. Statmenoje stiebo augimo krypties plokštumoje (a) PKS struktūra yra aktyta. Galime pastebėti dviejų skirtingų dydžių poras (1) ir 2)). 1) tipo poros yra elipsės formos, ilgosios elipsės ašies ilgis vidutiniškai yra 85 μm , o trumposios ašies ilgis 45 μm . 2) tipo poros yra įvairių formų (elipsės, stačiakampio, apvalios), vidutinis formos skersmuo apie 25 μm . Kaip matome iš paveikslėlio 3.8b, plokštumoje, esančioje lygiagrečiai stiebo augimo krypties, poros taip pat yra dviejų tipų: artimos elipsės formai bei artimos stačiakampio/rombo formai. 1) tipo poros yra elipsės formos, ilgosios elipsės ašies ilgis vidutiniškai yra 345 μm , o trumposios ašies ilgis 37,5 μm . 2) tipo poros yra įvairių formų (elipsės, stačiakampio, apvalios), vidutinis formos skersmuo yra apie 45 μm .

Naudojant didesnę nei 200 kartų didinimą buvo pastebėta, kad poras sudarančios sienutės taip pat turi aktytą mikro struktūrą (3.8 pav.).



3.8 pav. Porų sienelių mikrostruktūra: a – didinimas 200 kartų;
b – didinimas 1000 kartų.

Fig. 3.8. Mesh walls microstructure: a) magnification x200;
b) –magnification x1000

Esant 1000 kartų didinimui, pastebėta, kad akutės esančios sienutėje yra skritulio formos, o jos skersmuo yra apie 2,5 μm .

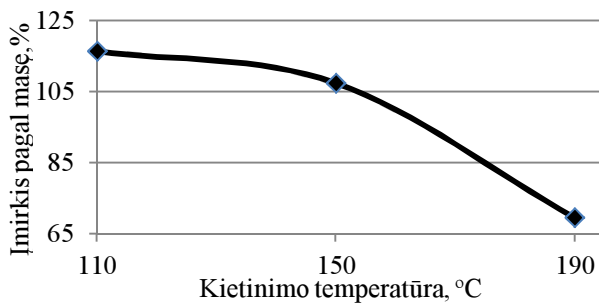
3.2. Kompozito su sapropelinio rišikliu savybių tyrimai

Tam, kad būtų galima parinkti racionalų rišiklį kompozitams su PKS užpildais buvo nustatytos kompozitų su įvairiais riškliais savybės (Priedas A). Atlikus apžvalginius tyrimus, termoizoliaciniam akustiniam kompozitui pasirinktas sapropelinis rišiklis.

3.2.1. Tyrimams naudoto sapropelio savybės

Teisingam formavimo mišinio sudėties parinkimui būtina žinoti kai rišiklių savybes. Kadangi kompozito su PKS užpildu ir sapropelinio rišikliu formavimo mišinio sudėtis buvo parenkama pagal medžiagose esančių sausųjų medžiagų kiekį, todėl būtina nustatyti sapropelio bei PPVFFA drėgnį. Drėgnis gautas pakankamai vienodas. Nustatyta, kad vidutinis iškasto sapropelio drėgnis yra 91,7 % (skirtingų imčių bandinių drėgnis svyruoja $\pm 0,3$ %), tai reiškia, kad sausų medžiagų jame yra 8,3 %.

Literatūros analizės metu pastebėta, kad sapropelio sudėtyje yra bitumų (Kolotova 1974). Buvo iškelta hipotezė, kad sapropelio kietinimas skirtingose temperatūros gali turėti poveikį kai kurioms sapropelio savybėms, nes kietinimo metu išsiskiriantys bitumai gali įtakoti sukietinto sapropelio vandens įmirkį. Sukietinus sapropelį 110, 150 ir 190 °C temperatūroje buvo nustatytas jo vandens įmirkis (3.9 pav.).



3.9 pav. Sapropelio vandens įmirkis esant skirtingoms kietinimo temperatūroms

Fig. 3.9. Sapropel water absorption at different hardening temperatures

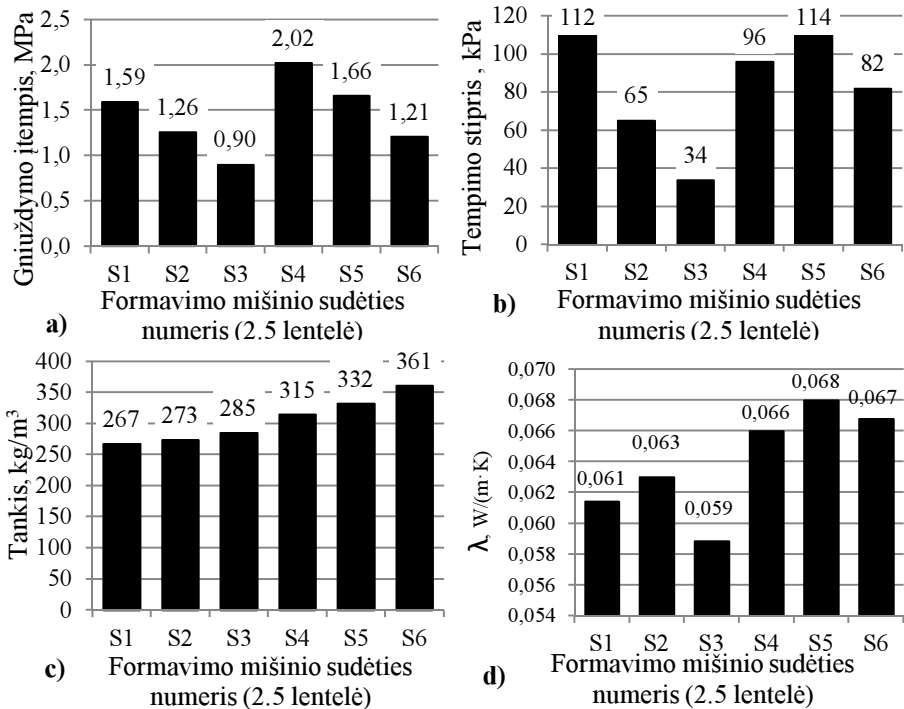
Kaip matome iš 3.9 paveikslo, mažiausias įmirkis pagal masę gaunamas sapropelį kietinant 190 °C temperatūroje. Aukštesnėje nei 190 °C kietinti yra netikslinga, nes gali išdegti organinės medžiagos esančios sapropelyje bei augalinės kilmės užpilduose.

3.2.2. Sapropelio bei armuojančiojo priedo kiekio poveikis kompozito fizikinėms savybėms

Sapropelio susitraukimai kietinimo metu yra dideli, nes jame daugiau nei 90 % tūrio sudaro vanduo. Norint sumažinti defektus, atsirandančius dėl susitraukimų kietinimo metu, yra tikslinga armuoti kompozito matricą. Sapropelinio rišiklio matrica armuota su popieriaus pramonės vandens filtravimo filtrų atlieka (PPVFFA). Kadangi formavimo mišinių sudėtys parenkamos pagal sausųjų medžiagų kiekį, yra tikslinga nustatyti PPVFFA drėgnį. Atlikus PPVFFA drėgnio

nustatymą gauta, kad PPVFFA drėgnis yra 58,8 %, tai reiškia, kad PPVFFA esantis sausųjų medžiagų kiekis yra 41,2 %.

Visų pirma, tam kad parinkti tinkamą sapropelinio rišiklio bei įvertinti armuojančiojo PPVFFA priedo efektyvumą buvo nustatytos pirmų 6 formavimo mišinių (2.5 lentelė) sudėčių fizikinės savybės. Nustatytos bandinių su sapropelinu rišikliu fizikinės mechaninės savybės pateiktos 3.10 paveiksle.



3.10 pav. Bandinių su skirtingu sapropelio kiekiu fizikinės savybės: a) – gniuždymo stipris, b) – tempimo stipris, c) – tankis, d) – šilumos laidumo koeficientas

Fig. 3.10. Physical properties of samples with different amount of sapropel: a) – Compressive stress, b) – tensile strength, c) – density, d) – thermal conductivity

Kaip matome iš 3.10 paveikslo, geriausios mechaninės savybės (gniuždymo ir tempimo stipriai) gautos S4 sudėties, kurios formavimo mišinyje naudotas mažiausias sapropelio ir PPVFFA kiekis. Presuojant formavimo mišinį, minimalus sapropelio kiekis leidžia geriausiai suartėti kanapių spalių užpildui, kuris sudaro didžiausią dalį kietojo kompozito karkaso, o smulkūs plaušeliai esantys PPVFFA dar armuoja bei padidina kontaktinių zonų plotą kompozito matricoje. Blogiausios stipruminės savybės gautos S3 sudėties, kurioje buvo didžiausias kiekis sapropelio. Kadangi sapropelis yra koloidinė sistema, jis turi pakankamai

klampią konsistenciją, todėl apspaudimo metu sapropelio perteklius nespėja pasišalinti iš formos. Dėl šios priežasties blogėja kontaktinės zonos tarp spalių, didesnę dalį kompozito matricoje sudaro sapropelio matrica, kuri kietinimo metu susitraukia, palikdama tuščius tarpus, kurie blogina kompozito stiprumines savybes.

Mažiausias tankis gautas S1 sudėties, kurioje naudotas mažiausias kiekis sapropelio bei nenaudota armuojančio PPVFFA priedo. Didžiausias tankis gautas 6 sudėties, kurioje buvo didžiausias kiekis sapropelio ir PPVFFA. Didžiausias tankis gautas todėl, kad sausos sapropelio masės ir sausų PPVFFA tankis yra didesnis.

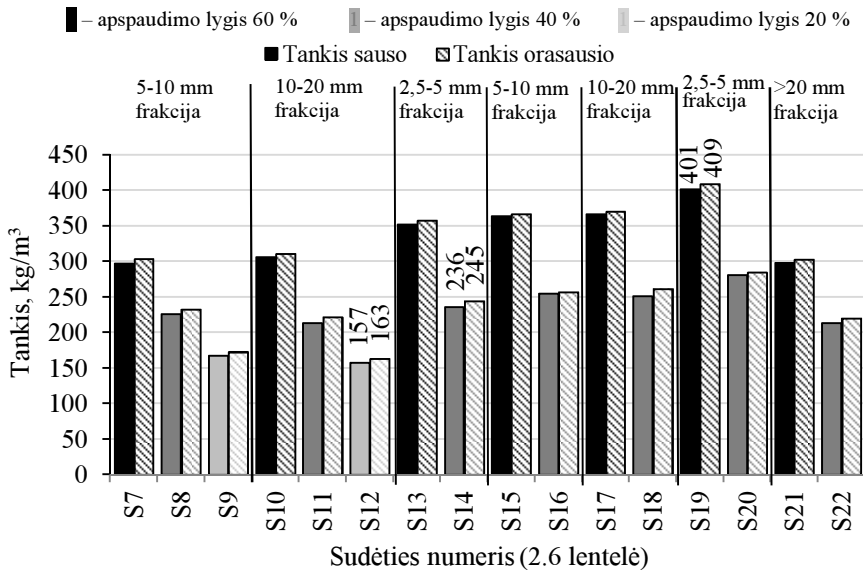
Mažiausias šilumos laidumo koeficientas gautas 3 sudėties, kurioje buvo didžiausias kiekis sapropelio. Kaip jau minėta anksčiau, šioje sudėtyje, dėl sapropelio susitraukimų kietinant bandinį, atsiradusios tuštumos sumažina kontaktinių zonų plotą, dėl to sumažėja šilumos nuostoliai per kietąjį kompozito karkasą. Didžiausias šilumos laidumo koeficientas gaunamas 5 sudėties, kurioje naudota vidutinis sapropelio kiekis bei PPVFFA. Kompozito sudėtyje esantys PPVFFA plaušeliai armuoja kompozito matricą ir sumažina sapropelio susitraukimus kietinant, taip padidindamas kontaktinių zonų plotą, todėl padidėja šilumos nuostoliai per kietąjį karkasą. Dėl didesnių kietųjų medžiagų kiekio padidėjęs tankis neigiamai įtakoja šilumos laidumo koeficiento vertę.

3.2.3. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito fizikinėms savybėms

Parinkus racionalių PPVFFA (15 %) bei sapropelinio rišiklio (5 %) kiekius iširta formavimo mišinio apspaudimo bei naudoto PKS užpildo frakcijos dydžio poveikis kompozito fizikinėms bei mechaninėms savybėms.

3.2.3.1 Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito tankiui

Viena iš svarbiausių termoizoliacinių medžiagų savybių yra medžiagos tankis. Tankio priklausomybė nuo apspaudimo lygio bei užpildo frakcijos pateikta 3.11 paveiksle.

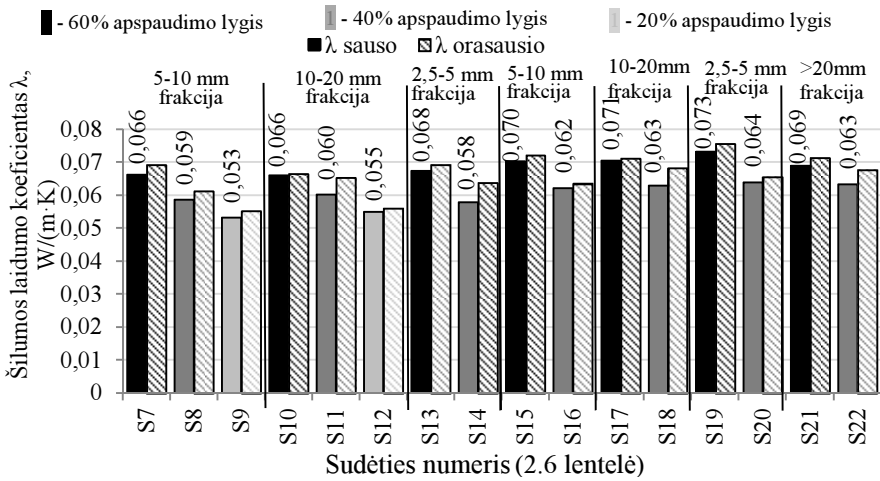


3.11 pav. Apspaudimo lygio bei frakcijos poveikis kompozito tankiui
 Fig. 3.11. Compressive rate and fraction size impact on composite density

Kaip matome iš 3.11 paveikslo didžiausias kompozito tankis ($409,3 \text{ kg/m}^3$) gautas 19 sudėties bandinių, kuriuose kaip užpildas buvo naudoti 2,5–5 mm frakcijos PKS, 60 % pagal tūrį apspaudimo lygis ir padidintas kiekis PPVFFA. Didžiausią kompozito tankį lėmė didesnis sausųjų medžiagų kiekis kompozite, mažiausios frakcijos užpildo naudojimas (smulkesnių dalelių piltinis tankis yra didesnis) bei didelis formavimo mišinio apspaudimo lygis. Mažiausias tankis ($157,3 \text{ kg/m}^3$) gautas S12, kurioje buvo naudoti 10–20 mm frakcijos PKS bei 20 % apspaudimo lygis. Taip pat galime pastebėti, kad tankio pokyčius daugiausiai lemia formavimo mišinio apspaudimo lygis, o naudotos PKS užpildo frakcijos dydis neturi reikšmingo poveikio kompozito tankiui.

3.2.3.2. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito šilumos laidumo koeficientui

Šilumos laidumo koeficiento pokyčiai naudojant skirtingus apspaudimo lygius bei frakcijos dydžius pateikti 3.12 paveiksle.



3.12 pav. Apspaudimo lygio bei frakcijos poveikis kompozito šilumos laidumo koeficientui

Fig. 3.12. Compressive rate and fraction size impact on composite thermal conductivity

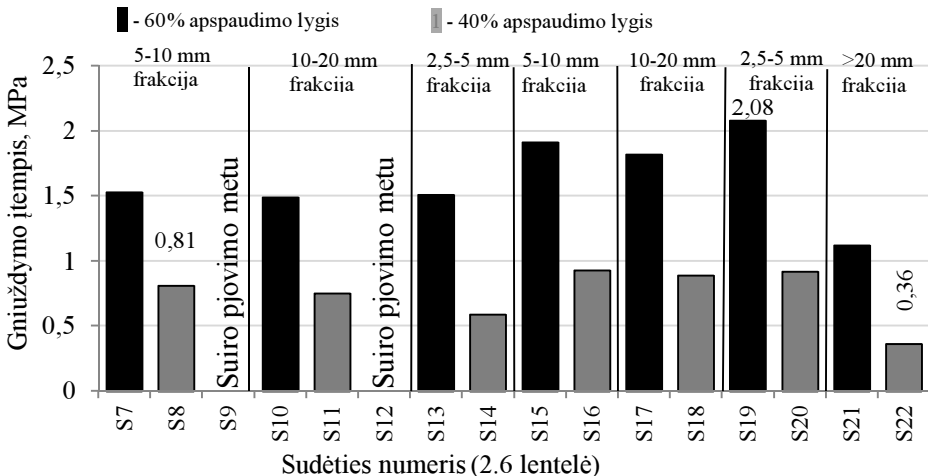
Kaip ir tankis šilumos laidumo koeficientas kinta pagal panašias tendencijas, t. y. didžiausią poveikį šilumos laidumo koeficiento vertei turi formavimo mišinio apspaudimo lygis. Mažiausias šilumos laidumo koeficientas gautas S9 sudėties (0,053 W/(m·K)), kurios formavimo mišinio apspaudimo lygis 20 % pagal tūrį, o kompozito užpildo frakcija 5–10 mm. 20 % apspaudimo lygis naudotas ir S12 sudėties kompozito, tačiau kompozito užpildas naudotas 10–20 mm frakcijos. Minėtos sudėties kompozito šilumos laidumo koeficientas gautas nežymiai didesnis (3,6 %), galime daryti prielaidą, kad tarp stambesnių, S12 sudėties kompozito užpildo dalelių, esant mažam formavimo mišinio apspaudimui, lieka oro tarpai, todėl gaunami didesni šilumos nuostoliai dėl konvekcijos. Didžiausias šilumos laidumo koeficientas gautas S19 sudėties. Didžiausi šilumos nuostoliai tokio tipo medžiagoje gaunami dėl šilumos perdavimo per kietąjį karkasą. Formavimo mišinyje naudota smulkiausia frakcija (2,5–5 mm), todėl kompozite gaunamas didžiausias kiekis kontaktinių zonų tarp PKS užpildų, o didžiausias naudotas formavimo mišinio apspaudimo lygis (60 %) lėmė didžiausią kontaktinių zonų plotą kompozite. Dėl šių priežasčių gaunami didžiausi šilumos nuostoliai per kietąjį karkasą. Lyginant kitų frakcijų šilumos laidumo koeficientą su kompozitu, kurio formavimo mišinyje buvo naudoti 2,5–5 mm frakcijos PKS, esant 60 % formavimo mišinio apspaudimui, kompozito, kurio formavimo mišinyje buvo naudoti 5–10 mm frakcijos PKS šilumos laidumo koeficientas gautas 1,93 % mažesnis, o lyginant kompozitus su 2,5–5 ir 10–20 mm frakcijos PKS 10–20 mm frakcijos kompozito šilumos laidumo koeficientas gautas 1,97 % mažesnis. Pagal gautus eksperimentinius duomenis galime teigti, jog kompozito

užpildo frakcija mažai lemia kompozito šilumos laidumo koeficientą. Galime daryti prielaidą, kad esant 60 % formavimo mišinio apspaudimo lygiui kontaktinių zonų skaičius, naudojant didesnės frakcijos PKS kompensuojamas apspaudimo metu padidėjusiu kontaktinių zonų plotu.

Padidinus armuojančiojo priedo kiekį formavimo mišinyje, lyginant kompozitus, kurių formavimo mišinyje naudotas tas pats apspaudimo lygis (60 %) bei ta pati kompozito užpildo frakcija (S7 su S15, S10 su S17 ir S13 su S19), esant 2,5 mm frakcijai (S13 ir S19), papildomai įdėjus 15 % armuojančiojo priedo kompozito šilumos laidumo koeficientas padidėjo 7,91 %, kai buvo naudotas 5–10 mm frakcijos užpildas (S7 ir S15), šilumos laidumo koeficientas padidėjo 5,79 %, kai užpildo frakcija 10–20 mm (S13 ir S19), šilumos laidumo koeficientas padidėjo 6,54 %. Didesnis armuojančiojo priedo kiekis geriau suarmuoja kompozito matricą (sapropelį), dėl to terminio apdoravimo metu gautami mažesni sapropelio susitraukimai, kartu ir tankesnė matrica taip pat didesnis sausųjų medžiagų kiekis formavimo mišinyje padidina bandinių tankį, todėl ir gaunamos didesnės šilumos laidumo koeficiento vertės.

3.2.3.3. Pluoštinių kanapių spalių frakcijos bei apspaudimo lygio poveikis kompozito gniuždymo įtempimui

Kompozito gniuždymo įtempį lemia formavimo mišinio sudėtis, apspaudimo lygis. Naudojamo užpildo frakcija, kaip ir tankio bei šilumos laidumo koeficiento atvejais, turi nereikšmingą poveikį gniuždymo įtempimui. Kompozito gniuždymo įtempio vertės pateiktos 3.13 paveiksle.



