



Danuta Wala, Genowefa Rosiek*

Politechnika Wroclawska, Instytut Budownictwa, pl. Grunwaldzki 11, 54-440 Wrocław, Poland

* Corresponding author. E-mail: g.rosiek@pwr.wroc.pl

Otrzymano (Received) 28.01.2008

ADHEZJA KOMPOZYTÓW GEOPOLIMEROWYCH DO BETONU, STALI I CERAMIKI

Oceniono wpływ temperatury na właściwości mechaniczne kompozytów geopolimerowych przeznaczonych do spajania różnych materiałów. Jako prekursor w badanych geopolimerach stosowano metakaolinit oraz popioły lotne z elektrowni Łaziska i Rybnik. Wypełniaczem były drobnoziarniste proszki o uziarnieniu poniżej 100 µm: mielony piasek, żelazo, chrom. Roztworem alkalicującym było szkło wodne z dodatkiem wodorotlenku sodu. Dla badanych kompozytów geopolimerowych oznaczono wytrzymałość na zginanie i ściskanie w zależności od temperatury wygrzewania. Najwyższą odporność termiczną i wzrost wytrzymałości na ściskanie ze wzrostem temperatury wykazał kompozyt zawierający jako prekursor równowagową mieszkankę metakaolinitu i popiołu Łaziska oraz mielony piasek kwarcowy jako wypełniacz. Wszystkie badane kompozyty wykazały znaczny ubytek wytrzymałości na zginanie po wygrzaniu w 200°C, a następnie istotny wzrost po przetrzymaniu w temperaturze 400°C. Właściwości spajające badanych geopolimerów oceniano na podstawie pomiaru siły ścinającej w złączach ceramika-ceramika, metal-metal, metal-ceramika, beton-beton po przetrzymaniu w temp. 65, 400°C. Wszystkie badane złącza po wygrzaniu w temp. 65°C wykazują dobrą wytrzymałość na ścinanie, mieszczącą się dla rozwiązań optymalnych w zakresie 4,9÷7,4 MPa. Po wygrzaniu w 400°C wytrzymałość na ścinanie tych złączy istotnie spada w najmniejszym stopniu dla połączeń ceramika-ceramika, w największym dla połączeń metal-ceramika.

Słowa kluczowe: geopolimery, kompozyty, adhezja

ADHESION OF THE GEOPOLYMER COMPOSITES TO CONCRETE, STEEL AND CERAMICS

This paper analyses the influences of temperature on mechanical properties of geopolymer composites designed to joining various materials. Metakaolinite and fly ashes from the power plant „Łaziska” and „Rybnik” were applied as the precursor in studied geopolymers. Fine-grained powders about grain-size distribution < 100 µm (the milled sand and powder of the iron and chromium) were fillers. The alkalicizing solution was the water glass (about module 3.3, density 1.38 g/cm³) with the addition of the sodium hydroxide. Six alkali activated mixture were prepared to investigation. For prepared geopolymer composites the bending and compressive strength depending on the curing temperature (65, 200, 400, 800°C) were measured. The composite including as precursor equilibrium mixture of the metakaolinite and the fly ash (Łaziska) with precipitation the milled quartz sand as filler showed the highest thermal resistance and increase compressive strength with the growth of the temperature. All studied geopolymer composites showed the considerable decrease of the bending strength after heating at 200°C, and then essential increase after the curing at the temperature 400°C. The joining properties studied composites after the curing at 65 and 400°C was estimated by the measurement shear strength in joints: ceramics-ceramics, metal-metal, metal-ceramics, concrete-concrete. All studied joints after heating at 65°C show the shear strength within the range 4.9÷7.4 MPa for optimum compositions. After heating at 400°C the shear strength of joints significance decreased, in the smallest rate for connections ceramics-ceramics and in the largest for connections the metal-ceramics.

