



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011**



**Új típusú, nagyszilárdságú kötőanyag-rendszer fejlesztése szilikátbázisú
szervetlen polimerek alkalmazásával**

Készítette: Balczár Ida Anna, Anyagmérnök MSc., első évfolyam
Témavezető: dr. Korim Tamás, egyetemi docens
Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Anyagmérnöki Intézet

BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedekben a kötőanyagok gyártása rohamosan nőtt. A beton, mint építőanyag, nélkülözhetetlen szerkezeti anyaggá vált az emberiség történelmében. Az egyre növekvő igények kielégítésére szó szerint hegyeket bontanak el, hogy biztosítani tudják a szükséges nyersanyagot, emellett a cement gyártása során nagy mennyiségű CO₂ termelődik, tovább fokozva az üvegházhatást.

Az elmúlt évtizedekre szintén jellemző a környezetszennyező hulladékok mind nagyobb mértékű megjelenése.

Mindhárom problémára egyszerre jelenthetnek megoldást az új típusú szervesetlen polimerek, amelyek megfelelő szilárdságuk mellett alkalmasak bizonyos hulladékok immobilizálására, gyártásuk során 90%-kal kevesebb CO₂ szabadul fel, mint a klasszikus kötőanyagok esetén és a tájrombolás is elkerülhető. Ezeket az új típusú kötőanyagokat összefoglaló néven geopolimereknek nevezzük.

Manapság egyre inkább elterjedőben van az a nézet, hogy ha a cementalapú kötőanyagokat nem is lehet teljesen kiváltani az új típusú szervesetlen polimerekkel, néhány felhasználási területen azok komoly vetélytársai lehetnek.

Nem véletlen tehát, hogy a geopolimerekkel kapcsolatos kutatások napjainkban új lendületet kaptak. Azonban a vonatkozó szakirodalom áttanulmányozása során megállapítható, hogy sok területen (képződési mechanizmus, a kialakuló szerkezet meghatározása, a kiindulási komponensek hatása, a végső tulajdonságok tervezett változtatása, stb.) nincs egyértelmű, egyöntetűen elfogadott magyarázat, megoldás.

Kutatásaim során, a fentieket is figyelembe véve, célom volt a geopolimerek képződését és fizikai tulajdonságait (főként a szilárdságot és a porozitást) alapvetően befolyásoló komponens-arányok részletes vizsgálata. Feladatul tűzttem ki olyan összetétel kidolgozását, amely alkalmazásával a szilárdság maximalizálható.

A geopolimerek egy speciális felhasználási területét megcélózva kísérleteket végeztem környezetszennyező hulladék anyag geopolimer mátrixban történő megkötésére is.

Jelen munka a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 projekt keretében készült. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	2
TARTALOMJEGYZÉK	3
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
1. Klasszikus kötőanyagok	4
1.1. Cementek hatása a globális felmelegedésre	4
2. Geopolimer	5
2.1. A geopolimer szilárdsága	8
2.1.1. A komponensek aránya és kémiai összetétele	8
2.1.2. A hőkezelés időtartama és hőmérséklete	16
2.1.3. A töltőanyag minősége, mennyisége	20
II. KÍSÉRLETI RÉSZ	23
1. Felhasznált nyersanyagok, próbatestek készítése	23
2. Vizsgálati módszerek	27
2.1. Hajlítószilárdság meghatározása	27
2.2. Nyomószilárdság	28
2.3. Testsűrűség, vízfelvétel, porozitás meghatározása	29
3. Mérési eredmények, következtetések	30
3.1. A lúgoldat koncentráció optimális értékének meghatározása	30
3.2. A Na^+ -koncentráció hatása a szilárdságra, állandó értéken tartott vízmennyiségek mellett	37
3.3. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány változtatásának hatása állandó értéken tartott $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ összetétel és víztartalom mellett	45
3.4. Vizsgálatok a vörösiszap megkötésére	48
ÖSSZEFOGLALÁS	52
IRODALOMJEGYZÉK	54

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. Klasszikus kötőanyagok

Szervetlen kötőanyagoknak nevezzük a főleg különböző fémek oxidjaiból, hidroxidjaiból, szilikátjaiból vagy más sóiból álló vegyületeket, melyekre jellemző, hogy vízzel keverve jól alakítható, az építési elemek alakját követni képes pépet alkotnak, majd levegőn vagy víz alatt kőszerűen megszilárdulnak. Az építési gyakorlat követelményeit szem előtt tartó, általánosan elfogadott osztályozásuk:

- levegőn szilárduló, nem hidraulikus kötőanyagok* (agyagok, égetett mész fajták és feldolgozási termékeik, égetett gipszek, MgO alapú kötőanyagok stb.)
- gyengén hidraulikus kötőanyagok, hidraulitok* (hidraulikus mész, égetett márga, román cement, mészpuccolán, trasz, kohósalak, pernye stb.)
- hidraulikus kötőanyagok* (különböző cementfajták, pl. portlandcementek, aluminátcementek stb.)

A *nem hidraulikus kötőanyagok* jellemzője, hogy csak levegőn képesek megszilárdulni, víz alatt a megfelelő feltételek hiányában (pl. CO₂ hiánya) vagy a víz oldó hatása következtében kötésre képtelenek. Az e csoportba tartozó kötőanyagok szilárdulásának alapja lehet a keverővíz elpárolgása (kiszáradás), a levegőben jelenlevő gázokkal, vagy éppen vízzel létrejövő kémiai reakció, stb.

A *gyengén hidraulikus kötőanyagok* átmenetet képeznek a levegőn szilárduló és a hidraulikus anyagok között. Jellemzőjük, hogy csak víz jelenlétében képesek kötésre, illetve szilárdulásra, azonban víz alatt a kötés-szilárdulási folyamat kis sebessége miatt megfelelő stabil szerkezet kialakulása nem várható el.

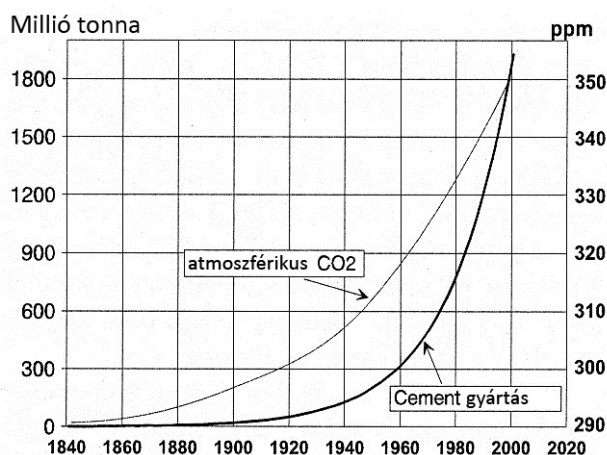
Ebbe a csoportba tartoznak az ún. *hidraulitok*, vagy rejtett hidraulikus tulajdonságú anyagok, amelyek önmagukban vízzel keverve nem, vagy csak rendkívül lassan képesek kötésre és szilárdulásra. Ehhez megfelelő gerjesztő vagy aktiváló anyag szükséges (pl. Ca(OH)₂).

A *hidraulikus kötőanyagok* csak víz jelenlétében kötnek és szilárdulnak meg, és ellentétben az előbbiekkal víz alatt és levegőn egyaránt képesek megszilárdulni.

Napjainkban a zsugorított vagy olvasztott hidraulikus kötőanyagok terjedtek el széles körben. A zsugorított vagy olvasztott hidraulikus kötőanyagok olyan mesterséges anyagok, melyek jellemző és egyben meghatározó tulajdonsága, hogy vízzel összekeverve levegőn és víz alatt egyaránt képesek megkötni, és a hozzákevert adalékanyag szemcsékkel kőszerűen megszilárdulni. Ezen anyagfajták sorában az építési célú kötőanyagok legjelentősebb reprezentánsai a nagy tömegben gyártott cementfajták [1].

1.1. Cementek hatása a globális felmelegedésre

Az élet elképzelhetetlen lenne a Földön az üvegházhatás nélkül, a légkörben megtalálható gázok nem engedik, hogy a Föld melege elhagyja a légkört, és így az átlagos hőmérsékletet mindig 15 °C-on tartják. Viszont az emberi tevékenység miatt az utóbbi két évtizedben a levegőbe bocsátott üvegházhatást okozó gázok mennyisége egyre nőtt (1. ábra), aminek több mint felét (55%) a CO₂ kibocsátás teszi ki.



1. ábra

Az atmoszférikus CO₂ mennyiség (ppm) összevetve a világ portland cement gyártásával (millió tonna), az 1840-2000-es periódusra

Ha ez a folyamat tovább folytatódik, a jóslatok szerint a következő évszázadban a Föld légkörének hőmérséklete akár 5,9 °C-kal is növekedhet. Rendkívül nehéz megmondani, pontosan milyen következményekkel járna az ilyen fokú felmelegedés, de az óceánok szintje akár 20-80 cm-t is emelkedne (ami miatt hatalmas területek kerülnének víz alá), a Földközi-tenger déli része elsivatagosodna, és Szibéria válna Európa éléskamrájává [2].

A CO₂ kibocsátás akár 5-10%-kal is csökkenthető a fosszilis tüzelőanyagok használatának csökkentésével, de további eredményeket csak új, forradalmi technológiákkal lehetne elérni. Bár Európa, Japán és az USA egyetért abban, hogy a CO₂ kibocsátást korlátozni kell, kevés más ország követi példájukat, emellett a törvények csakis az energia és üzemanyag fogyasztásra vonatkoznak, és például a kémiai reakciókat, amik szintén CO₂ kibocsátással járnak, nem veszik számításba, holott a kémiai reakciók során keletkezett CO₂ a közeljövőben az összes CO₂ kibocsátás 15-20%-át is kiteheti. Ez a kijelentés különösen igaz a cement- és vasgyártásra.

A cement klinkerásványokat ugyanis a mészkő (CaCO₃) és agyag-bázisú alapanyag kalcinálásával állítják elő, pl.:



Egy tonna cement előállítása 0,55 tonna CO₂ kibocsátásával jár, emellett a járulékos üzemanyag használat miatt további 0,40 tonna CO₂ kibocsátással kell számolni, vagyis: 1 tonna cement gyakorlatilag egy tonna széndioxid képződésével jár [3].

Az új típusú geopolimer bázisú kötőanyagok előállítása nem igényel extrém magas hőmérsékletet (1300-1400 °C helyett mindössze 700-750 °C kell az előállításhoz), nincs szükség óriási beruházásokra az üzemekhez és berendezésekhez, emellett a tájromboló hatása is csekély (a cementgyárak gyakorlatilag hegyeket bontanak el, hogy fedezni tudják a mészkő szükségletüket). Az új, alacsony CO₂ kibocsátással járó geopolimerek felhasználásával a kötőanyaggyártás CO₂ kibocsátása akár 80%-kal is csökkenthető [2].

2. Geopolimer

Először az 1950-es években orosz tudósok állítottak elő alkáli aktivált rendszert, ami kalcium-szilikát-hidrátot és alumínium-szilikát fázisokat tartalmazott. Davidovits az 1970-73-mas években a Franciaországban pusztító katasztrofális tüzek miatt kezdett el hő-

és tűzálló szerkezeti anyagok fejlesztésével foglalkozni. 1972-ben nevezte el a háromdimenziós alumino-szilikátokat geopolimereknek [4].

A geopolimer szervesetlen polikondenzációs reakciók terméke, ahol az úgynevezett geopolimerizáció egy háromdimenziós, leginkább a zeolitokhoz hasonló vázat hoz létre. A geopolimer kötőanyagokat, akár tisztán vagy töltőanyagokat tartalmazva, már napjainkban is az ipar számos területén használják. Ilyen alkalmazási területek például a jármű- és repülőipar, színesfém öntödék, kohászat, műanyagipar, stb. A geopolimer cementek szobahőmérsékleten gyorsan kötnek és 4 órás korban, 20°C-on akár a 20 MPa nyomószilárdságot is eléri (a hidraulikus kötőanyagok szabványos szilárdságmérése szerint), a végső 28 napos szilárdságuk meghaladhatja a cementek hasonló értékeit. A geopolimer mátrix képes megkötni veszélyes hulladékokat, többek között ezért, és más egyedi tulajdonságok miatt, mint nagy kezdő szilárdság, kis zsugorodás, fagyállóság, szulfát és korrózióállóság, alkalmasak radioaktív, mérgező és veszélyes hulladékok hosszú idejű megkötésére és tárolására [4, 5].

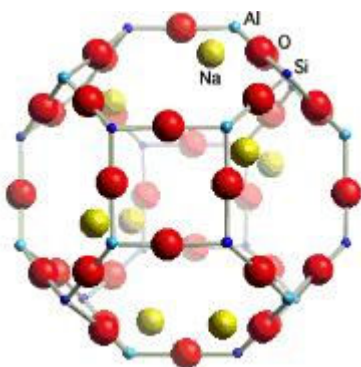
Davidovits szerint a geopolimerek szerkezetének alapja az úgynevezett poli-szilát struktúra. A szilát szerkezet SiO_4 és AlO_4 tetraédereket tartalmaz, amik hídállású oxigénekkel keresztül kötődnek egymáshoz. A pozitív ionok (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) a polimer szerkezet üregeiben vannak jelen, és az Al^{3+} IV-es koordinációja miatt kialakuló negatív töltéseket egyenlítik ki [4]. A kialakuló mátrix szerkezete szorosan összefügg a polikondenzációban résztvevő atomok molarányaival, így Davidovits három különböző lehetséges szerkezetet különített el [5]:

- poli(szilát): $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$
- poli(szilát-sziloxo): $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$
- poli(szilát-disziloxo): $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$

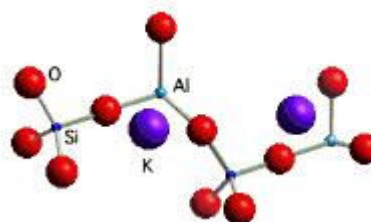
Már a korai kutatások is kimutatták, hogy a geopolimerek olcsón előállíthatók, emellett a természetben is előforduló ásványok, és lúg oldat összekeverésével is létrehozhatók. A geopolimer szintézise reaktív nyersanyag és geopolimer folyadék összekeverésével történik [6]. A nyersanyag lehet természetes kőzet (alumino-hidro-szilikátok, mint például a kaolin illetve az abból előállított metakaolinit) vagy ipari hulladék, mint pernye és kohósalak. Ezek elsősorban a hálózatot felépítő Al- és Si-ionok megfelelő mennyiségét biztosítják. A geopolimer folyadék alkáli-hidroxid oldat és alkáli-szilikát oldat keveréke. Az alkáli-hidroxid a nyersanyag feloldásában segít, emellett a pozitív Na^+ és/vagy K^+ ionok a szerkezetben kialakuló negatív töltések kiegyenlítésére is szolgálnak. Az alkáli-szilikát az Al/Si molarány megfelelő beállítására, kötőanyagként, alkáli aktivátorként, illetve lágyítóként tölt be fontos szerepet. Inaktív töltőanyagként elsősorban homokot használnak [5, 7].

Kutatásaim során alapanyagként kaolint, illetve annak hőkezelt változatát, metakaolinitet használtam.

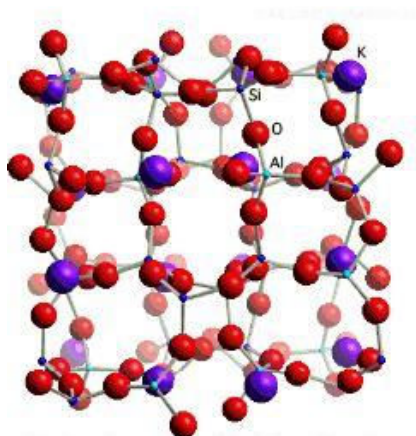
A 2. ábrán bemutatott különböző geopolimer szerkezetek a Geopolymer Institute kutatói elképzelései alapján készültek [8].



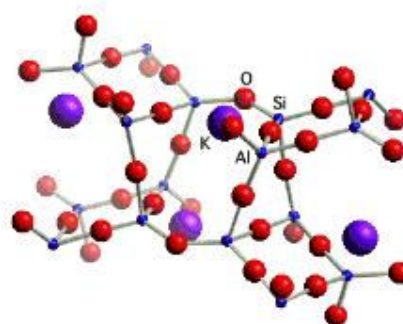
Nátrium-poli(szilát)



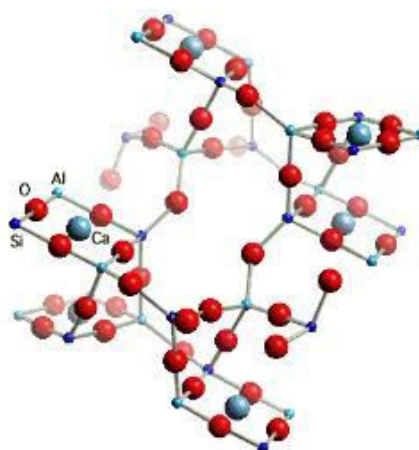
Kálium-poli(szilát)



Kálium-poli(szilát-sziloxo)



Kálium-poli(szilát-disziloxo)



Kalcium-poli(diszilát)

2. ábra
Feltételezett geopolimer szerkezetek

2.1. A geopolimer szilárdsága

A szerkezeti anyagok egyik legfontosabb tulajdonsága a szilárdság; ez igaz a geopolimerekre is. Dolgozatom elsődleges céljának is nagyszilárdságú geopolimer-összetételek kidolgozását tekintettem, így a következőkben részletesebben foglalkozom a geopolimerek szilárdságát befolyásoló tényezők ismertetésével.

A geopolimer-rendszerek képződését, a kialakuló tulajdonságokat, ezen belül a szilárdságot több paraméter is befolyásolja:

- a komponensek kémiai összetétele
- a komponensek aránya
- a töltőanyagok minősége, mennyisége
- a pihentetési idő
- a hőkezelés időtartama
- a hőkezelés hőmérséklete

2.1.1. A komponensek aránya és kémiai összetétele

V. Barbosa, K. MacKenzie és C. Thaumaturgo [9] azt vizsgálták, hogy a polimerizációs reakcióban résztvevő komponensek aránya és a rendszer víztartalma hogyan befolyásolja a létrejövő geopolimer tulajdonságait. Alapanyagként metakaolinitet, nátrium-szilikátot (vízüveg) és NaOH pelletet használtak. Miután megfelelő arányban összekeverték az összetevőket és a keveréket műanyagformákba töltötték, 60 percet pihentették azokat. A tetejüket egy vékony polietilén réteggel fedték le, megakadályozva, hogy a polimerizációhoz nélkülözhetetlen víz idő előtt elpárologjon. A mólarányokat az 1. táblázat értékei szerint választották meg.

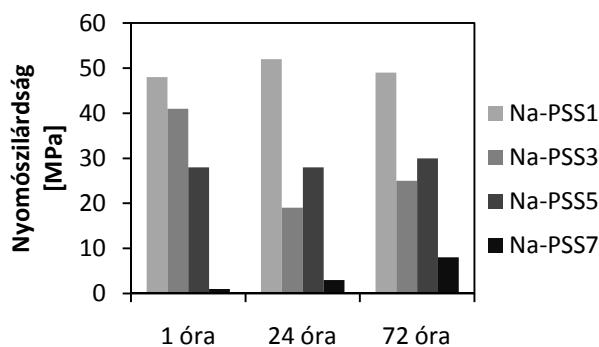
1. táblázat
A minták komponenseinek mólaránya

Minta jele	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O
Na-PSS1	3,3	4,00	10
Na-PSS2	3,3	4,00	25
Na-PSS3	3,3	2,22	10
Na-PSS4	3,3	2,22	25
Na-PSS5	4,5	3,03	10
Na-PSS6	4,5	3,03	25
Na-PSS7	3,8	3,33	18

Ezután 65 °C-on, 60 percig hőkezelték, majd a polietilénfilm eltávolítása után további 90 percig szárították a próbatesteket. A polimerizáció mechanizmusát és a kialakuló szerkezetet NMR, XRD és FTIR spektroszkóp segítségével vizsgálták.

Tapasztalatuk szerint a különböző összetételek esetén szignifikáns eltérések mutatkoztak a polimerizáció mértékében, így a kialakuló szilárdságban. Például a nagy víztartalmú minták a 24 órás, 65 °C-os hőkezelést követően még ahhoz sem rendelkeztek elegendően nagy szilárdsággal, hogy a mérést el lehessen rajtuk végezni.

