

Warunki hydratacji szkielek glinokrzemianowych a składek fazowy i właściwościki użytkowe stwardniałych zaczynów

THE HYDRATION CONDITIONS OF ALUMINOSILICATE GLASSES
AND THE USABLE PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF
HARDENED PASTES

Streszczenie

Niniejsza praca zawiera opracowanie wyników dotyczących wpływu warunków, w jakich dojrzewają spoiwa oparte na szklek glinokrzemianowych, a w szczególności na syntetycznie otrzymanych szklek o modelowym składzie, aktywowanych dużymi ilościami alkaliów, w tym przypadku wodorotlenkiem sodu. Praca obejmuje badanie czasu stwardnienia, badanie wytrzymałości na ściskanie, analizę składu fazowego metodą XRD oraz IR i mikroskopowe obserwacje powierzchni przełamek stwardniałych zaczynów. Próbkiki do wykonania badań dojrzewały w warunkach naturalnych w temperaturze 80°C oraz w warunkach autoklawizacji.

Abstract

This work includes the results of examination of hardening alkali activated aluminosilicate glasses curing conditions. Especially the obtained synthetic glasses which has a modeled composition. The glasses were activated by high concentrated alkali activators, in this case the NaOH were used. This work concern the hardening time examinations, the strengths examinations, the phase composition analysis and the scanning microscopy observations. The samples were cured in natural conditions, in steaming in 80°C conditions and in autoclaving conditions.

dr inż. Łukasz Gołek – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

dr hab. inż. Jan Deja, prof. AGH – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

1. Wstęp

Do wytwarzania spoiw aktywowanych alkalicznie używane są powszechnie materiały, jak metakaolinit, popioły lotne, żużle wielkopiecowe [1 - 5]. Obecnie prowadzone są także próby alkalicznej aktywacji szkliwa wulkanicznego i innych materiałów pochodzenia naturalnego [6]. Surowce używane do alkalicznej aktywacji znacznie różnią się od siebie aktywnością. W procesie hydratacji takich spoiw, w warunkach naturalnych, powstają jednak podobne pod względem morfologicznym produkty hydratacji. Głównie jest to amorficzna faza C-S-H lub C-A-S-H z rozproszonymi w niej krystalicznymi wtrąceniami zeolitów, hydrogranatów. W zależności od składu chemicznego surowców, użytych w procesie hydratacji, zachodzi ona z różną prędkością [1, 2, 7]. Autorzy w swoich innych pracach wykazali, że szybkość hydratacji silnie zależy od stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w aktywowanych składnikach [7-9].

2. Surowce

Badania przeprowadzone zostały na czterech syntetycznych szklach o modelowym składzie. Skład dwóch z nich leży w polu krystalizacyjnych gehlenitu (B i C), jedno jest anortytowe (A) i jedno melilitowe (D). Skład chemiczny poszczególnych surowców przedstawiono w tabeli 1. Otrzymane syntetyczne szkła rozmielono do powierzchni ok. $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Aktywację przygotowanych surowców przeprowadzono za pomocą wodorotlenku sodu jako ekwiwalentu Na_2O , w ilości 3,5% w stosunku do masy użytego szkła. W tabeli 2 przedstawiono oznaczenie poszczególnych próbek. Pierwsza litera oznacza rodzaj szkła, druga aktywator sodowy, a trzecia warunki dojrzewania (N – naturalne, G – naparzanie, A – autoklawizacja).

Tab. 1. Skład chemiczny szkieł użytych do wykonania zaczynów

Szkło	Zawartość tlenków [%]				Ilość moli [na 100g]				Stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	
A	-	24,7	22,4	52,9	-	0,88	0,44	1,76	0,25
B	-	40,9	37,2	21,9	-	0,73	0,36	0,36	1,00
C	-	38,1	41,5	20,4	-	0,68	0,40	0,34	1,20
D	8,9	41,0	14,8	35,2	0,15	0,73	0,15	0,60	0,25