Keywords: geopolymers, composites, adhesion

WSTĘP

Geopolimerami nazwano amorficzne materiały glinokrzemianowe syntezowane w mocno alkalicznym środowisku, w temperaturze poniżej 100°C. W alkalicznym roztworze wodnym reaktywne glinokrzemiany (np.: metakaolinit, popioły lotne) ulegają roztworzeniu, a następnie w procesie polikondensacji tetraedry [SiO₄]⁴⁻, [AlO₄]⁵⁻ łączą się ze sobą narożami, tworząc amorficzne lub subkrystaliczne przestrzenne struktury

glinokrzemianowe podobne do zeolitów. Ujemny ładunek struktury szkieletowej równoważony jest obecnością w jej komorach jednowartościowych kationów Na⁺ lub K⁺. Amorficzny geopolimer, zgodnie z Davidovitssem [1-3], może być opisany wzorem:



gdzie:

R - kation Na^+ , K^+ ,

n - stopień polikondensacji,

z - 1,2,3,

w - ilość moli wiązanej wody.

Zatem podstawowe elementy geopolimeru są następujące:

Podstawowy element	Wart. z	Stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Zapis skrócony
Poly(sialate) $R_n(-\text{Si-O-Al-O})_n$	1	2	PS
Poly(sialate-siloxo-) $R_n(-\text{Si-O-Al-O-Si-O})_n$	2	4	PSS
Poly(sialate-disiloxo-) $R_n(-\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O})_n$	3	6	PSDS

Podstawowe zalety tworzyw geopolimerowych to: szybkie wiązanie przy małej skurczliwości, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na ścieranie, odporność na działanie wysokich temperatur (do 1000°C), odporność na działanie agresywnych chemicznie środowisk, niska przewodność cieplna, dobra adhezja do innych materiałów. Atrakcyjność tworzyw geopolimerowych w stosunku do wytwarzanych na bazie cementu portlandzkiego wynika również z istotnego ograniczenia emisji CO_2 do atmosfery przy ich produkcji oraz z niskich kosztów surowców (np. wykorzystanie popiołów lotnych).

Pomimo wymienionych zalet tworzywa geopolimerowe nie znalazły powszechnego zastosowania w budownictwie. Jako podstawowe przyczyny wymienia się [3]:

- brak jednolitej nomenklatury dla geopolimerów,
- obecnie obowiązujące prawo oraz standardy w budownictwie dotyczą spoiw na bazie cementu portlandzkiego,
- konserwatywne zachowania w budownictwie,
- utrwalony pogląd w przemyśle cementowym, że alkalia obniżają mrozoodporność betonów i zapraw.

W geopolimerach jony Na^+ i K^+ są związane w strukturze materiału i nie mogą być traktowane jak w cementie portlandzkim jako składniki rozpuszczalnych soli.

Prowadzone od wielu lat w Politechnice Wrocławskiej badania dotyczące kompozytów geopolimerowych z wykorzystaniem krajowych odpadów wykazały:

- przydatność niektórych popiołów z polskich elektrowni do produkcji tworzyw geopolimerowych [4],
- dobre właściwości mechaniczne oraz wysoką odporność na pękanie kruche kompozytów geopolimerowych modyfikowanych włóknem węglowym, stalowym lub polipropylenowym [5],
- wysoką odporność badanych geopolimerów na działanie środowisk agresywnych chemicznie, a w szczególności odporność na działanie kwasów i jonów siarczanowych [6],

- dobrą odporność na działanie wysokich temperatur geopolimerów zawierających popioły lotne z polskich elektrowni [7].

W przedstawionej pracy oceniono odporność termiczną w zakresie temperatur $65\text{--}800^\circ\text{C}$ kompozytów geopolimerowych z drobnoziarnistym wypełniaczem uzyskanych przez alkaliczną aktywację metakaolinitu oraz popiołów lotnych z elektrowni „Łaziska” i „Rybnik”. Oceniono również przyczepność badanych geopolimerów do metalu, ceramiki, betonu po wygrzaniu próbek w temperaturze 65 i 400°C .

BADANIA WŁASNE

W badaniach stosowano kaolin hiszpański, wypalony w temperaturze 750°C przez 4 godz. W tych warunkach warstwowa struktura kaolinitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ulega destrukcji, a uzyskany metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), zawierający aktywne formy tlenków krzemu i glinu, znajduje zastosowanie jako prekursor tworzyw geopolimerowych. Wypalony kaolin mielono na sucho w młynie kulowym (wsad : kule 1:3) przez 4 godziny. Skład tlenkowy wypalonego kaolinitu przedstawiono w tabeli 1.