Megállapították azt is, hogy $\text{Si}/\text{Al} = 2$ arány esetén, egy óra elteltével 48,1 MPa-os maximális nyomószilárdságot ér el a geopolimer, akár a szobahőmérsékleten tartott, tehát nem hőkezelt minták esetén is (3. ábra).



3. ábra

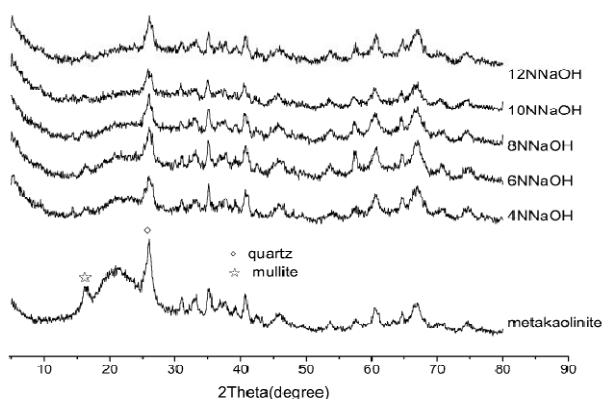
A minták nyomószilárdság értékei 1, 24 és 72 óra elteltével

Utaltak arra is, hogy optimális geopolimer-szerkezet érhető el abban az esetben, ha a Na^+ -ion koncentráció elegendően nagy a tetraéderezes polimer struktúra töltéskiegyenlítésére, viszont ahhoz már nem elegendő, hogy a levegő CO_2 tartalmával reagálva nátrium-karbonátot hozzon létre.

A víztartalom elengedhetetlen a polimerizációhoz, ugyanis megkönnyíti a komponensek keveredését és az iontranszportban is segít, de az optimálisnál nagyobb víztartalom éppen ellenkező hatású, túlságosan felhígíthatja a reagáló komponensek oldatát, és elszállítja azokat a reakció zónájából [9].

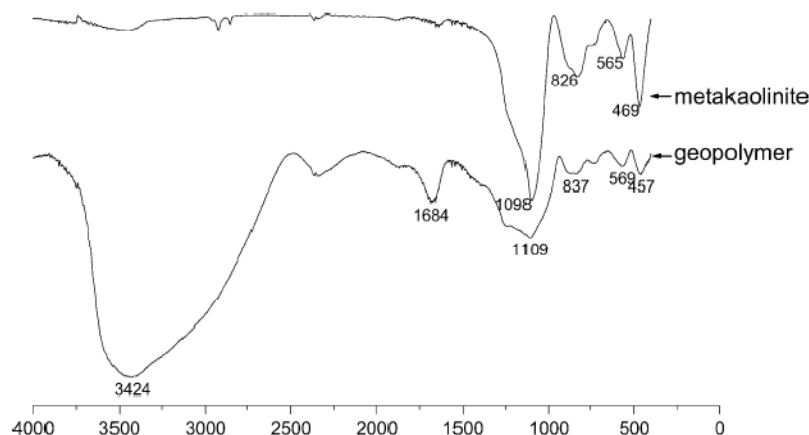
2005-ben H. Wang, H. Li és F. Yan [10] a metakaolinit alapú geopolimerek mechanikai tulajdonságait vizsgálták. Szobahőmérsékleten készítették el a próbatesteket, amelyekhez aktiváló oldatként NaOH különböző koncentrációjú oldatait és vízüveget használtak. A masszákat présformába helyezték, majd 4 MPa-os nyomás alatt tömörítették. Ezt követően 10 órára 65 °C-os szárítószekrénybe rakták a próbatesteket. Az így elkészített mintadarabok nyomó- és hajlítószilárdságát illetve testsűrűségét vizsgálták. Röntgen-diffrakciós, pásztázó elektronmikroszkópos és infravörös-spektroszkópiás méréseket alkalmaztak a NaOH oldat koncentráció változásának a mikroszerkezetre – így a makroszkópikus tulajdonságokra – gyakorolt hatásának tanulmányozására.

A röntgen-diffrakciós és infravörös-spektroszkópiás mérések (4. és 5. ábra) szerint a geopolimer amorf és félig kristályos fázisból áll, amely fázisok adszorbeált légköri nedvességet illetve kis mennyiségű, a metakaolinitből származó inert anyagot tartalmaznak.



4. ábra

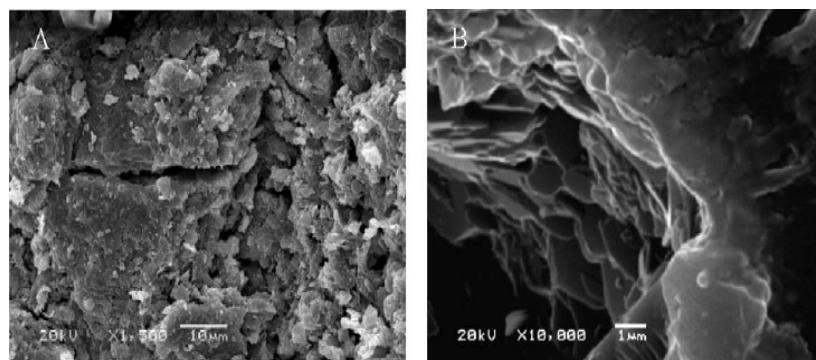
A geopolimer XRD felvétele



5. ábra

A geopolimer infravörös-spektroszkópiás felvétele

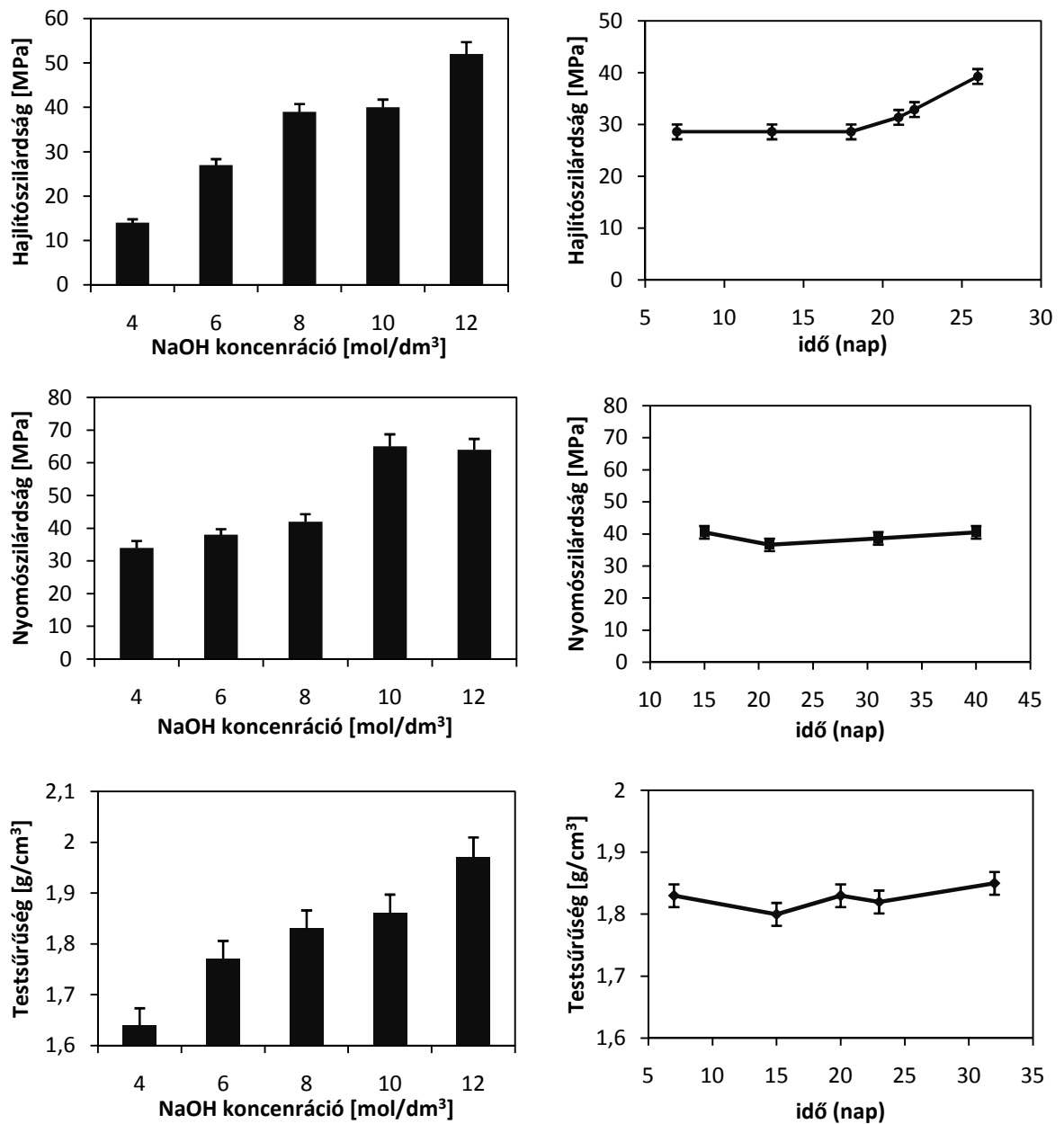
Az amorf fázis aránya a geopolimerben a NaOH koncentráció növelésével nő. A pásztázó elektronmikroszkópos eredmények (6. ábra) azt mutatták, hogy a geopolimer megtartotta a metakaolinitre jellemző rétegszerkezetet, és hogy a geopolimerizáció a szemcsék felületén játszódtott le. A szerzők szerint ez a feltételezés további kutatásokat igényel.



6. ábra

A geopolimer SEM felvétele

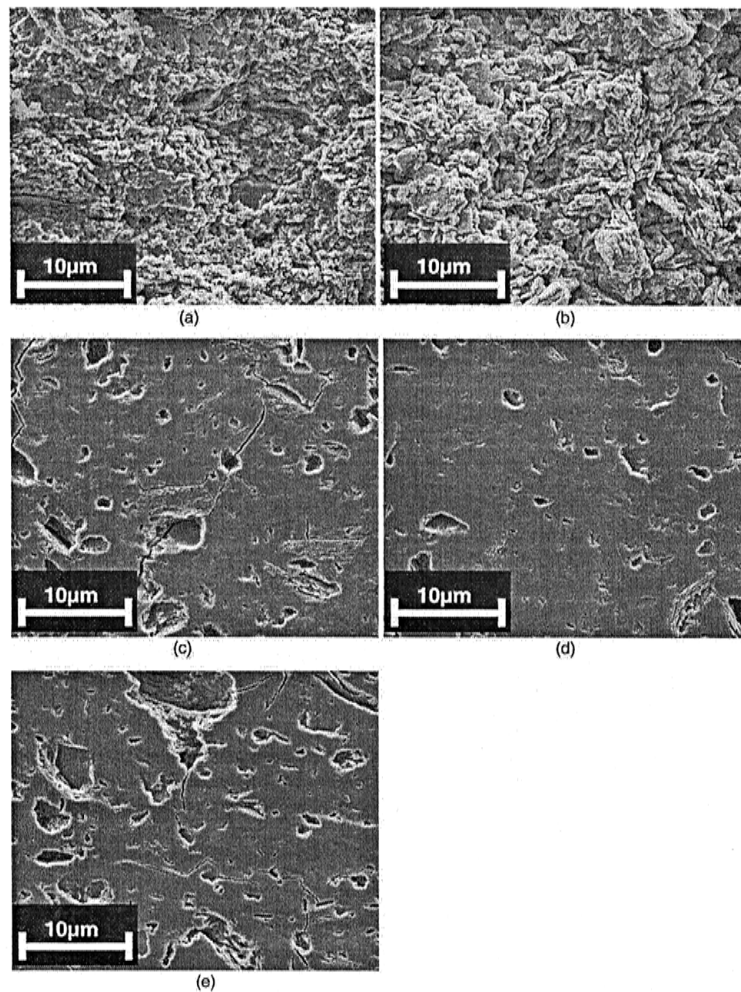
A fizikai tulajdonságok vizsgálata során kapott eredmények (7. ábra) azt mutatták, hogy a NaOH-oldat koncentrációjának növekedésével (4-12 mol/dm³-ig) nőtt a geopolimer próbatestek nyomó- és hajlítószilárdsága (bár a hajlítószilárdság mérések során meglepően nagy értékeket határoztak meg, szerintem ezeket fenntartásokkal kell kezelni), illetve nőtt a testsűrűség is. A szerzők szerint a levegőn való tárolás esetén az idő, mint paraméter, hatással van a hajlítószilárdságra, viszont a nyomószilárdságra, illetve a testsűrűségre nincs közvetlen befolyása [10].



7. ábra

A geopolimer hajlító- és nyomószilárdság, illetve a testsűrűség vizsgálatainak eredményei

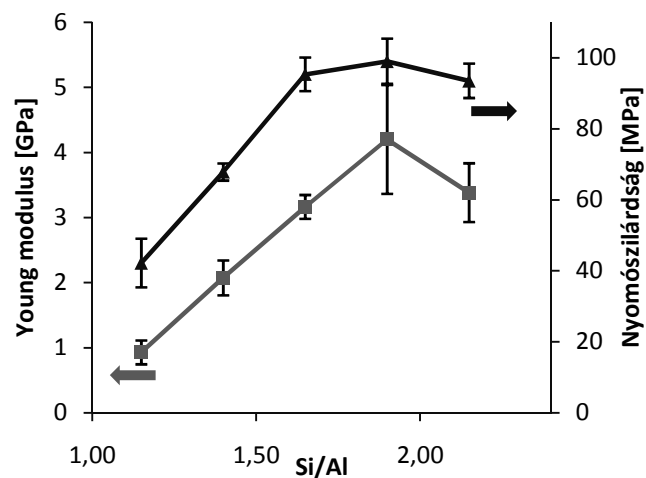
Ugyanebben az évben P. Duxson, J. Provis és G. Lukey [11] a Si/Al arány, a mechanikai szilárdság és a Young-modulus közötti összefüggést vizsgálták. A Si/Al arányt 1,15 és 2,15 között változtatták. A kiindulási komponenseket 15 percig homogenizálták, majd 15 percig rázták, hogy eltávolítsák belőle a levegőbuborékokat. Teflon formákban 40 °C-on 20 órán keresztül hőkezelték, és levegőtől elzárva tárolták a próbatesteket a vizsgálatok napjáig. A minták morfológiáját SEM módszerrel vizsgálták. A mikroszerkezetet Si/Al $\leq 1,4$ aránynál erősen porózusnak, és Si/Al $\geq 1,65$ arány felett homogénnek találták (8. ábra).



8. ábra

A geopolimer minták SEM felvételei (a) 1,15, (b) 1,4, (c) 1,65, (d) 1,9 és (e) 2,15 Si/Al arány esetén

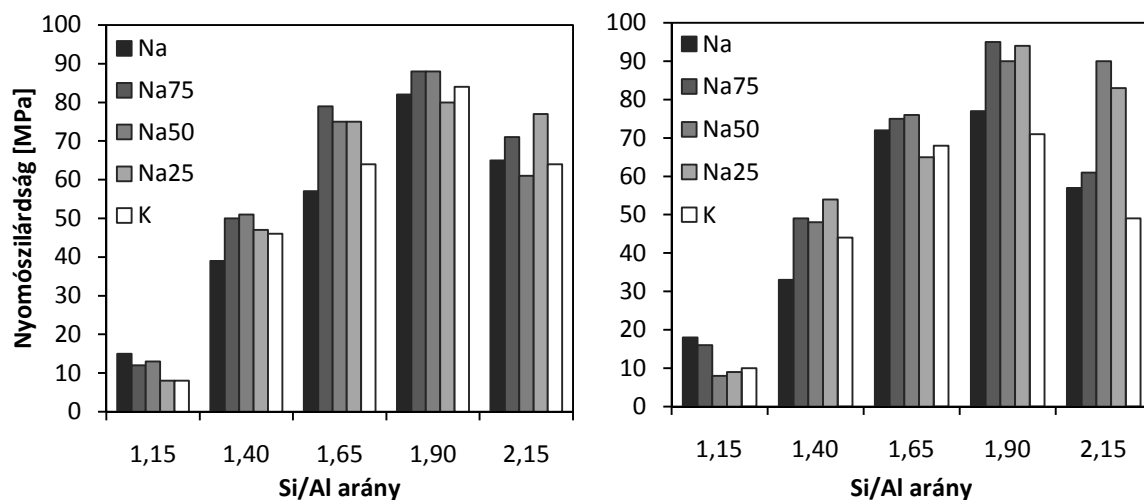
A homogénebb minták Young-modulusa közel azonosnak bizonyult. Az 1,9-es Si/Al aránynál maximumot mutatott a geopolimerek szilárdság-változását leíró görbe (9. ábra). Ebből megállapítható volt, hogy a Young modulus értéke sokkal jobban függ a geopolimer struktúrájától, mint a mechanikai szilárdság. Az 1,9-es arány fölötti szilárdságcsökkenést azzal magyarázták, hogy elreagálatlan anyagok maradtak a mintákban [11].



9. ábra

A geopolimer minták nyomószilárdság és Young modulus értékei

Ugyanezen szerzők 2007-ben megjelent cikkükben a már vizsgált Si/Al arányoknál a kálium- és nátriumhidroxid oldatok különböző arányú keverékének hatását vizsgálták a szilárdságra ($H_2O/Na_2O = 11$). Akárcsak az előző kísérletsorozatnál, a legnagyobb szilárdságértéket 1,9-es Si/Al-arány esetén érték el. Emellett azt is megfigyelték, hogy az alkáliák minőségének van némi hatása a nyomószilárdságra. $1,40 \leq Si/Al \leq 1,90$ -es arány között a kevert alkáliák nagyobb szilárdság-növekedést okoztak, mint a tiszta K- és Na-tartalmú minták, míg 1,15-ös aránynál egyértelműen a tisztán Na-ot tartalmazó minták rendelkeztek a legnagyobb szilárdságértékekkel, és a tisztán K-ot tartalmazók a legkisebbekkel (10. ábra).

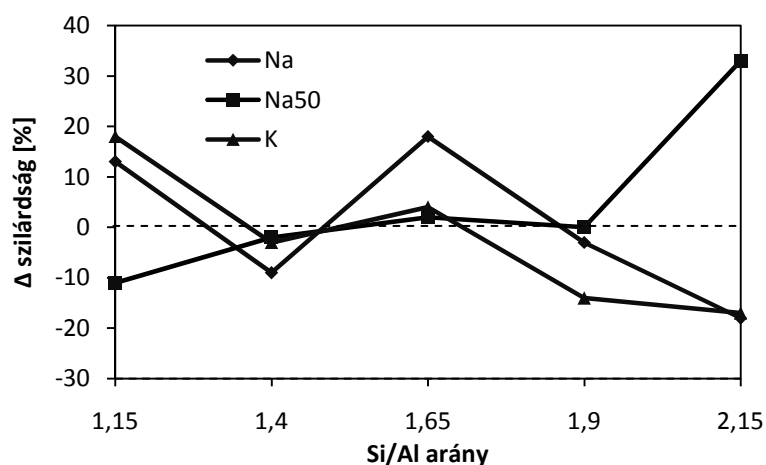


10. ábra

A különböző mennyiségű alkáliákat tartalmazó geopolimer minták 7 és 28 napos szilárdsága

Erre a magyarázat, hogy a geopolimerek struktúráját befolyásolják az alkáli kationok, főleg alacsony Si/Al arányoknál [12, 13]. A kálium sokkal rendezetlenebb szerkezetet hoz létre, ami gyengíti a geopolimert. Emellett azt is megfigyelték, hogy csökken az alkáli kationok hatása a struktúrára, ha a kálium ionokat nátrium ionok váltják fel, és ha a Si/Al arányt megnövelik, ami magyarázza a nyomószilárdság növekedését a nagyobb Si/Al arányú mintáknál. A 2,15-ös aránynál történő szilárdságcsökkenést az elreagálatlan nyersanyagokkal magyarázzák [12]. Viszont a kevert alkáliákat tartalmazó minták megnövekedett nyomószilárdság értékét egyelőre nem tudják értelmezni.

Az alkáli tartalom nemcsak a 7, hanem a 28 napos szilárdságra is kihatással volt, különösképpen a nagy Si/Al (1,9-2,15) arányú mintáknál. A tisztán Na-, illetve K-tartalmú és a Na75 jelű minták esetén nagy nyomószilárdság-csökkenést figyeltek meg a 7 és 28 napos minták között, míg a Na50 és Na25-ös mintáknál inkább szilárdságnövekedést tapasztaltak. A Na, Na50 és K jelű minták szilárdságváltozását a 11. ábra mutatja be. A tisztán Na- és K-tartalmú minták szilárdságcsökkenése, a kevert alkáliát tartalmazó minták szilárdságnövekedése nagy Si/Al arány esetén egyelőre nem tisztázott, de gyaníthatóan valamilyen strukturális változás okozza [14].