3. Wyniki badań

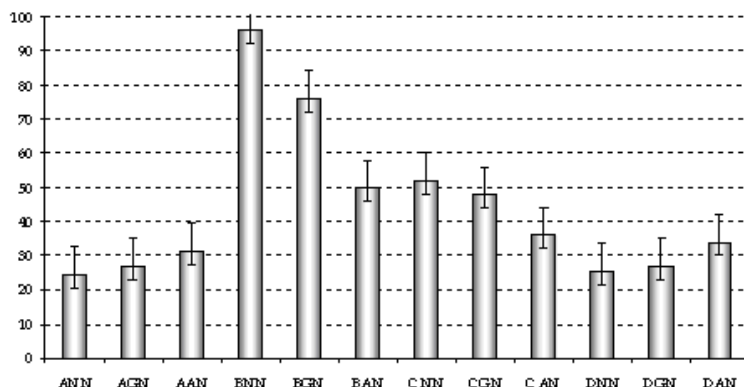
Zestawienie czasu twardnienia poszczególnych zaczynów dojrzewających naturalnie przedstawiono w tabeli 2. Po 24 godzinach dojrzewania próbki zostały przeniesione do naparzania i do autoklawizacji. Na rysunku 1 przedstawione są wytrzymałości po 7 dniach dojrzewania naturalnego oraz zaczynów naparzanych. Z wykazanego czasu twardnienia widać, że są one najkrótsze dla szkieł zawierających znaczne ilości glinu, co szczególnie widoczne jest w przypadku szkieł gehlenitowych. Szkła, które wykazywały najkrótszy czas twardnienia, wykazywały również najwyższe wytrzymałości w przypadku naturalnego dojrzewania. Wysokie wytrzymałości zaczynów ze szkieł B i C są wynikiem powstawania

w trakcie hydratacji znacznych ilości zwartej fazy amorficznej. Proces naparzania oraz autoklawizacji powoduje spadki wytrzymałości w przypadku bardziej aktywnych szkieł. Odwrotną sytuację obserwowano w przypadku mniej aktywnych. Zjawisko to zostało dokładniej wyjaśnione przy okazji interpretacji wyników z obserwacji SEM.

Rysunki 2 – 5 przedstawiają wyniki badania czystych szkieł oraz stwardniałych zaczynów metodą XRD. Rysunek 2 przedstawia dyfraktogramy czystych szkieł świadczące o wysokiej zawartości fazy szklistej w otrzymanym materiale. Badanie zawartości fazy szklistej porównawczą metodą Rietvelda wykazało obecność mniej niż 5% wtrąceń krystalicznych. Z badań wynika, że jest to głównie gehlenit. Na przedstawionych dyfraktogramach zaczynów dojrzewających naturalnie (rys. 3) widać, że głównym produktem hydratacji jest faza amorficzna. Wśród krystalicznych produktów szkieł o niskim stosunku A/S dominują zeolity, natomiast w przypadku szkieł wysokoglinowych powstają głównie hydrogranaty.

Tabela 2. Oznaczenie próbek, czas twardnienia

Oznaczenie	Czas twardnienia
ANN	24h
BNN	10s
CNN	120s
DNN	24h



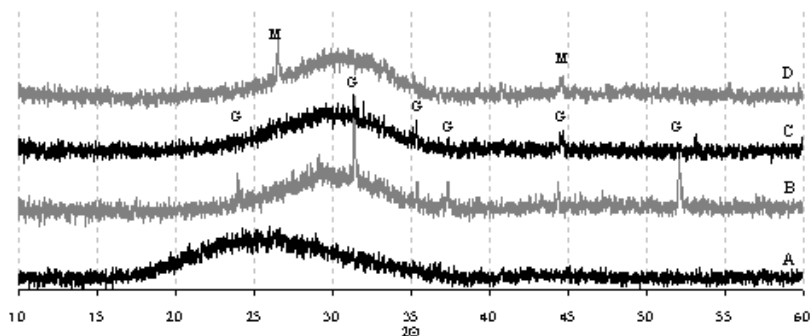
Rys. 1. Wytrzymałość zaczynów na ściskanie

Dyfraktogramy próbek naparzanych są bardziej zróżnicowane. Poszczególne zaczyny w dalszym ciągu zawierają znaczne ilości fazy amorficznej, jednak wyraźnie widoczny jest wzrost ilości krystalicznych produktów hydratacji w stosunku do zaczynów dojrzewających naturalnie. Szczególnie w przypadku aktywnych szkieł wysokoglinowych, które reagują znacznie szybciej niż szkła anortytowe i melilitowe. Produktami krystalizacji szkieł wysokoglinowych są głównie hydrogranaty o regularnej budowie powstające kosztem fazy amorficznej o mniejszej gęstości. Jest to przyczyną wzrostu całkowitej porowatości hydratyzujących zaczynów, co objawia się spadkami wytrzymałości. Podobna sytuacja dotyczy zaczynów autoklawizowanych (rys. 5), gdzie poziom krystalizacji matrycy jest najwyższy,

