

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

PRACA DOKTORSKA

*Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich
alkalicznej aktywacji*

Łukasz Golek

Promotor pracy:
dr hab. inż. Jan Deja



AGH

Kraków 2007

Spis Treści:

1. Wstęp.....	4
2. Charakterystyka fizykochemiczna żużli wielkopieczowych.....	9
2.1. Żużel wielkopieczowy – składnik spoiw cementowych i specjalnych	9
2.2. Charakterystyka fizykochemiczna minerałów żużlowych	17
2.2.1. Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_7]$	17
2.2.2. Akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	18
2.2.3. Melilit $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_7]$	18
2.2.4. Diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	19
2.2.5. Anortyt $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$	20
3. Hydratacja szkieł żużlowych	22
3.1 Mikrostruktura stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego	25
3.2 Właściwości spoiw ze szkieł glinokrzemianowych	27
4. Zeolity i geopolimery	30
4.1 Zeolity – budowa i pochodzenie	30
4.2 Geopolimery – budowa i powstawanie	33
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
5. Przygotowanie szkieł żużlowych	38
5.1 Synteza szkieł żużlowych typu gehlenitowego	39
5.2 Synteza szkła żużlowego typu melilitowego	42
5.3 Badanie szkieł żużlowych metodą DTA-DSC	43
6. Przygotowanie zaczynów	49
7. Wpływ rodzaju szkła żużlowego na właściwości zaczynów	51
7.1. Czas twardnienia i cechy wytrzymałościowe zaczynów	51
7.2 Ciepło hydratacji	54
7.3. Skład fazowy zaczynów żużlowych dojrzewających w warunkach naturalnych	58
7.3.1. Badania składu fazowego zaczynów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego	58
7.3.2. Badanie zaczynów metodą spektroskopii w podczerwieni	63

7.3.3. Badania strukturalne metodą magnetycznego rezonansu jądrowego	70
7.3.4. Mikrostruktura stwardniałych zaczynów żużlowo-alkalicznych	85
7.3.5. Badanie zaczynów żużlowo - alkalicznych metodą DTA	100
7.4. Wpływ autoklawizacji na właściwości zaczynów	102
7.4.1 Cechy wytrzymałościowe zaczynów poddawanych obróbce hydrotermalnej	103
7.4.2. Wpływ autoklawizacji na skład i właściwości zaczynów ze szkła o stosunku molowym $Al_2O_3/SiO_2=0,25$	108
7.4.2.1. Badanie składu fazowego autoklawizowanych zaczynów AN3 metodą dyfrakcji rentgenowskiej	108
7.4.2.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych	109
7.4.2.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni	111
7.4.2.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „A” wykonanych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego	112
7.4.2.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA	114
7.4.3. Wpływ autoklawizacji na właściwości zaczynów ze szkła melilitowego - „D”	115
7.4.3.1. Badanie składu fazowego autoklawizowanych zaczynów DN3 metodą dyfrakcji rentgenowskiej	115
7.4.3.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła melilitowego „D” dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych	116
7.4.3.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni	119
7.4.3.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „D” wykonanych metodą metodą magnetycznego rezonansu jądrowego	120

7.4.3.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA	122
7.4.4. Wpływ procesu autoklawizacji na właściwości zaczynów ze szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,0$	123
7.4.4.1. Wpływ procesu autoklawizacji na skład fazowy produktów reakcji	123
7.4.4.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,0$ dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych	124
7.4.4.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni	126
7.4.4.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkle „B” wykonanych metodą NMR	127
7.4.4.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA	129
7.4.5. Wpływ procesu autoklawizacji na właściwości stwardniałych zaczynów ze szkła gehlenitowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,2$	130
7.4.5.1. Wpływ procesu autoklawizacji na skład fazowy produktów reakcji	130
7.4.5.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,2$ dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych	131
7.4.5.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni	134
7.4.5.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkle „C” wykonanych metodą NMR	134
7.4.5.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA	138
8. Podsumowanie i wnioski	139
9. Literatura	144

1. Wstęp

Analizując trendy pojawiające się we współczesnym przemyśle materiałów wiążących najwyraźniej rysują się te związane z czynnikami ekologiczno - ekonomicznymi, silnie osadzone w filozofii zrównoważonego rozwoju. Wzrost cen wszystkich rodzajów energii, ale również coraz większa świadomość ekologiczna społeczeństwa wymusza prowadzenie badań nad opracowywaniem nowych materiałów mogących zastąpić energochłonne i uciążliwe dla środowiska materiały wiążące. Prowadzi to także do opracowywania nowych technologii pozwalających na powtórne wykorzystanie materiałów stanowiących uciążliwy odpad zanieczyszczający lokalne i globalne ekosystemy. Poszukiwania te przyniosły wymierne korzyści objawiające się chociażby powszechnym stosowaniem dodatków mineralnych do cementów i betonów w postaci popiołów lotnych lub mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych. Zaglądając w karty historii można powiedzieć, że trend ten to powrót do przeszłości, gdyż już kilka tysięcy lat temu Egipcjanie stosowali popioły jako dodatek do produkcji szkielek ozdobnych a Rzymianie powszechnie stosowali popioły wulkaniczne jako składniki spoiw hydraulicznych [1,2,3]. Wieloletnie badania nad właściwościami, składem i mechanizmem reakcji chemicznych charakterystycznych dla wymienionych wyżej odpadów przemysłowych, pozwoliły na bardziej precyzyjne określenie cech użytkowych i efektywniejsze wykorzystanie żużli i popiołów jako aktywnych dodatków do cementów i betonów. Badania składu chemicznego żużli i popiołów dawno już wykazały, że odpady te zawierają tlenki typowe dla produkowanych bardzo dużym nakładem energii cementów. Skład ilościowy tych tlenków jest podobny jak w cementach. Różnią się jednak składem fazowym. Fazy

tworzące żużle i popioły, pomimo tego, że występują głównie w stanie szklistym, nie są tak aktywne jak fazy występujące w cementach, przez co wymagają dodatkowych czynników w postaci różnego rodzaju aktywatorów, umożliwiających przebieg reakcji hydratacji z zadowalającą szybkością. Postęp w zakresie chemii cementu i betonu prowadzi do systematycznego zwiększania udziału materiałów odpadowych w wytwarzanych współcześnie spoiwach cementowych [4].