11. ábra

A geopolimer minták nyomószilárdság változása 7 és 28 napos kor között

A kiindulási komponenseket felépítő elemek egymáshoz viszonyított arányának hatását A. Ross és társai is tanulmányozták. Kísérleteik során a Si/Al arányt 0,5 és 300 közé állították be metakaolinit, korund és szilikapor felhasználásával, míg a $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ és $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ arányokat végig állandó értéken tartották. A mintákat ehhez először 1 órán át 40°C -on, majd egy éjszakán át 90°C -on hőkezelték. Az összes minta szobahőmérsékleten megkötött, de a nagy alumíniumoxid tartalmú minták kis szilárdsággal rendelkeztek. Az XRD vizsgálatok $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2$ arány felett tipikus amorf geopolimer szerkezetet mutattak. 24-nél nagyobb aránynál növekvő rugalmas tulajdonságokat tapasztaltak, a nyomóerő hatására inkább deformálódtak, mint eltörték a minták (2. táblázat) [15].

2. táblázat

A geopolimerek oxidos arányai és tulajdonságai állandó $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,3) és $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (11) mellett

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Nyomószilárdság [MPa]	XRD fázisok
0,5	0,66	7,2	0,7	g, z, t
1	0,66	7,2	1,2	am, z, t
2	0,88	9,7	7,8	am, z (?)
4	1,1	12,6	5,7	am
6	1,3	14	6,5	am
8	2,4	24	8,7	am
16	5	54	10,9	am
24	6,5	72	2,8	am
36	9	102	3,5	am
48	13	145	Nd	am
60	16	175	Nd	am
72	21	233	Nd	am
85	21	231	Nd	am
100	30	326	Nd	am
150	45	490	Nd	am
200	59	653	Nd	am
300	87	960	Nd	am

Nd = nem meghatározott

am = amorf; g = $\text{Al}(\text{OH})_3$, z = $1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2$, t = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

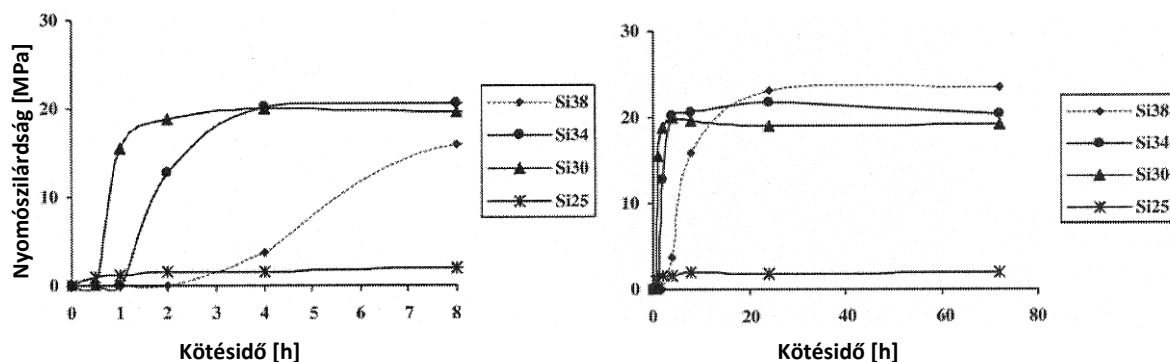
P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil és V. Sirivivatnanon [16] a geopolimerizáció kinetikáját vizsgálták különböző Si/Al arányok mellett ($H_2O/Na_2O = 13,6$) (3. táblázat).

3. táblázat
A geopolimer minták komponens-arányai és kötésiideje

Minta	SiO_2/Al_2O_3	Al_2O_3/Na_2O	SiO_2/Na_2O	Kötési idő [min]
Si38	3,81	1,0	3,8	155
Si34	3,41	1,0	3,4	70
Si30	3,00	1,0	3,0	46
Si25	2,50	1,0	2,5	30
Al06	5,01	0,6	3,0	220
Al07	4,28	0,7	3,0	180
Al08	3,76	0,8	3,0	58
Al10	3,00	1,0	3,0	46
Al12	2,50	1,2	3,0	30

A mintákat 95 %-os páratartalom mellett 40 °C-on hőkezelték, hogy a polimerizációhoz szükséges víz ne távozhasson el a rendszerből, majd különböző hőkezelési idők után végezték el a szilárdsági vizsgálatokat. Megállapították, hogy 1 és 24 órás hőkezelés között gyakorlatilag elhanyagolható a különbség.

Megfigyelhető volt, hogy SiO_2/Al_2O_3 arány növelése hatást gyakorol a szilárdságra. A Si sorozat szilárdságbeli alakulását a 12. ábra mutatja. A legkisebb Si tartalmú minta már fél óra elteltével mérhető nagyságú szilárdságot ért el, míg a Si tartalom növekedésével ez az idő egyre inkább kitolódott. A Si30, Si34 és Si38-as minták esetén ehhez már 1, 2 és 4 óra kellett, vagyis a geopolimer szerkezet kötésiidejét elsősorban a hozzáadott alumínium mennyiség határozta meg, lényegében a növekvő SiO_2/Al_2O_3 arány a kötési idő növekedésével is járt.



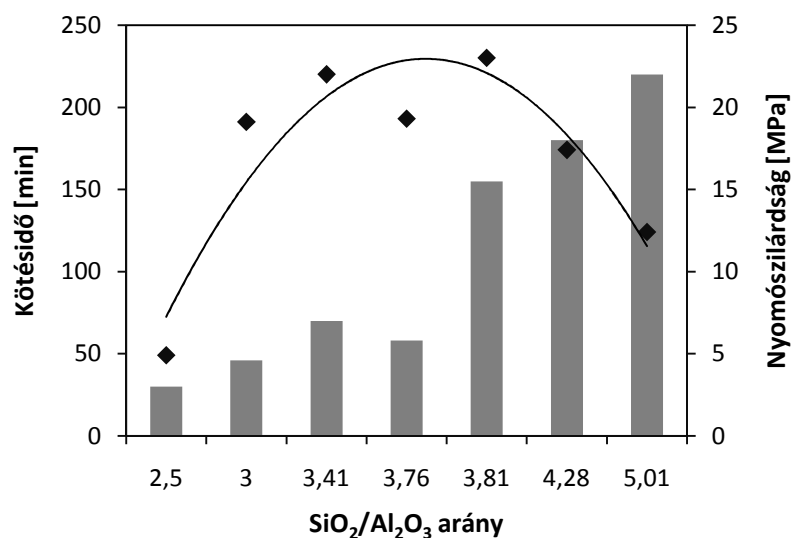
12. ábra

A Si sorozat nyomószilárdság és kötési idő értékei különböző SiO_2/Al_2O_3 arányok esetén

Miután az anyag megkötött, a szilárdságnövekedés tovább folytatódott, de a különböző mintáknál más-más mértékben. A legnagyobb szilárdságnövekedést (és egyben leghosszabb kötési időt) a Si38-as mintánál, míg a legkisebbet a Si25-ös mintánál figyelték meg. Hasonló tendenciát tapasztaltak az Al sorozat esetén is, annyi eltéréssel, hogy bár az Al06-os minta rendelkezett a legnagyobb SiO_2/Al_2O_3 aránnyal, mégsem az érte el a legnagyobb szilárdságot. Ebből arra lehet következtetni, hogy a SiO_2/Al_2O_3 arálynak optimuma van, ami a legnagyobb szilárdságú geopolimer szerkezetet eredményezi.

A 13. ábra a 24 órás korban mért szilárdságot és a kötési időt ábrázolja a SiO_2/Al_2O_3 arányok függvényében. A diagramról leolvassva a legkedvezőbb SiO_2/Al_2O_3 arány 3,4 – 3,8

között van, ahol az $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ értéket 0,8-1,0-es arányon tartották. Emellett szintén megfigyelhető, hogy a 3,76-os és 3,81-es minták kötéseideje nagyon különböző, pedig gyakorlatilag megegyezik a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány. Erre magyarázat lehet, hogy mind az $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ mind a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ arány eltér a két minta esetén, de a szerzők szerint ez a feltételezés további kutatásokat igényel [16].



13. ábra

Kötésidő (oszlop diagram) és 24 órás nyomószilárdság (pont diagram) a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány függvényében

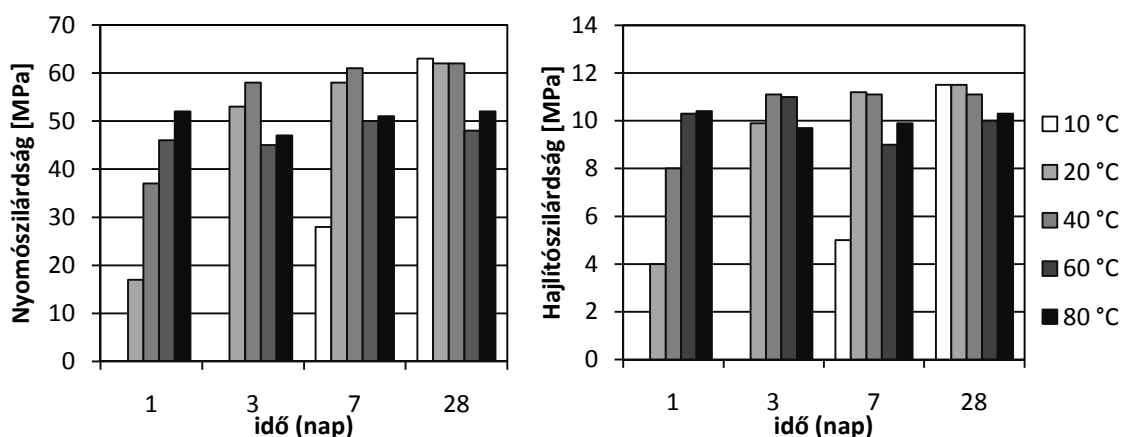
2.1.2. A hőkezelés időtartama és hőmérséklete

A geopolimerek nagy mennyiségű vizet hordoznak a pórusaikban, aminek hirtelen eltávolítása ronthat a termék szilárdságán, míg kíméletesebb szárítással és alacsonyabb relatív páratartalom alkalmazásával (30 %) kedvezőbb tulajdonságú szerkezet érhető el [17].

Más kutatások szerint a geopolimer hosszabb idejű (~ 10 óra) szárítása nagy hőmérsékleten (80-90 °C) gyengíti a szerkezetet, ami alapján egy bizonyos mennyiségű víz mindenképpen szükséges a szerkezet stabilizálásához, így megelőzhető a repedések kialakulása. A hosszabb idejű hőkezelés során bekövetkező dehidratáció mikrorepedések kialakulásával és fokozott zsugorodással jár együtt. A pernye bázisú geopolimerek esetén mégis azt tapasztalták, hogy a szobahőmérsékleten történő, hosszabb idejű hőkezelés eredményezi a legkedvezőbb szilárdsági tulajdonságú próbatesteket [18]. Van Jaarsveld azt is megállapította, hogy az 50-80 °C feletti hőkezelés nem növeli lényegesen a nyomószilárdságot a szobahőmérsékleten kezelt mintákhoz képest [19].

2010-ben P. Rovnanik [20] szintén vizsgálta a hőkezelés hőmérséklete, időtartama és a mechanikai tulajdonságok közötti összefüggéseket. Ehhez két kísérletsorozatot végzett el.

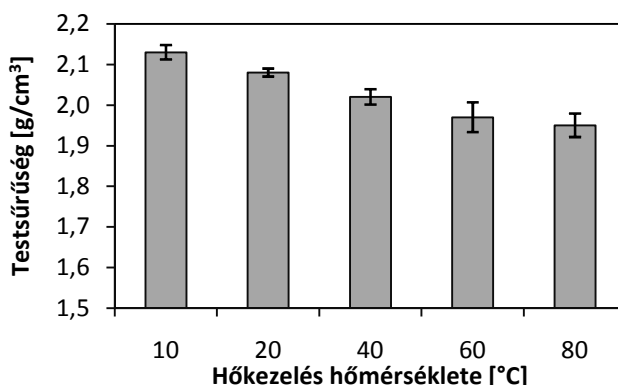
Az első során 10, 20, 40, 60 és 80 °C-on hőkezelték a mintáit, amelyek előállításakor töltőanyagként szabvány-homokot alkalmazott. A 20 °C-os mintát referenciaként használta, míg a 10 °C-osakat hűtve tárolta egészen a vizsgálat napjáig. A 40, 60 és 80 °C-os mintákat közvetlenül az elkészítésük után hőkezelték 4 órán át, ezután szobahőmérsékleten tárolta őket 45 %-os páratartalmú térben a vizsgálat napjáig, majd 1, 3, 7, 28 napos korban mérte a szilárdságukat (17. ábra).



17. ábra

Nyomó- és hajlítószilárdság alakulása különböző hőkezelési hőmérsékleteken

A 10 °C-on tárolt minta kivételével minden próbatest 24 óra elteltével megkötött (a 10 °C-os mintának ehhez 4 nap kellett). A testsűrűség a hőmérséklet növelésével csökkent, vagyis az anyag a gyors szárítás hatására kevésbé lett tömör, így kisebb lett a szilárdsága is (18. ábra).

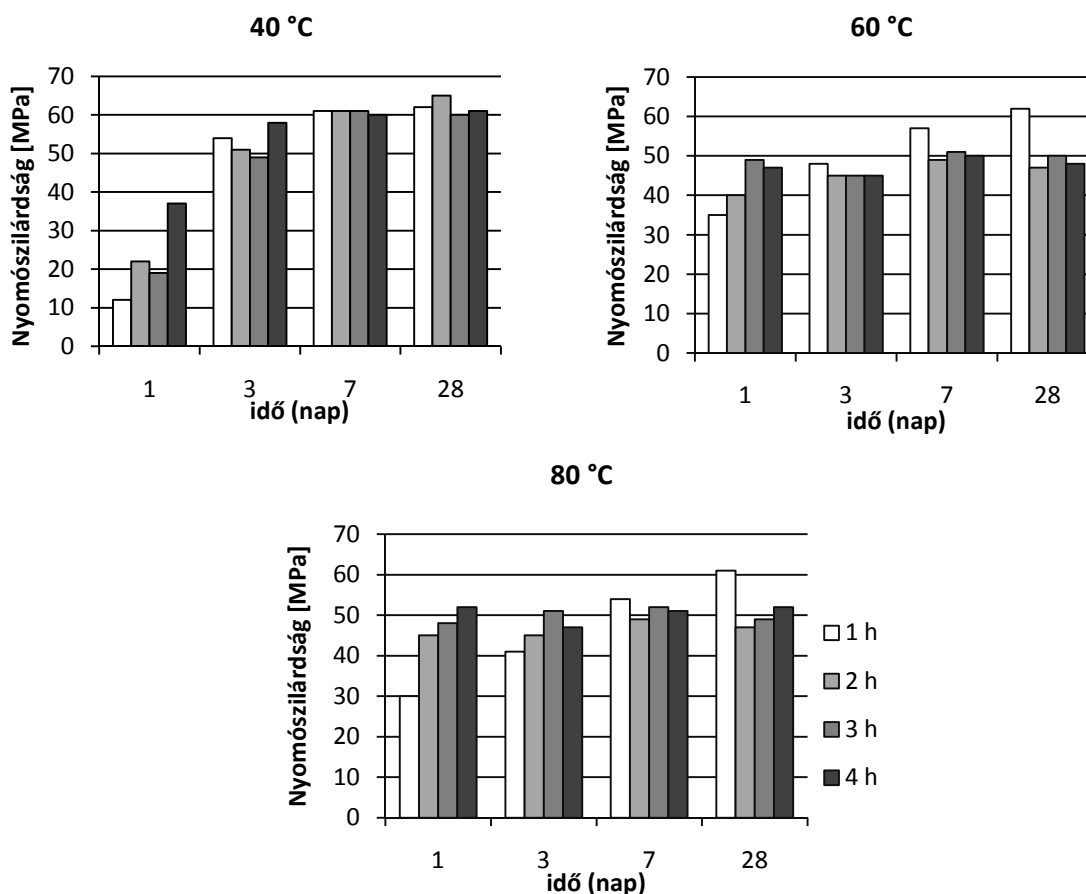


18. ábra

A 28 napos korban mért testsűrűség alakulása különböző hőkezelési hőmérsékleteken

A hőmérséklet növelésével a minták előbb elérik végső szilárdságukat, ami viszont alacsonyabb lesz, mint a kíméletesebben hőkezelt próbatestek esetén. Ennek hátterében az áll, hogy a magas hőfok ugyan növeli a geopolimerizációs fokot, a reakció gyorsabban lejátsszódik, viszont a gyors kötés miatt kevésbé tökéletes szerkezet alakul ki. Meg kell jegyezni, hogy ez a viselkedés nagyon hasonló a hagyományos portland cementek hőkezelés hatására bekövetkező változásaihoz.

A második kísérletsorozatnál Rovnanik azt vizsgálta, hogy milyen hatással van a hőkezelés időtartama a minták szilárdságára. Ehhez három különböző hőfokot használt (40, 60, 80 °C), és a vizsgálatokat ismét 1, 3, 7 és 28 napos korban végezte el (19. ábra).

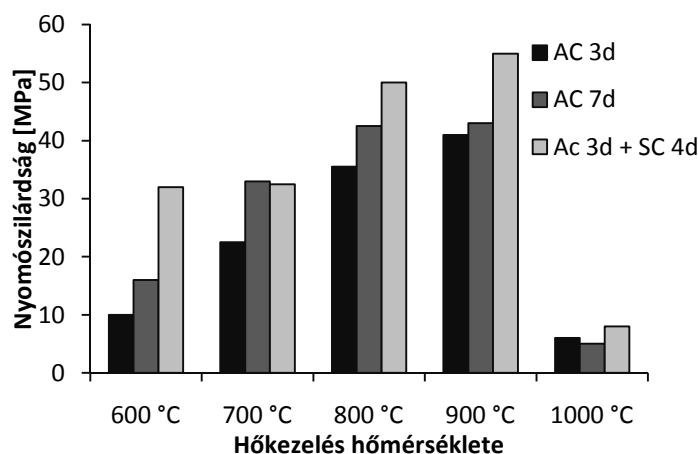


19. ábra

Nyomószilárdság alakulása különböző hőmérsékleteken és hőntartási idők mellett

A kísérletsorozatból megállapítható volt, hogy alacsonyabb hőmérsékleten, hosszan tartó hőkezeléssel ugyanaz a hatás érhető el, mint magasabb hőmérsékleten, rövidebb hőntartással. Emellett az is látható volt, hogy míg 40 °C-on a hőkezelés időtartama nem volt hatással a végső szilárdságra, addig 60 °C és 80 °C-on az egy óránál tovább hőkezelt próbatestek esetén szilárdságromlás következett be [20].

Nemcsak a későbbi hőkezelés befolyásolja a geopolimer végső szilárdságát, hanem már a kaolin alapanyag hőkezelésének hőmérsékletével is hatást lehet gyakorolni a szilárdságértékekre. Z. Zuhua és munkatársai [21] 600, 700, 800, 900 és 1000 °C-on, hat órán át hőkezelt kaolint (metakaolinitet) használtak a próbatesteik elkészítéséhez. A kész mintákat 20 °C-os levegőn (AC), illetve 80 °C-os gőztérben tárolták (SC), majd 7 napos korban mérték a szilárdságukat (20. ábra).



20. ábra

Nyomószilárdság alakulása a kaolin különböző hőkezelési hőmérsékletei mellett

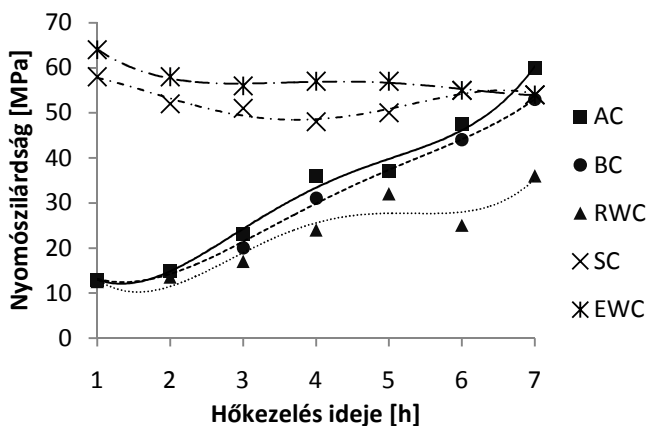
A hőkezelés hőmérséklete kedvezően hat a szilárdságra egészen 1000 °C-ig, ahol hirtelen esés van az értékekben. Termogravimetriás vizsgálattal megmérték, hogy a 700 °C, 800 °C és 900 °C-on hőkezelt kaolinminták esetén a 600 °C-os mintákhoz képest 0,9 %, 1,9%, illetve 2,3% a tömegvesztés, aminek oka a távozó szerkezeti víz mennyiségének növekedése. A legnagyobb szilárdságot tehát a 900 °C-on aktivált metakaolinit adja, amelyben a mérések szerint a legkevesebb a víztartalom, vagyis a szerkezeti víz jelenléte csökkenti a keletkező metakaolinit reakciókészségét.