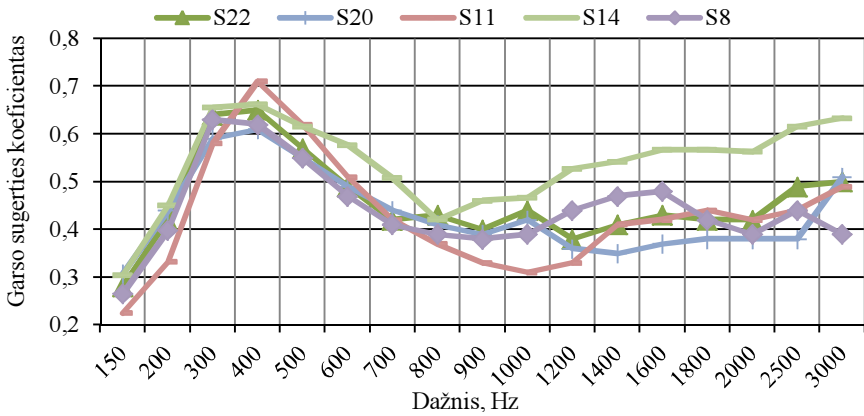
3.13 pav. Apspaudimo lygio bei frakcijos poveikis kompozito gniuždymo įtempimui
Fig. 3.13. Compressive rate and fraction size impact on composite compressive stress

3.13 paveiksle, matome, kad didžiausias gniuždymo įtempis gautas S19 sudėties – 2,08 MPa. Smulkios PKS dalelės apspaudimo metu geriausiai susitankina, gaunamas didžiausias kontaktinių zonų kiekis bei plotas. Didesnis armuojančiojo priedo kiekis leidžia sumažinti sapropelio susitraukimus terminio apdoravimo metu, todėl gaunama stipresnė kompozito matrica bei didesnis kontaktinių zonų plotas. Lyginant kompozitus, kuriuose naudojamas toks pat apspaudimo lygis (60 %) bei ta pati užpildų frakcija, gniuždymo stipris esant didesniai armuojančiojo priedo kiekiui (30 %), kai buvo naudota 2,5–5 mm frakcija, gautas 27,4 % didesnis, naudojant 5–10 mm frakciją stiprio padidėjimas yra 19,9 %, kai naudota 10–20 mm frakcija – 18,3 %. Pagal gautus eksperimentinius duomenis galime teigti, kad armuojančiojo priedo kiekis turi reikšmingai teigiamą poveikį kompozito gniuždymo stipriui. Mažiausias išmatuotas gniuždymo įtempis gautas S22 sudėties – 0,36 MPa. S22 sudėtyje naudoti >20 mm frakcijos PKS bei 40 % apspaudimo lygis. >20 mm PKS frakciją daugiausiai sudaro didesnio nei 20 mm skersmens ir apytiksliai 50–200 mm ilgio pluoštinės kanapės šiaudeliai. Tokia jų morfologinė struktūra lemia mažesnę kontaktinių zonų tarp PKS skaičių bei plotą, atitinkamai ir prastesnes kompozito mechanines savybes. S9 ir S12 sudėčių kompozitai suiro bandinių, gniuždymo įtempio nustatymui ruošimo metu. Minėtųjų bandinių formavimo mišinio apspaudimo lygis – 20 %. Nors esant tokiam apspaudimui gaunami lengviausi ir geriausių termoizoliacinių savybių kompozitai, tačiau dėl blogų mechaninių savybių jų praktinis panaudojimas yra ribotas, todėl vėlesniems tyrimams 20 % pagal tūrį formavimo mišinio apspaudimo lygis nebuvo naudotas.

3.2.4. Garso sugerties koeficientas

Garso sugerties koeficientas nustatytas visoms kompozito su sapropelinio rišiklio sudėtimis, tačiau šiame skyriuje pateikta tik akustinių savybių turinčių kompozito sudėčių garso sugerties kreivės (3.14 pav.).

Akustinių savybių turėjo tik tos sudėty, kurių formavimo mišinio apspaudimo lygis buvo 40 %. Esant didesniai nei 40 % apspaudimo lygiui gaunamas pakankamai kietas kompozito paviršius, užpildai gerai susitankina, todėl garso bangos negali patekti į kompozito vidų ir difraguoti. Garso bangos nuo bandinio paviršiaus atsispindi, todėl kompozitas su 60 % apspaudimo lygiu neturi garsą sugeriančių savybių. Kompozitas, kurio formavimo mišinio apspaudimo lygis 20 % suiro bandinių ruošimo metu. Tinkamiausias apspaudimo lygis akustinių medžiagų gamybai iš PKS užpildo bei sapropelinio rišiklio yra 40 %.



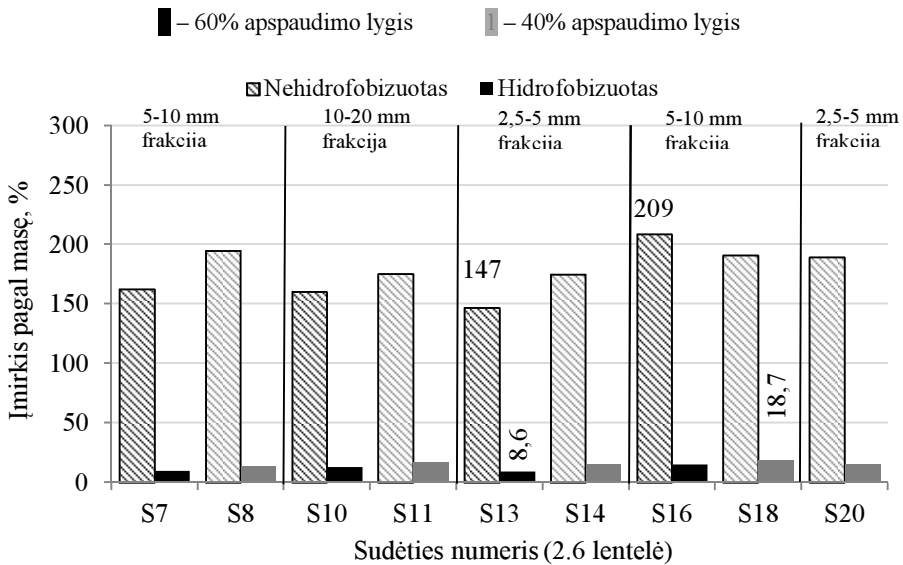
3.14 pav. Kompozito su sapropelininiu rišikliu garso sugertiems koeficientas

Fig. 3.14. Sound absorption coefficient of composite with sapropel binding material

Kaip matome iš 3.14 paveikslo, plačiausiame diapazone garso bangas sugeria S14 sudėties kompozitas (frakcija 2,5–5 mm). Geriausiai žemo dažnio garso bangas sugeria S11 sudėties kompozitas (garso sugertiems koeficientas esant 450 Hz siekė 0,72).

3.2.5. Trumpalaikis vandens įmirkis

Trumpalaikis vandens įmirkis yra svarbi termoizoliacinių medžiagų savybė, nes nuo jo priklauso medžiagos panaudojimo galimybė. Kompozito su PKS užpildu ir sapropelininiu rišikliu trumpalaikis vandens įmirkis nustatytas hidrofobizuotų bei nehidrofobizuotų bandinių (3.15 pav.). Skaitine verte grafike nurodytos didžiausios bei mažiausios hidrofobizuotų bei nehidrofobizuotų kompozito sudėčių įmirkio vertės. Kaip matome iš 3.15 paveikslo nehidrofobizuotas kompozitas įgeria didelį kiekį vandens. Paveiksle pateikti trumpalaikio vandens įmirkio pagal masę eksperimentiniai duomenys. Nehidrofobizuotas kompozitas gali įgerti daugiau nei du kartus didesnę masę vandens nei sveria pats. Didžiausias įmirkis gautas S16 sudėties kompozito, kuriame buvo naudoti 5–10 mm frakcijos spaliai ir 40 % apspaudimo lygis. Pagal eksperimentinius duomenis galime pastebėti tendenciją, kad visų sudėčių, kurių formavimo mišinys buvo apspaustas 40 % vandens įmirkis gautas apie 16 % didesnis nei tų pačių kompozito sudėčių su 60 % formavimo mišinio apspaudimo lygiu. Į formavimo mišinį įdėjus didesnę kiekį armuojančiojo priedo (S16, S18 ir S20 sudėčių atveju), įmirkis, padidėja vidutiniškai 7,7 %. Hidrofobizavus kompozitą visų sudėčių įmirkis sumažėjo daugiau kaip dešimt kartų. Mažiausias įmirkis gautas S13 sudėties (8,6 %).

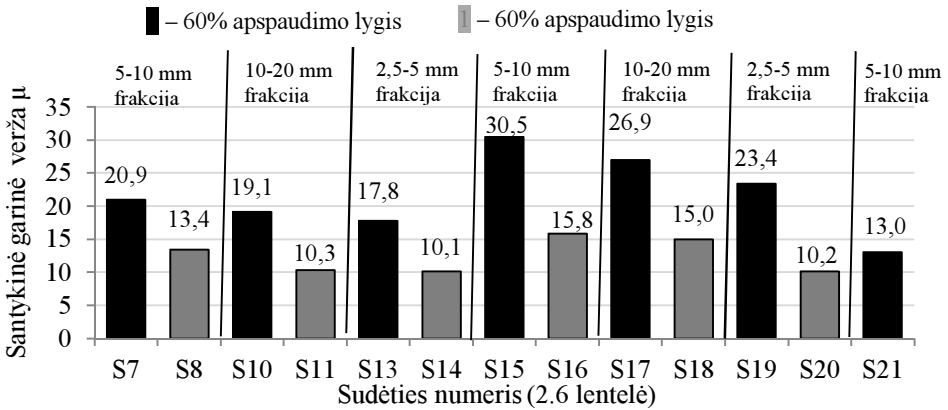


3.15 pav. Hidrofobizuoto ir nehidrofobizuoto kompozito trumpalaikis vandens įmirkis
Fig. 3.15. Short-time water absorption of hydrophobised and unhydrophobised composite

Lyginant tos pačios sudėties hidrofobizuoto ir nehidrofobizuoto kompozito bandinių įmirkius, S13 sudėties atveju hidrofobizuoto kompozito įmirkis sumažėjo 94 %. Kitų kompozito sudėčių atveju įmirkio sumažėjimas ne mažesnis kaip 90 %. Hidrofobizuotų bandinių atveju taip pat galima pastebėti tendenciją, kad kompozitai, kurių formavimo mišinio apspaudimo lygis mažesnis, įgeria didesnę kiekį vandens. Galime daryti prielaidą, kad esant mažesniai apspaudimo lygiui lieka didesnės tuštumos tarp užpildo dalelių, kurias bandymo metu užpildo vanduo. Tas pats efektas gaunamas ir didėjant užpildo frakcijai – tarp stambesnių užpildo dalelių likusias tuštumas įmirkio bandymo metu užpildo vanduo.

3.2.6. Laidumas vandens garams

Laidumas vandens garams – svarbi termoizoliacinių medžiagų savybė, nuo kurios priklauso atitvaros drėgminis režimas. Termoizoliacinio kompozito su sapropelinio riškliu santykinė garinė varža pateiktas 3.16 paveiksle.

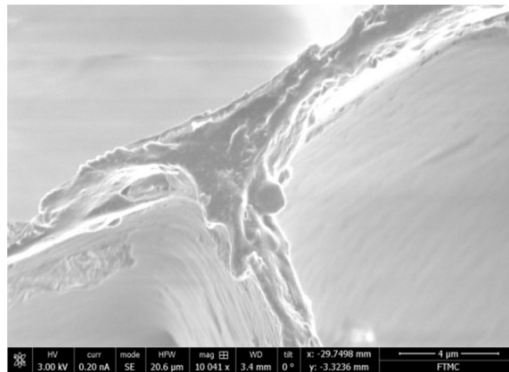


3.16 pav. Kompozitų su sapropelinio rišikliu santykinė garinė varža
Fig. 3.16. Water vapor diffusion resistance factor of composite with sapropel binding material

Kaip matome iš 3.16 paveikslo vandens garinė varža labiausiai priklauso nuo formavimo mišinio apspaudimo lygio. Mažiausia garinė varža (10,1) gauta S14 sudėties, kurios formavimo mišinyje naudoti 2,5–5 mm frakcijos PKS, 15 % priedo bei 40 % formavimo mišinio apspaudimo lygis. Esant mažesniau formavimo mišinio apspaudimo lygiui susidaro daugiau tarpų tarp PKS dalelių, pro kuriuos praeina vandens garai.

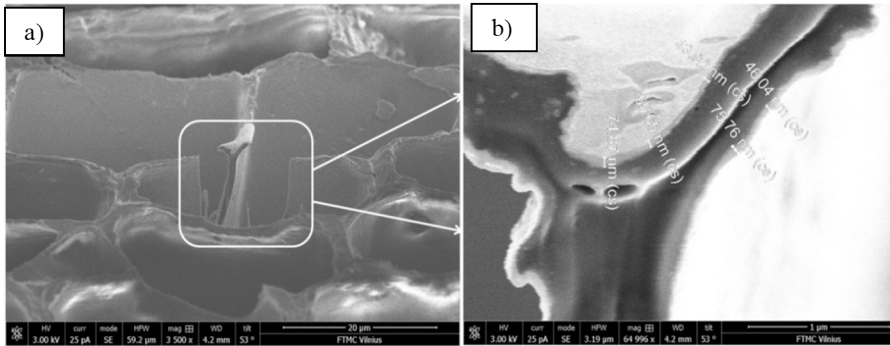
3.2.7. Hidrofobizuoto kompozito su sapropelinio rišikliu mikrostruktūra

Kaip jau buvo minėta anksčiau, hidrofobizuojant kompozitą jis yra padengiamas plonu hidrofobizuojančios medžiagos sluoksniu (3.17 pav.).



3.17 pav. Hidrofobizuojanti plėvelė (didinimas x10000)
Fig. 3.17. Hydrophobizing film (magnification x10000)

Kaip matome iš 3.17 paveikslo, hidrofobizuojančioji plėvelė tolygiai padengia kompozito paviršių. Plėvelės storio nustatymui, elektronų srauto patranka buvo išpjauti maži bandinėliai bei išmatuotas hidrofobizuojančios plėvelės storis (3.18 pav.).

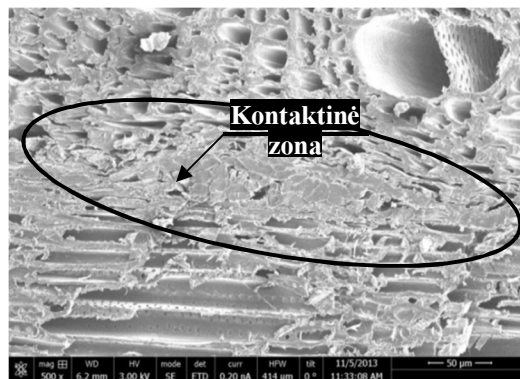


3.18 pav. Hidrofobinės plėvelės: a) – didinimas x3500, b) – didinimas x65000
Fig. 3.18. Hydrophobising film. a) – magnification x3500, b) – magnification x65000

Kaip matome iš 3.18 paveikslo hidrofobinės plėvelės storis kito nuo 46,04 iki 75,76 nm, o jos vidutinis storis yra apie 59 nm.

3.2.8. Kompozito su sapropelinio rišiklio kontaktinės zonos mikrostruktūra

Nagrinėjant kompozito mikrostruktūrą charakteringiausia vieta yra kontaktinė zona tarp užpildo ir rišiklio. 3.19 paveiksle pavaizduota kontaktinė zona tarp PKS ir sapropelinio rišiklio.



3.19 pav. Kontaktinė zona tarp sapropelio ir PKS, didinimas x500
Fig. 3.19. Contact zone between sapropel and FHS, magnification x500

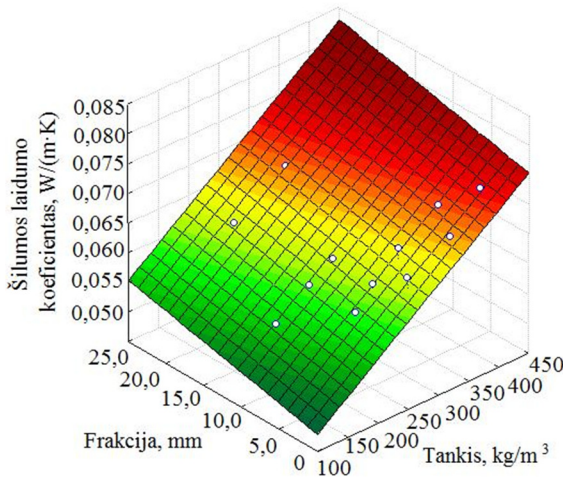
Kaip matome iš 3.18 paveikslo, sapropelinis rišiklis yra su įtrūkiais. Galime daryti prielaidą, kad įtrūkiai atsiranda kietinimo metu dėl susitraukimo deformacijų.

3.2.9. Statistinė analizė

Šiame darbe pagal gautus eksperimentinius duomenis buvo atlikti statistiniai skaičiavimai ir gautos netiesinės lygtys, kurios aprašo tankio bei užpildo frakcijos poveikį kompozito šilumos laidumo koeficientui bei gniuždymo stipriui.

Grafinis rezultatų apdorojimas pateiktas 3.20– 3.21 pav. Gniuždymo stipriui aprašyti gautos regresinės lygtys. Eksperimentinių duomenų pagrindu buvo nustatytas ryšys tarp šilumos laidumo koeficiento, tankio ir naudojamos frakcijos dydžio, kuris išreiškiamas netiesine regresine lygtimi su kvadratinu nuokrypiu S_r ir determinacijos koeficientu R^2 .

Gauta šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo tankio ρ ($100 \text{ kg/m}^3 - 450 \text{ kg/m}^3$ intervale) ir nuo naudojamos frakcijos dydžio ($2,5 \% - 25 \text{ mm}$ intervale), pateikta 3.20 paveiksle, o gniuždymo stiprio priklausomybė nuo tų pačių kintamųjų pateikta 3.21 paveiksle.



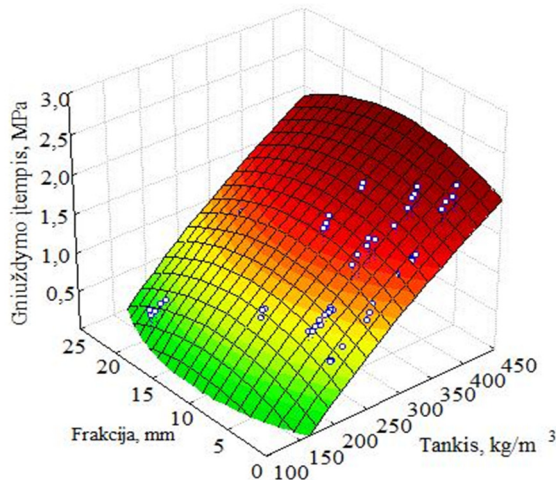
3.20 pav. Šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo užpildo frakcijos bei tankio
Fig. 3.20. Dependence of thermal conductivity on fraction of aggregate and density

Šilumos laidumo koeficiento vertes galima prognozuoti (anksčiau minėtose ribose) pagal formulę:

$$\lambda = 0,03992 + 0,00008 \cdot \rho + 0,000302 \cdot Fr \quad (3.5)$$

čia λ – šilumos laidumo koeficientas; ρ – tankis; Fr – frakcijos dydis.

Visi gautosios lygtis nariai yra reikšminiai, gautosios lygties determinacijos koeficientas $R^2=0,97$, o standartinis nuokrypis $Sr=0,00101 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.



3.21 pav. gniuždymo priklausomybė nuo užpildo frakcijos bei tankio

Fig. 3.21. Dependence of compressive stress on fraction of aggregate and density

Gniuždymo stiprio vertes galima prognozuoti (anksčiau minėtose ribose) pagal formulę:

$$\sigma_{10} = 2,94 - 0,2296 \cdot \sqrt{\rho} - 0,0605 \cdot Fr + 0,025 \cdot Fr^2 \quad (3.6)$$

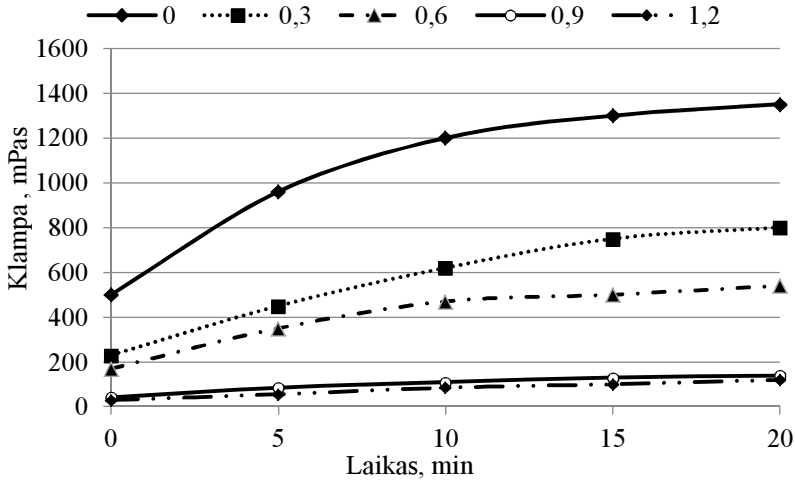
Čia σ_{10} – gniuždymo įtempis esant 10 % deformacijai; ρ – tankis; Fr – frakcijos dydis.