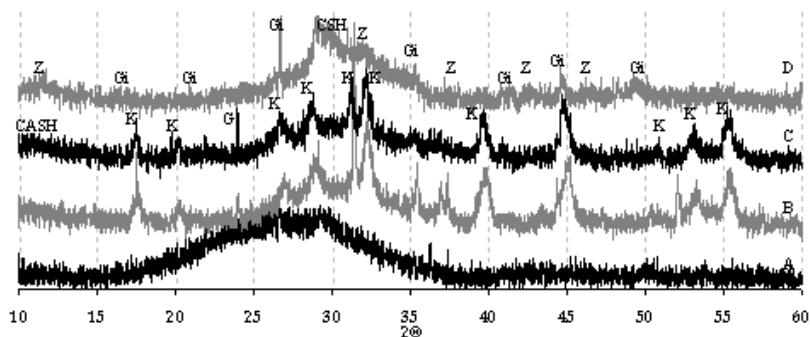
podobnie jak odnotowane spadki wytrzymałości. Powody, dla których wytrzymałość mniej aktywnych zaczynów wzrasta podczas naparzania i autoklawizacji mogą być dwa. Pierwszym z nich jest szybszy postęp hydratacji, co objawia się podniesieniem tła świadczącego o amorficznych charakterze powstających produktów. Drugim powodem jest najprawdopodobniej inny pokrój powstających krystalicznych produktów hydratacji.

Legenda do dyfraktogramów:

A	Analcyt - $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Z	Faza zeolitopodobna
B	Boehmite - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gi	Gizmondyt - $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
G	Gehlenit - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	HK	Hibschit / Katoit - $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{1,5-2,5}](\text{OH})_{1,6}$
K	Katoit - $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{8,6}](\text{SiO}_4)_{1-1,5}$	CSH	Faza C-S-H
M	Merwinitt - $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	CASH	Faza C-A-S-H

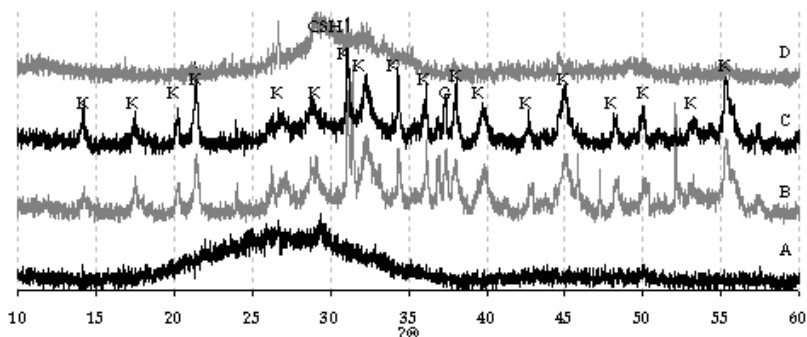


Rys. 2. Zestawienie dyfraktogramów czystych szkieł glinokrzemianowych

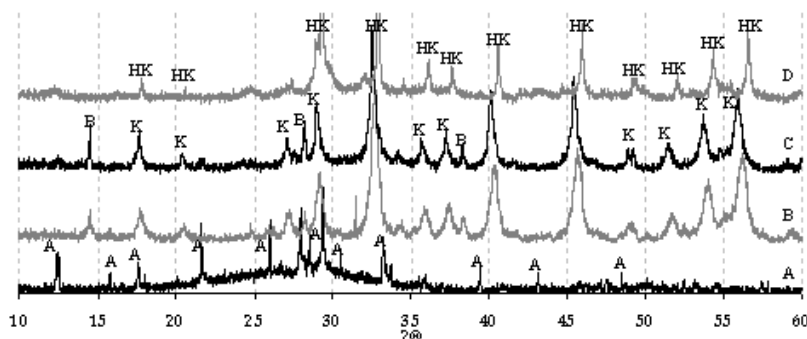


Rys. 3. Zestawienie dyfraktogramów zaczynów hydratyzujących w warunkach naturalnych