Ustalenie prawidłowości polegającej na tym, że przebieg procesów hydratacji żużli oraz popiołów lotnych staje się efektywniejszy wraz ze wzrostem pH roztworów reakcyjnych, stworzyło nowe pole badań związane z tworzeniem spoiw, w których żużle lub popioły stanowią składnik zasadniczy, a nie jedynie dodatek. Cały szereg prac badawczych prowadzonych nad mechanizmami reakcyjnymi spoiw bazujących na materiałach odpadowych [4, 5] wykazał, że spoiwa te charakteryzują się wieloma atrakcyjnymi cechami, które trudno uzyskać w oparciu o cementy tradycyjne. Dzieje się tak dlatego, iż powstająca podczas hydratacji żużli faza C-S-H ma nieco inną, bardziej zwartą mikrostrukturę niż faza C-S-H powstająca podczas hydratacji typowych cementów. To pozwala projektować i wykonywać betony o dużo większej zwartości żużla, a co za tym idzie podwyższonej odporności na działanie wielu czynników korozyjnych [6]. Współcześnie, spośród materiałów wytwarzanych przez człowieka, najwięcej zużywa się betonu, którego produkcja musi być wkomponowana w kierunki zrównoważonego rozwoju wszystkich gałęzi przemysłu [7]. Wysokie zużycie betonu pociąga za sobą konieczność zużywania dużych ilości energii, której produkcja ciągle jeszcze wiąże się z emisją znacznych ilości CO₂. Degradacja środowiska, w którym wszyscy żyjemy, wymusza prowadzenie badań nad opracowaniem nowych rodzajów spoiw, których produkcja będzie wymagała mniejszego wydatku energetycznego. Równocześnie trwają prace nad efektywniejszym wykorzystaniem obecnie produkowanej energii oraz odpadów mogących stanowić rodzaj paliwa.

Pojawienie się nowych technologii spalania węgla w złożach fluidalnych oraz coraz większe zainteresowanie tymi technologiami przemysłu energetycznego sprawiło, że na rynku produktów odpadowych pojawiły się materiały o zupełnie innych właściwościach niż tradycyjne popioły lotne. Ich bezpośrednie wykorzystanie

w sposób, do jakiego przemysł zdążył się przyzwyczaić, a zatem między innymi w technologii produkcji spoiw cementowych i betonów okazało się trudne, głównie z uwagi na odmienny skład chemiczny i fazowy tych materiałów. Badania poświęcone sposobom wykorzystania tych popiołów sprawiły, że możliwym stało się otrzymywanie materiałów o właściwościach typowego stwardniałego zaczynu cementowego. Mowa tu o tzw. geopolimerach oraz materiałach zawierających znaczne ilości zeolitów, które mogłyby znaleźć zastosowanie w innych gałęziach gospodarki, gdzie wykorzystywane są zeolity.

Analizując tendencje prowadzonych obecnie badań naukowych w dziedzinie materiałów wiążących oraz obserwując kierunki rozwoju współczesnego przemysłu budowlanego wykorzystującego odpady przemysłu hutniczego, a także bazując na znaczącym dorobku naukowym z tego zakresu jaki przez szereg ostatnich lat został zrealizowany na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo - Hutniczej, naturalnym celem realizowanej pracy jawi się określenie wpływu rodzaju szkieł glinokrzemianowych na procesy ich hydratacji w środowiskach silnie alkalicznych. Szczególnie zaś interesujące wydają się być szkła żuźlowe z układu $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz szkła o składzie chemicznym melilitów stanowiących szereg roztworów stałych, których skrajnymi członami są gehlenit i akermanit [5]. Należy pamiętać, iż skład chemiczny większości przemysłowo wytwarzanych żużli wielkopieczowych pozwala zakwalifikować je do szeregu melilitów. Reaktywność fazy szklistej została już wiele lat temu opisana i uzasadniona termodynamicznie, m. in. przez E. Görlicha [8], a następnie przez M. Handke [9]. Jednak skład chemiczny żużli powstałych podczas wytopu surówki nie zawsze jest stały. Nie jest stały również ich skład fazowy oraz zawartość fazy szklistej. Ta fluktuacja składu fazowego i chemicznego ma bardzo istotne znaczenie przy zastosowaniu żużli i popiołów jako dodatków mineralnych [5]. Istnieją duże zasoby literaturowe opisujące wpływ tych zmian na właściwości spoiw i betonów [4 - 6, 10 - 12]. Pomimo licznych badań, przebieg procesu alkalicznej aktywacji szkieł glinokrzemianowych nie jest jednoznacznie udokumentowany i prace, które pomogą w rozszerzeniu wiedzy z tego zakresu są w pełni uzasadnione.