Visi gautosios lygtis nariai yra reikšminiai, gautosios lygties determinacijos koeficientas $R^2=0,91$, o standartinis nuokrypis $Sr=0,146 \text{ MPa}$.

3.3. Kompozito bei formavimo mišinio su cementiniu rišikliu tyrimai

3.3.1. Cemento tešlos tyrimai

SP poveikis cementinių tešlų dinaminės klampos kinetikai buvo įvertintas su vibroviskozimetru SV-10, kuris leidžia nesudėtingai, per norimą laiką, patikrinti klampos pokyčius. Dinaminio klampio didėjimas atspindi cementinių tešlų reologinių savybių pokyčius vykstant hidratacijos procesui ir naujų darų susidarymui. Tyrimai buvo vykdomi esant vienodam V/C santykiui tešlose, keičiant tik SP kiekį. Palyginimui pateikti kontrolinės cementinės tešlos be SP priedo tyrimai (3.22 pav.).



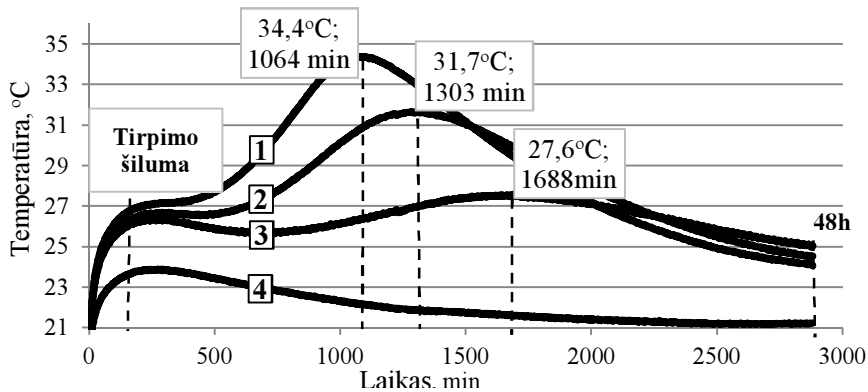
3.22 pav. Cementinių tešlų dinaminės klamos kinetika priklausomai nuo SP kiekio tešloje

Fig. 3.22. Cement pastes dynamic viscosity kinetics in dependence of amount of SP

Per tyrimo laikotarpį cementinės tešlos be SP priedo klampa padidėjo nuo 500 iki 1350 mPa·s. Matome, kad didinant SP kiekį cementinėse tešlose tiek pradinės klamos reikšmės, tiek gautos matavimo pabaigoje, palyginus su kontroline tešla, laipsniškai mažėja. Padidinus SP kiekį iki 0,9 ir 1,2 %, cementinės tešlos klampa sumažėja iki 38 ir 30 mPa·s, o matavimo pabaigoje abiejose tešlose susilygina ir siekia 120 mPa·s. Matome, kad SP kiekio didinimas iki 1,2 % mažai keičia cementinės tešlos klampą, todėl manome, kad 0,9 % SP kiekis yra optimalus. Minėtas SP kiekis parenkamas tolimesniems tyrimams.

3.3.2. Formavimo mišinio su cementiniu rišikliu tyrimai. Egzoterminė temperatūra

Siekiant įvertinti mineralizuojančių priedų efektyvumą, buvo atliktas kompozito formavimo mišinio EXO temperatūros tyrimas. EXO temperatūros tyrimui buvo pasirinktos formavimo mišinių sudėtys, kuriose $Al_2(SO_4)_3$ ir $Ca(OH)_2$ santykis nekito, buvo 1:2, bet didėjo bendri mineralizatoriaus kiekiai: 9 ir 18 %; 15 ir 30 % bei 18 ir 36 %. Taip pat EXO temperatūros tyrimas buvo atliktas kontroliniam formavimo mišiniui – be mineralizuojančio priedo. EXO temperatūra buvo matuota dviem atvejais. $Al_2(SO_4)_3$ ir kalkių reakcija yra egzoterminė, todėl siekiant išvengti minėtos reakcijos šilumos poveikio, hidratacijos reakcijos šilumos kinetikai, cemento tešla buvo pilama į atvėsintus mineralizuotus PKS, gautos temperatūros kitimo kreivės pateiktos 3.23 paveiksle.



3.23 pav. Formavimo mišinių su skirtingais mineralizatoriaus kiekiais, temperatūros kitimo kreivės, kai cemento tešla pilama į atvėsintus PKS:

1 – 18 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 36 % $Ca(OH)_2$, 2 – 15 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 30 % $Ca(OH)_2$,

3 – 9 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 18 % $Ca(OH)_2$, 4 – ne mineralizuoti PKS (Kontrolinis)

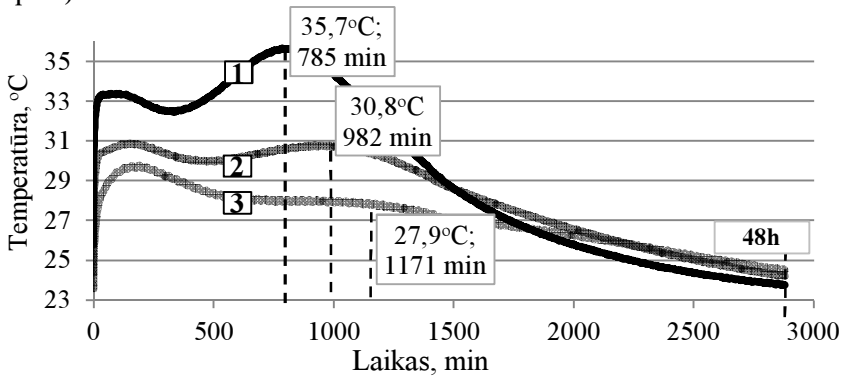
Fig. 3.23. Hydration temperature curves of forming mixtures with different amounts mineralizator, when the cement paste is poured into cooled FHS:

1 – 18 % $Al_2(SO_4)_3$ and 36 % $Ca(OH)_2$, 2 – 15 % $Al_2(SO_4)_3$ and 30 % $Ca(OH)_2$,

3 – 9 % $Al_2(SO_4)_3$ and 18 % $Ca(OH)_2$, 4 – not mineralized FHS (Control)

3.23 paveiksle galime pastebėti, kad didinant mineralizatoriaus kiekį PKS mineralizavimui cemento hidratacijos temperatūra didėja. Matome, kad didėjant mineralizatoriaus kiekiui, didėja pirmojo etapo (tirpimo) šiluma (~3h). Kai buvo naudoti nemineralizuoti PKS (4 kreivė) temperatūra pakyla tik nuo 22 iki 24 °C, o esant 9/18% mineralizatoriaus (3 kreivė) temperatūra pakyla iki 27,6 °C, esant 15/30 % mineralizatoriaus (2 kreivė) ir 18/36% mineralizatoriaus (1 kreivė) atveju nuo 22 iki 31,7 ir 34,4 °C. Egzoterminės temperatūros maksimumo metu didžiausia hidratacijos temperatūra pasiekama, kai užpildo mineralizavimui naudojamas didžiausias kiekis mineralizatoriaus (18 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 36 % $Ca(OH)_2$). Didinti kompleksinio mineralizatoriaus kiekį formavimo mišinyje yra neracionalu, nes nededant papildomo kiekio vandens dėl didelio kalkių kiekio, kurios turi didelį savitąjį paviršių, formavimo mišinys tampa netechnologiškas, blogai išsimaišo. Formavimo mišinio su 18 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 36 % $Ca(OH)_2$ (1 kreivė) EXO maksimumo temperatūra 34,38 °C, pasiekta po 1064 min. Formavimo mišinio su 15 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 30 % $Ca(OH)_2$ (2 kreivė) EXO maksimumo temperatūra 31,65 °C, pasiekta po 1303 min. Formavimo mišinio su 9 % $Al_2(SO_4)_3$ ir 18 % $Ca(OH)_2$ (3 kreivė) EXO maksimumo temperatūra 27,57 °C, pasiekta po 1688 min. Kontrolinio bandinio (4 kreivė) pasiekta aukščiausia temperatūra hidratacijos metu siekė 23,88 °C (tirpimo šiluma) po 252 min. Kaip matome iš 3.23 paveikslo didesnis mineralizatoriaus kiekis ne tik didina hidratacijos temperatūrą, bet ir spartina hidratacijos procesą.

Antru atveju, cemento tešla buvo pilama į neatvėsintus mineralizuotus PKS (3.24 pav.).



3.24 pav. Formavimo mišinių su skirtingais mineralizatoriaus kiekiais, temperatūros kitimo kreivės, kai cemento tešla pilama į neatvėsintus PKS: 1 – mineralizuoti 18 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 36 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 – Mineralizuoti 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 30 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – Mineralizuoti 9 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 18 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig. 3.24. Hydration temperature curves of forming mixtures with different amounts mineralizator, when the cement paste is poured into uncooled FHS: 1 – mineralized with 18 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 36 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 – mineralized with 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 30 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – mineralized with 9 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 18 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$

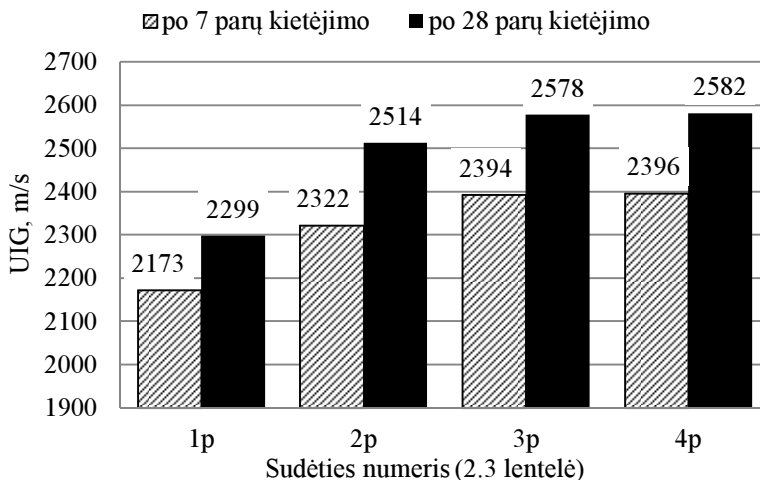
Supylus cemento tešlą į neatvėsintus, mineralizuotus PKS, didinant mineralizatoriaus kiekį didėja pirmojo etapo metu išsiskirianti drėkinimo (tirpimo) šiluma. Formavimo mišinio su 18 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 36 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ temperatūra pakyla nuo 22 °C iki 30,5 °C. Formavimo mišinio su 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 30 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2 kreivė) tirpimo temperatūra pakyla nuo 22 °C iki 30,5 °C, su 9 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir 18 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3 kreivė) – nuo 22 °C iki 29,7 °C. Indukcinis periodas tuo trumpesnis, kuo daugiau mineralizatoriaus yra mišinyje. Formavimo mišinio su 18/36 % mineralizatoriaus (1 kreivės) pasiekta EXO maksimumo temperatūra 35,66 °C (3,7 % aukštesnė nei cemento tešlą supylus į ataušintus PKS), pasiekta po 785 min (26,2 % anksčiau). Formavimo mišinio su 15/30 % mineralizatoriaus (2 kreivė) EXO maksimumo temperatūros kreivės kitimo pobūdis skiriasi nuo kreivės, kuri vaizduoja formavimo mišinio su atvėsintais PKS hidratacijos reakcijos temperatūrą, nes esant neatvėsintam PKS užpildui tirpimo (drėkinimo) temperatūra yra nežymiai aukštesnė nei hidratacijos vykstančios vėlesniu periodu. 146 bandymo minutę, dėl egzoterminės $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reakcijos, temperatūra pakyla iki 30,9 °C, hidratacijos reakcijos temperatūros maksimumas (30,79 °C) pasiekiamas 982 min, t. y. 25,6 % anksčiau. Formavimo mišinio su 9/18 % mineralizatoriaus (3 kreivė) hidratacijos temperatūros kinetikos pobūdis buvo panašus kaip antroje kreivėje, t. y. tirpimo temperatūra yra

aukštesnė nei hidratacijos reakcijos, vykstančios vėlesniu periodu, temperatūra. 190 bandymo minutę temperatūra pakyla iki 29,7 °C, hidratacijos reakcijos temperatūros maksimumas (28,04 °C), kreivės išlinkis ~600–1400 min intervale yra nežymus. Apibendrintai galime teigti, kad didinant mineralizatoriaus kiekį EXO maksimumo temperatūra didėja, o laikas per kurį ji pasiekama trumpėja. Lyginant atvėsintų ir neatvėsintų PKS EXO kreives galime pastebėti, kad esant neatvėsintiems PKS egzotemperatūra pakyla aukščiau bei jos maksimumas pasiekiamas anksčiau.

3.3.3. Sukietėjusio kompozito su pluoštinių kanapių spalių užpildu ir cementiniu rišikliu tyrimai

3.3.3.1 Gniuždymo stipris ir ultragarso impulso greitis bandiniuose su cementiniu rišikliu

Apsispręsti dėl SP priedo kiekio padėjo UIG bei gniuždymo stiprio rezultatai. Bandiniams formuoti buvo pasirinktos 4 formavimo mišinio sudėtys su skirtingu SP kiekiu. Plastifikuojančio priedo formavimo mišinyje buvo 0 %, 0,6 %, 0,9 % ir 1,2 % skaičiuojant nuo cemento masės, t. y. formavimo mišinių sudėtyse skyrėsi tik SP priedo kiekis. Prieš nustatant bandinių gniuždymo stiprį buvo išmatuotas ultragarso impulso sklidimo bandinyje greitis (3.25 pav.).

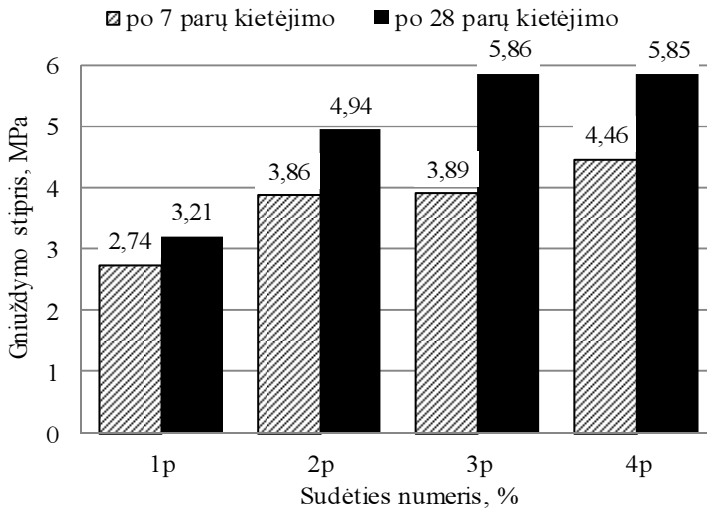


3.25 pav. Ultragarso impulso sklidimo greičio bandiniuose su skirtingais SP priedo kiekiais

Fig. 3.25. Ultrasonic Pulse Velocity in the samples with different amounts of SP

3.25 paveiksle galime pastebėti, kad didinant SP kiekį iki 0,9 % (3 p sudėtis) UIG didėja reikšmingai. Lyginant su kontroliniu bandiniu (1 p) UIG padidėjo 10 %. Iki tam tikros ribos didinant SP kiekį, cemento tešla gaunama mažesnės klampos, o sukietėjusi kompozito matrica tankesnė. Į formavimo mišinį įdėjus 1,2 % SP (4 p sudėtis) UIG augimas, lyginant su 3 p, yra mažas.

Nustačius kompozite sklindančio UIG vertes, tie patys bandiniai buvo sugniuždyti ir nustatytas SP priedo kiekio poveikis bandinių gniuždymo stipriui (3.25 pav.). Gauti gniuždymo stiprio rezultatai (3.26 pav.) taip pat patvirtina, jog tinkamas SP priedo kiekis yra 0,9 %.

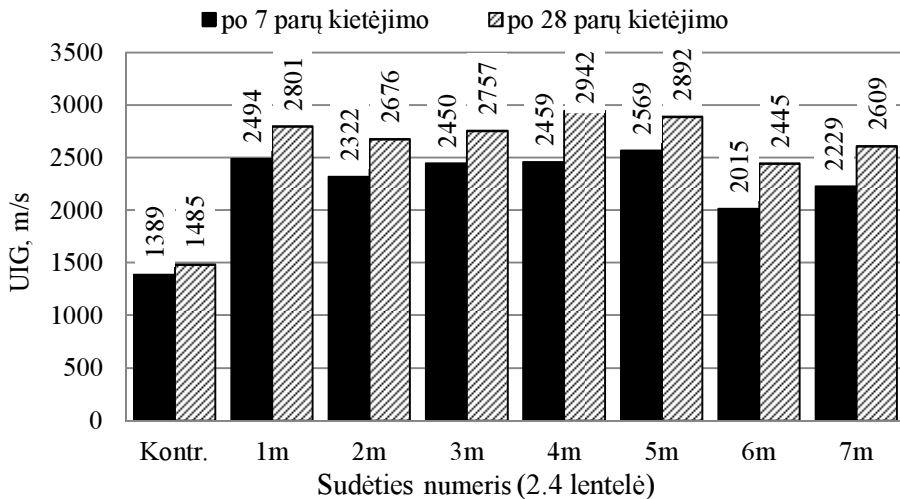


3.26 pav. Bandinių su skirtingu SP priedo kiekiu gniuždymo stipris
Fig. 3.26. Compressive strength of samples with different amount of SP

Kaip matome 3.26 paveiksle, po 7 parų kietėjimo didžiausias gniuždymo stipris gautas bandinių, kurių formavimo mišinyje buvo 1,2 % SP. Po 28 parų didžiausias gniuždymo stipris gautas bandinių, kurių formavimo mišinyje buvo 0,90 % bei 1,2 % SP priedo. Bandinių tankis svyravo nuo 974 iki 1028 kg/m³. Gniuždymo stiprio eksperimentiniai duomenys po 7 ir 28 parų atitinka UIG tyrimų tendenciją. Matome, kad visais atvejais SP didina pradinį stiprį po 7 parų, o po 28 parų, kai SP kiekis yra 1,2 % formavimo mišinyje, gniuždymo stiprio augimas mažėja. Dėl didesnio SP kiekio, yra apsunkinamas vandens patekimas prie cemento dalelių, lėtėja hidratacijos reakcija, todėl stipris auga nežymiai. Užsienio mokslininkai (Dinesh *et al.* 2014) nustatė, kad naudojant 0,9 % SP betono gniuždymo stipris, priklausomai nuo klasės yra 33–65 MPa, o su 1.1 % SP gniuždymo stipris visais atvejais gaunamas mažesnis – nuo 30 MPa iki 63 MPa. Iki tam tikros ribos didinant SP priedo kiekį didėja ir cementinio akmens gniuž-

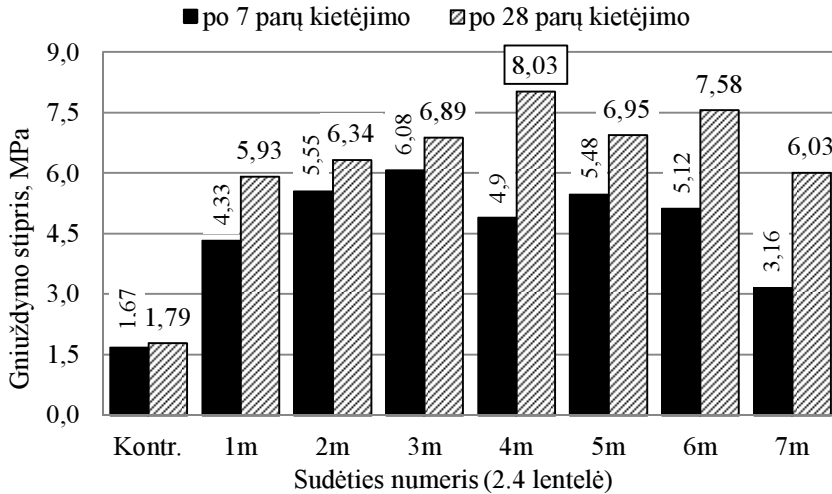
dymo stipris, tačiau pasiekus tam tikrą SP kiekio ribą jis ima mažėti dėl to, kad SP per ilgai užlaiko hidrataciją, vanduo nepasiekia cemento paviršiaus ir nedalyvaujantys hidratacijoje mineralai neprisideda prie stipruminių savybių augimo.

Balstogės mokslininkų užpildų mineralizavimo technologija skirta medienos užpildams mineralizuoti, iš esmės yra gerai žinoma, tačiau ją reikia patobulinti, kad ji būtų tinkama PKS užpildo mineralizavimui. PKS užpildas yra mažesnio tankio, akylesnė medžiaga, todėl reikia nustatyti jam tinkamą mineralizatoriaus kiekį, užtikrinantį pakankamai sparčią hidrataciją. Kompleksinio mineralizatoriaus kiekis parinktas (2.4 lentelė) didinant jo kiekį (3 m–6 m sudėty) ir keičiant komponentų tarpusavio santykį (2 m ir 7 m sudėty). Pagal UIG tyrimo duomenis (3.27 pav.) galima pastebėti, kad optimalus mineralizatoriaus kiekis yra tuo atveju, kai komponentų kiekis nuo užpildo masės yra 18–21 % $Al_2(SO_4)_3$ nuo ir 36–42 % $Ca(OH)_2$.