Az 1000°C-os mintánál már 2,7 %-os a tömegvesztés a 600 °C-oshoz képest, ennek ellenére mégsem nő a szilárdság. Ezt úgy magyarázzák, hogy 1000 °C-on már más, stabilabb fázisok keletkezhetnek, mint a mullit és a krisztobalit. Vagyis a szerkezeti víz jelenléte szükséges a geopolimerizációhoz, viszont a legkedvezőbb az, ha a mennyisége minél kisebb.

Vizsgálták azt is, hogy a hőkezelés körülményei és ideje hogyan befolyásolja a szilárdságot, ehhez 5 különböző környezetet biztosítottak az elkészült mintáknak:

- AC: szobahőmérsékletű szárítás (20 +/- 2 °C)
- BC: légmentesen lezárt dobozban történő tárolás (20 +/- 2 °C, 90 +/- 5 % páratartalom)
- RWC: szobahőmérsékletű vízben való tárolás (20 +/- 2 °C),
- SC: vízgőz atmoszféra (80 °C) alkalmazása
- EWC: meleg vízben tartás (80 °C)

Ezek után egy héten keresztül vizsgálták a szilárdság alakulását (21. ábra).



21. ábra

Nyomószilárdság alakulása különböző hőkezelési és tárolási körülmények mellett

A meleg vízben és gőzben tartott minták esetén a geopolimerizáció felgyorsult, a próbatestek gyakorlatilag már az első 24 órában elérték a végső szilárdságukat, míg a 20 °C-os levegőn tárolt minták esetén egészen hét napos korukig nagy szilárdságnövekedés volt tapasztalható. A szobahőmérsékletű vízben tárolt minták érték el a legkisebb szilárdságot, amiért az alacsony hőmérséklet, és a túl sok víz tehető felelőssé. Ha túl sok víz van jelen a hidrolízis során, az gátolhatja a geopolimerizációt. A hosszú ideig tartó, magas hőmérsékletű kezelés (EWC és SC) szintén csökkenti a szilárdságot [21].

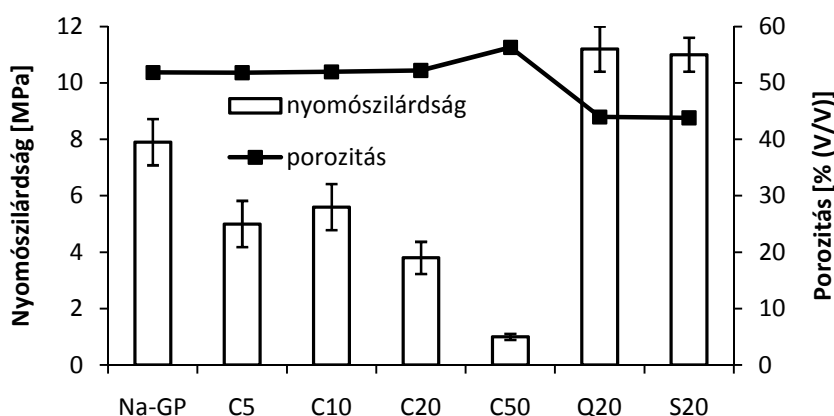
2.1.3. A töltőanyag minősége, mennyisége

2009-ben A. Buchwald, R. Kriegel és C. Kaps [22] metakaolinit alapú geopolimerekhez különböző minőségű és mennyiségű töltőanyagokat keverték, majd így vizsgálták a szilárdságot. Töltőanyagként illit tartalmú agyagot, szilikafüstöt, és samottot használtak (4. táblázat). Miután elkészítették a próbatesteket, 20 órán át 40 °C-on tartották azokat, majd ~ 100%-os nedvességtartalmú térben tárolták őket 14 napig.

4. táblázat
A geopolimerek minták összetétele

[m/m %]	Metakaolinit M	Agyag C	Szilika-füst Q	Samott S	NaOH	Víz
Na-GP	50				12	38
C5	47,5	2,5			12	38
C10	45	5			12	38
C20	40	10			12	38
C50	25	25			12	38
Q20	40		10		12	38
S20	40			10	12	38

A fizikai vizsgálatokat 14 napos korban végezték el (22. ábra).

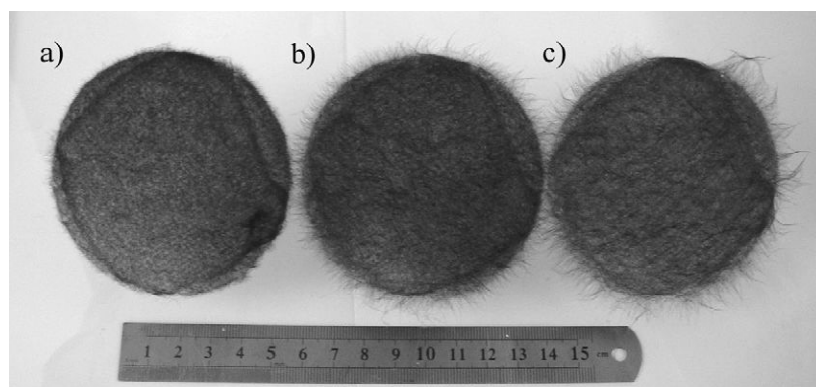


22. ábra
Nyomószilárdság és porozitás 14 napos korban

Az agyag gyakorlatilag állandó értékű porozitás mellett egyértelműen csökkentette a szilárdságot, kivéve a C50-es próbatest esetén, ahol nagyobb porozitást és jóval kisebb szilárdságot mértek. Viszont a szilikafüst vagy samott hozzáadása növelte a nyomószilárdságot [22]. Véleményem szerint ennek oka a szilikafüst és samott aktív SiO₂-

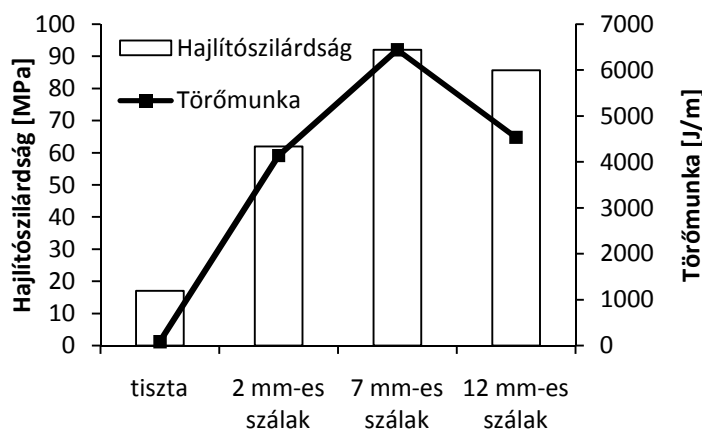
tartalma, ami növelte a minták Si/Al arányát (A szerzők nem közlik az egyes minták $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányát).

T. Liu és társai [23] azt vizsgálták, hogy a szálerősítés hogyan befolyásolja a geopolimer mechanikai tulajdonságait ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 11$), illetve hogy a rövidebb, illetve hosszabb szálak milyen hatással vannak a geopolimer törési viselkedésére. 2, 7 és 12 mm-es szénsszálakkal készítették próbatesteket (23. ábra), és vizsgálták a mechanikai tulajdonságaikat, törési viselkedésüket, mikroszerkezetüket, kötési mechanizmusukat. A szilárdság jellemzésére hajlítószilárdság méréseket végeztek (24. ábra), a morfológiát pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozták.



23. ábra

A 2-7-12 mm-es szénsszálakkal készített geopolimer próbatestek



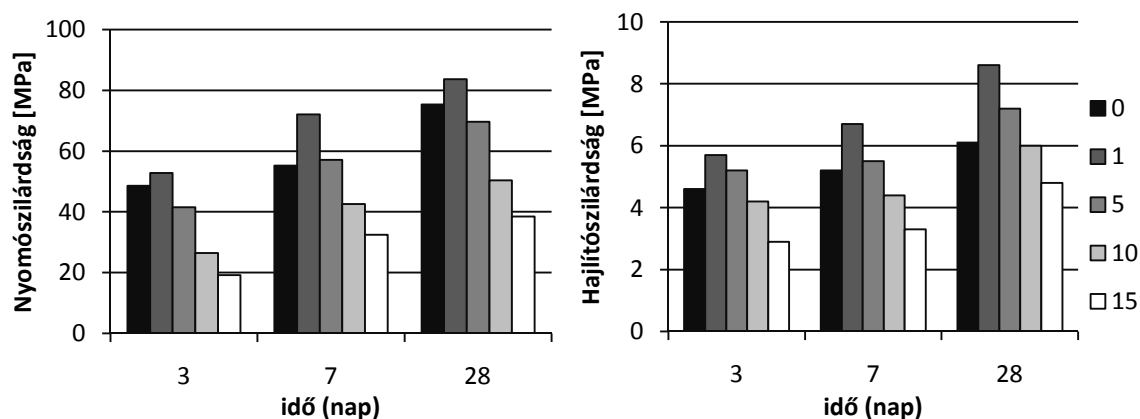
24. ábra

A hajlítószilárdság és törési viselkedés alakulása a szénsszállal erősített geopolimerekben

A vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy a szénsszálak egyenletesen eloszlva vannak jelen a geopolimer mátrixban, és a szilárdsági értékek is javultak (16,8 MPa-ról 91,3 MPa-ra). A törőmunka hasonlóan alakult, mint a szilárdság, ami azt jelezte, hogy a szénsszálakkal megerősített geopolimer kompozit sokkal több energiát el tud nyelni, mint a töltőanyagmentes geopolimer, javítva ezzel a mechanikai tulajdonságokat.

A szilárdság növekedik a szálak hosszával, a szerzők szerint erre a magyarázat az lehet, hogy az erőátvitel és a határfelületi kohézió is együtt nő a szálhosszal. A 12 mm-es szálak esetén a csökkenést azzal magyarázták, hogy feltehetőleg van egy maximális nagyságú kölcsönhatás a szénsszál és a geopolimer mátrix között, és a szálhossz további növelésével ez a hatás már nem fokozódik, sőt a szálak összegabalyodnak. A kísérlet során kiderült, hogy a 7 mm-es szénsszálak rendelkezhetnek az optimális hosszúsággal, mert ezek a minták adták a legjobb szilárdsági értékeket és törési tulajdonságokat [23].

Kínai kutatók műgyantát (etilén-vinil-acetát kopolimer) használtak fel, mint lehetséges szilárdságnövelő komponenst [24]. Alapanyagként metakaolinitet és granulált kohósalakot használtak, majd különböző tömegszázalékban alkalmaztak műgyantát (1, 5, 10, 15 % (m/m)). A mintákat a vizsgálat napjáig 20 °C-on, 99%-os páratartalmú térben tárolták. 3, 7, 28 napos korban mérték a szilárdsági tulajdonságokat (25. ábra).



25. ábra

A nyomó- és hajlítószilárdság alakulása különböző mennyiségű műgyanta esetén

A szilárdsági tulajdonságok 3 és 28 napos kor között folyamatosan nőttek. Az 1% (m/m)-os műgyanta tartalmú mintáknál mérték 28 napos korban a legnagyobb nyomó- és hajlítószilárdságot (nyomószilárdság: 83,7 MPa, hajlítószilárdság: 8,6 MPa), de e felett már meredek szilárdságcsökkenést tapasztaltak. Ezt úgy magyarázzák, hogy a reagenseket elválasztotta egymástól a műgyanta, és így gátolta a polimerizációt és ezzel a szilárdságnövekedést. SEM vizsgálattal megállapították, hogy míg a műgyantamentes próbatestek esetén már 3 nap után mikrorepedések jelennek meg a mintában, addig 1 % (m/m) műgyanta tartalomnál gyakorlatilag eltűnnek a mikrorepedések [24].

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

Kutatásaim során elsődleges szempont volt olyan összetételek és technológiai paraméterek beállítása, amelyek alkalmazásával a fizikai tulajdonságok (szilárdság és porozitás) optimalizálhatók. Különböző összetételű geopolimereket állítottam elő, és jellemeztem azokat tömörségük és szilárdságuk szempontjából. Célom volt, hogy maximalizáljam a kötőanyag-rendszer szilárdságát.

Első kísérletsorozatban az alkalmazott folyadék-komponens egyik összetevőjét, a lúgoldat koncentrációját változtattam viszonylag széles határok között ($6\text{--}18\text{ mol/dm}^3$ -es oldatok) és vizsgáltam ennek hatását a szilárdsági tulajdonságokra.

Második kísérletsorozatban állandó értéken tartott víztartalom mellett változtattam a geopolimer kialakításához nélkülözhetetlen alkáli komponens mennyiségét és tanulmányoztam az így létrehozott geopolimerek fizikai sajátságait.

Harmadik kísérletsorozatban állandó értéken tartott víztartalom és $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány mellett változtattam a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányt.

Negyedik kísérletsorozatban részben vörösiszappal váltottam fel a töltőanyagként használt homokot egy általam kiválasztott és optimálisnak ítélt összetétel mellett.

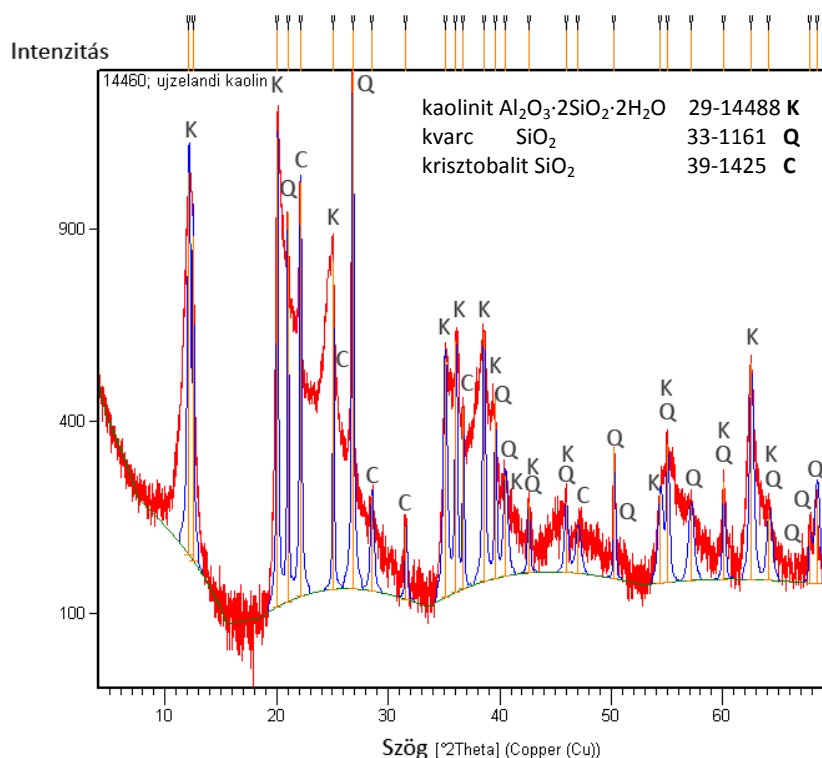
1. Felhasznált nyersanyagok, próbatestek készítése

Kísérleteim során a következő nyersanyagokat használtam fel:

- Új-zélandi kaolin
- NaOH – pellet, oldat
- Nátrium szilikát (vízüveg) oldat
- Szabványhomok (adalék anyag)
- Vörösiszap (adalék anyagként alkalmazott hulladék)

A kaolin elsősorban a savanyú magmás kőzetek földpátjainak átalakulása során keletkezik, és túlnyomórészt a kaolinit nevű agyagásványokból áll. A kaolinit földes szerkezetű, finom pikkelyekből álló halmazokat alkot. A porcelán alapanyaga mellett töltőanyagként a papír-, és a festékgyártásnál is használják. Az élelmiszeriparban is alkalmazzák, mint csomósodás gátlót és hordozót.

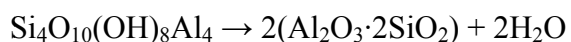
Az új-zélandi kaolin röntgendiffrakciós fázisanalízis vizsgálatának eredményét az 1. ábra mutatja. Jól látható, hogy a kaolin a kaolinit mellett kvarcot és krisztobalit tartalmaz.



1. ábra

Az új-zélandi kaolin diffraktogramja

Első lépésként a megfelelő szemcseméretű kaolint 750 °C-on 8 órán át hőkezelttem, ez alatt a kaolin elvesztette szerkezeti-víz tartalmát, vagyis kialakult a reakcióképes metakaolinit.

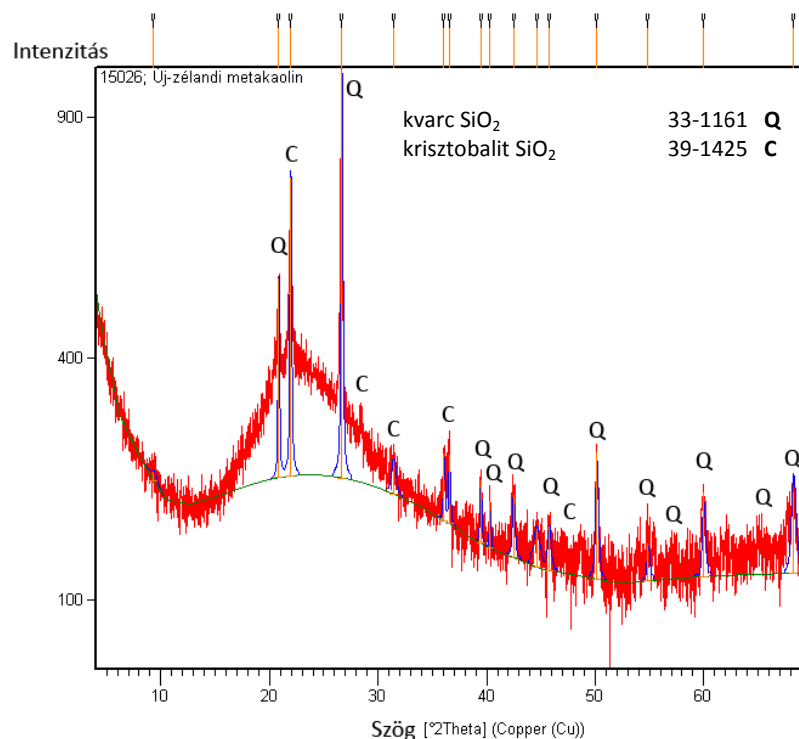


A metakaolinit összetételét az 1. táblázat mutatja, röntgendiffrakciós felvétele a 2. ábrán látható. Az alapvonal emelkedés amorf állapotra utal, maradék kristályos fázisként kvarc és krisztobalit azonosítható.