Określenie wpływu składu chemicznego żużli na właściwości stwardniałych zaczynów najlepiej badać na specjalnie przygotowanych syntetycznych szklach o zdefiniowanym składzie. Opracowanie takich układów modelowych pozwala na bardziej precyzyjne określenie zależności właściwości użytkowych otrzymanych z nich spoiw od składu chemicznego i mineralnego żużli. Podobnymi badaniami zajmowali się już wcześniej m. in. Małolepszy [5], Mc Dowell [13], Davidovits [14 - 19], Deja [4,20], F. Sorentino [21]. W Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH badaniami właściwości spoiw żużlowych zajmowali się głównie Małolepszy i Deja. Małolepszy w swoich pracach [22 - 37] zajmował się m. in. aktywnościami różnych rodzajów żużli i wpływem składu żużla na rodzaj powstających produktów hydratacji. Prowadził również badania nad immobilizacją metali ciężkich. Z kolei Deja badał procesy alkalicznej aktywacji żużli syntetycznych i przemysłowych oraz trwałość powstających produktów hydratacji w środowiskach agresywnych [38 - 48]. Badania syntetycznych szkieł glinokrzemianowych różnego rodzaju kontynuowane są cały czas przez naukowców w wielu ośrodkach badawczych już od dłuższego czasu [49]. Między innymi Sorentino [50] w swoich badaniach szukał rozwiązań problemów redukcji emisji CO₂ przy produkcji metali, a W. Bumrongjaroen [51] otrzymywała i badała syntetyczne popioły lotne o modelowym składzie, których reaktywność oraz stopień polimeryzacji produktów hydratacji modyfikowała zmieniając skład chemiczny otrzymywanych szkieł.

W celu zwiększenia efektywności procesu aktywacji alkaliami, a także dla polepszenia właściwości spoiw otrzymywanych na bazie szkieł glinokrzemianowych, celem jest uzyskanie możliwie pełnej odpowiedzi na kilka istotnych pytań:

- Jak skład chemiczny szkieł glinokrzemianowych wpływa na szybkość procesu hydratacji przy aktywacji alkaliami?
- Jaki jest wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na skład fazowy* produktów hydratacji?

* Faza w tej pracy rozumiana jest w ujęciu termodynamicznym jako jednolita część układu fizycznego, oddzielona od innych powierzchniami międzyfazowymi, zwanymi granicami faz.

- W jaki sposób skład chemiczny szkieł glinokrzemianowych determinuje podstawowe właściwości użytkowe otrzymanych produktów?

Celem niniejszej pracy jest uzyskanie odpowiedzi na powyższe pytania. Choćby częściowe odpowiedzi na postawione pytania ułatwiłyby prace nad nowymi technologiami, które pozwolą efektywniej wykorzystywać różne rodzaje odpadów z produkcji przemysłowej a także nowe generacje szkieł powstających w procesach spalania odpadów komunalnych.

2. Charakterystyka fizykochemiczna żużli wielkopiecowych

2.1. Żużel wielkopiecowy – składnik spoiw cementowych i specjalnych

Żużel wielkopiecowy jest produktem ubocznym powstającym w procesie produkcji surówki żelaza. Współcześnie produkowany żużel składa się głównie z glinianów i krzemianów wapnia w postaci krystalicznej jak i w stanie szklistym. Wzajemny stosunek tych faz zależy od sposobu chłodzenia żużla. Jego skład chemiczny i fazowy nie zawsze jest stały, jest jednak zbliżony do składu chemicznego surowców powszechnie używanych przy produkcji m. in. wełny mineralnej, szkła przemysłowego lub materiałów wiążących, gdzie był i jest intensywnie wykorzystywany od końca XIX wieku [12].

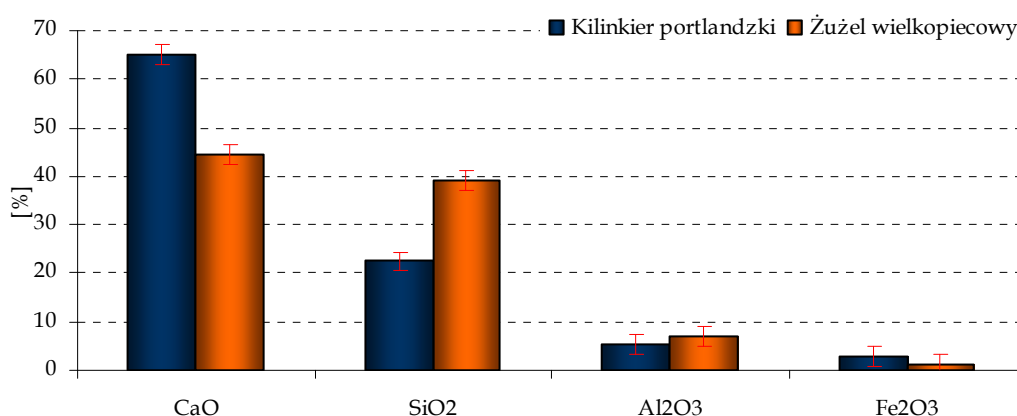
Fizykochemiczne właściwości żużli wielkopiecowych zależą od bardzo dużej liczby czynników zewnętrznych, ale również od sposobu i czasu prowadzenia procesu wytopu surówki w wielkim piecu. Najważniejsze z czynników mających wpływ na właściwości chemiczne i fizyczne żużli to [3,4]:

- skład chemiczny zastosowanych surowców i paliw,
- skład chemiczny i ilość zastosowanych topników,
- temperatura żużla w chwili rozpoczęcia chłodzenia,
- czas topienia żużla, jak również okres przebywania w strefie najwyższej temperatury,
- czas chłodzenia żużla,
- dostępność tlenu podczas schładzania żużla.

Jak wynika z powyższego, nawet przy założeniu niezmienności składu chemicznego żużli, mogą pojawić się różnice we właściwościach tego materiału w zależności od tak zwanej przeszłości termicznej stopionego żużla. Dlatego też żużle pochodzące z początku procesu wielkopiecowego różnią się właściwościami od żużli uzyskiwanych z końca procesu wytopu surówki, gdyż różnią np. lepkością,

i dają przy takim samym sposobie chłodzenia różny stopień zeszklenia*, co z kolei kształtuje ich aktywność [12].