3.27 pav. UIG bandiniuose su skirtingais mineralizatoriaus kiekiais
Fig. 3.27. UPV in the samples with different amount of mineralizer

Dedant didesnę kiekį mineralizatoriaus ar keičiant jo santykį rezultatai blogėja. Dedant didesnę mineralizatoriaus komponento – kalkių kiekį padidėja sausųjų, didelio paviršiaus ploto medžiagų, kurios sunaudoja dalį vandens skirtu cemento hidratacijai (Bleino metodu nustatytas eksperimentams naudotų kalkių dalelių paviršiaus plotas yra $6176 \text{ cm}^2/\text{kg}$). Esant per mažam vandens, skirtu cemento hidratacijai, kiekiui mažesnis cemento kiekis hidratuojasi, todėl gaunamos prastesnės kompozito savybės.

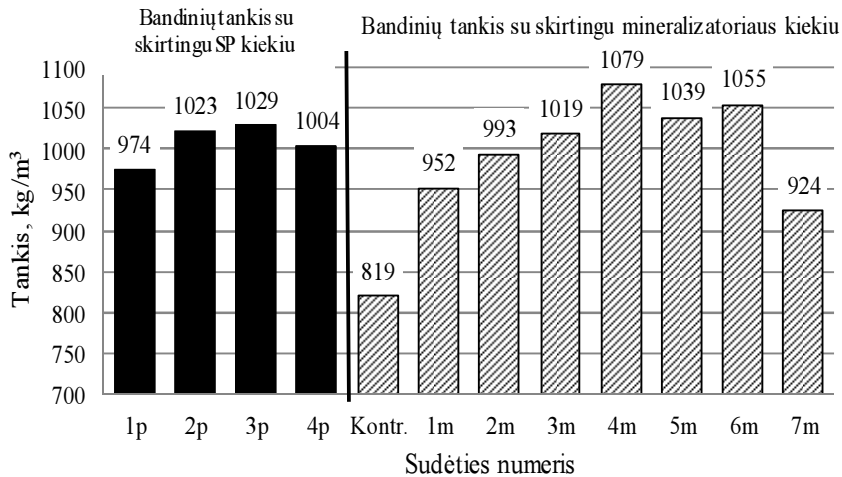


3.28 pav. Bandinių su skirtingu mineralizatoriaus kiekiu gniuždymo stipris
Fig. 3.28. Compressive strength of samples with different amount of mineralizer

Kaip matome iš 3.28 paveikslo, didžiausias bandinių gniuždymo stipris buvo gautas, kai užpildų mineralizavimui buvo naudota 18 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (skaičiuojant nuo PKS masės) ir 36 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4 m sudėtis). Galime daryti prielaidą, kad esant didesniai nei minėtas mineralizatoriaus kiekiui (kaip ir UIG tyrimo atveju), dėl padidėjusio sausųjų medžiagų kiekio formavimo mišinyje, nebepakanka vandens pakankamai cemento hidratacijai. Sumažinus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį pusiau formavimo mišinyje (iki 18 % 1 m sudėtis) gniuždymo stipris po 28 parų gautas 26 % mažesnis nei esant 36 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Galime daryti prielaidą, jog esant mažesniai kalkių kiekiui jų nepakanka iš PKS išsiskiriančių cukrų neutralizavimui, o tai turi neigiamą poveikį cemento hidratacijai.

3.3.3.2. Tankis

Bandinių, kurie buvo suformuoti reikiamos SP kiekio nustatymui, tankis, priklausomai nuo SP kiekio keitėsi mažai – nuo 974 iki 1029 kg/m^3 (didžiausio ir mažiausio tankio skirtumas 4,95 %) (3.29 paveikslas, 1 p–4 p sudėtys). Didinant SP kiekį iki 0,9 % pastebima tankio augimo tendencija, formavimo mišinyje esant 1,2 % SP tankis mažėja. Mineralizatoriaus kiekis formavimo mišinyje turi didesnę poveikį kompozito tankiui. Kontrolinio bandinio (be mineralizatoriaus) tankis siekė 819 kg/m^3 , o 4 m sudėties (su 18/36 % mineralizatoriaus) tankis siekė 1079 kg/m^3 , t. y. buvo 24 % didesnis. Kontrolinio bandinio atveju dėl iš PKS išsiskiriančių cukrų hidratacija beveik nevyko, vanduo nebuvo surištas į junginius, tai patvirtina ir anksčiau atlikti tyrimai, todėl tankis gautas mažiausias.

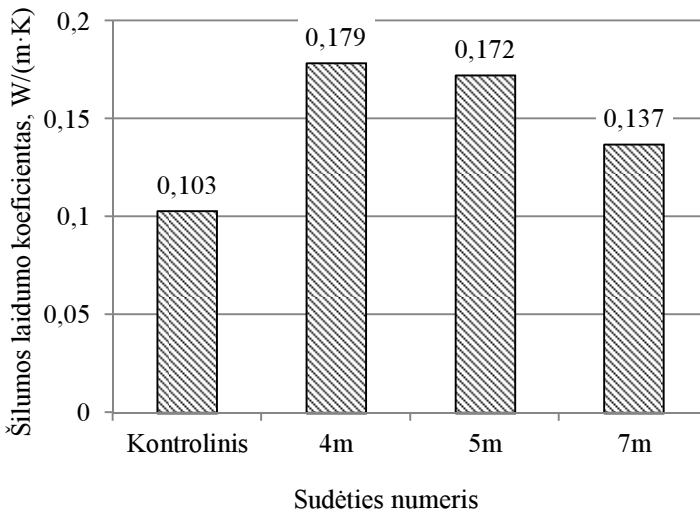


3.29 pav. Kompozito su cementiniu rišikliu tankis
Fig. 3.29. Density of composite with cement binding material

Didžiausias tankis gautas 4 m sudėties, kurioje buvo panaudota 18/36% mineralizatoriaus. Galime daryti prielaidą, jog toks mineralizatoriaus kiekis užtikrina minimalų, iš PKS išsiskiriančių, hidrataciją stabdančių, medžiagų poveikį cemento hidratacijai. Bandiniuose, kuriuose PKS mineralizavimui naudotas didesnis $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ santykis (sumažinus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį, 7 m sudėtis), tankis gautas 14,4 % mažesnis lyginant su 4 m sudėtimi. Kaip vėliau parodė mikrostruktūros tyrimai, esant tokiai formavimo mišinio sudėčiai gaunamas didelis, adatėlių formos (galimai etringito) kristalų kiekis. Galime daryti prielaidą, kad tarp adatėlių susidaro didelis kiekis mikro tuštumų, kurios lemia mažesnį kompozito tankį.

3.3.3.3. Šilumos laidumo koeficientas

Šilumos laidumo koeficientas buvo nustatytas skirtingos mikrostruktūros kompozito sudėtimis, t. y. kontrolinio bandinio su nemineralizuotu užpildu, didžiausią gniuždymo stiprį turinčio bandinio (4 m sudėtis), ir adatinę matricos mikrostruktūrą turinčių bandinių, kurių tankis didinant mineralizatoriaus kiekį ėmė mažėti (5 m ir 7 m sudėčių). Šilumos laidumo koeficiento vertės pateiktos 3.30 paveiksle. Mažiausiu šilumos laidumo koeficientu pasižymi kontrolinis bandinys, kuriame PKS užpildas nebuvo mineralizuotas. Kompozite su nemineralizuotu užpildu, kaip jau buvo minėta, cemento hidratacija beveik nevyko, todėl nesusiformavo tanki, vienalytė kompozito matrica, nesusidarė naujadarai, dėl to vyksta mažesnis šilumos perdavimas per kietąjį karkasą.

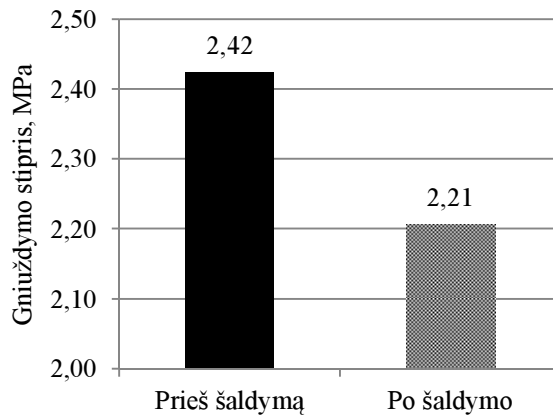


3.30 pav. Kompozito su cementiniu rišikliu medžiaga šilumos laidumo koeficientas
Fig. 3.30. Thermal conductivity of composite with cement binding material

Pastarosios sudėties bandiniai yra iki 4 kartų mažesnio stiprio nei su mineralizuotu užpildu (3.28 pav.). 4 m ir 5 m sudėties kompozitų šilumos laidumo koeficientai yra panašūs ir siekia 0,179 ir 0,172 W/(m K). 7 m sudėties kompozito, kuriame vyrauja $Al_2(SO_4)_3$ komponentas, šilumos laidumo koeficientas gautas 30,7 ir 25,5 % mažesnis nei bandiniuose, kuriuose vyrauja $Ca(OH)_2$ komponentas, t. y. 4 m ir 5 m sudėties bandiniai. Galime daryti prielaidą, kad adatėlių formos, panašios į plaušinę, matricos mikro struktūra lėmė mažesnius nuostolius per medžiagos kietąjį karkasą, kartu ir mažesnę šilumos laidumo koeficientą (0,137 W/m·K). Lyginant su kitais lengvaisiais betonais, pavyzdžiui keramzitbetoniu, šilumos laidumo koeficientas gautas ženkliai mažesnis. 800–900 kg/m³ tankio keramzitbetonio šilumos laidumo koeficientas yra 0,30 W/(m·K) (Hens 2011), t. y. daugiau ne du kartus didesnis.

3.3.3.4 Gamybinėmis sąlygomis suformuotų blokelių atsparumas šalčiui

Atsparumo šalčiui tyrimams naudoti kompozito blokeliai su cementiniu rišikliu, suformuoti gamybinėmis sąlygomis, keramzito betono gamybos linijoje (įdiegimo aktas priede D). Blokelių matmenys 500x200x150 mm. Vidutinis blokelių tankis – 913 kg/m³. Bandinių gniuždymo stipris buvo nustatomas prieš bandymą bei po 25 šaldymo ir atšildymo ciklų. Gauti rezultatai pateikti 3.31 paveiksle.



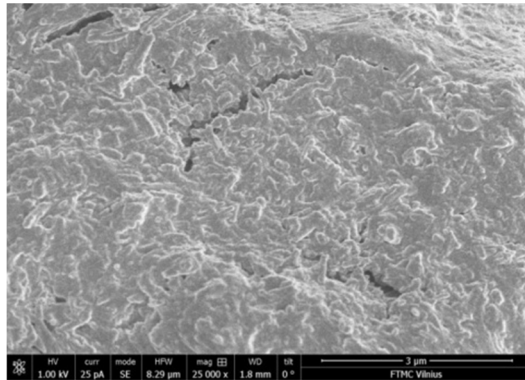
3.31 pav. Vidutinis, kompozito su cementiniu rišikliu, gniuždymo stipris, prieš ir po, 25 šaldymo ir atšildymo, ciklų
Fig. 3.31. Average compressive strength of composite with cement binding material, after and before 25 freez/thaw cycles

Kaip matome 3.31 paveiksle, bandinių, formuotų gamybinėmis sąlygomis, gniuždymo stipris prieš atsparumo šalčiui bandymą gautas ženkliai mažesnis, nei bandinių formuotų laboratorinėmis sąlygomis (žiūrėti 3.3.3.1 skyrių). Šį efektą lėmė tai, jog formavimo mišinys, kuris buvo sukurtas laboratorinėmis sąlygomis, netiko gamykloje turimai įrangai. Blokelių formavimo metu jis ne visiškai užpildydavo formas, nes sunkiai išbyrėdavo pro dozatorių. Todėl buvo padidintas cemento kiekis. Tai galėjo lemti netolygų rišiklio pasiskirstymą kompozite, kitokį hidratacijos procesą dėl santykinai sumažėjusio (pagal cemento kiekį) mineralizatoriaus kiekio.

Gamybinėmis sąlygomis suformuotų blokelių vidutinis gniuždymo stipris po 25 šaldymo ir atšildymo ciklų gautas 8,7 % mažesnis, nei pradinis stipris.

3.3.3.5 Kompozito su cementiniu rišikliu mikrostruktūra

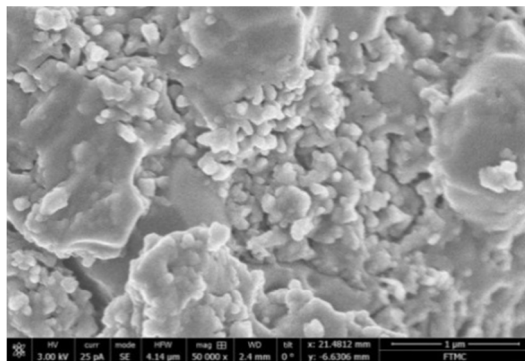
Medžiagos mikrostruktūra lemia fizikines bei mechanines savybes. Išanalizavus kompozito mikrostruktūrą galima pagrįsti kai kurių fizikinių savybių kitimo tendencijas. Atliktas kompozito kontrolinio bandinio (be kompleksinio mineralizatoriaus), 4 p (su 9/18% mineralizatoriaus, didžiausios stiprio (4 m sudėties bandinio), su sumažintu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekiu (7 m sudėtis), 5 m bei 3 p sudėčių bandinių mikro struktūros tyrimas. Kontrolinio bandinio mikrostruktūra pateikta 3.32 paveiksle.



3.32 pav. Kontrolinio bandinio (be mineralizatoriaus) mikro struktūra, didinimas x50000

Fig. 3.32. Microstructure of control sample (without mineraliser), magnification x50000

Kontrolinis bandinio (be kompleksinio mineralizatoriaus) mikrostruktūros nuotraukose matoma cementinė matrica, kurioje hidratacijos produktų bei kristalų užuomazgų nepastebėta. Pagal formavimo mišinio hidratacijos temperatūros tyrimų (3.4.1 skyrius 3.23 pav.) žinome, kad hidratacija kompozite praktiškai nevyko, nes hidratacijos reakcijos EXO temperatūros maksimumo nebuvo. Panaudojus kompozito sudėtyje minimalų kompleksinio mineralizatoriaus kiekį (3 p sudėtis), matricos mikrostruktūra gauta išraiškingesnė (3.33 pav.).

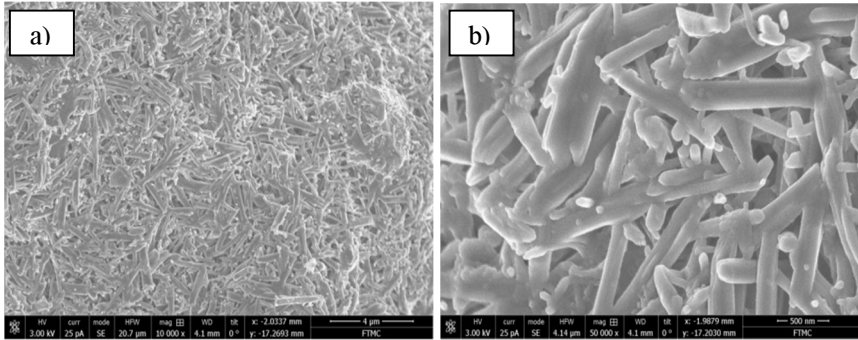


3.33 pav. 3 p sudėties bandinio mikro struktūra, didinimas x50000

Fig. 3.33. Microstructure of 3 p composition, magnification x50000

3 p sudėties cementinėje matricoje pastebimi hidratacijos produktai – neapibrėžtos formos naujų aglomeratų ir užuomazgų. Tai galėtų būti nesureaguavę cemento mineralai, nes pagal šios sudėties EXO temperatūros tyrimą (3.23 pav.) buvo stebimas nedidelis EXO reakcijos maksimumas.

PKS mineralizavimui panaudojus didesnę kiekį $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (7 m sudėties atveju) cementinėje matricoje pastebimas didelis kiekis netvarkingai išdėstytų hidratacijos produktų, spėjama, kad tai etringito adatėles (3.34 pav.).

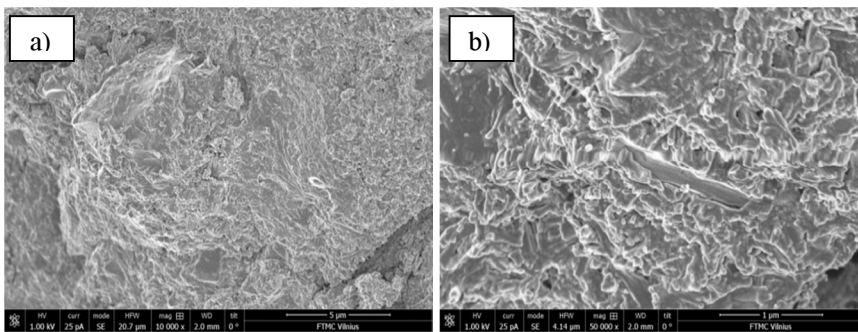


3.34 pav. 7 m sudėties bandinio mikro struktūra, a) – didinimas x10000, b) – didinimas x50000

Fig. 3.34. Microstructure of 7 m composition, a) – magnification x10000, b) – magnification x50000

Tai patvirtina ir UIG tyrimai, rodantys, kad šios sudėties bandiniuose UIG vertės po 7 parų kietėjimo yra žemiausios. Kaip vėliau parodė rentgenografiniai tyrimai, mikrostruktūros tyrimo metu užfiksuoti adatėlių formos kristalai galimai yra etringito su CaCO_3 priemaišomis, nes 7 m sudėties rentgenogramoje etringito smailė yra didelio intensyvumo (žiūrėti 3.3.6 skyrių 3.40 pav.).

3.35 paveiksle pavaizduota 4 m sudėties kompozito, cementinė matrica.

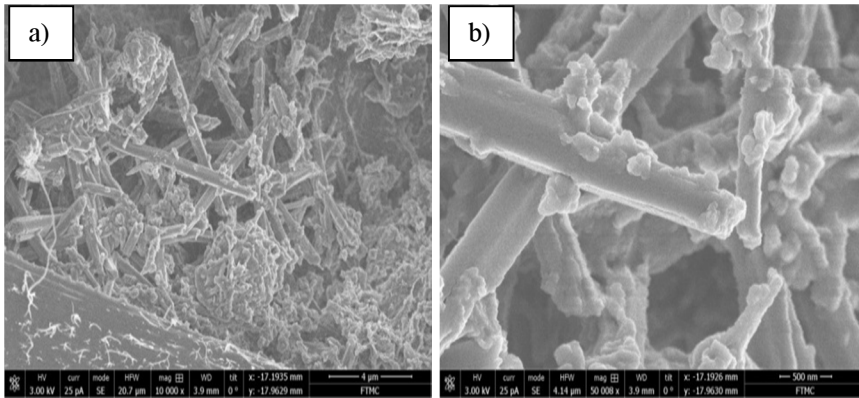


3.35 pav. 4 m sudėties bandinio mikro struktūra, a) – didinimas x100000, b) – didinimas x50000

Fig. 3.35. Microstructure of 4 m composition, a) – magnification x100000, b) – magnification x50000

Matrica yra pakankamai tanki, matosi gerai sukibę monolitiniai hidratacijos produktų – naujadarų aglomeratai, galima pastebėti keletą etringito bei CaCO_3 adatėlių. Šios sudėties bandiniuose hidratacija vyko sparčiausiai (3.4.1 poskyris 3.23 pav.) todėl hidratacijos produktų pakankamai daug, jie sudaro ištisus sukibusiu naujadarų masyvus.

Naudojant didesnę mineralizatoriaus kiekį (5 m sudėties atveju), cementinėje matricoje galime pastebėti netvarkingai išdėstytas etringito adatėles, gausiai padengtas kitais hidratacijos produktais, pavyzdžiui, CaCO_3 (3.36 pav.).