Aby precyzyjniej określić strukturę powstających hydratów, przeprowadzono badanie zaczynów metodą spektroskopii w podczerwieni. Ponieważ próbki dojrzewające naturalnie i naparzane różniły się w bardzo niewielkim stopniu, zamieszczono tylko wyniki badań IR dla zaczynów dojrzewających naturalnie i autoklawizowanych – rysunki 6 i 7. Głównym efektem zwracającym uwagę jest spadek szerokości połówkowych pików w widmach zaczynów autoklawizowanych. Świadczy to o wzroście uporządkowania bli-



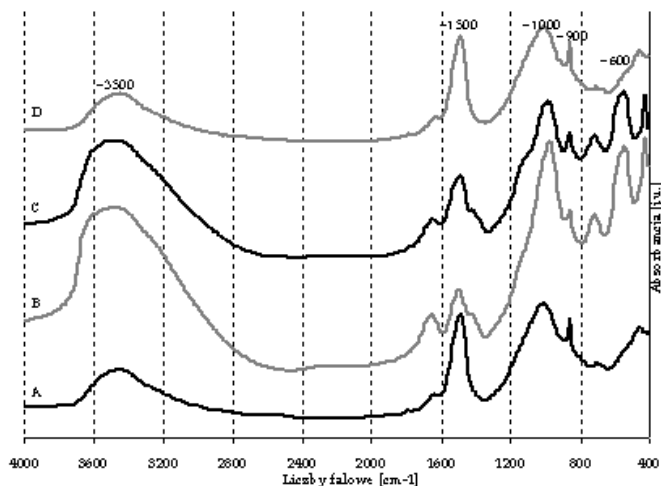
Rys. 4. Zestawienie dyfraktogramów zaczynów naparzanych



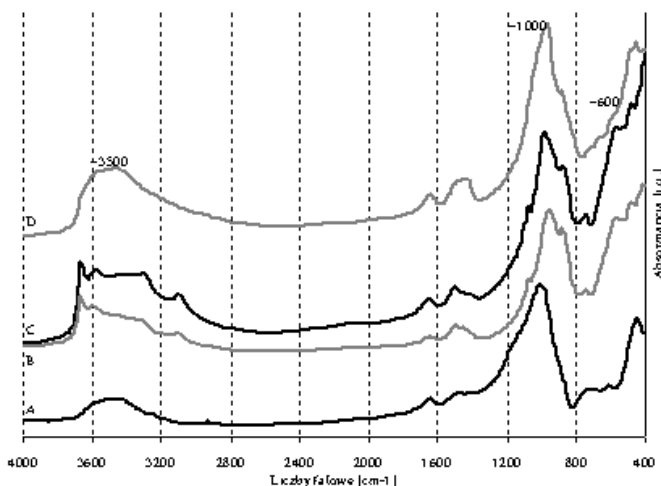
Rys. 5. Zestawienie dyfraktogramów zaczynów autoklawizowanych

skiego zasięgu wśród produktów hydratacji. Szczególnie widoczne jest to w obszarze ok. 3500 cm^{-1} , charakterystycznego dla grup OH^- . Widać, że rozrzucone wcześniej w bliżej nieokreślonych miejscach grupy OH^- po autoklawizacji skupiły się w konkretnych pozycjach w strukturze. Zanika również pik w obszarze ok. 600 cm^{-1} charakterystyczny dla pierścieni sześcioczłonowych, wskazujący na obecność zeolitów, co koreluje z wynikami badania XRD, gdzie po autoklawizacji obserwowano znaczne ilości hydrogranatów.

W celu potwierdzenia wcześniejszych przypuszczeń dotyczących zmian wytrzymałości w zależności od warunków dojrzewania przeprowadzono obserwacje powierzchni przełamów próbek metodą SEM. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że próbki ze szkieł o małej zawartości jonów glinu (fot. 8 i 11) zawierały znaczne ilości nieprzereagowanych ziaren po hydratacji w warunkach naturalnych i w warunkach naparzania. Nieco więcej bezpostaciowych produktów hydratacji tych szkieł można zaobserwować po autoklawizacji, jednak w dalszym ciągu te zaczyny zawierają znaczną ilość nieprzereagowanych ziaren szkła. Mikrostruktura tych zaczynów jest raczej luźna i nie zawiera spękań. Powstałe podczas autoklawizacji krystaliczne produkty hydratacji mają pokrój podłużny. Są to raczej twory o uprzywilejowanym kierunku narastania, stanowiące nieregularną sieć zazębiających się kryształów. Taki właśnie pokrój kryształów jest najprawdopodobniej