Jako prekursor kompozytów geopolimerowych obok wypalonego kaolinitu zastosowano popioły lotne z elektrowni „Rybnik” i „Łaziska” o składzie tlenkowym podanym w tabeli 1. Na podkreślenie zasługują takie właściwości popiołu „Łaziska”, jak niska zawartość tlenu wapnia, niskie straty prażenia, wysoka zawartość sumy tlenków SiO_2 i Al_2O_3 (powyżej 81%). Obydwa popioły użyte w badaniach charakteryzowały się wysokim udziałem fazy szklistej, powyżej 90%.

TABELA 1. Skład chemiczny geopolimerowych prekursorów
TABLE 1. Chemical composition of geopolimer precursors

Składnik, jednostka	Popiół lotny		
	Metakaolinit Hiszpański	Rybnik	Łaziska
SiO_2 , %	56,45	49,92	53,48
Al_2O_3 , %	39,67	25,82	27,65
Fe_2O_3 , %	0,82	5,18	5,45
CaO , %	0,12	3,92	2,70
MgO , %	0,23	1,82	2,05
Na_2O , %	0,23	1,10	0,53
K_2O , %	1,57	3,00	3,12
Straty prażenia, %	-	6,80	3,10
Stosunek mol. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,42	3,28	3,28

Zastosowano wypełniacze w postaci mielonego piasku kwarcowego oraz proszku żelaza lub chromu, rozdrobione do uziarnienia poniżej $100 \mu\text{m}$. Roztworem alkalicznym była mieszanina sodowego szkła wodnego o gęstości $1,38 \text{ g/cm}^3$, module 3,3 z wodorotlenkiem sodu. Składniki stałe dokładnie mieszano na sucho, następnie dodawano roztworu alkalicznego w ilości

umożliwiającej uzyskanie konsystencji średnioplastycznej. Ujednorodnioną mieszkankę przenoszono do form metalowych o wymiarach 60 x 60 x 10 mm oraz do form o wysokości i średnicy 10 mm. Wypełnione formy, szczelnie zamknięte, wygrzewano przez 4 godziny w temperaturze 65°C. Po 24 godzinach próbki rozformowano i rozdzielono na serie: bez obróbki termicznej oraz wygrzewane przez 2 godz. w temperaturze 200, 400 i 800°C. Dla tak przygotowanych próbek oznaczono wytrzymałość na zginanie i ściskanie. Wyniki przedstawione w tabeli 3 i na rysunkach 1 i 2 są wartością średnią z sześciu oznaczeń.

TABELA 2. Skład badanych kompozytów geopolimerowych oraz stosunki molowe tlenków w zaccynie

TABLE 2. Composition of the geopolimer composites and mole ratio of oxide in paste

Oz. tw.	Skład badanych geopolimerów				Stosunki molowe tlenków w zaccynie				
	Prekursor rodzaj	Ilość g	Wypełniacz		r-r alkal. cm ³	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
			Rodzaj	Ilość g					
1	Metakaolin P. „Łazińska”	50 50	-	-	50,0	3,67	0,20	0,73	10,14
2	Metakaolin P. „Łazińska”	50 50	piasek	50	66,7	3,93	0,24	0,93	10,62
3	P. „Rybnik”	100	piasek	40	60,0	4,64	0,26	1,12	10,03
4	P. „Rybnik”	100	proszek Fe	40	50,0	4,42	0,24	0,97	9,26
5	P. „Rybnik”	100	proszek Cr	40	50,0	4,42	0,24	0,97	9,26
6	Metakaolin	100	piasek	50	68,0	3,29	0,23	0,91	11,01

TABELA 3. Wpływ temperatury na wytrzymałość mechaniczną kompozytów geopolimerowych