3.36 pav. 5 m sudėties bandinio mikro struktūra, a) – didinimas x100000, b) – didinimas x50000

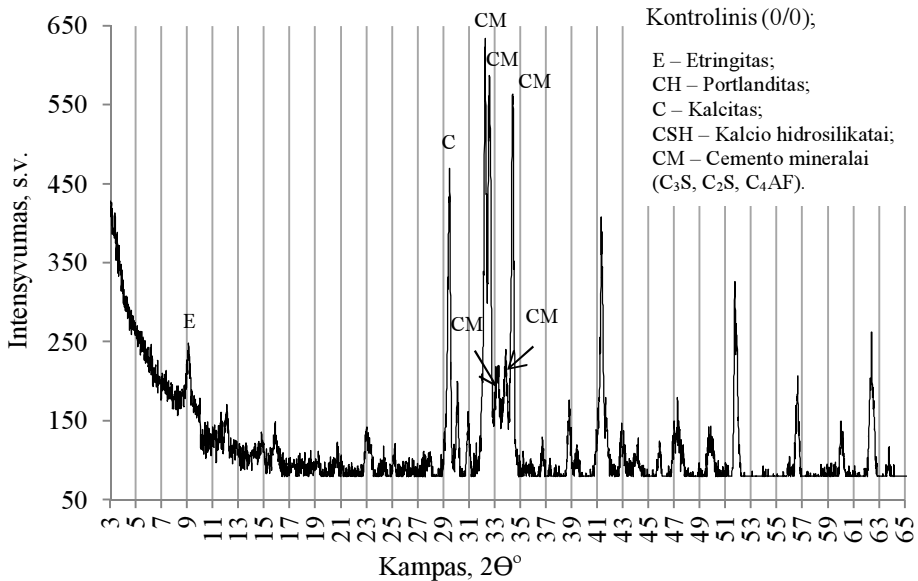
Fig. 3.36. Microstructure of 5 m composition, a) – magnification x100000, b) – magnification x50000

Padidinus kompleksinio mineralizatoriaus komponento $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kiekį iki 21 ar 30 % gaunama matrica turi labiau išreikštą adatėlių formos mikrostruktūrą, kuri lemia teigiamą poveikį termoizoliacinėms savybėms, tačiau stipruminių savybių atžvilgiu yra žalinga. Akytesnė bei mažesnio kontaktinių zonų ploto matricos mikrostruktūra, lemia blogesnes mechanines savybes (3.4.2.1 poskyris, 3.26 pav.). Dėl didelio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mineralizatoriaus komponento kiekio, šios sudėties kompozite taip pat susidarė dideli kiekiai etringito (3.3.6 poskyris, 3.39 pav.).

3.3.3.6 Rentgenografiniai tyrimai

Pagrindiniai cemento mineralai yra C_2S , C_3S , C_4AF , C_3A , o hidratacijos produktai tirtoje kompozicijoje – kalcio hidrosilikatai (C–S–H), etringitas (E) bei portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dėl to bus atliekama charakteringų mineralų kiekybinė analizė bei palyginimas. Rentgenografiniai tyrimai atlikti po 28 parų kietėjimo.

Kontrolinio bandinio rentgenografiniai tyrimai (3.37 pav.) parodė, kad intensyviausi pikai yra cementą sudarančių mineralų (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF).

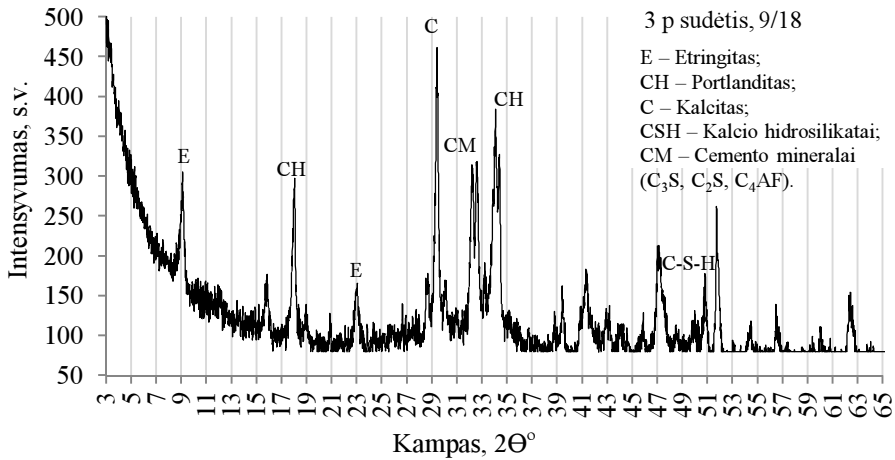


3.37 pav. Kontrolinio bandinio matricos (su nemineralizuotu PKS užpildu) rentgenograma

Fig. 3.37. X-ray of cement matrix of control specimen (with not mineralized FHS aggregate)

Cemento hidratacijos produkto – portlandito intensyviausia smailė rentgenogramoje turėtų būti apie $2\theta = 18^\circ$, tačiau kontrolinio bandinio rentgenogramoje jo pastebėta nebuvo. Šie rezultatai parodo, kad cemento hidratacija kontroliniame bandinyje beveik nevyko dėl iš PKS išsiskiriančių cukrų ir kitų hidratacijai žalingų medžiagų poveikio, tačiau susidaro etringitas. Taip pat šios sudėties bandinių cemento mineralų ir hidratacijos produktų santykis (3.2 lentelė) gautas didžiausias. Tai reiškia kad didžioji cemento mineralų dalis lieka nesureagavusi.

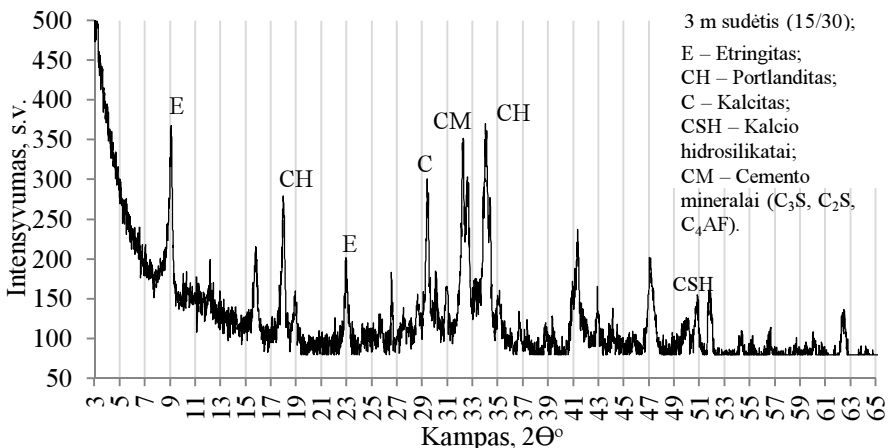
Analizuodami 3 p sudėties rentgenogramą (3.38 pav.) galime teigti, kad cemento hidratacija vyko intensyviau, stebimos portlandito, etringito, CaCO_3 ir CSH fazės.



3.38 pav. 3 p sudėties kompozito cementinės matricos rentgenograma
Fig. 3.36. X-Ray of cement matrix of the 3 p composition

3.38 paveiksle matomi didesnio intensyvumo portlandito, CSH ir CaCO_3 smailes (smailės intensyvumas siekė 280 s.v.) bei santykinai mažesnis cemento komponentų, tokių kaip C_3S C_2S smailių intensyvumas. Tai patvirtina intensine cemento hidrataciją. Taip pat galime pastebėti etringito smailes didesnę intensyvumą. Tai lėmė $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, kurios skirtos užpildo mineralizavimui, buvimas formavimo mišinyje.

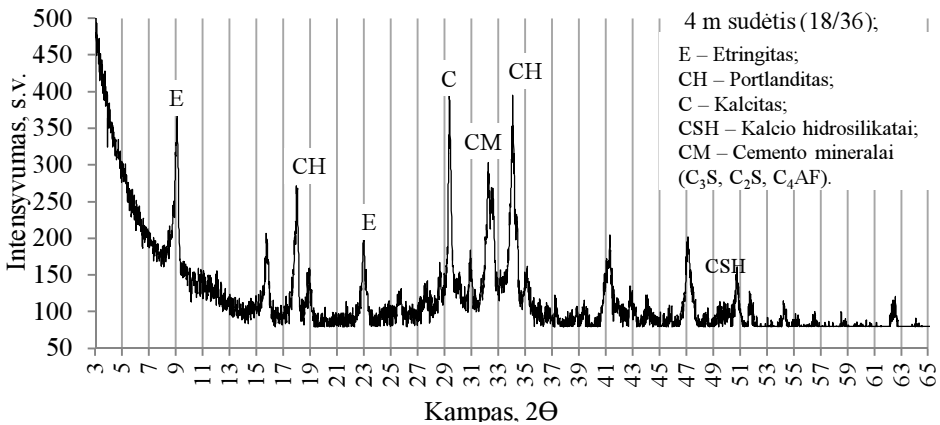
3.39 paveiksle pavaizduota 3 m sudėties rentgeno grafinė kreivė. 3 m sudėtyje buvo panaudota 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 30 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



3.39 pav. 3 m sudėties kompozito cementinės matricos rentgenograma
Fig. 3.39. X-Ray of cement matrix of the 3 m composition

Šios sudėties portlandito piko intensyvumas siekė 280, t. y. analogiškas 3 m sudėčiai, tačiau šios sudėties rentgenogramoje pastebėtas 17 % didesnis, o CSH smailės intensyvumas šiek tiek mažesnis. Spėjama, kad didesnis $Al_2(SO_4)_3$ komponento kiekis formavimo mišinyje skatina etringito susidarymą.

3.40 paveiksle pavaizduota 4 m kompozito matricos (didžiausio stiprio) rentgenograma.

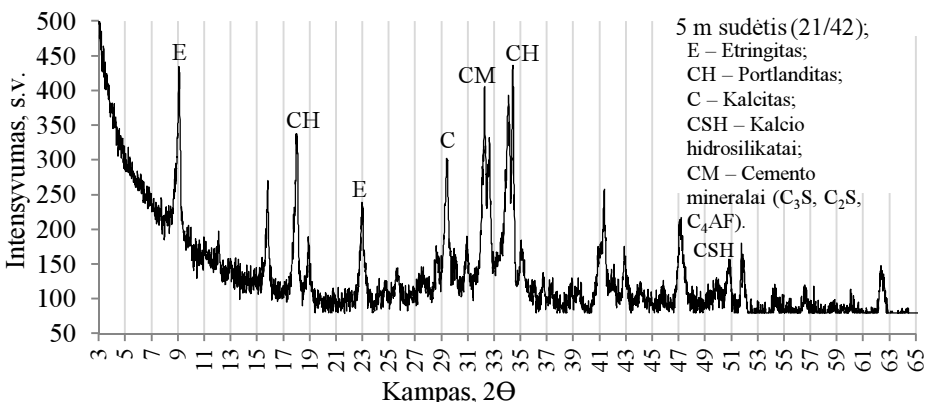


3.40 pav. 4 m sudėties kompozito cementinės matricos rentgenograma

Fig. 3.40. X-Ray of cement matrix of the 4 m composition

Pagal šio sudėties rentgenogramą galime pastebėti, kad toliau didinant kompleksinio mineralizatoriaus kiekį didėja portlandito bei $CaCO_3$ ir C–S–H kiekis, o etringito kiekis santykinai nekinta, taip pat stebimas ženklus (38 %) cemento mineralų smailių intensyvumo mažėjimas.

3.41 paveiksle pavaizduota 5 m kompozito matricos rentgenograma.

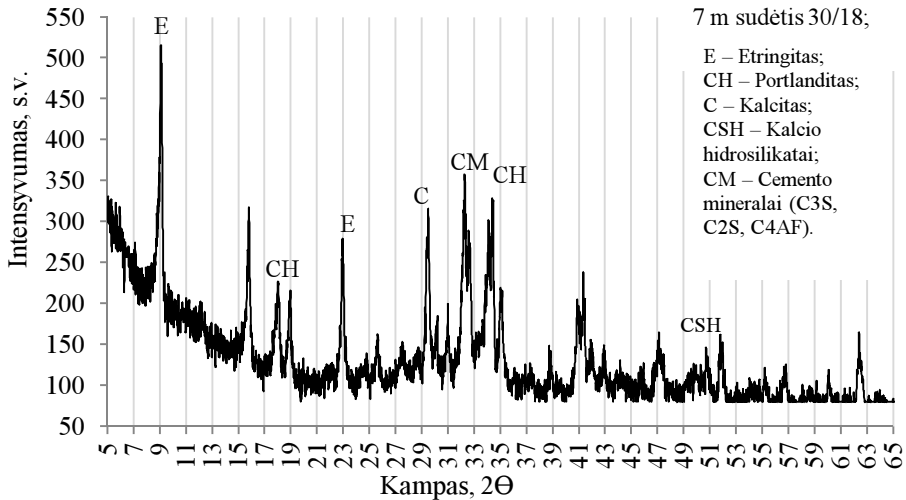


3.41 pav. 5 m sudėties kompozito cementinės matricos rentgenograma

Fig. 3.41. X-Ray of cement matrix of the 5 m composition

Šios sudėties kompozito rentgenogramoje galime pastebėti, kad portlandito smailės intensyvumas gaunamas apie 20 % didesnis, nei anksčiau aprašytos rentgenogramose, tačiau šios sudėties etringito piko intensyvumas taip pat gaunamas 18 % didesnis. Galimai dėl šios priežasties gaunamas mažesnis gniuždy-mo stipris nei esant 18/36 % mineralizatoriaus. Didelį etringito kiekį kompozito matricoje patvirtina ir mikrostruktūros tyrimai.

3.42 paveiksle pavaizduota 7 m kompozito matricos rentgenograma.



3.42 pav. 7 m sudėties kompozito cementinės matricos rentgenograma

Fig. 3.42. X-Ray of cement matrix of the 7 m composition

7 m sudėtyje buvo pakeistas kompleksinio mineralizatoriaus santykis. Įprastai mineralizuojant PKS $\text{Ca}(\text{OH})_2$ buvo dedama du kartus daugiau nei $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Šiuo atveju kompleksinio mineralizatoriaus sudėtyje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ buvo 30 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 18 % nuo PKS masės. Didesnis $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kiekis lėmė mažesnius C–S–H bei portlandito kiekius bei labai didelį etringito kiekį, kurio piko smailės intensyvumas siekė net 515 s.v. Didelį etringito kiekį matricoje patvirtina ir mikrostruktūros tyrimų metu nustatyta stipriai išreikšta adatinė kristalų struktūra.

3.1 lentelėje pateikiama pagrindinių cemento mineralų bei hidratacijos produktų charakteringų difrakcinių smailių dydžiai. Cemento hidratacijos produktų bei cemento mineralų santykiniai smailių dydžiai, kurie atspindi, kokia dalis cemente buvusių mineralų sureagavo ir virto hidratacijos produktais Pateikti 3.2 lentelėje.

3.1. lentelė. Cemento mineralų bei hidratacijos produktų charakteringų difrakcinių smailių intensyvumai

Table 3.1. Diffraction lines intensity of the cement minerals and hydration products

Sudėties Nr.	E	C ₃ A	CaCO ₃	CH	C ₃ S	C ₄ AF	CSH
Kontrolinis	248	218	331	0	632	240	0
3 p	320	191	461	360	337	191	155
3 m	368	175	300	379	341	175	168
4 m	369	157	399	395	267	152	178
5 m	435	162	300	435	405	167	156
7 m	515	164	315	301	357	163	146

3.2. lentelė. Cemento mineralų bei cemento hidratacijos produktų santykiniai dydžiai

Table 3.2. Ratios of cement minerals and hydration products

Sudėties Nr.	$(C_3S+C_4AF+C_3A)/(CH+CSH+E)$	$E/(CH+CSH)$	C_3S/CH
Kontrolinis	4,39	0	0
3 p	0,81	0,65	0,93
3 m	0,79	0,66	0,89
4 m	0,59	0,64	0,67
5 m	0,73	0,73	0,93
7 m	0,73	1,1	1,19

3.2 lentelėje galime pastebėti, jog lyginant cemento mineralų ($C_3S+C_4AF+C_3A$) smailių intensyvumą su cemento hidratacijos produktų ($CH+CSH+E$) smailių intensyvumais, gauta, kad minėtas santykis yra mažiausias 4 m sudėties, t. y. kai PKS mineralizavimui buvo naudojama 18 % $Al_2(SO_4)_3$ bei 36 % $Ca(OH)_2$. Toks mineralizatoriaus kiekis bei santykis leido hidratuotis didžiausiam cemento mineralų kiekiui, atitinkamai ir susidaryti didžiausiam kiekiui hidratacijos produktų. Taip pat, 4 m sudėties etringito santykis su kalcio hidroksidu ir kalcio hidrosilikatais gaunamas mažiausias, tai reiškia, kad susidaro didžiausias kiekis hidratacijos produktų, kurie kompozitui leidžia įgauti didesnę stiprį ir mažiausias kiekis etringito, kuris dėl didelio mineralų tūrio ardo kompozito struktūrą bei blogina kompozito stiprumines savybes.

3.4. Trečiojo skyriaus išvados

1. Pluoštinių kanapių spaliai turi akytą mikrostruktūrą, kuri yra tinkama akustinio, termoizoliacinio ar termoizoliacinio – konstrukcinio kompozito gamybai. Nustatyta, jog PKS porų sienutės taip pat turi vidutiniškai 2,5 μm dydžio poras.

2. PKS frakcijos dydis mažai lemia fizikines mechanines kompozito su sapropelinu rišikliu savybes. Lyginant kompozitus su 2,5–5 mm frakcijos užpildu ir 5–10 mm bei 10–20 mm frakcijos užpildais, pastarųjų šilumos laidumo koeficientas yra apie 2 % mažesnis. Didžiausią poveikį kompozito su sapropelinu rišikliu savybėms turi formavimo mišinio apspaudimo lygis bei armuojančiojo priedo kiekis (iki 7,9 %). Panašios tendencijos gaunamos ir gniuždymo stiprio atveju. Frakcijos dydis gniuždymo stiprio beveik neįtakoja, o panaudojus 20 % didesnę apspaudimo lygį gniuždymo stiprį galima gauti iki dviejų kartų didesnę.

3. Akustinių medžiagų gamybai tinkamas tik 40 % pagal tūrį formavimo mišinio apspaudimo lygis. Kompozitų, kurių formavimo mišinys buvo apspaus-tas 40 %, garso sugerties koeficientas prie tam tikrų dažnių siekė 0,72. Aukščiausios garso sugerties koeficiento vertės gautos 300–700 Hz diapazone. Esant didesniai nei 40 % apspaudimo lygiui nesusidaro tuštumos, kuriose galėtų slo-pintis su oru patekusios garso bangos, jos yra tiesiog atspindimos. Mažesnis nei 40 % formavimo mišinio apspaudimas netinkamas, nes neužtikrina pakankamų mechaninių savybių.

4. Nehidrofobizuoti PKS įgeria daugiau kaip 3 kartus vandens, nei sveria patys. Hidrofobizavus spalius įmirkį galima stipriai sumažinti iki 8–18 %, t. y. daugiau nei 10 kartų. Hidrofobinė plėvelė yra labai plona, nekeičianti kitų kompozito savybių. Išanalizavus mikrostruktūros nuotraukas, nustatyta, kad hidrofo-binės plėvelės storis vidutiniškai siekė 59 nm.

5. Tinkamai parinktus kompozito su cementiniu rišikliu užpildo minerali-zatoriaus kiekį, esant tam pačiam kiekiui rišiklio bei užpildo, gniuždymo stipris padidėjo iki 4,8 karto. Kontrolinio bandinio su nemineralizuotais PKS gniuždy-mo stipris siekė 1,67 MPa, su tinkamu mineralizatoriaus kiekiu gniuždymo stip-ris gautas 8,03 MPa. Nustatyta, kad užpildo mineralizavimui naudojant komp-leksinį $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mineralizatorių, racionalus jo kiekis atitinkamai yra 18 ir 36 % skaičiuojant nuo užpildo, t. y. PKS masės.

6. Naudojant skirtingus kompleksinio mineralizatoriaus kiekius arba jų tarpusavio santykius, gaunama skirtingai išreikšta kompozito matricos mikrostruktūra. Adatėlių formos mineralai pastebimi esant didesniai kompleksinio mi-neralizatoriaus kiekiui, bei kompleksinio mineralizatoriaus sistemoje esant di-

desniam $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kiekiui. Rentgenografiniai tyrimai parodė, kad esant didesniam kompleksinio mineralizatoriaus kiekiui gaunamas didesnis cemento hidratacijos produktų, tokių kaip portlanditas, kalcio hidrosilikatai ar etringitas, kiekis. O esant didesniam $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ komponento kiekiui mineralizatoriaus sistemoje susidaro didesnis kiekis etringito, kuris turi adatėlių formos kristalų mikrostruktūrą, daro teigiamą įtaką termoizoliacinėms kompozito savybėms, tačiau turi neigiamą poveikį gniuždymo stipriui bei ilgaamžiškumui.

Bendrosios išvados

1. Tyrimais nustatyta, kad, tinkamai parinkus PKS granulimetrinę ir formavimo mišinio sudėtis bei technologinius parametrus, galima sukurti optimalią medžiagos makro ir mikrostruktūrą, lemiančią mažą šilumos laidumo bei didelį garso sugertiems koeficientus bei reikalingus stipruminius rodiklius:

1.1. 2,5–5 mm frakcijos PKS su 5 % sapropelinio rišiklio bei 15 % PPVFFA (skaičiuojant pagal sausųjų medžiagų kiekį), esant 40 % pagal tūrį formavimo mišinio apspaudimo lygiui užtikrina optimalias termoizoliacinio kompozito fizikines savybes: šilumos laidumo koeficientą 0,058 W/(m·K), $\sigma_{10\%}$ – 0,59 MPa bei garso sugerties koeficientą nuo 0,42 iki 0,66, esant dažniams nuo 200 iki 3000 Hz. Tai paaiškinama tuo, kad 5 % sapropelio ir 40 % apspaudimo lygis užtikrina deformuoto užpildo kontakto zonos tinkamiausią tarpusavio sąlyčio plotą, tuo pačiu ir struktūros pastovumą.

1.2. Termoizoliacinis akustinis kompozitas, padengtas 0,6 % koncentracijos hidrofobizatoriumi, pasižymi mažesne kompozito vandens sugertimi nuo 10 iki 20 kartų, priklausomai nuo užpildo frakcijos dydžio (2,5–20) mm ir apspaudimo lygio (40–60) %.