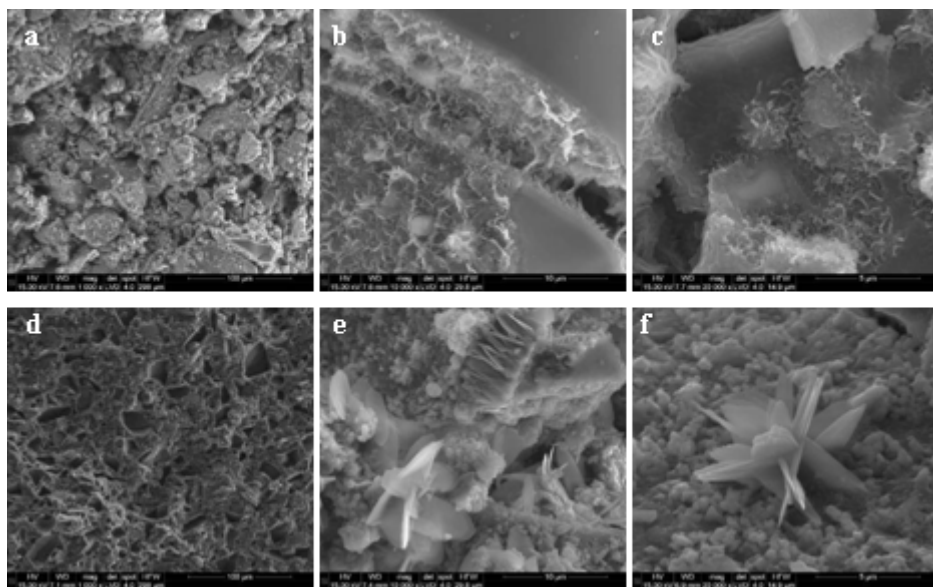


Rys. 6. Zestawienie widm w podczerwieni dla próbek dojrzewających naturalnie

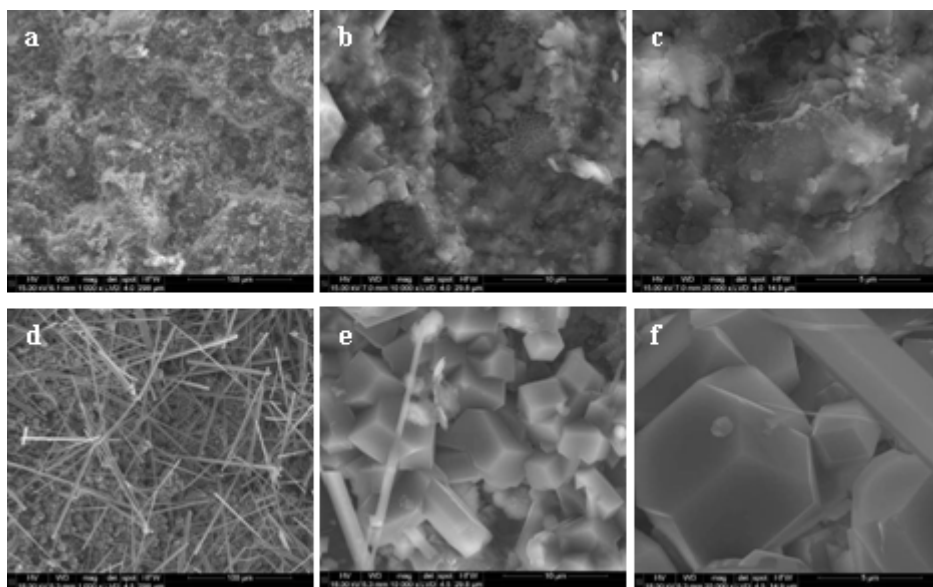


Rys. 7. Zestawienie widm w podczerwieni dla próbek autoklawizowanych

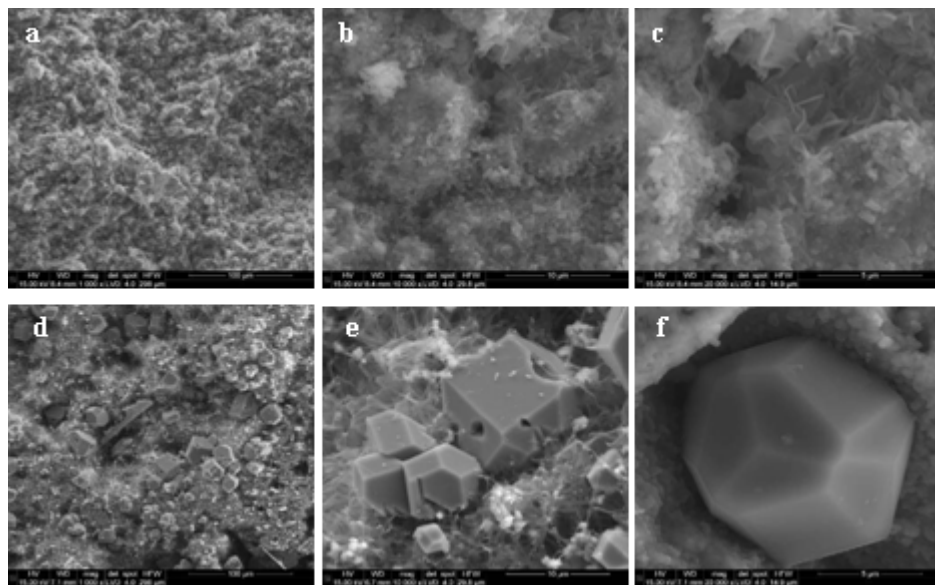
przyczyną wzrostu wytrzymałości tych zaczynów. Pomimo iż krystaliczne produkty hydratacji szkieł wysokoglinowych (fot. 9 i 10) są dobrze wykształcone i próbki sprawiają wrażenie znacznie bardziej przereagowanych, to jednak regularny pokrój kryształów i znaczna ilość pustek powstających podczas krystalizacji z fazy bezpostaciowej nie sprzyja