Różnorodność technologii uzyskiwania surówki, przy różnych surowcach stosowanych do jej produkcji sprawia, że dla uzyskiwanych właściwości żużli duże znaczenie ma także zawartość takich tlenków jak Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 . Współczesne procesy technologiczne wytopu surówki są na tyle udoskonalone, że pozwalają na precyzyjne przewidywanie właściwości chemicznych i fizycznych żużli. Można z powodzeniem zakładać pewne cechy ogólne żużli, szczególnie ich aktywność w oparciu o skład, bądź udział głównych tlenków wyrażony w postaci tzw. modułów zasadowości. Stąd też operuje się w technologii spoiw wykorzystujących żużle jako składnik pojęciami: żużel kwaśny, zasadowy lub obojętny. W lepszym zagospodarowaniu żużli pomaga stosowanie powszechnej w ostatnich latach praktyki homogenizacji stosunkowo dużych partii żużli, a następnie precyzyjne określenie ich właściwości w warunkach laboratoryjnych. Takie przygotowanie żużla umożliwiło uzyskanie materiału na tyle jednorodnego, że znalazł on powszechne zastosowanie w przemyśle materiałów wiążących. Ponadto należy wspomnieć, że skład chemiczny żużli w dużym stopniu przypomina skład cementów portlandzkich, co pozwoliło na łączenie go z klinkierem w celu uzyskania spoiw o wielu korzystnych właściwościach, przy równoczesnym obniżeniu ceny jednostkowej uzyskanego w ten sposób spoiwa.



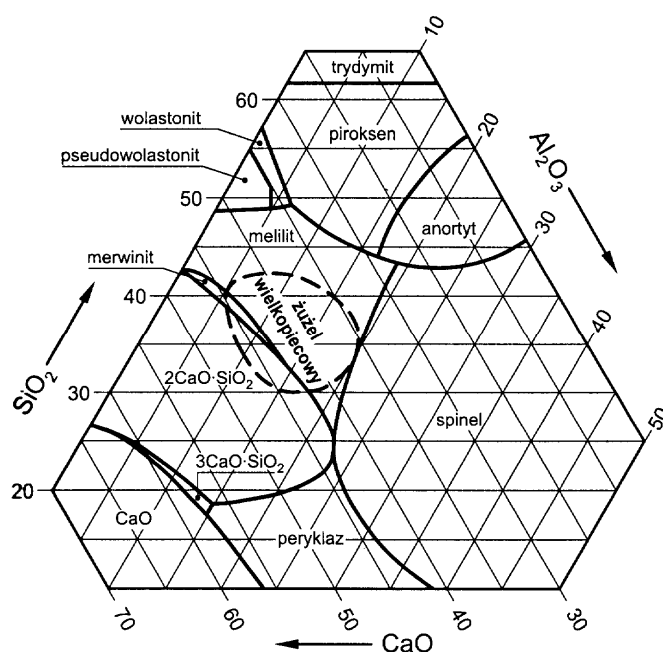
Rys. 1. Główne fazy w układzie $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MgO} = 10\%$)

* Stopień zeszklenia żużla - zwykle określana jako ilość materii stanie szklistym w żużlu, wyrażona w procentach wagowych.

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie średniego składu tlenkowego klinkieru portlandzkiego oraz żużli wielkopieczowych. Skład żużli, jak już wcześniej wspomniano, może być zmienny. Jednak ze względu na technologiczne wymogi procesu wielkopieczowego skład ten najczęściej zawiera się w pewnych przedziałach, co przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny żużli wielkopieczowych, wykorzystywanych w produkcji cementów [4].

Tlenek	Zawartość [%wag.]
CaO	30 – 50
SiO ₂	28 – 40
Al ₂ O ₃	6 – 24
MgO	1 – 18
Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO, P ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃	0 – 7



Rys. 2. Główne fazy w układzie CaO-SiO₂-Al₂O₃ (MgO = 10%) [1,2]

Jak wynika z Tabeli 1, tolerancja ilościowa składu poszczególnych tlenków jest znaczna. Tym samym więc ilość i rodzaj mogących pojawić się w szkłe żużlowym faz nie jest stała. Zamieszczony na rysunku 2 diagram przedstawia skład fazowy w układzie $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla 10% zawartości MgO .

Stan szklisty to stan skupienia, w którym materia nie posiada uporządkowania dalekiego zasięgu, a jedynie lokalne zagęszczenia materii zwane mikroobszarami, domenami lub klasterami, tworzące nieregularną więźbę i ograniczające się do objętości o średnicy nie przekraczającej 20 Å. Pomimo iż domeny mogą stanowić siatkę dyfrakcyjną dla promieniowania elektromagnetycznego, jakim jest m. in. promieniowanie rentgenowskie [8], jednak jest to za mały obszar aby zebrać rozproszone na domenach promieniowanie. Rezultatem chaotycznej orientacji domen względem siebie jest obserwowane na dyfraktogramach charakterystyczne dla szkieł podniesienie tła. Z tego wniosek, że szkiele nie można identyfikować w ten sposób. Molekuły znajdujące się w takich mikroobszarach ułożone są w koordynacji takiej jaka wynika z rzeczywistej budowy komórki elementarnej kryształu, jednak odległości pomiędzy molekułami nie zostały zachowane, przez co komórka staje się zdeformowana. Taki stan rzeczy znajduje odzwierciedlenie we właściwościach szkieł. Ponieważ molekuły nie znajdują się „na swoich miejscach”, nie są więc w stanie minimum energetycznego. Ponieważ każdy z atomów tworzących szkło dąży do tego minimum, stan szklisty nazywany jest też stanem metastabilnym. Porównując więc energie atomów tworzących regularną komórkę elementarną i zdeformowaną komórkę stanowiącą domenę szkła, łatwo przekonać się, że atomy kryształu są na niższym poziomie energetycznym niż w domenie. Stąd prosty wniosek, iż do „zniszczenia” więźby tworzącej szkło potrzeba mniejszej energii niż do „zniszczenia” stabilnej struktury krystalicznej. Jeśli więc przeprowadzić materię w stan szklisty, łatwiej wejdzie ona w reakcję niż ta sama materia w stanie krystalicznym. Nie ulega więc wątpliwości, że w celu zwiększenia aktywności żużli, dąży się do zeszklenia ich w jak największym stopniu. O zdolności przechodzenia w stan szklisty decyduje czynnik zwany lepkością, a ten z kolei dla szkieł silnie zależy od temperatury. Przechodzenie w stan szklisty