2. Tinkamai parinkus priedų (mineralizatorių, plastiklių) kiekius bei tipus galima paspartinti kompozito su cementiniu rišikliu cemento hidrataciją, pagerinti formavimo mišinio reologines savybes bei užtikrinti racionalias termoizoliacinio konstrukcinio kompozito fizikines mechanines savybes:

2.1. Tinkamai parinkus kompozito su cementiniu rišikliu mineralizatoriaus bei SP kiekius galima iki 4,8 karto padidinti kompozito gniuždymo stiprį. Egzo-

terminės temperatūros tyrimas parodė, kad be mineralizatoriaus cemento hidratacija nevyksta dėl iš PKS išsiskiriančių hidratacijai kenksmingų medžiagų poveikio. Tinkamiausias pagal poveikį stipruminėms savybėms kompleksinio mineralizatoriaus, susidedančio iš $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kiekis yra atitinkamai 18 ir 36 %, SP – 0,9 %.

2.2. Mikrostruktūros ir rentgenografiniai tyrimai parodė, kad, naudojant didesnę mineralizatoriaus kiekį, gaunamas didelis kiekis etringito, kuris blogina kompozito mechanines savybes, bet gerina termoizoliacines savybes.

Literatūra ir šaltiniai

- Ahn, W. Y. (1981);“The effect of calcium chloride and D–Glucoses on surface hydration of Portland cement paste and morphological changes of hydrates”, The journal of the national academy of sciences, 20:209–225.
- Arnaud, L., Cerezo, V., Samri, D. 2006. Global approach for the design of building material containing lime and vegetable particles. The Sixth International Symposium on Cement and Concrete, Xi’an:1261–1265.
- Arnaud, L., Cerezo V. 2001. Qualification physique des mate’riaux de construction a’ base de chanvre. Physical Qualification of Construction Materials Based on Hemp. Report.
- Arnaud, L., Gourlay, E. 2012. Experimental study of parameters influencing mechanical properties of hemp concretes, Construction and Building Materials, 28(1):50–56.
- Bakšienė, E., Janušienė, V. 2005. Ilgalaikiai karbonatinio sapropelio tyrimai priesmėlio paprastojo išplautžemio dirvožemyje. Žemdirbystė. Mokslo darbai, 1, 89:3–17.
- Balevičienė, J., Balevičius, A., Bukelskis, E., Ciūnys, E., Stanevičius, A., Vaitkus, G., Valiuškevičius, G. Kalytytė, D. 2009. Restauruotinių Lietuvos ežerų nustatymas ir preliminarus restauravimo priemonių parinkimas šioms ežerams, siekiant pagerinti jų būklę. Galutinė ataskaita II dalis. Prieiga internete: <http://vanduo.gamta.lt/files/REST%20EZERU%20ATASKAITA%20II%20dalis.pdf> (žiūrėta: 2014–10–09).
- Bevan, R. and Woolley, T. 2008. Hemp Lime Construction: A Guide to Building with Hemp Lime Composites. BRE Books, Garston.
- Bradshaw, R.H.W. & Coxon, P. 1981. New fossil evidence for the past cultivation and processing of hemp (*Cannabis sativa* L.) in Eastern England. New Phytologist, 89:503–510.

- Shahzad, A. 2012. Hemp fiber and its composites – a review. *Journal of Composite Materials*, 46:974–986.
- Beck, A., Schab, H., Drach, V., Höhn, H., Fricke, J. 2004. Wärmeleitfähigkeit von leichtbetonbauteilen aus Miscanthus, 3. International Miscanthus–Tagung, Bonn, März.
- Bevan, R. Woolley, T. 2008. Hemp lime construction – a guide to building with hemp lime composites, IHS BRE Press, Bracknell, (UK).
- Biblis, E.j., Lo, C.F. 1968. Sugars and other wood extractives: Effect on the setting of southern pine–cement mixtures, *Forest Products Journal*, 15(8):28–34.
- Bilba, K., Arsene, M. A., Ouensang, A. 2003. Cement and Concrete Composites, 25:91–102.
- Bocsa, I. ir Karus, M. 1998. The Cultivation of Hemp: botany, varieties, cultivation and harvesting. Sebastopol, USA: Hemptech. ISBN 3–7880–7568–6.
- Boltryk, M., Pawluczuk, E. 2014. Properties of a lightweight cement composite with an ecological organic filler. *Construction and Building Materials*. 51: 97–105.
- Boutin, MP., Flamin, C. Quinton, S. Gosse, G., Inra, L. 2005. Etude des Caracteristiques Environnementales du Chanvre par l’analyse de son Cycle de Vie. Ministere de l’agriculture et de la peche, Paris.
- Bruijn, P. B., Jeppsson, K. H., Sandin, K., Nilsson, C. 2009. Mechanical properties of lime–hemp concrete containing shives and fibres. *Biosystems Engineering*. 103:474–479.
- Callaway, J. C. 2004. Hempseed as a nutritional resource: An overview. *Euphytica*, 140:65–72.
- Capozzi R., Picotti V. 2003. Pliocene sequence stratigraphy, climatic trends and sapropel formation in the Northern Apennines. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecology*. 190: 349–371.
- Casas, XA, Rieradevall ir Pons J. 2005. Environmental analysis of the energy use of hemp e analysis of the comparative life cycle: diesel oil vs. hempediesel. *International journal of agricultural resources, governance and ecology*, 4(2):133.
- Cerezo, V. 2005. Mechanical, Thermal and Acoustical Properties of a Material Based on Vegetable Particles. Report. E’ cole Nationale des Travaux Publics de l’Etat, L’Institut National des Sciences Applique’es de Lyon, Saint Vale’rien.
- Ceyte I. 2008. Béton de chanvre, définition des caractéristiques mécaniques de la chènevotte, *Travail de Fin d’Études*:155.
- Ciūnys, A., Lazauskienė, L.L., Katkevičius, L. 1994. Sapropelis – mūšų lobis. Vilnius: Baltic Eco:25.
- CIUNYS, A., 1997. Ežeru valymas ir sapropelio paruošimo technologijos. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 1(4):55–61.
- CMA (Centrale Marketing–Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH). *Dammstoff aus der heimischen Natur*. Bonn, Germany; 2002.
- Collet, F., Bart M., Serres, L., Miriel, J. 2008. Porous structure and water vapour sorption of hemp–based material. *Construction and Building Materials*. 22(6):1271–1280.
- Collet, F., Pretot, S. 2012. Experimental investigation of moisture buffering capacity of sprayed hemp concrete. *Construction and Building Materials*. 36:58–65.

- Courard, L., Darimont, A., Louis, A., Michel, L. 2011. Mineralization of bio-based materials: effect on cement-based mix properties. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Construction*. 54:1–14.
- Danielewicz, D., Surma-Ślusarska, B. Processing of Industrial Hemp into Papermaking Pulps Intended for Bleaching. 2010. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. 6(83):110–115.
- Dinesh, D., Kiran, P., Srinivas, S. 2014. Influence of Super Plasticizer and Time Lag on Compressive and Flexural Strength of High Performance Concrete. *International Journal of Engineering Research & Technology*. 9(1):866–670.
- Hirst, E.A.J., Walker, P., Paine, K.A. and Yates, T., 2012. Characteristics of low density hemp-lime building materials. *Proceedings of Institution of Civil Engineers, Construction Materials*, 165(1):5-23.
- Elfordy, S., Lucas, F., Tancret, F., Scudeller, Y., Goudet, L. 2008. Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete (“hemcrete”) manufactured by a projection process. *Construction and Building Materials*. 22(10):2117–2123.
- Evrard, A. 2003. *Be'tons de Chanvre, Synthe'se des proprie'te's physiques [Hemp Concretes, a Synthesis of Physical Properties]*. Report. *Construire en Chanvre, Saint Vale'rien* (in French).
- Evrard, A. De Herde. 2010. Hygrothermal performance of Lime-hemp wall assemblies. *Journal of Building Physics*. 34:5–25
- Fenchel, T. ir Finaly, J. 2010. Free-Living Protozoa with Endosymbiotic Methanogens. *Microbiology Monographs*. 19:1-11.
- Fengel, D., Wengener, G. 1984. Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reaction. *Wood-chemistry, ultrastructure, reactions*:613
- Frybort, S., Mauritz, R., Teischinger, A., Muller, U. 2008. Cement bonded composites – A mechanical review, *BioResources*. 3(2):602–626.
- Glé, P., Gourdon, E., Arnaud, L. 2011. Acoustical properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity. *Applied Acoustics*. 72(5):249–259.
- Godwin, H. (1967). The ancient cultivation of hemp. *Antiquity*. 41(161):42–49.
- González-García, S., Luo, L., Moreira, M., Feijoo, G., Huppes, G. 2012. Life cycle assessment of hemp hurds use in second generation ethanol production. *Biomass and Bioenergy*. 36:268–279.
- Haudek, H.W., Viti, E. 1980. *Textilfasern*. Wien-Perchtoldsdorf, Austria: Verlag Johann L. Bondi & Sohn.
- Hirst, E.A.J., Paine, K.A., Walker, P., Yates, T. 2012. Characteristics of low-density hemp-lime building materials. *Construction Materials*. 165:15–23.
- Information paper on industrial hemp (industrial cannabis)".
http://www.agric.wa.gov.au/objtwr/imported_assets/aboutus/as/information_paper_2008.pdf; Žiūrėta 2012–10–02
- John, A. 1999. Wood-based Composites and Panel Products. From, Forest Product Laboratory. *Wood handbook – wood as an engineering material*. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR- 113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Product Laboratory. 463 p.
- Jorge, F. C. Pereira, C. F. Ferreira, J. M. 2004. Wood-cement composites: a review. *Holz Roh Werkst* 62:370–377.

- Karus, M. 2000. Naturfasermärkte weltweit. 3rd Int. Symp., Bioresource Hemp, Proc. Bioresource Hemp 2000 and other fibre crops.
- Karus, M., Kaup, M. Natural Fibres in the European Automotive Industry. *Journal of Industrial Hemp*. 7(1):119-131.
- Karus, M., Vogt, D. 2004. European hemp industry: cultivation, processing and product lines. *Euphytica*. 140(12):7-12.
- Katkevičius, L., Ciūnys, A., Bakšienė, E. 1998. Ežerų sapropelis žemės ūkiui. *LŽI*: 93.
- Kauriinva, E., Viljanen, M., Pasila, A., Kymalainen H-R, Pehkonen A. 2001. Bio-fiber from field to insulation of building. Helsinki University of Technology, Laboratory of Structural Engineering and Building Physics.
- Khazma, M., Goullieux A., Dheilily R. M., Laidoudi B., Queneudec M. 2010. Impact of aggregate coating with a PEC elastomer on properties of lightweight flax shive concrete. *Industrial Crops and Products*. 33(1):49-56.
- Knicker, H., Hatcher, P. G. 2001. Sequestration of organic nitrogen in the sapropel from Mangrove lake, Bermuda. *Organic Geochemistry*. 32: 733-744.
- Kolotova, L.F. 1974 Composition of Various Types of Bitumens in Sedimentary Rocks Based on Infrared Spectroscopy. *Petroleum Geology: A digest of Russian literature on Petroleum Geology*. 12(1):42-44.
- Korjenica, A., Petráněk, V., Zachb, J., Hroudová, J. Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources. *Energy and Building*. 43:2518-2523.
- Kozłowski, R., Mieleniak B, Przepiera, A. 1997. Particleboards and insulating board on base hemp shives and hemp straw. The biology and processing of flax. Belfast: M. Publications; 92-100.
- Kozłowska, J., Valančius, K., Petraitis, E. 2012 Sapropele use as a biofuel feasibility studies. *Research journal of chemical sciences*. Bangalore : Indian Academy of Sciences: 29-34.
- Kymalainen, H. R., Sjöberg, A. M. 2008. Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. *Building and Environment*. 43:1261-1269.
- Lhoist. 2009. Introduction to Tradical. See <http://www.lhoist.co.uk/tradical/introduction.html> for further details (accessed 26/11/2009).
- Li, S.Y., Stuart, J.D., Li, Y., Parnas, R.S. 2010. The feasibility of converting *Cannabis sativa* L. oil into biodiesel. *Bioresource Technology*. 101(21):8457-8460.
- Liebscher. 1983. Faserstoffe-Begriffe, Eigenschaften, Bezeichnungen. *Technische Textilien*, 26:1-44.
- LST EN 933-1 „Užpildų geometrinų savybių nustatymo metodai. I d. I. Granulometrinės sudėties nustatymas. Sijojimo metodas.“
- Lu, X., Clarke, R.C. 1995. The cultivation and use of hemp (*Canabis sativa* L.) in ancient China. *Journal of the International Hemp Association* 2 (1);
- Lu, R.R., Qian, P., Sun, Z., Zhou, X.H., Chen, T.P., He, J.F., Zhang, H., Wu, J. 2010. Hempseed protein derived antioxidative peptides: Purification, identification and protection from hydrogen peroxide-induced apoptosis. *Food Chemistry*. 123:1210-1218

- Ma. L., Yamauchi H., Pulido R. O., Tamura, Y., Sasaki, H., Kawai, S. 2010. Manufacture of Cement-bonded Boards from Wood and Other Lignocellulosic Materials: Relationships between Cement Hydration and Mechanical Properties of Cement-bonded Boards. Proceedings of a workshop held at Rydges Hotel, Canberra: 13–23 p
- Mallick, P. K. 1993. Fiber reinforced composites: materials, manufacturing and design, 2nd edition.
- Małaszkiwicz, D, Boltryk, M. 2008. Optimisation of composition of lightweight concrete with organic filler in the form of *Phragmites australis* reed. Role for concrete in global development. Proceedings of the international conference, Dundee, Scotland, UK:481–90.
- Mankowski, J., Kolodziej, J. 2008. Increasing Heat of Combustion of Briquettes Made of Hemp Shives. International Conference on Flax and Other Bast Plants (ISBN #978-0-9809664-0-4), 344–352 p.
- Menzel K., Mirzaev S. Z., Kaatze U. Crossover behavior in micellar solutions with lower critical demixing point: Broadband ultrasonic spectrometry of the isobutoxyethanol–water system. *Physical Review E*. 2003. Vol. 68. P. 73–84
- Milestone, N. B. 1979. Hydration of tricalcium silicat in the presence of lignosulfonate, glucose and sodium gluconate. *Journal of the American Ceramic Society*. 62:321–324.
- Miller, D.P., Moslemi A.A. 1991b. Wood–cement composites: Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile strength, *Wood and Fiber Science*, 23(4):472–482.
- Mindess, S, Young, J.F. 1990 *Concrete*, Prentice Hall, INC. Englewood Cliffs, New jersey 07632
- Mikulionienė, S., Baležtienė, L., 2009. Saproelio biocheminė sudėtis ir efektyvumas penimų kiaulių priesvoriui didinti. *Veterinarija ir zootechnika*:37–44.
- Moslemi, A.A., Garacia, J.F., Hofstrand, A.D. 1983. Effect of various treatments and additives on wood–portland cement–water systems. *Wood and Fiber Science*, 15(2):165–176.
- MTT 2009. Energy from field energy crops – a handbook for energy producers 2009. MTT Agri-food Research Finland, 60 p
- Murphy DPL, Behring H, Wieland H. The use of flax and hemp materials for insulating. In: Proceedings of flax and other bast plants symposium, Poznan, Poland, 30 September–1 October 1997. p. 79–84.
- Nagročkienė D., Pundienė I., Kičaitė A. 2013. The effect of cement type and plasticizer addition on concrete properties. *Construction and Building Materials* vol.45, 324–331 p.
- Nallis, K., (2009); “Comparative study on the properties of rice straw/polypropylene and micaceous clay/polypropylene composites”, Master of Science, University SALNS Malaysia.
- Nguyen T, Picandet V, Amziane S, Baley C. Influence of compactness and hemp hurd characteristics on the mechanical properties of lime and hemp concrete. *Eur J Environ Civil Eng* 2009;13(9):1039–50
- Ochi S., (2006) Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol 37:11, 1879–1883 p.
- Pasila A. The dry–line method in bast fibre production. Academic dissertation. Helsinki: University of Helsinki, Department of Agricultural Engineering and Household Technology, MMTEK Publications 15; 2004.

- Pecenka R. (2008) Optimieren der Reinigung von Hanffasern auf Kammschütteln. Disertacija, Brandenburg Technical University, Cottbus, Vokietija.
- Pehanich J. L., Blankenhorn P. R., Silsbee M. R.: *Cement and Concrete Research* 34, 59 (2004).
- Peris Mora E. Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials *Building and Environment*, 42 (2007), pp. 1329–1334
- Poisa L., Adamovics A. 2011, Evaluate of hemp (cannabis satival.) Quality parameters for bioenergy production, *Engineering for rural development* 358–362 p
- Roger M., Speleiter, H., Arola, R., Davis, P., Friberg, T., Hemingaway, R., Rials, T., Luneke, D., Narayan, R., John, S., and White, D., (1993); “Opportunities for composites from recycled waste wood– based resources: a problem analysis and research plan”, *Forest Products J.*, Vol. 43(1), pp 55–63.
- Rohling E. J., Sprovieri M., Cane T. R., Casford J.S. L., Cooke S., Bouloubassi I., Emeis K. C., Schiebel R., Rogerson M., Hayes A., Jorissen F. J., and Kroon D. Reconstructing past planktic foraminiferal habitats using stable isotope data: a case history for Mediterranean sapropel S5. *Marine Micropaleontology*. 2004. Vol. 50. P. 89–123.
- Sandermann, W., Preusser, H., Schweers, W. (1960); “Studies on mineral bonded wood materials: The effect of wood extractives on the setting of cement bonded wood materials”, *Holzforschung*, Vol. 14, pp 70–77. (C.F. Forest Abstracts. 1961,22: 2568).
- Simple, K. E., Evans, P. D. 2004. Wood–cement composites – Suitability of Western Australian malle eucalypt, blue gum and melaleucas, RIRDC/Land and Water Australia/FWPRDC/MDBC.
- Schäfer, T., Honermeier, B. 2006. Effect of sowing date and plant density on the cell morphology of hemp (*Cannabis sativa* L.), *Industrial Crops and Products* 23: 88–98.
- Sassonia, E., Manzia, S., Motoria, A., Montecchid, M., Cantie, M. 2014. Novel sustainable hemp–based composites for application in the building industry: Physical, thermal and mechanical characterization, *Energy and Buildings*: 219–226.
- Small, E., Marcus, D. 2002. Hemp: A new crop with new uses for North America, *Trends in new crops and new uses*: 284–326.
- Številová, N., Kidalová, L., Junák, J., Cigasová, J., Terpaková, E. 2012. Effect of Hemp Shive Sizes on Mechanical Properties of Lightweight Fibrous Composites, *Procedia Engineering* 42: 496–500.
- Številová, N., Terpaková, E., Čigášová, J., Junák, J., Kidalová, L. 2012. Chemically treated hemp shives as a suitable organic filler for lightweight composites preparing, *Procedia Engineering* 42 : 948–954.
- Struik, P. C., Amaducci, S., Bullard, M. J., Stutterheim, N. C., Venturi, G., Cromack, H. T. H. 2000. Agronomy of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.) in Europe, *Industrial Crops and Products* 11:107–18.
- Taylor, H.F.W., (1990), “Cement Chemistry”, London, Thomas Telford
- Thomas, N. L., Birchall, J. D. 1983. The retarding action of sugars on cement hydration, *Cement and Concrete Research* 13: 830-842.
- Thomsen, A. B., Thygesen, A., Bohn, V., Nielsen, K. V., Pallesen, B., Jørgensen, M. S. 2006. Effects of chemical–physical pre–treatment processes on hemp fibres for reinforcement of composites and for textiles, *Industrial Crops and Products* 24 (2): 113–118.