1. táblázat

Az új-zélandi metakaolinit oxidos összetétele

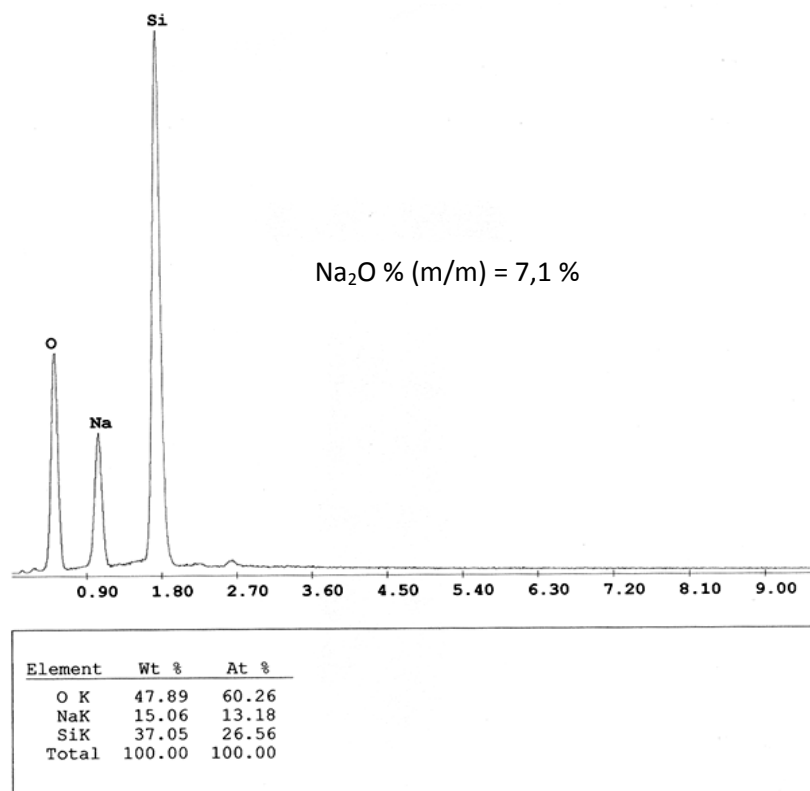
Oxid összetétel	Tömegszázalék [% (m/m)]
Izz. Veszt.	2,16
SiO_2	56,26
Al_2O_3	38,04
TiO_2	0,17
Fe_2O_3	0,88
CaO	0,54
MgO	0,47
Na_2O	0,42
K_2O	0,95



1. ábra

Az új-zélandi metakaolinit diffraktogramja

A nátrium szilikát oldat (Na_2SiO_3) kereskedelmi forgalomban kapható, összetételét a Na^+ -ionok nehéz elemezhetősége miatt klasszikus analitikai módszerrel, és energia diszperzív röntgen analízissel is meghatároztam (3. ábra).



3. ábra

A vízűveg EDX felvétele

Az elemzési adatok alapján, a Na_2SiO_3 oxidos összetétele a 2. táblázatban látható.

2. táblázat
A vízüveg oxidos összetétele

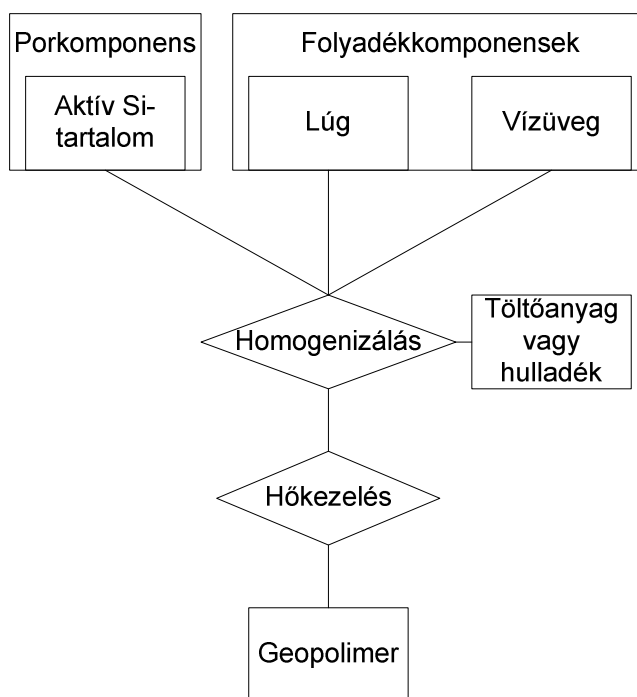
Oxid összetétel	Tömegszázalék [m/m %]
SiO_2	28,61
Na_2O (EDX)	7,10
Na_2O (klasszikus analízis)	6,50
Na_2O (átlag)	6,80
H_2O	64,5

Kísérleteim megkezdésekor az általam elkészített NaOH oldatokat használtam ($6\text{--}18\text{ mol/dm}^3$ között), a későbbiekben pedig szilárd NaOH-ot oldottam fel közvetlenül a vízüvegben, majd ioncserélt víz hozzáadásával állítottam be a megfelelő $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ arányt, mivel így pontosabban és egyszerűbben készíthettem elő a folyadékkomponenseket.

A geopolimer próbatestek előállításához először műanyag főzőpohárba bemértem a szükséges metakaolinit mennyiséget, majd ehhez hozzáöntöttem a folyadék komponenseket (vízüveg, NaOH oldat/pellet, ioncserélt víz). A bekeverés során igyekeztem követni a cementszabvány paramétereit, vagyis körülbelül egy percig homogenizáltam a masszát (az idő a víztartalomtól függött) $800\text{--}900\text{ 1/min-es}$ fordulatszámon, és ezt követően kevertem bele a szabványhomokot, amit aztán tovább homogenizáltam másfél percen keresztül.

A masszát formákba töltöttem, majd 45 percnyi pihentetés után $65\text{ }^\circ\text{C}$ -os szárítószekrényben 2 órán keresztül hőkezelttem, ez idő alatt a minták alaktartóvá váltak. 24 óra elteltével a formából kivéve levegőtől elzárva tároltam a próbatesteket a vizsgálatok napjáig. A szilárdság, illetve látszólagos porozitás vizsgálatokat 7, illetve 28 napos korban végeztem el.

A geopolimer szintézisének sematikus ábrája (4. ábra):



4. ábra
A próbatest készítés egyes fázisai

2. Vizsgálati módszerek

Az előállított próbatestek fizikai tulajdonságainak jellemzésekor meghatároztam azok szilárdsági jellemzőit és porozitását. Ennek során vizsgáltam a hajlító- és nyomószilárdságot, illetve a vízfelvételt, testsűrűséget és a látszólagos porozitást.

2.1. Hajlítószilárdság meghatározása

A hajlításra igénybe vett – szabványos körülmények között készített, tárolt, meghatározott alakú, szabványos módon terhelt – próbatestek hajlító-szilárdságán a próbatesteken mért törőnyomaték és a próbatest keresztmetszeti hányadosát értjük:

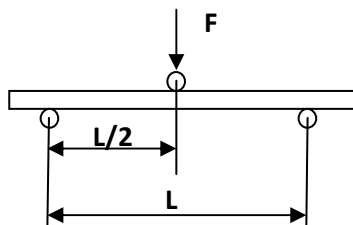
$$\sigma_h = \frac{M}{W}$$

ahol, σ_h – a próbatest hajlítószilárdsága, $\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$

M – a törőnyomaték, Nmm

W – a keresztmetszeti tényező, mm^3

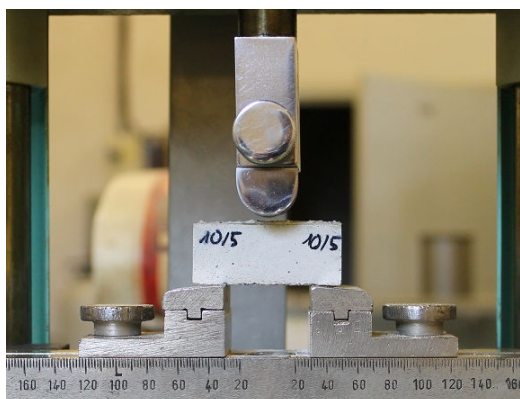
A vizsgálatok során alkalmazott terhelési, illetve alátámasztási mód a következő volt:



ahol, L – az alátámasztás, mm

F – hajlító-erő, N

A vizsgálataim során a Plast-Blend-Tester nevű berendezést használtam és 30 mm-es alátámasztást alkalmaztam (5. ábra).



5. ábra

Hajlítószilárdság vizsgálat mérési elrendezése

A hajlítószilárdságot a következő képlet alapján számolhatjuk:

$$\sigma_h = \frac{M}{W} = \frac{F \cdot L}{4 \cdot W}$$

ahol, F – hajlító-erő, N

L – alátámasztási távolság, mm

W – keresztmetszeti tényező, mm^3

σ_h – hajlítószilárdság, $\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$

A keresztmetszeti tényező testformánként változik, ezért minden egyes keresztmetszet esetében más és más.

A méréseim során hasáb alakú próbatesteket készítettem, így:

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6}$$

Ezt az értéket behelyettesítve a hajlítószilárdságot kifejező képletbe, a következő összefüggést kaptam:

$$\sigma_h = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot L}{b \cdot h^2}$$

ahol, b – a próbatest szélessége, mm

h – a próbatest vastagsága (magassága), mm

2.2. Nyomószilárdság

A kötőanyag-iparban a szilárdságvizsgálati módszerek közül a nyomószilárdság meghatározása az elsődleges. Ennek megfelelően a próbatesteim mechanikai sajátságainak jellemzésekor főként ezt a vizsgálati módszert alkalmaztam.

A – szabványos körülmények között készített, tárolt, meghatározott alakú, szabványos módon terhelt – próbatestek nyomószilárdságán a törőerő és a próbatest nyomott felületének hányadosát értjük:

$$\sigma_{ny} = \frac{F}{A}$$

ahol, σ_{ny} – a próbatest nyomószilárdsága, $\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$

F – a törőerő, N

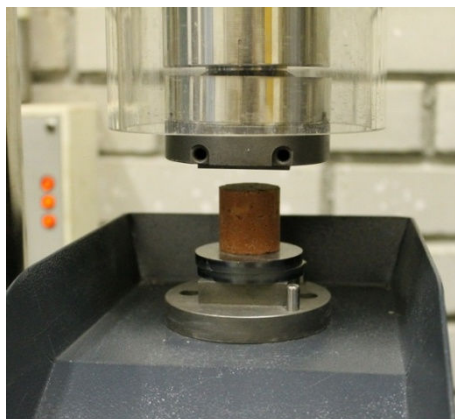
A – a nyomott felület, mm^2

vagyis:

$$\sigma_{ny} = \frac{4 \cdot F}{d^2}$$

ahol, d – a próbatest átmérője, mm

A mérési elrendezés a 6. ábrán látható, a méréshez Automax5 nevezetű berendezést használtam.

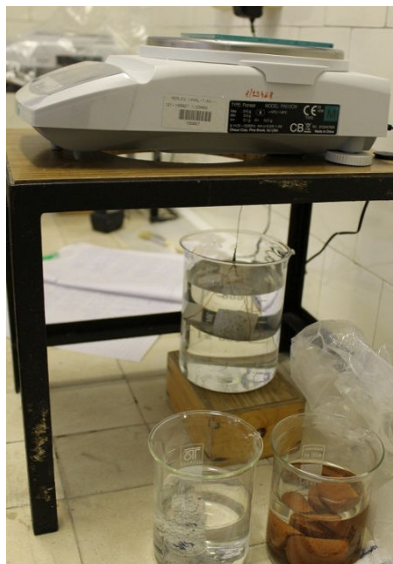


6. ábra
Nyomószilárdság vizsgálat mérési elrendezése

2.3. Testsűrűség, vízfelvétel, porozitás meghatározása

Testsűrűségen (ρ_t) a vizsgálandó anyag tömegének és a geometriai méreteiből számított térfogatának hányadosát értjük, vagyis a pórusokat tartalmazó próbatest tömegének és térfogatának hányadosát. SI mértékegysége: kg/m^3 .

A hidrosztatikai módszerrel végzett testsűrűség vizsgálatokor a térfogatot úgy határoztam meg, hogy megmértem a testre ható erőt levegőn és vízben. A kettő különbsége a felhajtóerő, amelynek számértéke megegyezik a test térfogatával (7. ábra).



7. ábra
Próbatetek porozitásának vizsgálata

A mérés folyamán a vízzel telített próbatestet kiemeltém a vízből, felületét puha száraz ruhával megtöröltem, majd a testet mérlegen lemértem (m_n). Ezt követően desztillált vizes pohárban vízbe lógatva újra megmértem a tömegét (m_v). A test térfogatát az $m_n - m_v$ különbség adja meg. A testsűrűséget ezek után a következőképpen számoltam:

$$\rho_t = \frac{m_{sz}}{m_n - m_v}$$

ahol, m_{sz} – a „száraz” próbatest tömege levegőn mérve, g
 m_n – a vízzel telített próbatest tömege levegőn mérve, g
 m_v – a vízbe lógatott próbatest tömege, g

Vízfelvétel (W) a test nyílt pórusaiba felvett víz mennyisége a száraz test tömegszázalékában kifejezve. SI mértékegysége: % (m/m).

$$W = \frac{m_n - m_{sz}}{m_{sz}} \cdot 100$$

ahol, m_n – vízzel telített állapotban mért tömeg, g
 m_{sz} – száraz állapotban mért tömeg, g

Szilárd anyagok estében háromféle porozitást különböztetünk meg:

- Valódi (összes, teljes) porozitás (P_V): az összes (nyílt és zárt) pórustérfogat a száraz test térfogatának százalékában kifejezve. SI mértékegysége: % (V/V).

- *Zárt porozitás* (P_z): a folyadékkal nem telített pórustérfogat a száraz test térfogatszázalékában kifejezve. SI mértékegysége: % (V/V).

- *Látszólagos (nyílt porozitás)*: azoknak a pórusoknak az össztérfogata, melyek folyadékkal való telítéskor a felszívódó folyadék számára hozzáférhetők (nyitott pórusok). SI mértékegysége: % (V/V)

Kísérleteim során a látszólagos porozitást határoztam meg, amit a testsűrűség és a vízfelvétel szorzata ad meg:

$$P_l = \rho_t \cdot W$$

3. Mérési eredmények, következtetések

Ahogy a kísérleti rész bevezetőjében már említettem, az általam elvégzett kísérleti munka fő célja a geopolimerek szilárdsági tulajdonságainak javítása volt. Ennek során három fő irányvonal mentén határoztam meg:

- a lúgoldat koncentráció optimális értékét
- a Na^+ -koncentráció hatását a szilárdságra, állandó értéken tartott vízmennyiségek mellett
- a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány hatását a szilárdságra, állandó értéken tartott $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány és víztartalom mellett

Tanulmányoztam azt is, lehet-e, és ha igen, milyen mértékben van mód megkötni a környezetszennyező vörösiszapot a geopolimer mátrixban. A negyedik kísérletsorozat erre irányult.

3.1. A lúgoldat koncentráció optimális értékének meghatározása

H. Wang, H. Li és F. Yan cikkét [10] vettem kiindulási alapnak, akik szerint a növekvő NaOH koncentráció növekvő szilárdságot is jelent. Az eredeti receptúra szerint 1 rész metakaolinit, 2 rész szabvány homok alkotja a szilárd komponenseket, míg a folyadékkomponens a metakaolinithez képest szintén 1 részt tesz ki, aminek 70 % (m/m)-át a vízüveg, 30 % (m/m)-át a lúgoldat adja. Ezen összetétel esetén 12 mol/dm^3 -es lúgoldat koncentráció mellett érhető el a maximális hajlítoszilárdság. A cikk olvasásakor felmerült a kérdés, mi a helyzet a nagyobb koncentrációjú NaOH oldatok esetén, hiszen a szerzők erre nem tértek ki, pedig ismerve a NaOH oldhatóságát, van még mód nagyobb töménységű oldatok alkalmazására.

Így kísérleteim során a lúgoldat koncentrációját 6 és 18 mol/dm^3 között változtattam (6, 8, 10, 12, 14, 16 és 18 mol/dm^3 -es oldatokat készítettem).

A már ismertetett módon elkészített próbatesteket (minden összetételnél 3×3 darabot) 7 és 28 napos korban vettem alá hajlító-, nyomószilárdság, vízfelvétel, testsűrűség illetve látszólagos porozitás vizsgálatoknak.

A kapott eredményeket a 3. és 4. táblázat mutatja. A kiugróan eltérő mérési eredményeket nem vettem számításba, mivel a testek valós szilárdságértékét számos tényező befolyásolhatja (ilyenek lehetnek a belső repedések, a nagyobb nyitott és zárt pórusok és az egyenlőtlen felszín, ami miatt a valós nyomott felület kisebb lesz a számított felszínnél, stb.). Az eltérő szilárdságú, eltört próbatestek szemrevételezésekor valóban jól felismerhetőek voltak az említett szerkezeti hibák.

Minta	Lúgoldat koncentráció [mol/dm ³]	Nyomóerő (F) [N]	Nyomó-szilárdság (σ_n) [MPa]	Átlag nyomó-szilárdság (σ_n) [MPa]	Szórás	Törőerő (F) [N]	Hajlító-szilárdság (σ_n) [MPa]	Átlag hajlító-szilárdság (σ_n) [MPa]	Szórás	Vízfelvétel (W) [m/m %]	Átlag vízfelvétel (W) [m/m %]	Testsűrűség (ρ_t) [g/cm ³]	Átlag testsűrűség (ρ_t) [g/cm ³]	Porozitás (P _V) [V/V %]	Átlag porozitás (P _V) [V/V %]	Szórás
1/1	6	1840	2,82	3,03	0,20	210	1,80	2,24	0,47	5,13	4,81	1,99	2,01	10,23	9,65	0,65
1/2		2070	3,21			240	2,16			4,40		2,03		8,94		
1/3		1980	3,07			330	2,74			4,88		2,00		9,78		
2/1	8	5110	7,74	8,13	0,36	660	5,51	5,58	0,81	7,21	7,23	1,93	1,94	13,94	14,00	0,14
2/2		5620	8,44			590	4,80			7,17		1,94		13,90		
2/3		5410	8,21			760	6,41			7,31		1,94		14,15		
3/1	10	6350	9,57	9,86	0,65	750	6,15	6,40	0,22	9,74	9,84	1,88	1,88	18,36	18,50	0,39
3/2		6150	9,40			790	6,49			10,14		1,87		18,94		
3/3		7140	10,61			770	6,56			9,64		1,89		18,21		
4/1	12	9540	14,17	13,60	0,80	1090	8,62	7,70	1,47	10,19	10,36	1,88	1,87	19,17	19,42	0,27
4/2		8820	13,03			820	6,01			10,56		1,87		19,71		
4/3		6490	9,74			1080	8,48			10,33		1,88		19,38		
5/1	14	14910	22,20	19,75	2,18	1125	9,66	9,88	0,22	9,76	9,89	1,89	1,89	18,49	18,70	0,31
5/2		12630	19,00			1205	9,88			10,11		1,89		19,06		
5/3		12050	18,03			1240	10,10			9,81		1,89		18,56		
6/1	16	16180	24,00	24,45	0,65	1150	9,50	10,94	1,48	7,36	7,37	1,95	1,95	14,33	14,39	0,18
6/2		11640	17,20			1300	10,86			7,27		1,96		14,24		
6/3		16640	24,91			1430	12,45			7,47		1,95		14,59		
7/1	18	24170	35,97	34,67	4,36	1320	11,05	11,88	1,17	7,01	7,10	1,96	1,95	13,72	13,86	0,13
7/2		25890	38,23			1420	8,47			7,20		1,94		13,97		
7/3		19740	29,81			1500	12,70			7,09		1,96		13,90		

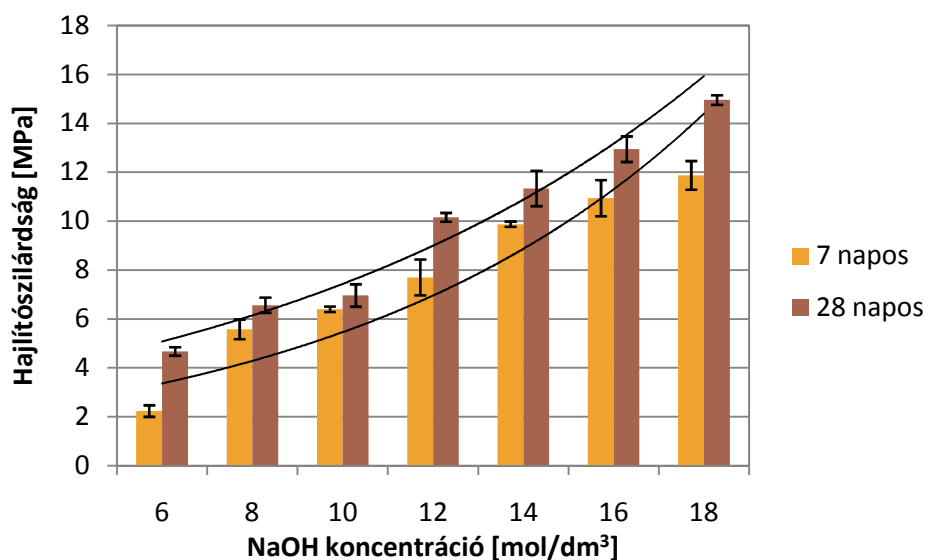
3. táblázat: A 7 napos korban végzett vizsgálatok eredményei