następuje, jeśli lepkość, czyli tarcie wewnętrzne, wzrośnie na tyle, że uniemożliwia przemieszczanie się atomów, a ich energia wewnętrzna jest na tyle duża, że w cieczy nie wytrącają się jeszcze krystality. Substancje, które wykazują tendencję do przechodzenia w stan szklisty nazywamy szklotwórczymi. Znaczna część żużli wykazuje tendencję do witrifikacji. Istnieją jednak takie, które w normalnych warunkach chłodzenia w dużej mierze krystalizują (większość żużli zasadowych). Zgodnie z tym co zostało powiedziane wcześniej, aby zminimalizować ilość fazy krystalicznej należy przyspieszyć proces chłodzenia stopu, minimalizując jednocześnie czas potrzebny na uporządkowanie struktury. Najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie do tego celu wody, która jest tania i charakteryzuje się bardzo dużą pojemnością cieplną. Dodatkowo wylewanie stopu do wody najczęściej eliminuje proces kruszenia i granulacji żużli, gdyż naprężenia cieplne powstające w zastygłym już szkłe żużlowym, na skutek zetknięcia z chłodniejszą o co najmniej 1000°C wodą, powodują samoczynną granulację. W tak chłodzonych żużlach zawartość fazy szklistej przekracza z reguły 90%. Często udaje się uzyskać materiał o stopniu zeszklenia powyżej 98%. Jednak jeśli nawet stopień zeszklenia jest na poziomie bliskim 100%, to nieuniknione jest pojawienie się pewnej ilości fazy krystalicznej. Szczególnie przy żużlach zasadowych, w których tworzą się minerały łatwo krystalizujące, jak np. gehlenit. Podczas chłodzenia żużli zasadowych, wśród tworzących się faz krystalicznych dominującą fazą są kryształy larnitu β -Ca₂[SiO₄], rankinitu Ca₃[Si₂O₇], pseudowolastonitu Ca₃[Si₃O₉] oraz melilitu, będące szeregiem roztworów stałych gehlenitu Ca₂Al[(Al,Si)O₇] i akermanitu Ca₂Mg[Si₂O₇] [52]. Jeśli żużel zawiera pewne ilości MgO dochodzi zazwyczaj do wykrystalizowania merwinitu Ca₃Mg[SiO₄]₂, monticzelitu CaMg[SiO₄] oraz diopsydu CaMg[Si₂O₆]. Podczas gwałtownego ochładzania żużli zawierających znaczne ilości CaO i MgO powstaje głównie faza szklista z niewielką ilością wtrąceń krystalicznego larnitu i melilitów, natomiast przy mniejszej zawartości CaO, krystaliczną formę tworzą głównie melility [3 – 6, 12].

Podstawowym jonem szklotwórczym w żużlach, podobnie jak w większości szkieł glinokrzemianowych, jest krzem występujący w koordynacji tetraedrycznej. Stopień polikondensacji anionów [SiO₄]⁴⁻ w szkłe żużlowym związany jest

z zawartością tzw. jonów modyfikujących (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , ...), które lokując się w pustych przestrzeniach tworzą wiązania jonowe nieukierunkowane zmieniając w ten sposób właściwości szkła [4 - 6]. Wielu badaczy łączy właściwości hydrauliczne żużli z ich składem chemicznym, który decyduje o budowie wewnętrznej szkła [8]. Znaczący wpływ na właściwości szkła żużlowego wykazuje jon glinowy, który może również pełnić funkcję szkłotwórczą. Ze względu na różnice w wielkości ładunku i promieni jonowych glinu i krzemu proces podstawienia jonów Si^{4+} glinem w żużlach prowadzi do deformacji czworościanów oraz wymaga kompensacji ładunku.

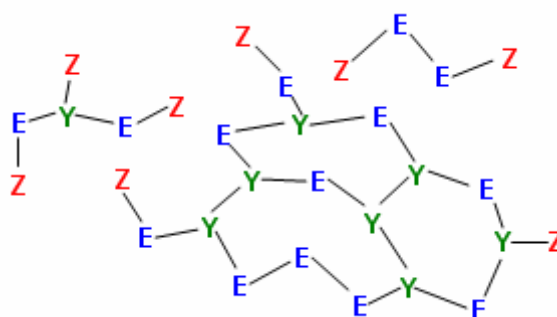
Jeżeli w szkłe jony Al^{3+} i Mg^{2+} występują w koordynacji oktaedrycznej (LK = 6) pełnią wówczas rolę modyfikatorów, lokując się w wolnych objętościach luźnej tetraedrycznej sieci (Al, Si) - O [4]. Udział jonów glinu i magnezu w koordynacji 4 i 6 w szkłe żużlowym zależy nie tylko od składu chemicznego, ale, jak wykazują badania, również od warunków chłodzenia [4,6].