- Thygesen A., Daniel G., Lilholt H., Thomsen A.B.. 2005. Hemp fiber microstructure and use of fungal defibration to obtain fibers for composite materials, *Journal of Natural Fibers* 2:4: 19–37.
- J. Nat. 2005. *Fibres*, 2: 19–37.
- Thygesen, A., Thomsen, A. B., Daniel, G., Lilholt, H. 2007. Comparison of composites made from fungal defibrated hemp with composites of traditional hemp yarn, *Industrial Crops and Products* 25: 147–159.
- Tronet, P., Lecompte, T., Picandet, V., Baley, C. 2014. Study of lime hemp composite precasting by compaction of fresh mix – An instrumented die to measure friction and stress state, *Powder Technology* 258: 285–296.
- Walker, R., Pavia, S. 2014. Moisture transfer and thermal properties of hemp–lime concretes, *Construction and Building Materials* 64: 270–276.
- Wieland, H., Murphy, P. L. D., Behring, H., Jäger, Ch., Hinrichs, P., Bockisch, F. J. 2000. Perspektiven für Dammstoffe aus heimischen nachwachsenden Rohstoffen., *Landtechnik* 55:22–3.
- Woolley, T. 2004. The role of low impact building materials in sustainable construction: the potential for hemp, *Queens University Belfast School of Architecture*, UK: 9.
- Yue, Y., Li, G., Xu, X., Zhao, Z. 2000. Properties and microstructures of plant–fiber–reinforced cement–based composites, *Cement and concrete research* 30: 1983–1986.
- Vaickelionis, G., Vaickelionienė, R. 2006. Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolan mineral additives, *Ceramics – Silikáty* 50 (2): 115–122.
- Vogl et al., 1996 C.R. Vogl, J. Hess, K.F. Ströml
- Žvironaitė J. (1993), *Rišiklių (klijų) iš sapropelio gamybos ir panaudojimo statybinių medžiagų gamybai technologijų parengimas, produkcijos eksperimentinė gamyba ir išbandymas. Institutas „Termoizoliacijas“*
- БОЗЫЛИЕВ, В. В., ЯГУБКИН, А. Н., 2011. Изучение механизма действия добавки арбел на процессы набора прочности цементной составляющей арболита. *Строительство. Прикладные науки. Строительные материалы* 16: 89–96.
- <http://vz.lt/article/2014/5/21/ezeru-dumblas-ir-trasoms-ir-kosmetikai>

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

- Balčiūnas, G; Pundienė, I; Lekūnaitė–Lukošiūnė, L; Vėjelis, S; Korjakins, A. 2015. Impact of complex mineralizer on physical – mechanical properties and structure of composite with cement binding material and fibre hemp shives aggregate. *Industrial Crops and products*. 77:724–734, ISSN, 0926–6690 (Thomson ISI Web of Science).
- Balčiūnas, G; Vėjelis, S; Vaitkus, S; Kairytė, A 2013. Physical properties and structure of composite made by using hemp hurds and different binding materials. *Procedia Engineering*. 57:159–166, ISSN: 1877–7058. (Scopus)
- Balčiūnas, G; Žvironaitė, J; Vėjelis, S. 2014. The use of spropel in development of effective thermal insulating materials. *Key Engineering Materials. Engineering Materials & Tribology XXII*. Zurich : Trans Tech Publications Ltd. 604: 313–316, ISSN 1013–9826. (Scopus)
- Balčiūnas, G; Vėjelis, S. 2014. Termoizoliacinio kompozito iš kanapių spalių šilumos laidumo tyrimai. *Mokslas – Lietuvos ateitis=Science – Future of Lithuania: Aplinkos apsaugos inžinerija*, 10–15, ISSN 2029–5456. (Index Copernicus)

Straipsniai kituose leidiniuose

- Balčiūnas, G; Vėjelis, S., 2012. Kanapių spalių fizikinių savybių tyrimas. *Mokslas – Lietuvos ateitis=Science – Future of Lithuania: Statyba.*, ISSN 2029–7149, 1–5.

Summary in English

Formulation of the problem

Increasing attention in our society is paid to surrounding environment. Ecological indicators of products and their production processes are becoming more relevant. In building and construction sectors, it is important to develop building materials which conform to sustainable construction principles, i.e. to use renewable raw materials and develop more energetically efficient materials. Fibre hemp is easily adaptable annual plant which can grow up to 7 meters in height over the year. This means that annually from 1 ha of fibre hems large quantities of green mass can be obtained. After the separation of fibres which are used in textile industry, fibre hemp shives (FHS) are mostly used for bedding or biofuel, however, the research in new applications of FHS is still in progress. Shives of fibre hemp have porous microstructure which is suitable for the production of efficient thermal insulating or thermal insulating – structural materials. Scientific literature mostly aims at investigating composites with FHS as an aggregate and lime as a binder, although, such materials are characterized by insufficient strength and average thermal insulating properties. More effective thermal insulating materials having sufficient mechanical properties may be obtained by using light binding material. Sapropel is a local excavation and 500 milliards of m³ can be found in Lithuania. Sapropel is a material with colloidal system having the properties suitable for binding material. The use of sapropel as a binder has been little studied, therefore, it is necessary to investigate the impact of technological processes and their parameters on properties of composites with sapropel as a binder.

In order to obtain sufficient mechanical properties of a composite, it is appropriate to use cementitious binding material, however, cement and vegetable origin aggregates are the components that are hardly compatible with each other because the materials which are soluble in water or alkaline environment extracts from FHS and stops cement hydration. The impact of materials that are harmful for hydration can be reduced using mineralizers but it is still important to choose the type and amount of mineralizer.

The relevance of the thesis

The maximum energy consumption in buildings is for heating, which depends on the building envelope performance. In order to reduce building heating costs, it is necessary to increase the energy efficiency of envelope constituent elements in their production and operating conditions. In order to build environmentally friendly, energy-efficient and competitively priced houses, it is appropriate to link the agricultural and building industries. Environmentally friendly buildings can be built only when the renewable resources are used.

During cleaning the lakes large quantities of sapropel are excavated, which use is important for the industry. Composites with hemp shives aggregates and sapropel binder are suitable for thermal insulation and acoustic materials. Though the composite thermal and mechanical performance ratio is high, but the mechanical properties are insufficient for structural use. Another disadvantage of this composite is that it requires thermal treatment, during which substantial amounts of energy is used.

In order to obtain a composite material, suitable for low-rise buildings or multi-frame construction it is appropriate to use the cement matrix. However, plant-based aggregates and the cement binder have difficult mutually compatible components. Plant-based aggregates contains in water or alkaline soluble compounds that inhibit or completely stop the hydration of cement. In order to avoid detrimental effects of these compounds mineralization of plant-based aggregates is essential.

Object of the thesis

Fibre hemp (*Cannabis Sativa L*) shives (FHS) and FHS composites with sapropel and cement as binding materials as well as additives (mineralizer, superplasticizer, repellents and reinforcing additives) improving the properties of composite.

Research methodology

In the dissertation, main characteristics according to European standards LST EN 826:2013, LST EN 12667:2002, LST EN 1609:2013, LST EN 933-1:2012, LST EN 12504-4:2004, LST EN 12086:2013 and LST EN 12570:2000 were determined. The concrete mix hardening temperature kinetic was followed by the exothermic (EXO) profile. The microstructure of composites was investigated using SEM.

Aim of the thesis

The basic aim of the thesis is to determine rational compositions of forming mixtures for thermal insulating – structural and thermal insulating – acoustical FHS composites as well as investigate the impact of additives and technological factors on physical – mechanical properties and structure of composites.

Objectives of the thesis

1. To investigate physical properties of FHS and choose rational granulometric composition for the production of composite;

2. To develop thermal insulating – acoustical and thermal insulating – structural composites by evaluating the importance of binder and technological parameters for their production;

3. To investigate the impact of additives on physical – mechanical properties and development of structure of composites.

Scientific novelty of the thesis

1. The impact of granulometric composition on FHS physical properties, i.e. density and thermal conductivity is evaluated;

2. The effect of forming mixture composition (appropriate granulometric of an aggregate, the amount of sapropel and reinforcing additive) and technological parameters (hardening temperature, loading level) on thermal conductivity, sound absorption and strength indicators is determined.

3. Appropriate mineralizer amount allowing reduction of negative impact of organic materials extracting from FHS on cement hydration as well as the rational amount of plasticizing additive improving workability of forming mixture, reducing W/C, allowing achievement of better mechanical properties for thermal insulating–structural composite are determined.

Practical value of the research findings

Developed composite with sapropel as a binder may be used in plants having heat pressing equipment. Developed composition of forming mixture and chosen technological parameters allow production of ecologically efficient thermal insulating – acoustical composite. Developed composite with cement as a binder may be used in plants having vibro–pressing equipment. Developed forming mixture allows reduction of negative impact of organic materials extracting from FHS on cement hydration.

Defended statements

1. The selection of FHS granulometric and forming mixture composition as well as technological parameters allows to developed micro and macrostructure of the material, which determines thermal conductivity, sound absorption coefficient and strength characteristics.
2. The amounts and types of used additives (mineralizers, plasticizers) allow controlling the hydration and mechanical properties of composite with cementitious binder.

Approval of the research findings

5 articles have been published on the topic of the dissertation: 1 in journal listed in the Thomson Reuters ISI Web of Science database, 2 in peer–reviewed conference proceedings referenced in the Thomson Reuters database, 1 article published in international peer–reviewed journal, 1 article published in republican conference materials. The re-

search results of the dissertation have been presented in 8 scientific conferences in Lithuania and other countries.

Structure of the dissertation

The thesis consists of introduction, three chapters, general conclusions and eight annexes.

The volume of the thesis – 99 pages excluding annexes and summary in English, 17 numbered equations are used in the text, 72 figures and 15 tables. 115 references are used when writing the thesis.

1. Analysis of scientific researches about the usage of fibre hemp shives in building composites

During the literature review, it is noticed that various organic and mineral binders are used for composites with fibre hemp shives as an aggregate. Most of the researches are done for composites with FHS as an aggregate and lime as a binder (quick lime, the mixture of quick lime and slaked lime as well as the binders from lime–cement and lime–puzzolanic additive). General information on composites, recycling of fibre hemp and its application is presented after the literature analysis. The chapter presents general information on fibre hemp, its application in industry, detailed investigation is done on its use in building/construction sector and its properties. Reviewed literature is related to used binders in the research, detailed analysis is done on cement as a binder and processes occurring during the binding.

2. Materials and research methods of the building composite from fibre hemp shives

Research on aggregate and composite properties is done in accordance with standardized methods as follows: LST EN 826:2013 “Thermal insulating products for building applications – Determination of compression behaviour”; LST EN 12667:2002 “Thermal performance of building materials and products – Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods – Products of high and medium thermal resistance”; LST EN 1609:2013 “Thermal insulating products for building applications – Determination of short term water absorption by partial immersion”; Determination of density for loose–fill materials (FHS) based on methodology developed by scientists from Scientific Institute of Thermal Insulation; LST EN 933–1:2012 “Tests for geometrical properties of aggregates – Part 1: Determination of particle size distribution – Sieving method”; LST EN 12504–4:2004 “Testing concrete – Part 4: Determination of ultrasonic pulse velocity”; LST EN 12086:2013 “Thermal insulating products for building applications – Determination of water vapour transmission properties”; LST EN 12570:2000/A1:2013 “Hygrothermal performance of building materials and products – Determination of moisture content by drying at elevated temperature”; Tests of hydration EXO temperature are done in accordance with „Alcoa“ methodology. In order to evaluate the structure of material, scanning electron microscope, X–ray and ultrasound analysis methods are used.

The compositions of thermal insulating–acoustical composite forming mixtures are presented in Table S1 and Table S2.

Table S1. Forming mixtures for determination of rational amount of sapropel

No. of forming mixture	Dry amount of materials from FHS mass	
	Amount of sapropel, %	Amount of PPVFA, %
S1	5	–
S2	10	–
S3	20	–
S4	5	15
S5	10	15
S6	20	15

Note: Table presents the percentage amount of materials. Whereas moisture of the sapropel and PPVFA fluctuates in time, the table specifies the percentage part of dry materials in sapropel and PPVFA on the amount of shives in forming mixture.

Table S2. Forming mixtures and technological parameters

No. of composition	Loading level, %	Fraction, mm	Amount of PPVFA, %
S7	60	5–10	15
S8	40	5–10	15
S9	20	5–10	15
S10	60	10–20	15
S11	40	10–20	15
S12	20	10–20	15
S13	60	2,5–5	15
S14	40	2,5–5	15
S15	60	5–10	30
S16	40	5–10	30
S17	60	10–20	30
S18	40	10–20	30
S19	60	2,5–5	30
S20	40	2,5–5	30
S21	60	>20	30
S22	40	>20	30

Note: All compositions contain 5 % of sapropel dry materials from FHS mass.

Compositions of forming mixtures (for formation composites with cementitious binding material) for the determination of plasticizer amount are given in the Table S3.

Table S3. Forming mixtures for determination of rational amount of super plasticizer

No. of composition.	Mineralizer		Amount of SP * %	A/C**	Water	
	Amount of $Al_2(SO_4)_3^*$, %	Amount of $Ca(OH)_2^*$, %			W/C**	Water amount for mineralization
1 p	9	18	–	0,25	0,32	$1,5 \cdot m_{FHS}^*$
2 p			0,60			
3 p			0,90			
4 p			1,20			

* The amount of $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ is calculated from FHS mass, the amount of SP is calculated from cement mass.

** A/C – aggregate and cement ratio; W/C – water and cement ratio.

The compositions of thermal insulating–structural composite forming mixtures in order to choose the amount of mineralizer are presented in Table S4.

Table S4. Forming mixtures with different amount of complex mineralizer

No. of composition.	Amount of mineralizer		A/C ratio	Amount of SP, %	Water	
	$Al_2(SO_4)_3$	$Ca(OH)_2$			W/C ratio	Water for mineralization
Control	0	0	0,25	0,9	0,32	$1,5 \cdot m_{FHS}^*$
1 m	18	18	0,25	0,9	0,32	$1,5 \cdot m_{FHS}^*$
2 m	15	18				
3 m	15	30				
4 m	18	36				
5 m	21	42				
6 m*	27	54				
7 m	30	18				

*– Improper mixing occurred due to high amount of lime when using W/C ratio of 0.32, consequently, additionally 30 % of water is added.

3. Investigation of physical mechanical and performance properties of the building composite with fibre hemp shives aggregate

According to values of physical properties of thermal insulating–acoustical composite such as compressive strength, thermal conductivity, sound absorption coefficient and short–term water absorption the optimal composition of forming mixture and technological parameters are chosen.

Figure S1 presents the values of thermal conductivity.

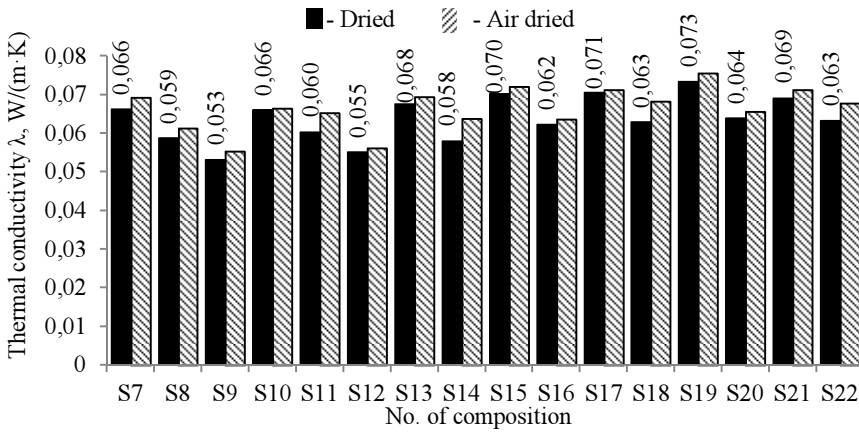


Fig. S1. Loading rate and fraction size impact on composite thermal conductivity

It is determined that the lowest thermal conductivity is obtained for composition S9, however, the research of compressive stress has shown (Figure S2) that specimens of this as well as S8 compositions have not reached the appropriate mechanical properties.

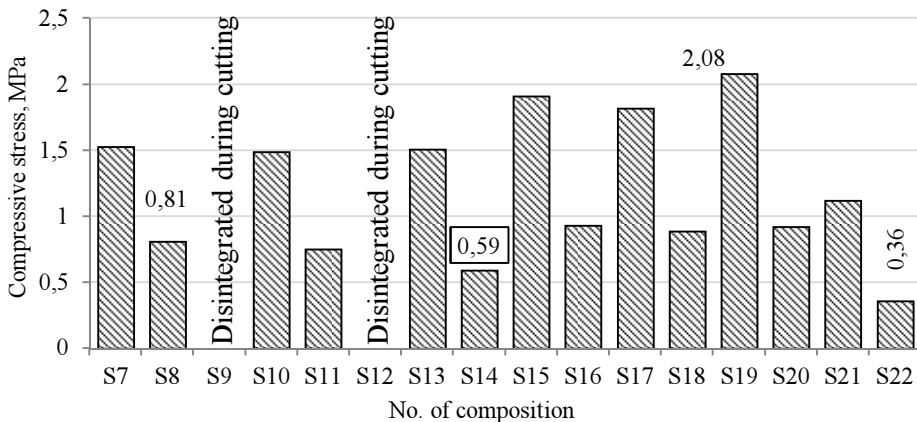


Fig. S2. Loading rate and fraction size impact on composite compressive stress

The optimal composition of forming mixture in respect to thermal insulating properties is S14.

The compressive stress of thermal insulating–acoustical composite is ranging from 0.36 MPa to 2.08 MPa. Compressive strength of 0.59 MPa is obtained for optimal composition.

The curves of sound absorption coefficient for thermal insulating–acoustical composite are presented in Figure S3.

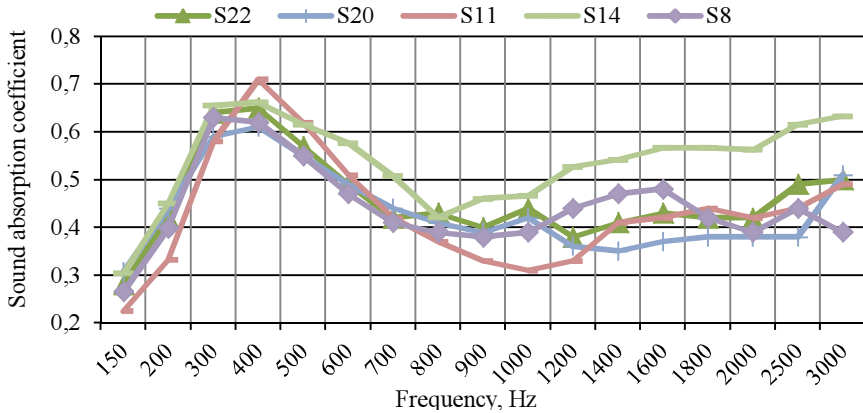


Fig. S3. Sound absorption coefficient of composite with sapropel binding material

Acoustical properties has composite which forming mixture is loaded by 40 % by volume of the whole forming mixture. Composite having optimal (S14) composition is characterized by higher value of sound absorption coefficient at higher frequencies. Short-term water absorption is an important characteristic of thermal insulating materials because the possibility for application is dependent on it. Short-term water absorption is determined for hydrophobized and non-hydrophobized specimens of composites with FHS aggregate and sapropel binder (Fig. S4). In the form of numeric values, graph indicates the highest and the lowest water absorption for hydrophobized and non-hydrophobized composite compositions. It can be observed from Fig. S4 that non-hydrophobized composite absorbs high amount of water. Figure presents the experimental data of short-term water absorption by composite mass. Non-hydrophobized composite can absorb more than 2 times higher water amount in respect to its own mass. The highest water absorption is obtained for composite having the composition S16 where shives with the fraction of (5–10) mm and 40 % of loading are used. According to experimental data, the tendency may be observed. Water absorption of all compositions where forming mixture is loaded by 40 % is approximately by 16 % higher than that of the same compositions where forming mixture is loaded by 60 %. Addition of higher amount of reinforcing additive (in the case of S16, S18 and S20 compositions) increases water absorption by averagely 7.7 %. Hydrophobization of all compositions leads to the decrease in water absorption by more than 10 times. Composition S13 is characterized by the lowest water absorption (8.6 %).

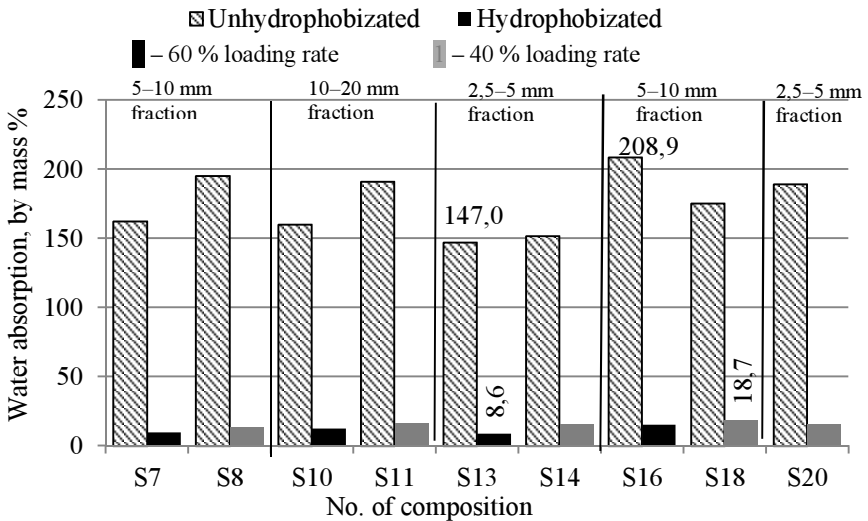


Fig. S4. Short-time water absorption of hydrophobized and unhydrophobized composite

Water absorption of composition S13 has reduced by 94 % comparing to the water absorption of the same composition for hydrophobized and non-hydrophobized composites. In the case of other composite compositions, reduction in water absorption is not less than 90 %. For hydrophobized specimens, the tendency may be as well observed – higher water absorption is obtained for composites with the lower loading level. The assumption can be concluded that larger voids which are filled in with water during the test occur due to the lower loading level. The same effect is obtained when increasing the fraction of an aggregate – water fills the voids formed between larger aggregate particles.

As it has been mentioned earlier, the composite under hydrophobization is covered by the thin layer of hydrophobizing material (Fig. S5).