TABLE 3. The effect of heat on mechanical strength of geopolimer composites

Wytr. mechaniczna	Temp. wygrz. °C	Rodzaj geopolimeru					
		1	2	3	4	5	6
Wytr. na zginanie R _g , MPa	65	13,4	13,8	32,7	12,4	12,5	12,1
	200	2,9	7,2	7,6	1,3	3,2	2,9
	400	11,3	18,2	16,2	18,5	18,5	4,0
	800	10,8	29,4	15,4	15,7	14,5	4,6
Wytr. na ściskanie R _c , MPa	65	58,0	61,0	36,0	77,2	66,1	56,5
	200	88,9	77,6	19,7	99,4	86,1	86,5
	400	104,1	82,4	14,0	96,6	97,7	101,2
	800	108,2	116,0	12,8	74,4	53,4	106,8

Ocenę przyczepności badanych geopolimerów do metalu, ceramiki i betonu przeprowadzono przez pomiar siły ścinającej połączeń: ceramika-ceramika, metal-metal, metal-ceramika, beton-beton, w których materiałem spajającym są badane kompozyty geopolimerowe. Badania przeprowadzono dla próbek wygrzewanych

w temperaturze 65 i 400°C. W tabeli 4 przedstawiono wytrzymałość na ścinanie badanych złączy, podane wartości stanowią średnią z sześciu oznaczeń.

Do wykonania złączy wykorzystano:

- korundowe (α -Al₂O₃) płytki ceramiczne o niskiej porowatości i powierzchni 20x30 mm oraz grubości 2 mm,
- płytki stalowe o powierzchni 30x80 mm oraz grubości 5 mm,
- beleczki zaprawy normowej o wymiarach 40x40x160 mm (powierzchnia klejona: 40x100 mm).

Złącza wykonano poprzez spojenie około 2/3 powierzchni płytek, stosując alkalizowane mieszanki o składzie przedstawionym w tabeli 2.

TABELA 4. Wytrzymałość na ścinanie badanych złączy

TABLE 4. The shear strength investigation joints

Łączony materiał	Rodzaj spoiwa geopol.	Wytrzymałość na ścinanie MPa	
		Temp. wygrz. 65°C	Temp. wygrz. 400°C
Ceramika-ceramika	1	7,42*	4,59*
	2	6,69	3,50
Metal-metal	3	5,40	2,10
	4	4,00	2,30
	5	5,30*	2,58*
Ceramika-metal	1	4,57	0,10
	4	5,50*	0,20*
	5	5,10	0,20
Beton-beton	2	4,9	0,05
	5	2,15	0,95
	6	4,90*	1,45*

* optymalne parametry

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono skład oraz stosunki molowe tlenków w alkalizowanych mieszankach. Podane proporcje molowe tlenków mieszczą się lub są bardzo bliskie zakresom uznanym za optymalne do syntezy geopolimerów o dobrych właściwościach mechanicznych [2]: SiO₂/Al₂O₃ 3,4÷4,5, Na₂O/SiO₂ 0,2÷0,8, Na₂O/Al₂O₃ 0,8÷1,6, H₂O/Na₂O 10÷25.

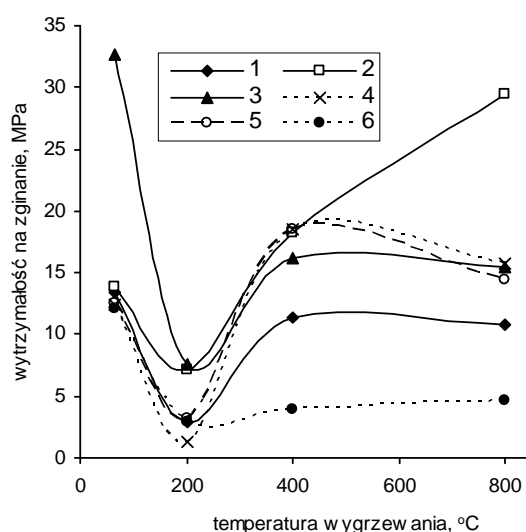
Wytrzymałość na zginanie wytworzonych kompozytów geopolimerowych w zależności od temperatury wygrzewania przedstawiono w tabeli 3 oraz na rysunku 1. Badane geopolimery, z wyjątkiem tworzywa 3, wykazują zbliżoną wytrzymałość na zginanie po wygrzaniu w temperaturze 65°C, mieszczącą się w przedziale 12,1÷13,8 MPa. Jedynie tworzywo 3, zawierające jako prekursor popiół lotny Rybnik, wykazuje po przetrzymaniu w 65°C wytrzymałość na zginanie 32,7 MPa. Wszystkie badane geopolimery po wygrzaniu w 200°C wykazują znaczny spadek wytrzymałości na zginanie do