Ponieważ wiązanie pomiędzy glinem lub magnezem a tlenem jest słabsze w koordynacji oktaedrycznej niż w tetraedrycznej, można założyć, że aktywność szkieł będzie rosła wraz ze zwiększeniem w nich udziału glinu lub magnezu o LK = 6, gdyż będzie to osłabiało więźbę szkła. Z drugiej jednak strony, wraz ze wzrostem udziału jonów w koordynacji tetraedrycznej musi też rosnąć udział jonów modyfikatorów w szkłe, kompensujących mniejszy od krzemu ładunek glinu lub magnezu. To z kolei prowadzi do zmniejszenia się udziału mostkowych atomów tlenu, co oznacza zmniejszenie stopnia polikondensacji anionów szkłotwórczych i zwiększenie ilości tlenów niemostkowych [4,6], które mają zasadniczy wpływ na aktywność szkieł. Badania nad zmianą aktywności hydraulicznej w zależności od stosunku molowego jonów występujących w koordynacjach tetraedrycznych i oktaedrycznych ($\text{MeO}_6/\text{MeO}_4$) prowadzone przez Satarina [52] pokazały, że największą aktywność wykazują szkła żużlowe, w których ten stosunek wynosi 0,35. Badania struktury szkieł prowadzone przez R. Drona [53], głównie w celu określenia możliwych połączeń jakie mogą tworzyć tetraedry krzemotlenowe, doprowadziły do pojawienia się hipotezy o bardzo małym prawdopodobieństwie występowania w szklach żużlowych takich tetraedrów, w których wszystkie

tworzące go tleny byłyby mostkowe. Podobnie mała jest możliwość uzyskania wiązań, w których żaden tlen nie byłby mostkowy. Tego typu założenia doprowadziły do wniosku, że cała więźba szkła żuźlowego składa się z pojedynczych lub rozgałęzionych łańcuchów, w których można wyodrębnić trzy rodzaje tetraedrów krzemotlenowych [54]:

- leżące w rozgałęzieniach: $Y = [\text{SiO}_{2,5}]^-$,
- należące do pojedynczych łańcuchów: $E = [\text{SiO}_3]^{2-}$,
- kończące łańcuch: $Z = [\text{SiO}_{3,5}]^{3-}$.

Schemat takiej więźby przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Teoretyczna struktura szkła żuźlowego: $Y = [\text{SiO}_{2,5}]^-$, $E = [\text{SiO}_3]^{2-}$, $Z = [\text{SiO}_{3,5}]^{3-}$ [54].

Od co najmniej kilkudziesięciu lat próbuje się powiązać właściwości chemiczne i fizyczne żużli wielkopieczowych z ich aktywnością hydrauliczną. Pomimo wielu już lat badań i rozważań teoretycznych temat ten stanowi ciągle przedmiot dyskusji [4].

W celu umożliwienia praktycznej oceny pewnych cech i właściwości żużli, przyjęło się stosowanie współczynników zwanych modułami, których wielkość oblicza się na podstawie stosunku zawartości określonych tlenków oznaczonych dla danego żużla. Najczęściej spotykanym obecnie współczynnikiem jest tzw. moduł aktywności. Jest on obliczany w oparciu o wzajemne stosunki czterech podstawowych tlenków wchodzących w skład żużla, czyli CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 [4 – 6].

$$M_a = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$$

Graniczne wartości M_a określające pożądaną aktywność żużla nie są w normach wszystkich krajów jednakowe i dla przykładu wynoszą [1]:

- w Japonii - > 1,4
- w Niemczech - > 1,6
- w Polsce - > 1,40 ÷ 1,50

Inny sposób obliczania współczynnika aktywności K , zaproponowany przez Dron'a ma następującą postać [53]:

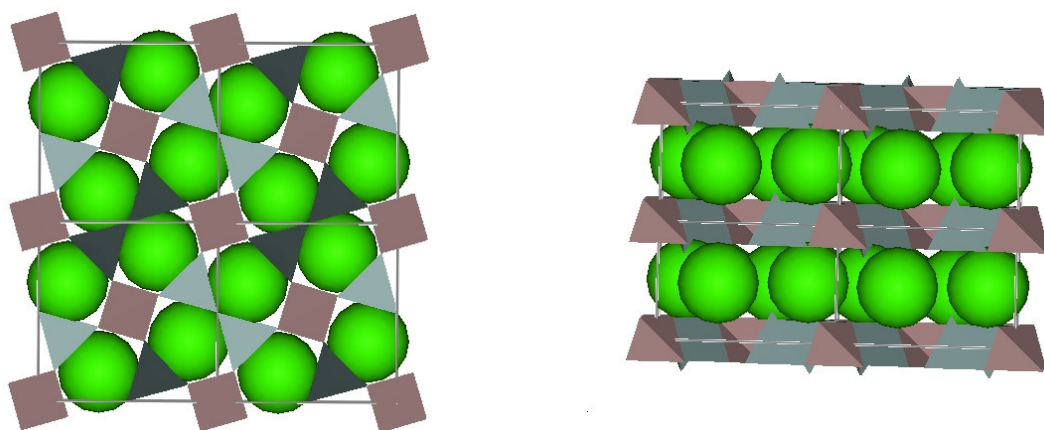
$$K = \frac{Al_2O_3 \cdot CaO}{(Al_2O_3 + SiO_2)^2}$$

Zdaniem tego autora żużle, dla których wartość współczynnika K przekracza 0,2 wykazują dobrą aktywność hydrauliczną. Wcześniejsi badacze, jak na przykład Locher, [55] zwrócili uwagę, że największą aktywność hydrauliczną wykazują szkła, których skład znajduje się na polach pierwotnej krystalizacji gehlenitu i akermanitu oraz merwinitu.