rozwojowi cech wytrzymałościowych. Próbki zaczynów B i C, dojrzewające naturalnie wykazywały niemal jednorodną, bezpostaciową mikrostrukturę, bez krystalicznych wtrąceń i spękań. Dla tego wytrzymałości jakie, wykazywały te zaczyny, były na tak wysokim poziomie (zdarzały się nawet próbki wykazujące 100MPa po jednym dniu dojrzewania). Stworzenie warunków sprzyjających szybszemu rozrostowi kryształów spowodowało znaczące pogorszenie cech wytrzymałościowych uzyskanych zaczynów.



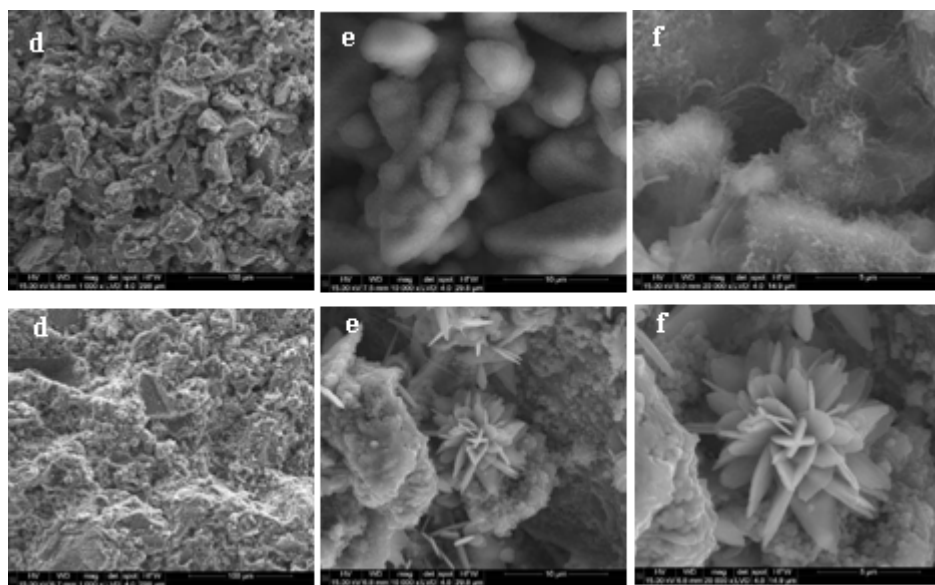
Fot. 8. Obrazy SEM próbek z serii A dojrzewających naturalnie (a,b,c) i autoklawizowanych (d,e,f)