wartości mieszczących się w przedziale 1,3÷7,6 MPa. Przetrzymanie próbek w 400°C powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie wszystkich uzyskanych kompozytów geopolimerowych w porównaniu do próbek wygrzewanych w 200°C. Najwyższą wytrzymałość na zginanie po temperaturze 400°C wykazują kompozyty 4, 5 zawierające jako prekursor popiołu „Rybnik” modyfikowany proszkiem żelaza lub chromu (R_g 18,5 MPa). Próbki tworzywa 4 i 5 przetrzymywane w 800°C wykazują spadek wytrzymałości na zginanie odpowiednio do wartości 15,7 i 14,5 MPa. Najwyższe wytrzymałości na zginanie (29,4 MPa) po przetrzymaniu w 800°C wykazuje kompozyt 2, dla którego prekursorem jest równowagowa mieszanka metakaolinu i popiołu Łaziska, a wypełnieniem mielony piasek kwarcowy.

W tabeli 3 oraz na rysunku 2 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie badanych geopolimerów w zależności od temperatury wygrzewania próbek. Dla tworzyw 1, 2, 4, 5, 6 wytrzymałości na ściskanie niezależnie od temperatury wygrzewania mieszczą się w zakresie 56,6÷116 MPa. Dla kompozytów 1, 2, 6 następuje wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 800°C. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie (116 MPa) po przetrzymaniu w 800°C wykazuje geopolimer 2, którego alkalizowana mieszanka zawiera równowagową ilość metakaolinu i popiołu lotnego Łaziska oraz mielony piasek kwarcowy. Dla kompozytów 4 i 5, zawierających jako prekursor popiołu lotny Rybnik oraz jako wypełniacz proszki metali, następuje wzrost wytrzymałości na ściskanie po wygrzaniu w 400°C, a następnie dla próbek przetrzymywanych w temperaturze 800°C obserwuje się znaczny spadek wytrzymałości na ściskanie. Kompozyt 3, zawierający w alkalizowanej mieszance popiół „Rybnik” oraz mielony piasek kwarcowy, istotnie różni się wytrzymałością na ściskanie od pozostałych badanych geopolimerów. Ten geopolimer po przetrzymaniu w temperaturze 65°C wykazuje wytrzymałość na ściskanie 36,0 MPa. Następnie jego wytrzymałość na ściskanie maleje wraz ze wzrostem temperatury przetrzymania próbek i po 800°C wynosi 12,8 MPa.

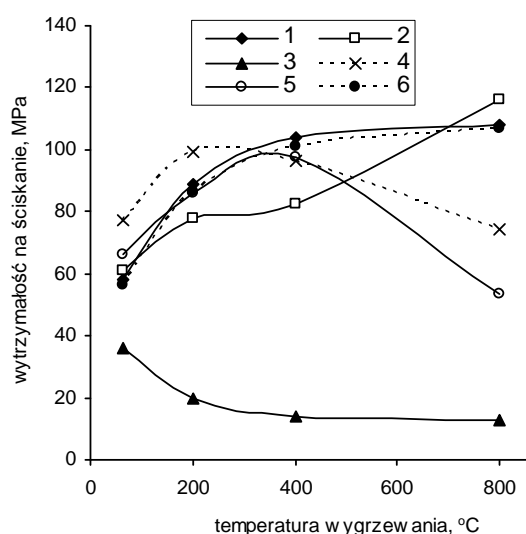
Wytrzymałość na ściskanie badanych złączy przetrzymywanych w temperaturze 65 i 400°C przedstawiono w tabeli 4. Właściwości spajające geopolimerów w złączach ceramika-ceramika, metal-metal, ceramika-metal, beton-beton w temperaturze przetrzymywania próbek 65°C należy uznać za wysokie, gdyż optymalne wytrzymałości na ścinanie dla poszczególnych rodzajów złączy mieszczą się w przedziale 4,9÷7,4 MPa. Najlepszą przyczepność wykazują połączenia ceramika-ceramika. Po wygrzaniu w temperaturze 400°C wytrzymałości na ścinanie wszystkich złączy zmniejszają się istotnie. Najmniejszy spadek wytrzymałości na ścinanie jest obserwowany dla połączeń ceramika-ceramika, większy dla połączeń metal-metal, duży dla połą-