Minta	Lúgoldat koncentráció [mol/dm ³]	Nyomóerő (F) [N]	Nyomó-szilárdság (σ_{ny}) [MPa]	Átlag nyomó-szilárdság (σ_{ny}) [MPa]	Szórás	Törőerő (F) [N]	Hajlító-szilárdság (σ_h) [MPa]	Átlag hajlító-szilárdság (σ_h) [MPa]	Szórás	Vízfelvétel (W) [m/m %]	Átlag vízfelvétel (W) [m/m %]	Testsűrűség (ρ_t) [g/cm ³]	Átlag testsűrűség (ρ_t) [g/cm ³]	Porozitás (P_t) [V/V %]	Átlag porozitás (P_t) [V/V %]	Szórás
1/4	6	6410	9,96	9,17	1,25	550	4,79	4,67	0,34	11,13	10,98	1,89	1,89	21,01	20,78	0,38
1/5		6410	9,81			550	4,94			11,10		1,89		20,99		
1/6		5100	7,73			520	4,29			10,72		1,90		20,35		
2/4	8	9760	14,93	13,96	2,38	850	7,11	6,56	0,62	10,99	10,89	1,87	1,87	20,57	20,39	0,26
2/5		7440	11,25			750	6,69			10,96		1,87		20,50		
2/6		10300	15,70			690	5,89			10,73		1,87		20,09		
3/4	10	10130	15,30	13,43	1,62	750	6,43	6,96	0,91	10,99	11,05	1,87	1,86	20,50	20,55	0,05
3/5		8030	11,99			950	8,02			11,08		1,86		20,58		
3/6		8630	13,01			750	6,44			11,09		1,86		20,58		
4/4	12	7640	11,50	15,40	6,05	1290	10,37	10,16	0,36	10,76	9,81	1,90	1,91	20,40	18,71	1,57
4/5		8040	12,33			1200	9,75			9,07		1,91		17,30		
4/6		14970	22,37			1190	10,37			9,61		1,92		18,43		
5/4	14	13790	20,54	18,34	3,11	1550	12,96	11,34	1,45	8,34	8,71	1,94	1,93	16,18	16,83	1,90
5/5		9670	14,43			1200	10,19			9,96		1,90		18,97		
5/6		10580	16,14			1400	10,86			7,83		1,96		15,34		
6/4	16	16490	24,69	28,48	4,09	1600	13,68	12,94	1,05	8,12	9,05	1,91	1,90	15,54	17,23	1,56
6/5		21990	32,81			1370	11,75			9,82		1,89		18,60		
6/6		18580	27,94			1520	13,41			9,21		1,91		17,55		
7/4	18	22640	34,04	35,50	2,06	>1800	15,24	14,96	0,39	9,15	8,86	1,91	1,91	17,44	16,89	1,57
7/5		13640	20,70			>1800	14,51			7,88		1,92		15,12		
7/6		24560	36,96			>1800	15,12			9,56		1,90		18,11		

4. táblázat: A 28 napos korban végzett vizsgálatok eredményei

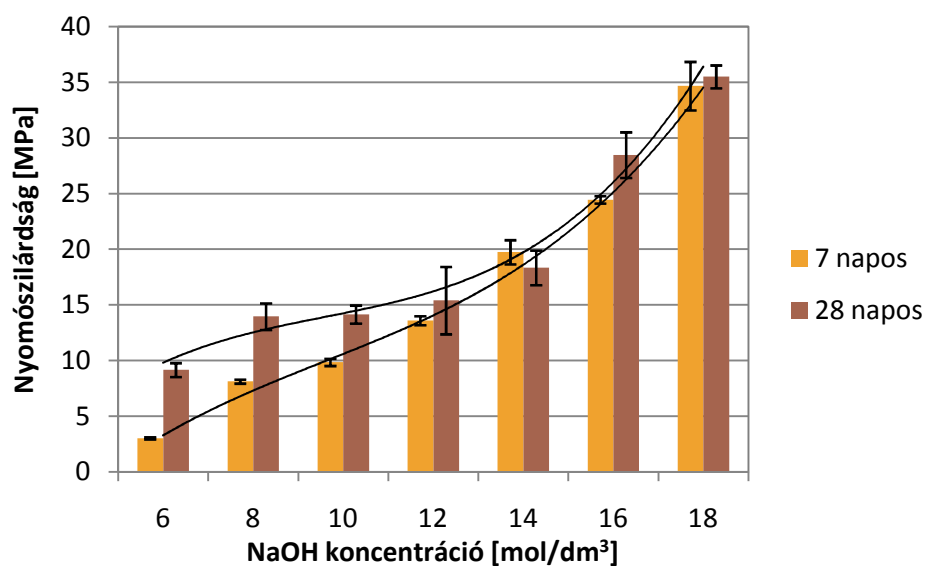
A táblázatok adataiból megszerkesztett diagramok láthatók a 8-12. ábrákon.

Elsőként azt vizsgáltam, hogy a növekvő lúgoldat koncentráció hogyan hat a hajlító- és nyomószilárdság értékekre (8-9. ábra).



8. ábra

A hajlítószilárdság változása a lúgoldat koncentráció függvényében



9. ábra

A nyomószilárdság változása a lúgoldat koncentráció függvényében

A diagramokról leolvasható, hogy a maximális szilárdság értéke nem a Wang, Li és Yan által [10] megadott 12 mol/dm³-es lúgoldat koncentrációhoz rendelhető; mind a hajlító- mind a nyomószilárdság változása monoton növekvő tendenciát követ a lúgoldat töménységének növelésével.

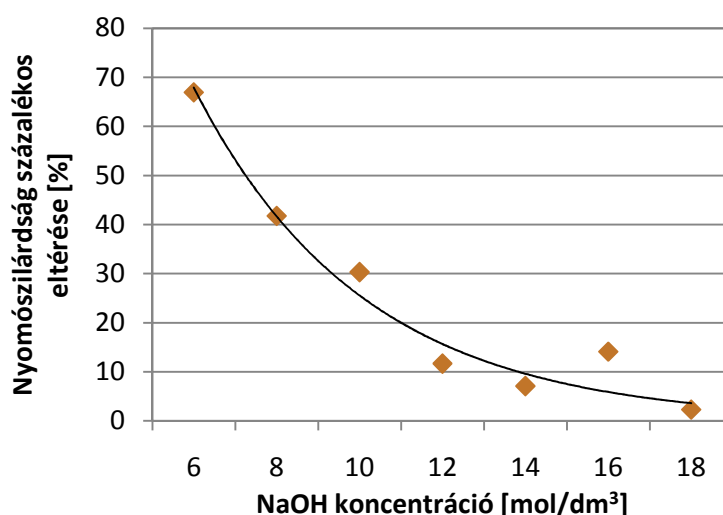
Főként a nyomószilárdság változása esetén (9. ábra) figyelhető meg közel exponenciális változás a koncentráció függvényében; a 14 mol/dm³-esnél töményebb NaOH alkalmazásakor határozottabb szilárdságnövekedés figyelhető meg.

Ezen tulajdonság-változás magyarázata a polimer-szerű szerkezetet felépítő komponensek egymáshoz viszonyított arányában keresendő. Kis Na^+ -ion koncentráció esetén a geopolimer struktúra kialakulása gátolt, a térhálós szerkezet nem szabályos felépítésű. Növekvő Na^+ -ion tartalom esetén a polimerhálózat felépítése közelít az ideálshoz, így a mikroszerkezet szabályosabb felépülése a makroszkópikus tulajdonságokat is kedvezően befolyásolja: a szilárdság jól mérhetően növekszik.

Jelen kísérletsorozathoz tartozó geopolimer összetétel mellett az is megfigyelhető, hogy a 7 és 28 napos korban vizsgált próbatestek szilárdságértékei között a nagyobb NaOH koncentrációk esetén nincs jelentős különbség. Ezt a tényt érdemes összevetni a hagyományos cement-bázisú kötőanyagok vizsgálatakor szokásosan kapott eredményekkel, hiszen a cementek esetén lényeges különbségek adódhatnak a 7 és 28 napos korban mért szilárdságok között, nem ritkák az 50%-kal nagyobb értékek sem.

Ezen megfigyelés gyakorlati szempontból is érdekes, hiszen a rövidebb idő alatt kialakuló, megfelelő értékű szilárdság jelentősen rövidítheti egy adott, kötőanyagokon alapuló technológia átfutási idejét.

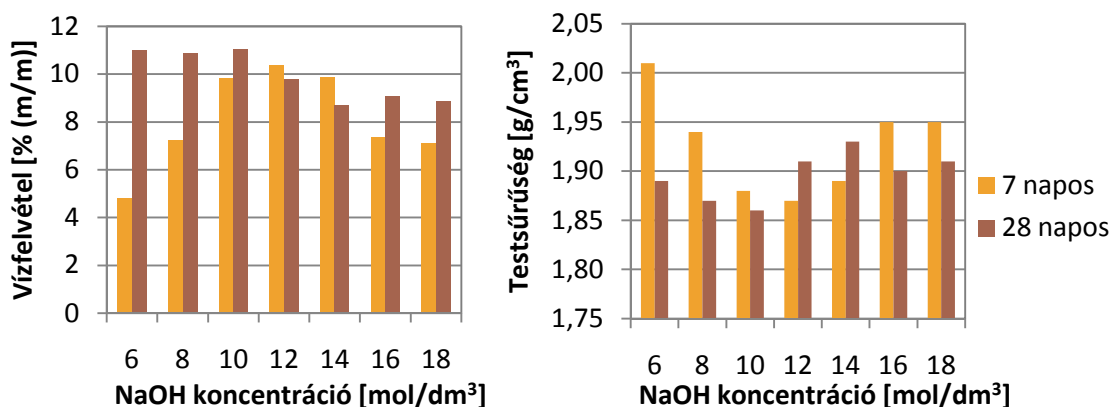
A következő diagram mutatja a 7 és 28 napos korban mért nyomószilárdság értékek közötti százalékos eltéréseket (10. ábra).



10. ábra

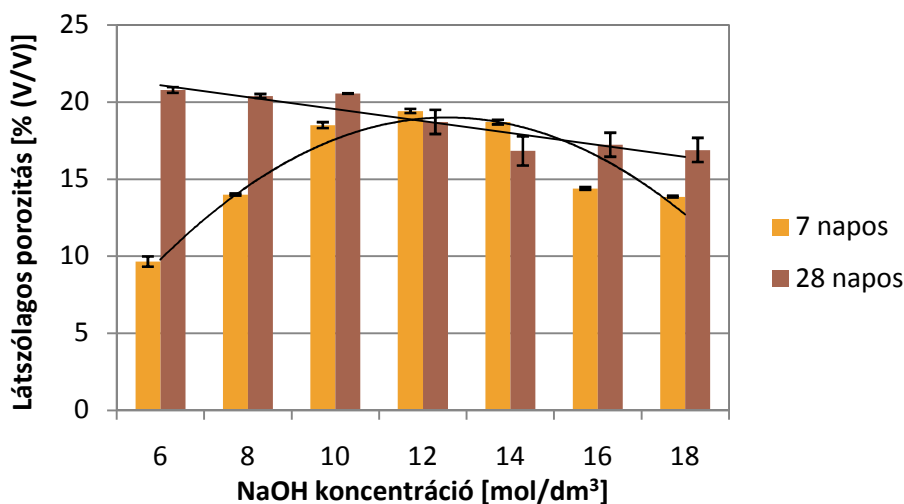
A nyomószilárdság százalékos eltérése 7 és 28 napos kor között

A próbatestek tömörségét jellemző vízfelvétel, testsűrűség, látszólagos porozitás változását a NaOH koncentráció függvényében a 11-12. ábra mutatja.



11. ábra

A vízfelvétel és testsűrűség változása a lúgoldat koncentráció függvényében



12. ábra

A látszólagos porozitás változása a lúgoldat koncentráció függvényében

A porozitás-vizsgálat esetén jól látható, hogy míg 28 napos korban egyértelmű a korreláció a porozitás csökkenés és a szilárdság növekedés között (12. ábra), addig 7 napos korban maximum érték figyelhető meg. Ennek lehetséges magyarázataira a későbbiekben térek ki.

Mivel a tömegszázalék értékek és oldat koncentrációk nehezen hasonlíthatóak össze, a továbbiakban áttértem az oxidarányok alkalmazására. Az Al_2O_3 mennyiségét vettem állandó értéknek, mivel ezt a komponenst egyedül a metakaolinittel viszem be a rendszerbe, és a mennyiségét nem változtatom. Az 5. táblázat foglalja össze a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok változását a különböző lúgoldat-koncentráció értékeknél. A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány mindvégig 2,86-os értéken maradt, mivel sem a metakaolinit, sem a vízüveg mennyiségét nem változtattam.

5. táblázat
Az első kísérletsorozat molarányai

Lúgoldat-koncentráció [mol/dm ³]	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	H ₂ O/Na ₂ O	H ₂ O/Al ₂ O ₃	Nyomószilárdság (28 napos) [MPa]
6	0,41	25,32	10,40	9,17
8	0,46	21,88	10,16	13,96
10	0,51	19,35	9,93	14,15
12	0,56	17,36	9,72	15,40
14	0,61	15,68	9,52	18,34
16	0,65	14,36	9,33	28,48
18	0,69	13,21	9,14	35,50

A táblázatból látszik, hogy a szilárdság növekedésével egyidejűleg egyszerre két érték is változik. A lúgoldat töményedése azt jelenti, hogy nő a Na⁺-ionok mennyisége, ezzel egy időben viszont a víztartalom csökken, így nem dönthető el egyértelműen, hogy melyik hatás felelős a szilárdság növekedéséért. Ezért a további kísérleteim során állandó értéken tartottam a hozzáadott vízmennyiséget is.

Mivel a szakirodalom többnyire a nyomószilárdsággal foglalkozik, (emellett a cementek szilárdságát is elsősorban a nyomószilárdság jellemzi), valamint az eddigi kísérleteim azt mutatták, hogy a hajlító, illetve nyomószilárdság változása nagymértékben hasonló, ezért a továbbiakban szilárdság jellemzésére a nyomószilárdság értékeket választottam.

3.2 A Na^+ -koncentráció hatása a szilárdságra, állandó értéken tartott vízmennyiségek mellett

A második kísérletsorozathoz az első sorozat legnagyobb szilárdságot eredményező receptúráját vettem alapnak: vagyis továbbra is 1 rész metakaolinitet, 2 rész homokot használtam. A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányt 2,86-os értéken tartottam, és ezen állandó arány mellett három különböző, de egy sorozaton belül állandó értéken tartott víztartalom mellett vizsgáltam a növekvő Na^+ -ion koncentráció hatását a szilárdságra. Mivel az előző kísérletsorozatban 9,14-es $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ értéknél mértem a legnagyobb szilárdságot, ezért a víztartalmakat úgy választottam meg, hogy az egyik érték e fölé, a másik alá essen, a harmadik pedig gyakorlatilag megegyezzen azzal:

- M1: 8,31 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- M2: 9,05 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- M3: 9,80 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ebben a kísérletsorozatban már nem NaOH oldatokat használtam, hanem a szilárd NaOH-ot közvetlenül vízüvegben oldottam fel, majd utólag adtam hozzá annyi desztillált vizet, hogy beállíthassam a megfelelő $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molarányokat. Így az előző kísérletsorozathoz képest még nagyobb Na^+ -koncentrációkat tudtam elérni (vagyis nagyobb $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányokat).

A második kísérletsorozat $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molarányainak változását, és a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ értékeket a 6. táblázat, míg a vizsgálatok eredményeit a 7-12 táblázatok mutatják be.

6. táblázat
A második kísérletsorozat molarányai

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	M1	Nyomószilárdság (28 napos) [MPa]	M2	Nyomószilárdság (28 napos) [MPa]	M3	Nyomószilárdság (28 napos) [MPa]
	konstans $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (8,31)		konstans $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,05)		konstans $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,80)	
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	
0,40	20,66	17,84	22,51	15,23	24,36	11,63
0,46	18,23	22,97	19,87	22,55	21,49	13,66
0,53	15,81	29,06	17,23	30,07	18,64	20,40
0,62	13,36	46,71	14,56	29,90	15,75	29,84
0,76	10,95	68,31	11,93	37,43	12,91	32,76
1,00	8,31	81,40	9,05	54,55	9,80	39,77

7. táblázat
Az M1-es mintasorozat 7 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny}) [MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
8/1	0,40	4590	7,03	6,42	0,57	13,80	0,36
8/2		3910	5,90				
8/3		4240	6,33				
9/1	0,46	14700	22,08	22,31	0,33	11,86	3,34
9/2		7680	11,40				
9/3		15200	22,54				
10/1	0,53	8130	12,23	23,07	3,29	15,51	0,09
10/2		14070	20,74				
10/3		17080	25,40				
11/1	0,62	17720	26,42	39,67	9,29	11,73	0,14
11/2		30460	46,23				
11/3		21900	33,10				
12/1	0,76	21680	32,49	42,77	1,43	9,49	0,00
12/2		29670	43,78				
12/3		28320	41,75				
13/1	1,00	35050	52,51	49,03	8,71	2,11	0,18
13/2		22580	35,20				
13/3		30420	45,54				

8. táblázat
Az M1-es mintasorozat 28 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny}) [MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
8/4	0,40	10650	16,42	17,84	1,41	16,17	1,45
8/5		11750	17,85				
8/6		12940	19,24				
9/4	0,46	17400	26,18	22,97	2,95	15,35	0,16
9/5		13650	20,38				
9/6		14940	22,35				
10/4	0,53	20200	30,66	29,06	2,26	16,10	0,02
10/5		18360	27,46				
10/6		14660	22,90				
11/4	0,62	29620	44,35	46,71	3,34	11,92	0,33
11/5		25480	37,79				
11/6		32890	49,07				
12/4	0,76	28920	43,14	68,31	0,11	8,23	0,49
12/5		46390	68,39				
12/6		45930	68,24				
13/4	1,00	61100	91,13	81,40	13,76	4,26	0,88
13/5		41650	61,22				
13/6		48560	71,68				

9. táblázat
Az M2-es mintasorozat 7 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny}) [MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
14/1	0,40	3700	5,61	5,15	0,72	6,95	0,09
14/2		3650	5,53				
14/3		2820	4,32				
15/1	0,46	13590	20,00	17,92	1,82	12,23	1,62
15/2		11630	17,15				
15/3		11190	16,62				
16/1	0,53	9860	14,56	24,63	0,75	13,54	1,22
16/2		15770	24,10				
16/3		16940	25,16				
17/1	0,62	3730	5,56	26,36	0,16	12,75	0,68
17/2		17860	26,25				
17/3		18080	26,48				
18/1	0,76	17160	25,35	36,80	2,43	9,45	0,40
18/2		25600	38,51				
18/3		23260	35,08				
19/1	1,00	30860	46,75	45,27	2,10	8,49	0,08
19/2		19090	28,37				
19/3		29110	43,78				

10. táblázat
Az M2-es mintasorozat 28 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny}) [MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
14/4	0,40	9450	14,34	15,23	0,97	18,00	0,23
14/5		10750	16,26				
14/6		9930	15,07				
15/4	0,46	16860	25,35	22,55	2,44	17,71	0,30
15/5		13820	20,87				
15/6		14430	21,44				
16/4	0,53	23330	35,52	30,07	4,78	17,19	0,25
16/5		17820	26,62				
16/6		18620	28,08				
17/4	0,62	19580	29,40	29,90	2,60	16,87	0,18
17/5		20110	30,41				
17/6		17170	25,49				
18/4	0,76	20580	31,06	37,43	9,02	14,04	0,24
18/5		29360	43,81				
18/6		16390	24,84				
19/4	1,00	35470	53,52	54,55	4,05	12,52	0,13
19/5		34230	51,12				
19/6		39440	59,01				