Fot. 9. Obrazy SEM próbek z serii B dojrzewających naturalnie (a,b,c) i autoklawizowanych (d,e,f)



Fot. 10. Obrazy SEM próbek z serii C dojrzewających naturalnie (a,b,c) i autoklawizowanych (d,e,f)



Fot. 11. Obrazy SEM próbek z serii D dojrzewających naturalnie (a,b,c) i autoklawizowanych (d,e,f)

4. Podsumowanie

Podsumowując można stwierdzić, że dobierając warunki, w jakich dojrzewają zaczyny oparte na alkalicznie aktywowanych szklach glinokrzemianowych, należy zwrócić szczególną uwagę na ich skład chemiczny. Proces naparzania lub autoklawizacji aktywnych wysokoglinowych szkielek glinokrzemianowych, pomimo iż przyczynił się do znacznie większego postępu hydratacji, spowodował również znaczny postęp w rozroście kryształów, które stanowiły miejsca koncentracji naprężeń. W efekcie otrzymane zaczyny nie stanowiły interesującego, pod względem wytrzymałościowym, materiału, w przeciwieństwie do zaczynów dojrzewających naturalnie.

W naturalnym procesie dojrzewania zaobserwowano głównie amorficzne produkty hydratacji, które z pewnością stanowią o wytrzymałości zaczynów. W procesie naparzania postęp krystalizacji hydratów był znacznie bardziej zaawansowany. Z przeprowadzonych badań wynika, że nie tylko postęp hydratacji, ale również natura produktów hydratacji decyduje o właściwościach stwardniałych zaczynów. Szybkość procesu hydratacji wydaje się być czynnikiem drugorzędym, gdyż pomimo kilkudziesięciosekundowego czasu twardnienia zaczynów ze szkielek wysokoglinowych wykazywały one najwyższą wytrzymałość. W trakcie badań zaobserwowano znaczne ilości krystalicznych produktów hydratacji (zeolity, hydrogranaty), które znane są jako materiały dobrze immobilizujące metale ciężkie.

5. Wnioski

- Wpływ warunków dojrzewania alkalicznie aktywowanych spoiw żużlowych na właściwości stwardniałych zaczynów jest istotny. Warunki dojrzewania decydują w znacznym stopniu o morfologii powstających hydratów i mikrostrukturze zaczynów. To z kolei ma wpływ na właściwości stwardniałych zaczynów jako całości.
- Naparzanie bądź autoklawizacja spoiw szybkowiązających może zaowocować spadkami wytrzymałości uzyskanych materiałów. Przyspieszenie przebiegu hydratacji poprzez zwiększenie temperatury lub temperatury i ciśnienia owocuje wytworzeniem warunków korzystnych dla rozrostu faz krystalicznych, co jest głównym powodem obserwowanych spadków wytrzymałości.

Literatura

- [1] Małolepszy J.: *Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego*, Zeszyty Naukowe AGH, Kraków 1989.
- [2] Deja J.: *Trwałość zapraw i betonów żużlowo – alkalicznych*, Ceramika Vol. 83, Kraków 2004.
- [3] Kurdowski W.: *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
- [4] Hooton R.D.: *The reactivity and hydration products of blast – furnace slag*, Supplementary cementing materials for concrete, pod kier. Malhotra V. M., Minister of Supply and Services Canada, Ottawa 1987.
- [5] Holewiński S.: *Żużle wielkopiecowe*, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1965.
- [6] Stamatiopoulos A.C., Kotzias P.C.: *Thera and the Aegean World III - Volume One: Archaeology*, Proceedings of the Third International Congress, Santorini, Greece, 3-9 September 1989, s. 491-501.
- [7] Golek Ł.: *Wpływ składu chemicznego szkielek glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji*, praca doktorska zrealizowana w KTBM WIMiC AGH, 2008r.
- [8] Golek Ł., Deja J.: *The influence of metakaolinite addition on the hydration process of the alkali-activated synthetic gehlenite glasses*, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, July 2007.
- [9] Golek Ł., J. Deja: *The influence of the chemical composition of aluminosilicate glasses on the alkali activation process*, Non-Traditional Cement & Concrete, Czerwiec 2008, s. 292-301.