czeń beton-beton, największy dla połączeń metal-ceramika. Propozycje optymalne (*) dla każdego typu połączeń oznaczono w tabeli 4. Dla połączeń ceramika-ceramika najlepsze własności spajające uzyskano dla alkalizowanej mieszanki zawierającej równowagowe ilości metakaolinu i popiołu lotnego Łaziska. Dla połączeń metal-metal najwyższe wytrzymałości na ścinanie uzyskano dla złączy spajanych alkalizowaną mieszanką zawierającą popiół lotny Rybnik i proszek chromu. Dla połączeń ceramika-metal skuteczna okazała się mieszanka zawierająca popiół lotny Rybnik i proszek żelaza. Natomiast dla połączeń beton-beton optymalne własności mechaniczne uzyskano dla alkalizowanej mieszanki zawierającej metakaolinit oraz mielony piasek.



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie geopolimerów w zależności od temperatury wygrzewania

Fig. 1. The bending strength depending on the holding at temperature



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie geopolimerów w zależności od temperatury wygrzewania

Fig. 2. The compressive strength depending on the holding at temperature

WNIOSKI

1. Badane kompozyty geopolimerowe niezależnie od rodzaju prekursora i wypełniacza wykazują dobre własności mechaniczne po wygrzaniu w temperaturze 65°C.
2. Dla uzyskanych kompozytów geopolimerowych po przetrzymywaniu próbek w temp. 200°C obserwuje się znaczący spadek wytrzymałości na zginanie, a następnie jej wzrost po wygrzaniu w 400°C.
3. Większość badanych kompozytów (z wyjątkiem tworzywa 3) wykazuje wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem temperatury wygrzania próbek do 400°C, a dla tworzyw 1, 2, 6 obserwuje się dalszy wzrost wytrzymałości na ściskanie po przetrzymaniu próbek w 800°C.
4. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie po wygrzaniu w 800°C wykazuje kompozyt 2 (116 MPa), którego alkalizowana mieszanka zawiera jako prekursor równowagową ilość metakaolinitu i popiołu Łaziska oraz mielony piasek kwarcowy jako wypełniacz.
5. Wszystkie wytworzone złącza po przetrzymywaniu w 65°C wykazują dobrą wytrzymałość na ścinanie, mieszczącą się dla rozwiązań optymalnych w zakresie 4,9 ÷ 7,4 MPa.
6. Po wygrzaniu w 400°C wytrzymałość na ścinanie badanych złączy istotnie spada w najmniejszym stopniu dla połączeń ceramika-ceramika, w największym dla połączeń metal-ceramika.

LITERATURA

- [1] Davidovits J., Mineral polymers and methods of marking them, US Patent 434 9386, 1982.
- [2] Davidovits J., Early high strength mineral polymer, US Patent 450 9985, 1985.
- [3] Duxson P. i in., The role of inorganic polymer technology in the development of „green concrete”, Cement and Concrete Research 2007, 37, 1590-1597.
- [4] Rosiek G., Wala D., Właściwości wytrzymałościowe zapraw wykonanych z popiołów lotnych aktywowanych alkalicznie, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika 2005, 91/2, 1175-1182.
- [5] Wala D., Rosiek G., Geopolimerowe kompozyty na osnowie popiołu lotnego lub metakaolinitu z udziałem włókien, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika 2005, 89, 130-137.
- [6] Rosiek G., Wala D., Właściwości mechaniczne i odporność korozyjna geopolimerowych kompozytów, Inżynieria Materiałowa 2007, 5, 857-862.
- [7] Rosiek D., Wala D., Odporność termiczna alkalizowanych spoiw na osnowie metakaolinitu i popiołów lotnych, Szkło i Ceramika 2007, 58, 11-15.