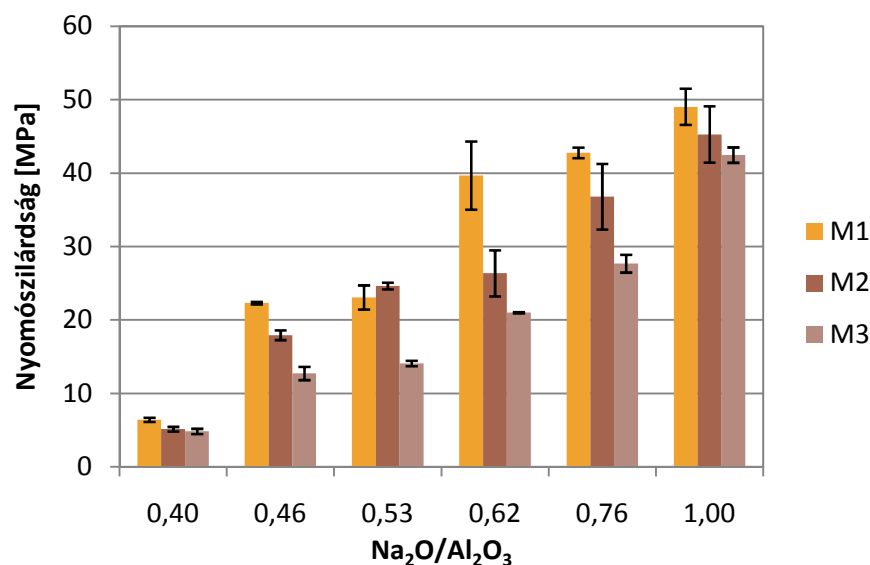
11. táblázat
Az M3-as mintasorozat 7 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny})[MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
20/1	0,40	3620	5,54	4,84	0,63	18,07	0,29
20/2		2610	4,32				
20/3		3080	4,67				
21/1	0,46	8080	12,15	12,73	1,32	20,00	0,52
21/2		9460	14,25				
21/3		7760	11,80				
22/1	0,53	8860	13,38	14,09	0,91	18,17	0,26
22/2		10130	15,11				
22/3		9120	13,78				
23/1	0,62	11030	16,73	21,01	6,28	13,94	2,39
23/2		19090	28,22				
23/3		12120	18,08				
24/1	0,76	14420	21,72	27,67	8,94	12,85	0,82
24/2		25350	37,95				
24/3		15450	23,35				
25/1	1,00	25880	38,63	42,46	7,65	5,89	0,24
25/2		24710	37,47				
25/3		33490	51,27				

12. táblázat
Az M3-as mintasorozat 28 napos korban végzett vizsgálatainak eredményei

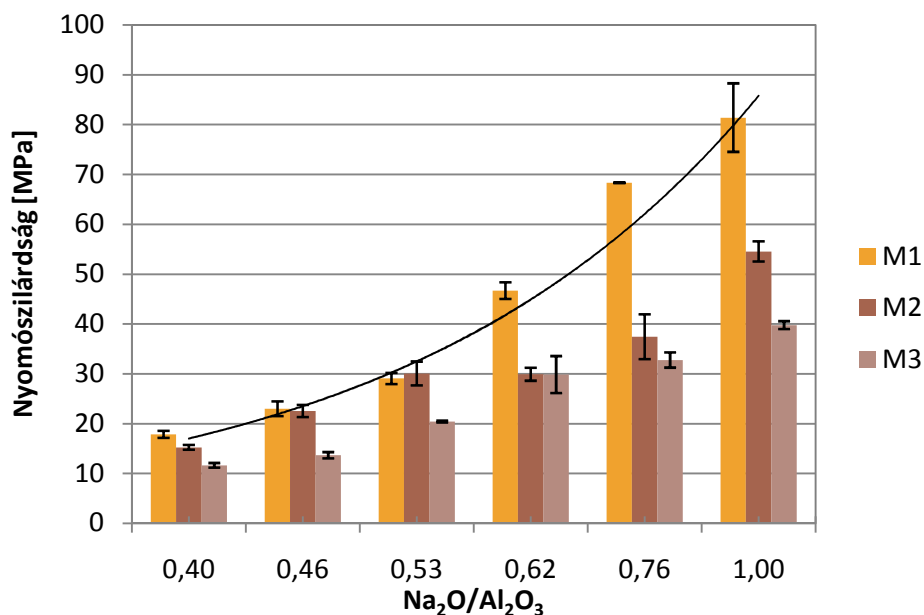
Minta	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ _{ny})[MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P _L) [% (V/V)]	Szórás
22/1	0,40	7310	11,26	11,63	0,92	17,51	0,49
22/2		7230	10,95				
22/3		8190	12,68				
23/1	0,46	6630	9,97	13,66	1,25	18,66	0,86
23/2		9560	14,55				
23/3		8370	12,78				
24/1	0,53	13320	20,15	20,40	0,35	19,78	0,54
24/2		13850	20,65				
24/3		11420	17,11				
25/1	0,62	18650	27,78	29,84	7,41	18,62	0,17
25/2		15540	23,69				
25/3		25600	38,07				
26/1	0,76	23050	34,57	32,76	3,05	15,93	0,04
26/2		23130	34,48				
26/3		19360	29,23				
39/1	1,00	19350	28,82	39,77	1,58	10,35	0,23
39/2		26820	40,89				
39/3		25920	38,65				

A próbatestek nyomószilárdság értékeit növekvő Na^+ -ion koncentrációnál, különböző víztartalmak mellett mutatja a 13. és 14. ábra:



13. ábra

Nyomószilárdság változása növekvő Na^+ -ion koncentrációnál, 7 napos korban



14. ábra

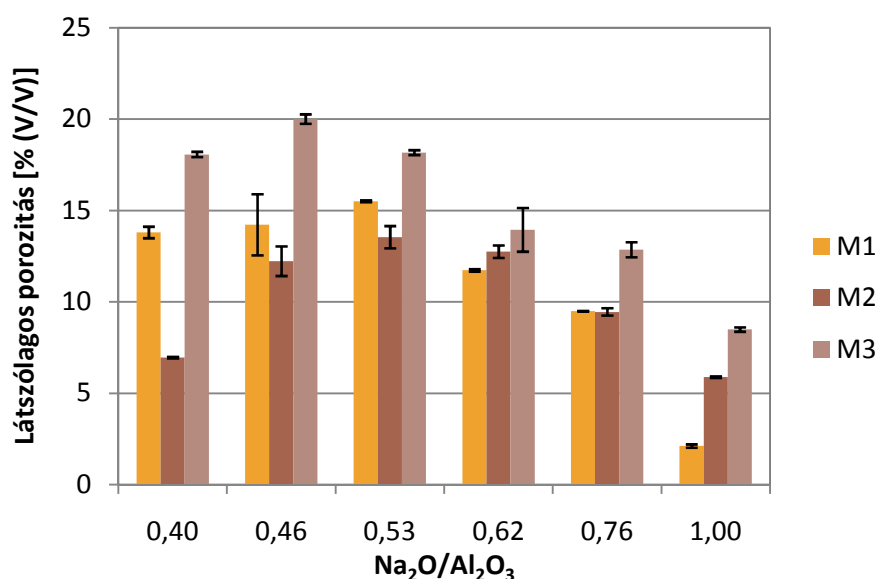
Nyomószilárdság változása növekvő Na^+ -ion koncentrációnál, 28 napos korban

A diagramokról leolvasható, hogy már 7 napos korban is a növekvő Na^+ -ion koncentráció növekvő szilárdságot eredményez (13. ábra), és a víztartalom csökkentésével a szilárdság tovább növelhető. 28 napos korban a hatás még szembetűnőbb, és a legnagyobb Na^+ -ion koncentrációjú és legkisebb víztartalommal rendelkező minta a 81,4 MPa-os átlagos nyomószilárdságot is elérte (a maximális szilárdsággal rendelkező próbatest 91,13 MPa-as nyomószilárdsággal rendelkezett) (14. ábra).

Érdemes felfigyelni arra a tényre, hogy a cementek szabványos szilárdságát meghatározó MSZ EN 196-1 számú szabvány előírásai a legnagyobb szilárdsági osztályba sorolt cementek esetén az 52,5 MPa-os nyomószilárdság elérését követelik meg.

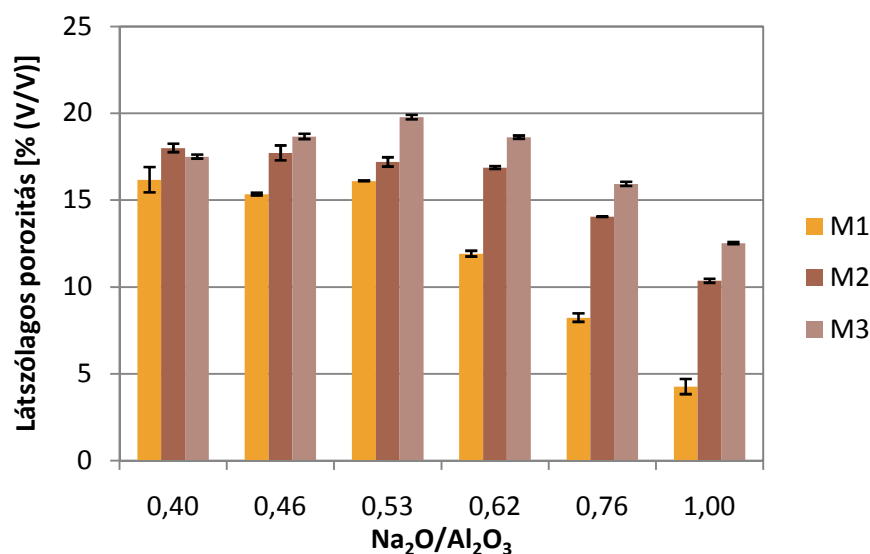
Természetesen az eltérő anyagrendszerek és a próbatestek alakja miatt az összehasonlítás nem tökéletes, mégis úgy gondolom, a több mint másfélszeres nyomószilárdság érték elérése jó eredménynek számít.

A porozitás értékekben hasonló tendencia mutatkozik, mint az első kísérletsorozatnál (12. ábra). A 7 napos korban mért porozitás értékek ismét egy maximumot mutató görbét írnak le (15. ábra), míg 28 napos korban megfigyelhető, hogy a víztartalom csökkenésével a görbék alakjára egyre kevésbé jellemző a maximum érték elérése, inkább egy negatív meredekségű egyenesre hasonlító lefutás figyelhető meg (16. ábra).



15. ábra

A látszólagos porozitás változása a Na^+ -koncentráció függvényében 7 napos korban



16. ábra

A látszólagos porozitás változása a Na^+ -koncentráció függvényében 28 napos korban

Az első kísérletsorozatban is tapasztalt 7 napos próbatestek porozitás-változását leíró görbe (12. ábra) lefutásának indoklására a csökkenő víztartalom tűnt kézenfekvő magyarázatnak.

Ugyanis kis koncentrációjú NaOH oldatok esetén a nagyobb vízmennyiség a képződő geopolimer pórusait kitölti, így a nagy valószínűséggel elégtelen kapilláris vízáramlás miatt az 1 hetes korban vizsgált próbatestek víztartalma még elég nagy ahhoz, hogy befolyásolja a porozitás kiszámításához szükséges vízfelvétel értékek meghatározhatóságát (kisebb számértékek adódnak). A geopolimer előállításához használt vízmennyiség csökkenésével tehát a porozitás látszólag nő (mivel nő a vízfelvétel).

A víztartalom további csökkentésével a nagyobb mértékben növekvő szilárdság és az újra csökkenő porozitás annak köszönhető, hogy a klasszikus betontermékek esetén már ismert földnedves állapot alakul ki. Ezt a tényt alátámasztja a próbatestek készítésekor tapasztalt bedolgozási problémák megjelenése is, egyre nehezebben lehetett a formákat megtölteni a „száraznak” tűnő geopolimer masszával.

Ez a jelenség magyarázhatja a 28 napos korban mért porozitás-változás lineáris lefutását is, ugyanis a szobahőmérsékleten, levegőn tárolt minták addigra kellőképpen kiszáradtak, így a vízfelvétel adatok nem szolgáltattak hamis mérési eredményeket.

Azonban jelen kísérletsorozatban a bevitt víz mennyisége az egyes mintasorozatoknál állandó, az egyetlen változó paraméter a Na^+ -koncentráció. Ennek ellenére a 7 napos korban (és egyes mintáknál a 28 napos korban is) mért porozitás értékek a már ismert maximumot mutató görbéket adnak, ez viszont azt jelenti, hogy a fenti magyarázat nem minden szempontból kielégítő.

Nem pusztán a mérési adatokból, hanem a minta-előkészítés során nyert gyakorlati tapasztalatokból is hasonló következtetések vonhatók le. Az állandó víztartalmak mellett készített próbatestek formába történő bedolgozhatósága egyértelműen függ a Na^+ -ion koncentrációtól. Kisebb Na^+ -ion tartalmak mellett a massa viszonylag jól kezelhető, „folyósabb”, mint nagyobb koncentrációk esetén, ahol a már említett földnedves állapothoz kezd hasonlítani, a bedolgozhatóság egyre nehezebbé válik. Ez a tény azért meglepő, mert a víztartalom, ahogy már említettem, állandó.

Ezek alapján egyértelműnek tűnik, hogy – a víztartalom mellett – rendkívül fontos szerepe van az adott rendszer Na^+ -ion koncentrációjának, az ugyanis egyértelműen meghatározza a szilárdsági tulajdonságokat, a porozitást, a kötési-szilárdulási viselkedést és a bedolgozhatóságot.

Az eddig elvégzett kísérletek alapján nem dönthető el egyértelműen, hogy a Na^+ -ion koncentráció növelése miért eredményezi a porozitás már említett módon történő változását, de valószínűsíthető, hogy a változó Na^+ -ion tartalom alapvetően befolyásolja a kialakuló geopolimer-szerkezetet, komoly hatással bír a térhálós struktúra felépülésére. Kis koncentrációk esetén a Na^+ -hiányos állapot miatt nagy valószínűséggel a töltésegyensúlyra való törekvés miatti szerkezeti hibák kialakulása gátolja a polimerizációs folyamatokat.

Annyi bizonyos, hogy 0,51-0,56 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány esetén jól látható változás következik be az általam előállított geopolimerek fizikai tulajdonságaiban. Ezen értékek után kezd csökkenni a porozitás és határozottabban nőni a szilárdság, valamint jelentősen csökkenni a kötési-idő. Erre jó példák a 9., 14. ábrákon látható változások.

Biztosra vehető, hogy ezen Na^+ -ion koncentráció elérésekor, ill. azután, a polimer szerkezet egyre szabályosabbá válik, a kialakuló térhálós struktúra közelíti az

optimális felépülési állapotot. Ez egyértelműen tömörebb és egyben nagyobb szilárdságú szerkezetet eredményez.

A felmerült kérdések megválaszolására és a szilárdságnövekedés magyarázatának igazolására a jövőben több vizsgálat elvégzését is tervezem. Fontosnak tartok derivatográfiás vizsgálatokat végezni annak meghatározására, hogy a geopolimer szerkezet milyen mennyiségben és milyen kötöttségi állapotban tartalmaz vizet. Célom annak meghatározása, hogy a geopolimerekben milyen a pórusméret-eloszlás, erre Hg-penetrációs vizsgálatok elvégzését tervezem.

Az általam vizsgált paraméterek változtatásának hatását a geopolimerek szerkezetének kialakulására, illetve a szerkezetben bekövetkező változásokat IR, esetleg NMR mérések segítségével szeretném nyomon követni.

3.3. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány változtatásának hatása állandó értéken tartott $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ összetétel és víztartalom mellett

Számos szakirodalom [9, 11, 14, 15, 16] beszámol arról, hogy a geopolimer szilárdságát elsősorban a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány befolyásolja, mivel az nagymértékben hatással van a polimerizáció folyamatára és a kialakuló szerkezetre. Az optimális érték általában $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ körül adódott.

A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány beállításához a metakaolinit és a nátrium-szilikát (vízüveg) mennyiségét kell egymáshoz képest változtatni, ez viszont azzal jár, hogy a nagyobb $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ értékek eléréséhez - akaratunkon kívül - egyre több vizet kell bevinnünk a rendszerbe, mivel a vízüveg víztartalmát nem tudjuk befolyásolni. A második kísérletsorozatból viszont egyértelműen kiderült, hogy a víztartalom ront a szilárdságértékeken.

Ezért, hogy kiküszöböljem a víztartalom-változás szilárdságra gyakorolt hatását, a víztartalmat végig állandó értéken tartottam. A víztartalom nagyságát (vagyis a $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányt) a legnagyobb $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányú próbatest minimális víztartalma adta meg, hiszen ennek az előállításához szükséges a legtöbb vízüveg, vagyis itt kényszerülünk a legtöbb vizet bevinni a rendszerbe. Ez az arány így 16,57-nek adódott.

Az előző kísérletsorozatban megállapítottam, hogy szintén kedvezően hat a szilárdságértékekre a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány minél nagyobb értékre történő megválasztása. Ebben a kísérletsorozatban viszont ezt megtartottam $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ -nek, mert így elértem, hogy a szilárdságot egyedül befolyásoló tényező a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány legyen.

A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányokat 2,6-tól 4,2-ig változtattam. A 13. táblázatban foglaltam össze, hogy adott $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén mi az elérhető legkisebb víztartalom a jelenlegi kiindulási anyagok mellett. Érdekes megfigyelni, hogy több irodalmi hivatkozásban [14, 15, 16] is optimálisnak tartott ~ 11 -13-as $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány valójában csak a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$ -3,8-as arányok esetén elérhető legkisebb víztartalmat jelenti.

13. táblázat

A jelenlegi kísérletsorozat alapanyagaiból elérhető legkisebb $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok adott $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ értékek esetén

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
2,6	4,51
2,8	6,01
3,0	7,53
3,2	9,04
3,4	10,53
3,6	12,05
3,8	13,54
4,0	15,05
4,2	16,57

Természetesen a $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány sem csökkenthető bizonyos határokon túl, mivel a megfelelő $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány beállításához (vagyis a NaOH feloldásához) szükséges egy adott nagyságú víztartalom, emellett a bedolgozhatóság is fontos szempont. Ezt összevetve a jelenlegi töltőanyag mennyiséggel, a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ arány esetén minimális értéknek a $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,31$ -es arányt tartom (6. táblázat, M1-es sorozat).

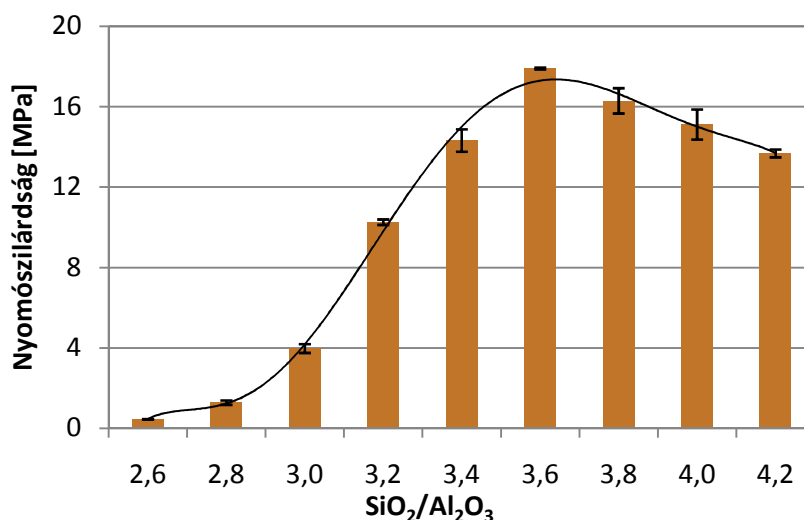
Állandó $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok mellett, a 7 napos korban mért vizsgálati eredményeket a 14. táblázat foglalja össze.