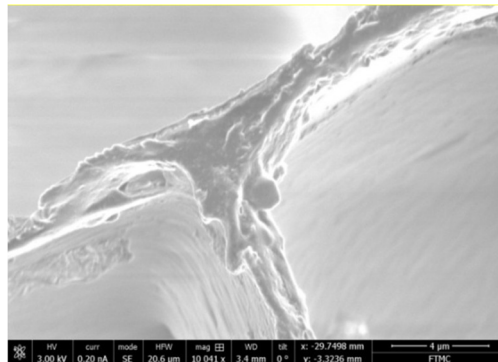


Fig. S5. Hydrophobizing film (magnification x10000)

It can be seen from Fig. S5, the hydrophobizing membrane uniformly covers the surface of composite. In order to determine the thickness of membrane by the method of electron flow, small specimens were cut and the thickness of the membrane was measured (Fig. S6).

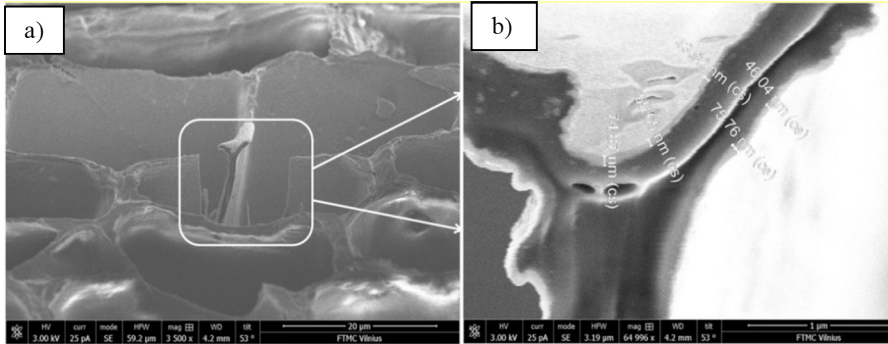


Fig. S6. Hydrophobizing film. a) – magnification x3500, b) – magnification x65000

It is well observed from Fig. S6 that the thickness of hydrophobizing membrane varies from 46.04 to 75.76 nm and its average thickness is 59 nm.

In accordance with the results of thermal insulating–structural composite’s compressive strength, hydration EXO temperature and X–ray analysis, the amount of mineralizer and plasticizer is chosen.

The values of compressive strength of thermal insulating–structural composite with different amounts of plasticizer are presented in Figure S7.

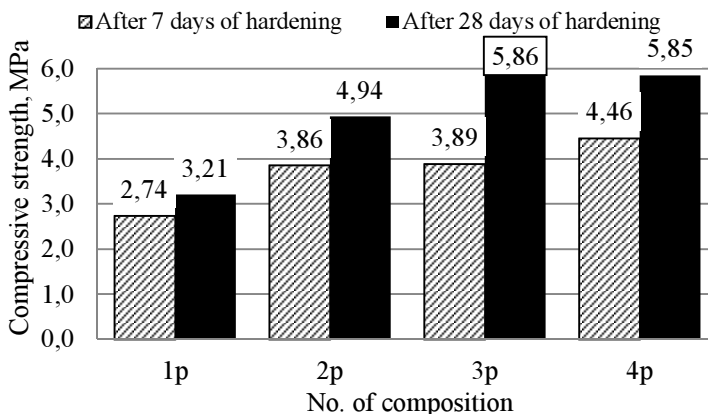


Fig. S7. Compressive strength of samples with different amount of SP

The highest compressive strength is obtained when 0.9 % and 1.2 % of plasticizer are used (compositions 3 p and 4 p). Economically the optimal amount of plasticizer is 0.9 %. The values of compressive strength of thermal insulating–structural composite with different amounts of mineralizer are presented in Figure S8.

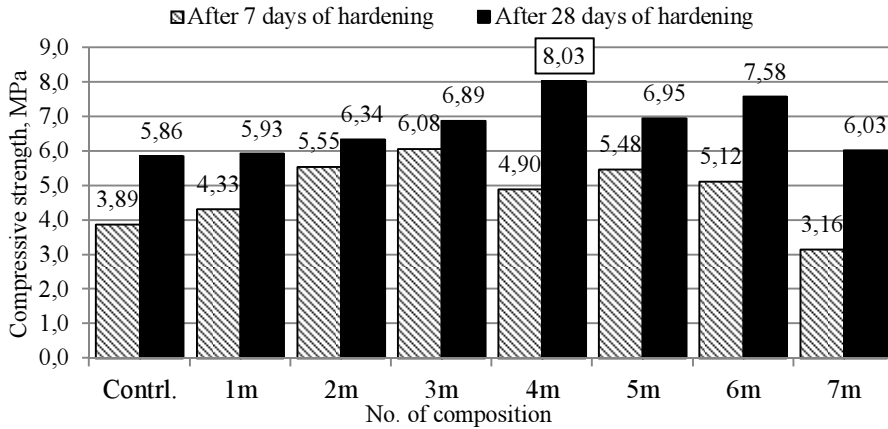


Fig. S8. Compressive strength of samples with different amount of mineralizer

The optimal amount of mineralizer is obtained for composition 4 m, i.e. when the 18 % of $Al_2(SO_4)_3$ and 36 % of $Ca(OH)_2$ for mineralization of aggregate are used. As X–ray analysis and research of microstructure have shown (Figures S9 and S10), at higher amount of mineralizer, high amount of ettringite occurs. It determines worse mechanical properties of composite.

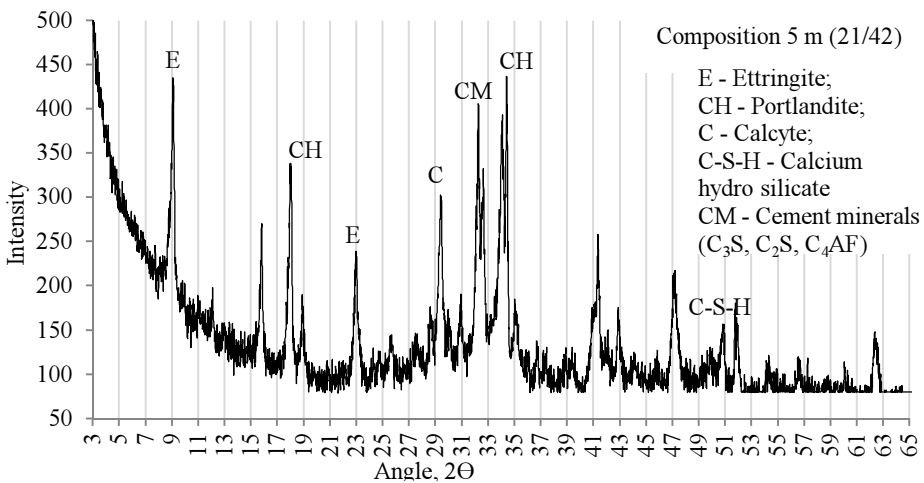


Fig. S9. X–ray of cement matrix of 5 m composition specimen

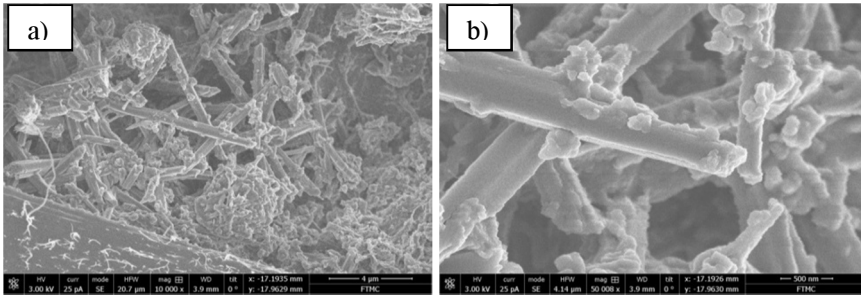


Fig. S10. Microstructure of 5 m composition, a) – magnification x100000, b) – magnification x50000

EXO temperature test of composite material formation mixture was carried out in order to assess the effectiveness of complex mineralizer additive. Compositions of formation mixtures characteristic of steady ratio of complex mineralizer components $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i.e. 1:2, but the total complex mineralizer content increases to 27 %, 45 %, and 54 %, have been selected for the EXO temperature test. The EXO temperature test was also carried out with control formation mixture – without a complex mineralizer additive. As mentioned above, EXO temperature of the forming mixture was being measured in two cases. In the first case, when the cement paste was poured to mineralized and cooled down FHS, the temperature change curves of the forming mixtures have been provided in Fig. S11.

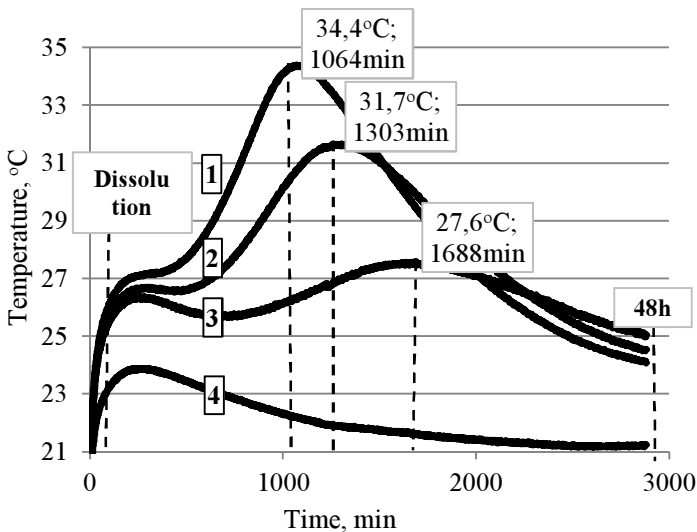


Fig. S11. The change curves in hydration temperature of forming mixtures with different amount of complex mineralizer, when cement paste was added to cooled FHS. 1 – amount of complex mineralizer – 54 %; 2 – amount of complex mineralizer – 45 %; 3 – amount of complex mineralizer – 27 %; 4 – non-mineralized FHS.

It can be seen from Fig. S11, cement hydration temperature rises along with increase of complex mineralizer content for FHS mineralization. It can be assumed that the dissolution heat rises within increase of complex mineralizer content and the temperature during the first stage (~3 h) rises. The smallest increase in temperature, only by 2.5°, is recorded in case of composite composition 4 (without a complex mineralizer additive)(from 21 °C to 23.5 °C), and in case of compositions 3, 2, and 1 the temperature rises from 21 °C to 26 °C and 27 °C.

It can be presumed that temperature changes in the 4th composition are determined by the cement dissolution heat which releases when the reaction of pectin and cement minerals occur. During the cement minerals dissolution process, Ca ions interact with pectin. In case of cement and water interaction, small quantity of ettringite is formed. As it is mentioned in the study, OH⁻ trapping should be due to the free carboxylate and alcohol functions found in the chemical structure of the fibre compounds, in particular in the pectin. These functions are ionised in alkaline media and then, fibre surface carries an electrical negative charge that can interact with calcium ions to form Ca(OH)₂ nodules. It seems that pectin contained in the FHS can form complex molecules with calcium ions and could be responsible for the observed delay of hydration. Because of this the further cement hydration does not occur and CHS is not formed, possibly only ettringite is formed. When the mineralizer is used, the cement hydration occurs because Al₂(SO₄)₃ impedes the release of sugar from FHS and Ca ions that come from complex mineralizer component (Ca(OH)₂) and react with pectin stimulating formation of Ca(OH)₂ nodules resulting that there are enough of Ca ions for cement hydration. It can be observed that temperature increases when higher amount of the mineralizer is used. Ca ions that come from the mineralizer and stay unbonded on FHS surface increase the dissolution temperature of cement minerals and take part in cement hydration. When the amount of mineralizer is lower, the peak of cement minerals dissolution is visible. The intensity of the peak depends on the amount of mineralizer (peak intensity is higher when the higher amount of mineralizer is used). After dissolution, it can be noticed the induction period, which duration also depends on amount of mineralizer (higher amount of mineralizer significantly shortens duration of induction period).

During the exothermal reaction the highest hydration temperature (peak of EXO temperature) is reached when the maximum complex mineralizer content, i.e. 54 %, is used for aggregate mineralization. In presence of the same composition of formation mixture increasing of complex mineralizer content even more is irrational, because in this case the total content of fine particles in the composite was increased and increase of complex mineralizer Ca(OH)₂ component content resulted in unworkable formation mixture and poor mixing qualities. The peak EXO temperature, i.e. 34.4 °C, of formation mixture with 54 % of complex mineralizer (Fig. S11, curve 1) is reached after 1064 min. The peak EXO temperature, i.e. 31.7 °C, of formation mixture with 45 % of complex mineralizer (Fig. S11, curve 2) is reached after 1303 min. The peak of EXO temperature, i.e. 27.6 °C, of formation mixture with 27 % of complex mineralizer (Fig. S11, curve 3) is reached after 1688 min. The peak temperature, i.e. 23.9 °C, of control sample (Fig. S11, curve 4) during hydration is associated with emission dissolution heat and it is reached after 252 min.

In the second case, when the cement paste is poured to non-cooled, mineralized FHS, the temperature change curves of reached cement hydration temperatures have been provided in Fig. S12. It can be seen from Fig. S12 that higher complex mineralizer content not only elevates hydration temperature, but it also accelerates the hydration process.

It can be seen in Fig. S12, after pouring cement paste to non-cooled, mineralized FHS, the dissolution heat rose within increase of complex mineralizer content during the first stage. The temperature rises from 23 °C to 33.5 °C in case of formation mixture with 54 % of complex mineralizer.

It shows that by increasing the amount of mineralizer, the higher part of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ participates in the process of dissolution, increases the dissolution temperature and stimulates cement hydration. It is well known that at higher temperatures cement minerals dissolve faster. When the amount of mineralizer is lower, dissolution heat decreases, as can be seen in the case with 45 % and 27 % of complex mineralizer. The temperature rises from 23 °C to 30.5 °C in case of formation mixture with 45 % of complex mineralizer (Fig. S12, curve 2), meanwhile in case of formation mixture with 27 % of complex mineralizer (Fig. S12, curve 3) the temperature rises from 23 °C to 29.7 °C. It should be noted that peak of dissolution temperature is more evident in the compositions where lower amount of mineralizer is used. It can be presumed, that the lower amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is used, the higher amount of ettringite is formed.

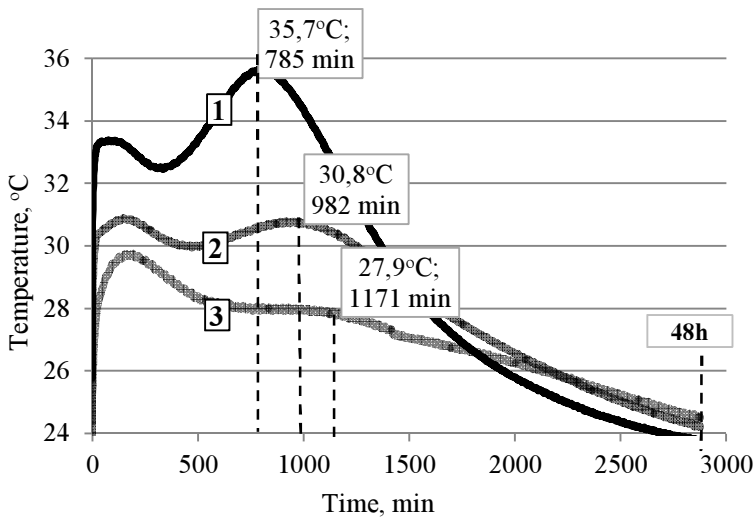


Fig. S12. The change curves in hydration temperature of forming mixtures with different amount of complex mineralizer, when cement paste was added to non-cooled FHS.
1-amount of complex mineralizer – 54 %; 2-amount of complex mineralizer – 45 %;
3-amount of complex mineralizer – 27 %

The higher complex mineralizer content was contained in the mixture, the shorter the induction period in samples was. The peak of EXO temperature, i.e. 35.7 °C, of for-

mation mixture with 54 % of complex mineralizer (Fig. S12, curve 1) was reached after 785 min. Comparing to samples where cement paste was poured to cooled mineralized FHS, the temperature was higher by 3.7 % and the peak of EXO was achieved earlier by 26.2 %. This data also confirms the presumption that some part of calcium from the mineralizer participates in the hydration process.

The nature of peak EXO temperature change curve in case of formation mixture with 45 % of complex mineralizer (Fig. S12, curve 2) is different from analogous curve showing hydration reaction temperature of formation mixture with cooled FHS. Apparently the dissolution heat is higher in case formation mixture with non-cooled FHS and, therefore, temperature of 30.9 °C was reached after the first stage after 146 min. The peak EXO temperature, i.e. 30.8 °C, is reached after 982 min., i.e. earlier by 25.6% in comparison to analogous composition with cooled FHS. It should be noted that the temperature reached during the first stage was higher than the peak of the main EXO temperature. The nature of hydration temperature kinetic in case of mixture with 27 % complex mineralizer (Fig. S12, curve 3) is similar to the sample with 45 % complex mineralizer (Fig. S12, curve 2), i.e. the temperature reached during the first stage is higher than during the peak of the main EXO. Within the first stage, on the 190th minute of the test the temperature in the sample rises up to 29.7 °C, the peak of hydration reaction temperature (28.0 °C), and the curvature of the curve in the range of ~600–1400 min is insignificant. Probably these differences are affected by different ratio of hydration products in the samples. That is confirmed by the results from research, where it is mentioned that calcium silicate hydrates (CSH) are responsible for setting and, the higher amount of CSH, the faster setting occurs.

When composition contains FHS, the silicium concentration in cement paste increases, because it cannot precipitate with calcium to form calcium silicate hydrates (CSH) responsible for setting. Pectin which can trap calcium acts as a growth inhibitor for CSH hydrates which is the major hydration product of Portland cement. Pectin and consequently FHS by their calcium adsorption will prevent the precipitation of CSH and allow silicium to be retained in solution. Therefore, the use of mineralizer can affect hydration process. The neutralization reaction is terminated when using cooled FHS, almost all Ca ions from complex mineralizer bond with FHS. It can be presumed that the rest Ca ions participate in the hydration reaction, more of portlandite forms and the temperature of EXO reaches the highest peak. When non cooled FHS are used, reaction of neutralisation is not terminated, temperature is high enough, more Ca ions which were added with complex mineralizer remain and, therefore, cement hydration occurs in different way, even faster.

Ca ions that did not bond with pectin during cement hydration process form a mixture of hydrated cement minerals in which, excluding portlandite, higher amount of different basicity CSH can be found. Because of this, the main EXO peak shows lower temperature and its beginning is earlier. Research which has been carried out by French scientists also confirms the importance of aggregate treatment. In summary, it can be proposed that hydration is stimulated by the Ca ions which comes as a part of the complex mineralizer. Higher amount of Ca ions determine faster cement hydration. According to the mentioned effect, the optimal forming mixture can be selected.

General conclusions

1. Conducted tests have shown that proper selection of FHS granulometry and forming mixture composition as well as technological parameters allows developing optimal macro-and microstructure determining low thermal conductivity and high sound absorption coefficient as well as necessary strength characteristics.

1.1. FHS having the fraction of 2.5-5 mm, 5 % of saprofel binder and 15 % of PPW (by the mass of dry materials) under the loading of 40 % by volume of forming mixture assure optimal physical properties of thermal insulating composite: thermal conductivity of 0.058 W/(m·K), $\sigma_{10\%} = 0.59$ MPa and sound absorption coefficients from 0.42 to 0.66 under the frequency from 200 to 3000 Hz. It can be explained by 5 % of saprofel and 40 % of loading which determine the most suitable reciprocal contact area of deformed aggregate contact zone as well as the stability of structure.

1.2. Thermal insulating acoustical composite coated with hydrophobizer having the concentration of 0.6 % is characterized by from 10 to 20 times lower water absorption depending on the size of aggregate fraction (2.5-20) mm and loading level (40-60) %.

2. Properly selecting the amount and types of additives (mineralizers, plasticizers) allows speeding up the cement hydration of composite with cement binder, improves rheological properties of forming mixture and assures rational physical-mechanical properties of thermal insulating-structural composite:

2.1. Proper selection of mineralizer and SP amount for composite with cement binder enables increase in composite compressive strength by up to 4.8 times. Exothermal temperature test has shown that cement hydration without mineralizer does not occur due to the impact of harmful materials which extract from FHS. According to impact on strength characteristics, the most suitable amount of complex mineralizer consisting of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{CA}(\text{OH})_2$ is, respectively, 18 and 36 % and 0.9 % for SP.

2.2. The research of microstructure and X-ray diffraction has shown that increasing the amount of mineralizer, increases the content of ettringite which worsens mechanical and improves thermal insulating properties of composite.

Priedai¹

A priedas. Kompozito su pluoštinių kanapių spalių užpildu ir įvairiais rišikliais savybės

B priedas. Kompozito su krakmolo rišikliu savybės

C priedas. Pirminės sudėties tuščiavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“

D priedas. Patobulintos formavimo mišinio sudėties tuščiavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“

E priedas. Pilnavidurių blokelių įdiegimo aktas AB „Palemono keramika“

F priedas. Patentas kompozitui su sapropeliniais rišikliais

G priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje

H priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Giedrius BALČIŪNAS

STATYBINIŲ KOMPOZITŲ SU PLUOŠTINIŲ KANAPIŲ SPALIAIS TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (08T)

INVESTIGATION OF BUILDING COMPOSITES WITH FIBRE HEMP SHIVES

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (08T)

2015 11 09. 11,25 sp. I. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „Ciklonas“
J. Jasinskio g. 15, 01111 Vilnius