2.2. Charakterystyka fizykochemiczna minerałów żuźlowych

2.2.1. Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_7]$

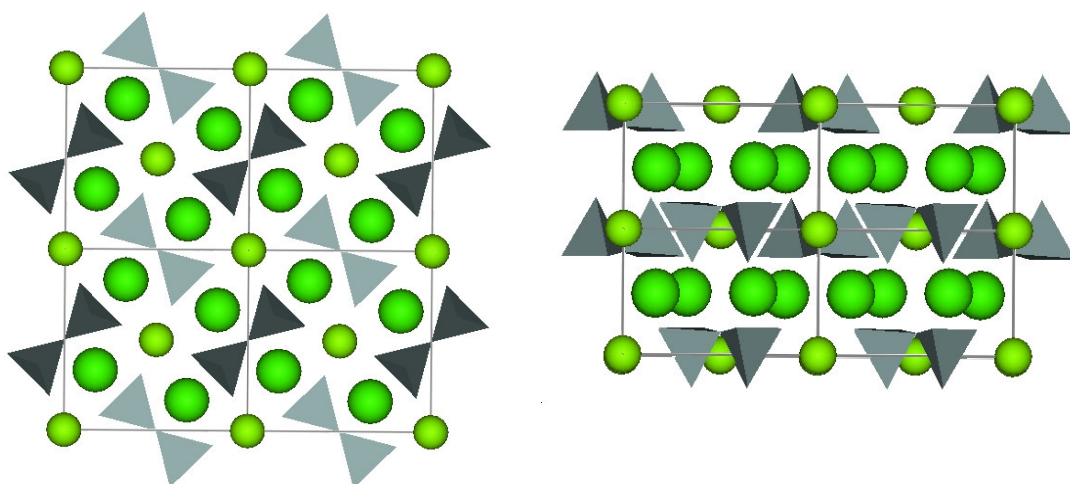
Gehlenit jest jednym z najbardziej aktywnych glinokrzemianów występujących w żuźlach. Jest minerałem należącym do grupy pirokrzemianów. W glinokrzemianie tym jony glinu występują w koordynacji tetraedrycznej podstawiają krzem w anionie, tworząc warstwy zbudowane z pierścieni pięcioczłonowych. Zawiera też wapń w podsieci kationowej. Jony Ca^{2+} o LK = 8 łączą poszczególne warstwy. Wiązania między warstwami są słabsze niż wiązania w obrębie warstw. Badania szkieł o składzie chemicznym gehlenitu wykazały, że jony Al^{3+} w większym stopniu niż w gehlenicie krystalicznym przechodzą z podsieci anionowej do podsieci kationowej z równoczesną zmianą liczby koordynacyjnej z 4 na 6 [9]. Krystaliczny gehlenit topi się kongruentnie w temperaturze 1590°C i nie posiada odmian polimorficznych. Parametry komórki elementarnej wynoszą $a = 7,682\text{\AA}$; $b = 5,07\text{\AA}$, a na rentgenogramie występują refleksy przy odległości płaszczyzn sieciowych $d = 2,83\text{\AA}$; $2,43\text{\AA}$; $2,29\text{\AA}$; $1,76\text{\AA}$. Gehlenit krystalizuje w układzie tetragonalnym. Z budowy warstwowej wynika charakterystyczna łupliwość równoległa do płaszczyzny (001). Masa właściwa wynosi $3,16\text{ g/cm}^3$. Gehlenit występuje przede wszystkim w żuźlach o niższej zasadowości [5]. Na rysunku 4 przedstawiono strukturę gehlenitu [9].



Rys. 4. Struktura gehlenitu (szare trójkąty – tetraedry SiO_4 , brązowe kwadraty – tetraedry AlO_4 , zielone kule – atomy Ca) [9].

2.2.2. Akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Zaliczany jest do krzemianów warstwowych o nietypowej budowie. Występujące w nim jony magnezu wykazują koordynację tetraedryczną i z anionami $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ tworzą warstwy pierścieni pięcioczłonowych. Jony wapnia o liczbie koordynacyjnej równej 8 łączą ze sobą poszczególne warstwy. Wiązania między warstwami są słabsze niż w obrębie samych warstw. Pokrój kryształów akermanitu jest bardzo nieregularny, co jest wynikiem korozyjnego działania na nie fazy ciekłej. Akermanit krystalizuje w układzie tetragonalnym, a parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 7,840\text{\AA}$; $c = 5,015\text{\AA}$. Charakterystyczne refleksy na rentgenogramach występują przy $d = 3,09\text{\AA}$; $2,87\text{\AA}$; $2,04\text{\AA}$; $1,90\text{\AA}$; $1,76\text{\AA}$. Akermanit występuje głównie w żużlach zasadowych i słabo kwaśnych. Tworzy roztwory stałe z gehlenitem zwane melilitami [5]. Rysunek 5 przedstawia strukturę akermanitu [9].



Rys. 5. Struktura akermanitu (szare trójkąty - tetraedry SiO_4 , duże zielone kule - atomy Ca, małe zielone kule - atomy Mg) [9].

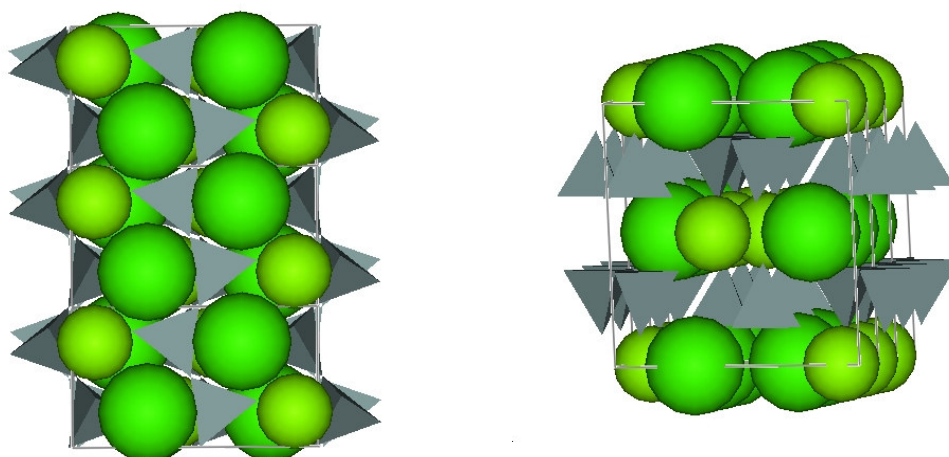
2.2.3. Melility $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_7]$

Melility stanowią szereg roztworów stałych gehlenitu i akermanitu. Występują powszechnie w żużlach słabo zasadowych, które w Polsce spotykane są najczęściej. Ich struktura oraz jej zmiany w zależności od wzajemnej proporcji akermanitu do gehlenitu była przedmiotem licznych badań. Badacze Solcolu, Tanaka i Locher [5] wykazali, że żużle w których stosunek gehlenitu do akermanitu wynosi