14. táblázat

Állandó $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok mellett, 7 napos korban mért vizsgálati eredmények

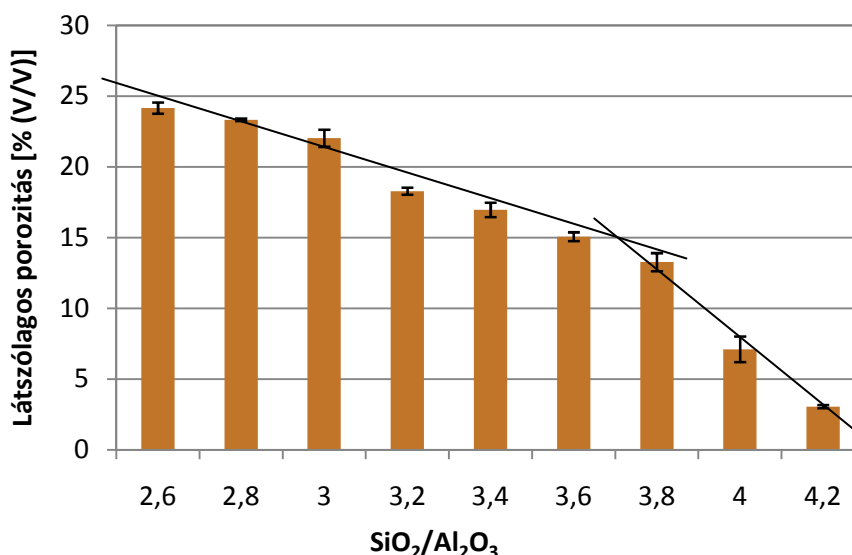
Minta	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ_{ny})[MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P_L) [% (V/V)]	Szórás
1/1	2,6	~ 300	~ 0,45	0,45	0,01	24,16	0,80
1/2		~ 300	~ 0,46				
1/3		nem mérhető	nem mérhető				
2/1	2,8	750	1,12	1,28	0,22	23,34	0,17
2/2		1020	1,52				
2/3		780	1,19				
3/1	3,0	2300	3,51	3,97	0,44	22,03	1,21
3/2		2730	4,38				
3/3		2640	4,01				
4/1	3,2	6720	9,99	10,25	0,27	18,28	0,50
4/2		6830	10,23				
4/3		7050	10,54				
5/1	3,4	10260	15,53	14,31	1,11	16,96	1,02
5/2		9430	14,05				
5/3		8830	13,36				
6/1	3,6	8580	13,02	17,90	0,08	15,07	0,62
6/2		11900	17,95				
6/3		12040	17,84				
7/1	3,8	9750	14,53	16,29	1,26	13,27	1,28
7/2		11690	17,03				
7/3		10260	15,54				
8/1	4,0	6790	10,34	15,11	1,50	7,11	1,81
8/2		9280	14,05				
8/3		10700	16,17				
9/1	4,2	4670	7,21	13,67	0,39	3,06	0,22
9/2		8920	13,95				
9/3		8560	13,40				

A próbatestek nyomószilárdság értékeit és porozitását növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén a 15. és 16. ábra mutatja:



15. ábra

Nyomószilárdság változása növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén, 7 napos korban



16. ábra

Látszólagos porozitás változása növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén, 28 napos korban

A diagramokról leolvasható, hogy a szakirodalmakban leírtakhoz hasonlóan, változó $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén a szilárdság egy maximumgörbe szerint változik, aminek csúcserőke $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 3,6$ -nál van. 3,6-os értékig a szilárdsági adatok meredeken nőnek, de annál magasabb értékeken már csökkennek.

Erre magyarázat lehet a geopolimer struktúra megváltozása. Növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén – az irodalmi rész 2. pontjában bemutatottak alapján – eltérő polimerizációs folyamatok játszódnak le, és ezek eredményeként más-más szerkezet alakul ki. Ahogyan a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány nő, úgy változik a polimer hálózat a szialát struktúrából szialát-sziloxo szerkezetté. Ez utóbbi felépítés nagyobb szilárdságot eredményez.

A maximum érték elérését követő szilárdságcsökkenést P. Duxson [11] elképzelésével lehet magyarázni, miszerint ilyen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok mellett reagálatlan komponensek maradnak a mintákban, ami a szilárdság kismértékű romlásához vezet.

A porozitás értékekben szintén megfigyelhető hasonló változás, mivel $\sim 3,8$ -as értékig más meredekségű egyenes szerint csökken a porozitás, mint a 3,8-nál nagyobb arányok esetén. Ez szintén azzal magyarázható, hogy a szilát struktúra helyett a tömörebb szilát-sziloxo szerkezet alakul ki.

Biztos vagyok abban, hogy az optimálisnak ítélt minta (14. táblázat, 6. sorozat) szilárdsága tovább növelhető, mivel nem az elérhető legkisebb víztartalommal készítettem el a próbatesteket.

A jövőben tervezem a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány további optimalizálását is, mivel nagyobb $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány esetén a víztartalom is nagyobb, így a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány is tovább növelhető. Feltételezem, hogy a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány optimuma 1 körül (vagy annál valamivel nagyobb értéknél) lehet. Erre az irodalmakban leírt szerkezetből következtetek, mivel a polimerizációs elméletek szerint a Na^+ -ionok elsősorban az Al^{3+} -ionok négyes koordinációjából fakadó negatív töltések kiegyenlítésére szolgálnak. Ez azt jelenti, hogy a Na^+ -ionok koncentrációja sokkal nem haladhatja meg az Al^{3+} -ionok koncentrációját, mert ebben az esetben a feleslegben lévő Na^+ -ionok a levegő CO_2 tartalmával reakcióba lépve Na_2CO_3 -ot képeznek és ez V. F. F. Barbosa és szerzőtársai [9] szerint jelentős szilárdságcsökkenést eredményez.

3.4. Vizsgálatok a vörösiszap megkötésére

A vörösiszap többféle fémvegyület elegye, a timföld gyártásának mellékterméke. Nagy vasoxid, alumínium-oxid, titán-dioxid, szilícium-dioxid és nátriumoxid tartalommal és nagy pH-val (10-11) rendelkezik. Optimális töltőanyaga lehet a geopolimernek, mivel egyrésztől fedezheti az alkáli ion bevitel egy részét, másrésztől aktív szilícium-dioxid tartalma is van.

Felhasználását az is indokolja, hogy már Davidovits is megállapította a 90'-es évek elején, hogy a geopolimer alkalmas lehet a veszélyes anyagok immobilizálására, mivel a beágyazott hulladékok nem jutnak ki a geopolimer mátrixból, amely a környezeti hatásoknak is jól ellenáll.

Kísérleteim során a vörösiszapot két napon keresztül 105°C -on, szárítószekrényben szárítottam, hogy eltávolítsam belőle a fizikailag kötött víztartalmat, és csak ezután használtam fel azt geopolimer készítéséhez. A vörösiszap oxidos összetételét a 15. táblázat mutatja.

15. táblázat
A vörösiszap oxidos összetétele

Oxidok összetétel	Tömegszázalék [% (m/m)]
Izzítási veszteség	13,02
Fe_2O_3	37,04
Al_2O_3	23,42
SiO_2	13,37
TiO_2	4,40
Na_2O	8,34
K_2O	0,15
CaO , MgO	0,00

A vörösiszap tartalmú geopolimerek előállításakor az eddig elvégzett kísérletsorozatok alapján $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$, és $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ arány alkalmazása mellett döntöttem (azt a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányt választottam, aminél még tarthattam az optimális $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,31$ -es arányt). Minimális víztartalomnak tekintettem azt a vízmennyiséget, ami elegendő volt ahhoz, hogy a szilárd NaOH-ot oldatban tartsa, és a vörösiszappal adalékolt geopolimer még bedolgozható legyen. Azonban a vörösiszap apró szemcsés, így nagy fajlagos felületű anyag, mennyiségének növelésével a víztartalmat is állandóan növelnem kellett.

A vörösiszappal az eddigiekben adalékként alkalmazott homokot helyettesítettem. A kísérletsorozat során a homok tömegének 0, 20, 40, 60, 80 és 100 % (m/m)-át váltottam ki vörösiszappal (17. ábra). Ez a keverék végig kétszer akkora mennyiség volt, mint a metakaolinit tömege (1:2).



17. ábra
Vörösiszapos geopolimer minták
(57-től 61 felé nő a hozzáadott vörösiszap mennyisége)

A 16. táblázatban foglaltam össze, hogy a különböző vörösiszap mennyiségeknél hogyan változott a hozzáadott víz mennyisége, így a $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalom.

16. táblázat
A vörösiszap oxidos összetétele

Metakaolinit : vörösiszap (tömegarány)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Nyomószilárdság (28 napos) [MPa]
1:0,0	8,31	44,95
1:0,4	10,54	24,90
1:0,8	12,78	16,41
1:1,2	15,75	7,60
1:1,6	19,48	3,82
1:2,0	23,20	2,41

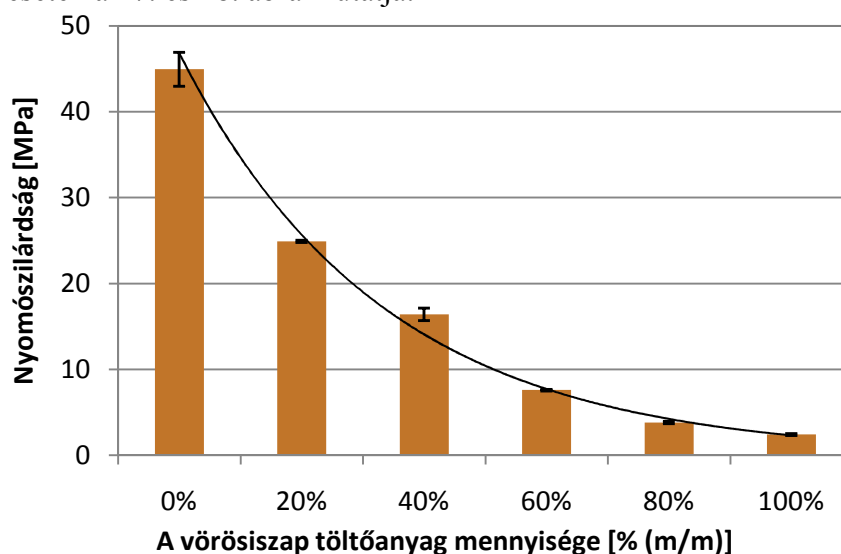
A vörösiszap adalékot tartalmazó mintákra vonatkozó kísérletsorozat 7 napos vizsgálatainak eredményeit a 17. táblázat foglalja össze:

17. táblázat

A vörösiszap adalékot tartalmazó minták 7 napos vizsgálatainak eredménye

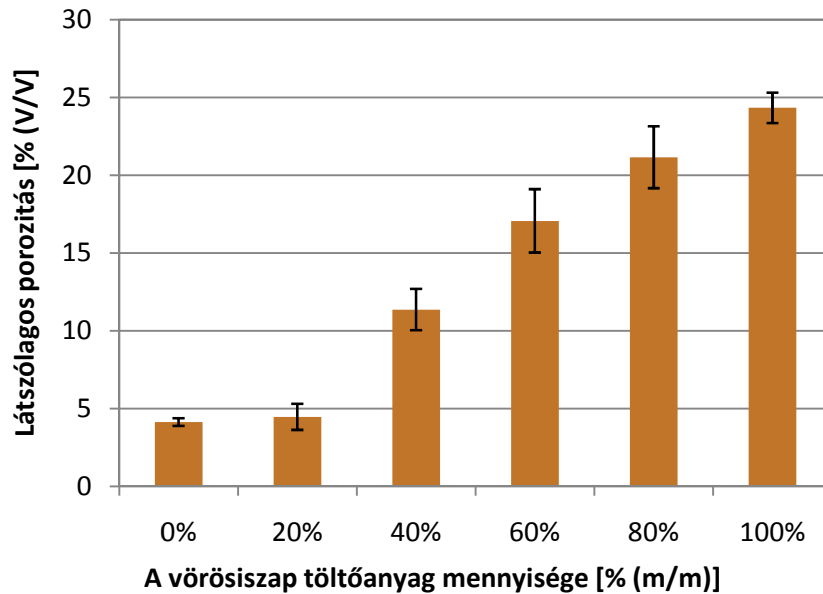
Minta	MK:VI	Nyomóerő (F) [N]	Nyomószilárdság (σ_{ny}) [MPa]	Átlag nyomószilárdság	Szórás	Átlag porozitás (P_L) [% (V/V)]	Szórás
1/1	1:0,0	31580	47,00	44,95	1,98	4,14	0,50
1/2		30080	44,80				
1/3		28120	43,05				
2/1	1:0,4	7550	11,22	24,90	0,29	4,47	1,68
2/2		16640	25,11				
2/3		16430	24,70				
3/1	1:0,8	11920	17,90	16,41	1,45	11,37	1,32
3/2		9900	14,99				
3/3		10730	16,35				
4/1	1:1,2	5050	7,60	7,60	0,21	17,07	4,08
4/2		5120	7,81				
4/3		4840	7,38				
5/1	1:1,6	2340	3,58	3,82	0,31	21,15	3,98
5/2		2740	4,17				
5/3		2410	3,71				
6/1	1:2,0	1660	2,53	2,41	0,26	24,33	1,95
6/2		1700	2,59				
6/3		1390	2,11				

A próbatestek nyomószilárdság értékeit és porozitását növekvő vörösiszap töltőanyag mennyiség esetén a 17. és 18. ábra mutatja:



17. ábra

Nyomószilárdság változása növekvő vörösiszap mennyiség esetén, 7 napos korban



18. ábra

Látszólagos porozitás változása növekvő vörösiszap mennyiség esetén, 7 napos korban

A 17. ábráról egyértelműen leolvasható, hogy a vörösiszap mennyiségének növelése a geopolimer szilárdságának határozott csökkenését eredményezi. 20 % (m/m)-nál nagyobb mennyiségű hulladékanyagot nagy valószínűséggel nem érdemes a geopolimer mátrixba bekeverni. Viszont megjegyzendő, hogy a vörösiszap térfogata körülbelül kétszer akkora, mint a homoké (19. ábra), ami 20 % (m/m) vörösiszap tartalom esetén térfogatszázalékban kifejezve ~ 33% (V/V)-ot jelent.



19. ábra

A vörösiszap és homok térfogataránya

A megköthető vörösiszap tartalom optimalizálására további összetételek kidolgozása szükséges.

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom elsődleges célja az volt, hogy meghatározzam azokat a paramétereket, amikkel befolyásolni tudom a geopolimer szilárdsági tulajdonságait. A vonatkozó irodalmak tanulmányozása során is arra törekedtem, hogy minél pontosabb információkat szerezzek erről a területről.

A témával foglalkozó kutatók nagy többsége egyetért azzal, hogy a geopolimer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6-4,0$ arány esetén éri el a legnagyobb szilárdságot. Azt kevesebben tanulmányozták, hogy a $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ arány változtatásának milyen hatása van. A $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ arányt legtöbbször $\sim 11-14$ között választották meg, de ez korántsem jelenti azt, hogy ez az optimális összetétel. Alapvetően a vízűveg nagy víztartalma miatt kell ilyen nagy arányt választani, arról pedig nem szólnak kutatások, hogy valójában mekkora víztartalom esetén lesznek a legkedvezőbbek a geopolimer tulajdonságai.

Az alkáli tartalom optimalizálására vonatkozóan még kevesebb az információ. Általában $\sim 0,5-1,0$ között választották meg a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalmat, de az nem derül ki egyértelműen, hogy az alkáli tartalom változtatásával hogyan változik a szilárdság (egyedül a [10]-es irodalom foglalkozik ezzel).

A fentiek miatt kísérleti munkám első, nagyobb részében az alkáli-, illetve a víztartalom optimalizálásával foglalkoztam, majd a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány vizsgálatára tértem át.

Kísérleteim során megállapítottam, hogy a víztartalom jelentősen befolyásolja a szilárdságot. A geopolimer hálózat kialakításához szükséges vízmennyiség feletti rész változtatásával lényeges szilárdságbeli különbségek érhetők el. Kis $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányoknál ($\sim 0,4-0,5$) még nem, de nagyobb $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok esetén ($\sim 0,6-1,0$) a víztartalom kismértékű megnövelése (a $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ értéket 8,31-ről 9,80-ra változtatva) akár a felére csökkentheti a minták 28 napos szilárdságát (81,40 MPa-ról 39,77MPa-ra). Tehát a víztartalom csökkentése egyértelműen pozitívan befolyásolja a szilárdságot. Viszont a víztartalom csökkentése korlátokba ütközik, egyrészt mert a vízűveg víztartalma nagy (64,6 % (m/m)), másrészt a NaOH-nak oldat formájában kell jelen lennie, végül pedig a víztartalom csökkentésével a geopolimer bedolgozhatósága nagymértékben romlik.

A Na^+ -ion koncentráció növelése határozottan kedvezően hat a szilárdságra. Ez egyértelműen megmutatkozott a NaOH oldat koncentráció változtatásakor és a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány hatásának vizsgálatakor is. Sikerült a $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányok beállításával (a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány változtatása nélkül!) olyan összetételt kidolgoznom, aminek szilárdsága jóval meghaladja a legnagyobb szilárdsági osztályába sorolt 52,5 MPa-os cementek nyomószilárdság értékét (81,40 MPa).

Bár célzottan nem végeztem kísérleteket, de gyakorlati munkám során megfigyeltem, hogy a Na^+ -ion koncentráció hatással van a bedolgozhatóságra és a kötési időre is.

Egyelőre nem tudom megállapítani, hogy létezik-e optimum a Na^+ -ion koncentrációt illetően, mert mindeddig nem végeztem kísérleteket $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ arányok esetén.

Megállapítottam, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalomnak létezik optimuma, ez $\sim 3,6$ -os értéknél adódott, ami hasonló a szakirodalmakban is megtalálható értékekhez.

Kísérleti munkám befejező részében hulladékanyag (vörösiszap) geopolimerben történő ártalmatlanítására végeztem kísérleteket. Megállapítottam, hogy a geopolimer mátrix képes megkötni a vörösiszapot, viszont a hozzáadott hulladékanyag mennyiség növelésével a szilárdság jelentősen romlik, ezért 20 % (m/m)-nál nagyobb mennyiségben nem érdemes a vörösiszapot adagolni.

Kísérleteimet nem tekintem befejezettnek. Terveim között szerepel a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ optimum meghatározása, ill. annak bizonyítása, hogy – ellentétben a szakirodalmakban általában tényként közölt megállapítással – nem a $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, hanem a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány a szilárdság-meghatározó tényező.

Fontosnak tartom a geopolimerek képződésének tanulmányozását, illetve a fizikai sajátságok geopolimer szerkezettel összefüggő alakulásának vizsgálatát is. Ehhez nagyműszeres analízisek (IR, NMR) elvégzését tervezem.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Riesz, L.: Cement- és Mészgyártási kézikönyv, Építésügyi Tájékoztatói Központ, (1989)
- [2] Davidovits, J.: Geopolymers: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement, Journal of Materials Education Vol. 16 (2&3), pp 91-139 (1994)
- [3] Davidovits, J.: Carbon-Dioxide Greenhouse-Warming: What Future for Portland Cement, Proceedings Emerging Technologies Symposium on Cement and Concretes into the Global Environment, 21p, Portland Cement Association, Chicago, Illinois, March (1993)
- [4] Davidovits, J.: Properties of Geopolymer Cements, Proceeding First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine, pp. 131-149, (1994)
- [5] Davidovits, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis, Vo. 37, 1633-1656 (1991)
- [6] Ikeda, K.: Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for material use. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan 114, 497-500 (2005)
- [7] Komnitsas, K., Zaharaki, D.: Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Minerals Engineering 20, 1261-1277 (2007)
- [8] www.geopolymer.org – (2009) Geopolymer Institute -Examples of geopolymer frameworks, <http://www.geopolymer.org/science/examples-geopolymer-frameworks>
- [9] Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C.: Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, International Journal of Inorganic Materials 2, 309-317 (2000)
- [10] Wang, H., Li, H., Yan F.: Synthesis and mechanical properties of metakaolinit-based geopolymer, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 268, 1–6 (2005)
- [11] Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoate, S. W., Kriven, W. M., van Deventer, J. S. J.: Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. A. 269, 47-58 (2005)
- [12] Phair J. W.: Compositional effect and microstructure of fly ash based geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia (2001)

- [13]Duxson, P., Lukey, G. C., Separovic, F., van Deventer, J. S. J.: Langmuir 21 3028 (7) (2005)
- [14]Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., van Deventer, J.S.J.: The effect of alkali and Si/Al ratio ont he development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 292, 8-20 (2007)
- [15]Fetcher, R. A., MacKenzie, K. J. D., Nicholson, C. L., Shimada, S.: The composition range of aluminosilicate polymers, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 1471-1477 (2005)
- [16]De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K., Sirivatnanon, V.: Kinetics of geopolymerisation: Role of Al_2O_3 and SiO_2 , Cement and Concrete Research 37, 512-518 (2007)
- [17]Prerera, D. S., Uchida, O., Vance, E. R., Finnie, K. S.: Infulence of curing schelude on the integrity of geopolymers. Journal of Material Science 42, 3099-3106 (2007)
- [18]Bakharev, T.: Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. Cement and Concrete Research 35, 1224-1232 (2005)
- [19]Van Jaarveld, J. G. S., van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C.: The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. Chemical Engineering Journal 89 (1-3), 63-73 (2002)
- [20]Rovnaník, P.: Effect of curing temperature ont he development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials 14, 1176-1183 (2010)
- [21]Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C.: Role of water int he synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, Applied Clay Science 43, 218-223 (2009)
- [22]Buchwald, A., Kriegel, R., Kaps, C.: Geopolymeric bincers whit different fine fillers – Phase transformations at high temperatures, Applied Clay Science 46, 190-195 (2009)
- [23]Liu, T., Jia, D., He, P., Wang, M., Liang, D.: Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites, Materials Science and Engineering A 497 181–185 (2008)
- [24]Zhang, Y. J., Wang, C., Xu, D. L., Li, S.: Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin, Materials Science and Engineering A 527, 674-6580 (2010)