1:1 charakteryzują się największą aktywnością. Z kolei Satarin [52] wykorzystując w swoich badaniach metodę paramagnetycznego rezonansu jądrowego, jak i spektroskopii w podczerwieni doszedł do wniosku, że najbardziej aktywne są żuźle, w których akermanit stanowi 60% a gehlenit 40% wag. Jako przyczynę wzrostu aktywności wskazuje wzrost zawartości jonów glinu w podsieci kationowej o liczbie koordynacyjnej równej 6, kosztem podsieci anionowej. Przy liczbie koordynacyjnej 6 wiązania metal - tlen są słabsze niż przy koordynacji równej 4, przez co energia potrzebna do rozerwania tego wiązania jest mniejsza. Dzięki temu aktywność takich szkieł rośnie.

2.2.4. Diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

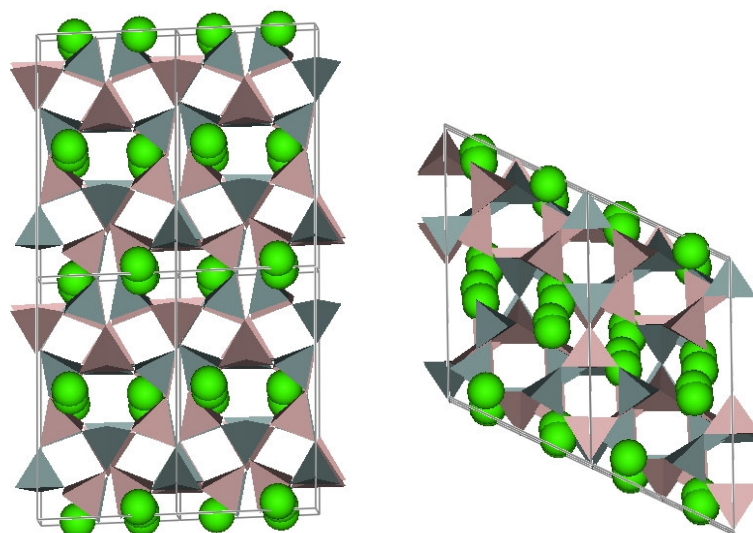
Minerał ten należy do grupy krzemianów łańcuchowych, w których tetraedry (SiO_4) powiązane są między sobą poprzez kationy Mg^{2+} i Ca^{2+} . Kationy te występują w grupach koordynacyjnych CaO_8 oraz MgO_8 i znajdują się w płaszczyznach (100). Kryształy diopsydu wykazują stosunkowo wysokie współczynniki załamania światła $n_\alpha = 1,663$; $n_\beta = 1,672$, dzięki czemu te minerały znalazły zastosowanie w jubilerstwie. Diopsyd topi się kongruentnie w temperaturze 1391°C , a Charakterystyczne refleksy dla tego minerału występują przy: $d = 3,23\text{\AA}$; $3,00\text{\AA}$; $2,89\text{\AA}$; $2,52\text{\AA}$; $1,67\text{\AA}$; $1,42\text{\AA}$. Minerał ten tworzy roztwory stałe z metakrzemianami wapnia i magnezu. Występuje głównie w żuźlach typu wolastonitowego i anortytowego, które zaliczane są do żużli kwaśnych. Żuźle wielkopieczowe tego typu najczęściej powstają podczas produkcji tytanu oraz w tzw. metalurgii kolorowej – podczas wytopu niklu, chromu i miedzi. W Polsce spotyka się go w granulowanych żuźlach pomiedziowych [5]. Strukturę diopsydu przedstawiono na rysunku 6 [9].



Rys. 6. Struktura diopsydu (szare trójkąty - tetraedry SiO_4 , duże zielone kule - atomy Ca, małe zielone kule - atomy Mg) [9].

2.2.5. Anortyt $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$

Minerał ten należy do grupy glinokrzemianów o budowie szkieletowej oraz do grupy minerałów sodowo-wapniowych zwanych skaleniami. Anortyt tworzy roztwory stałe z albitem $\text{Na}[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$. W komórce elementarnej anortytu $1/4$ tetraedrów SiO_4 została zastąpiona tetraedrem AlO_4 a brakujące ładunki dodatnie kompensowane są przez kationy Ca^{2+} . Anortyt posiada trzy krystaliczne odmiany polimorficzne z których dwie są metastabilne a jedna trwała. W 1258°C powstaje odmiana heksagonalna, a w temperaturze 950°C romboedryczna. Odmiana trwała występuje w temperaturach poniżej 250°C . Anortyt topi się w temperaturze 1550°C . Trwała odmiana anortytu krystalizuje w układzie trójskośnym w postaci płytek. Anortyt występuje w żużlach kwaśnych zarówno wielkopieczowych, w metalurgii kolorowej oraz w popiołach lotnych. Występuje też w formie naturalnej, w wielu skałach, między innymi w granitach sjenitach. Należy do minerałów mało aktywnych [5]. Strukturę anortytu przedstawiono na rysunku 7 [9].

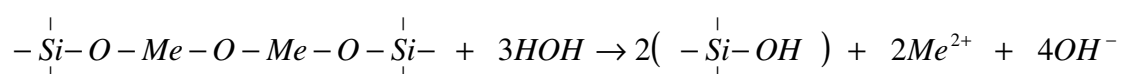
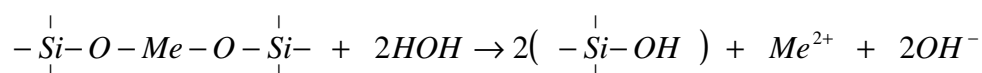


Rys. 7. Struktura anortytu (szare tetraedry – tetraedry SiO_4 , brązowe tetraedry – tetraedry AlO_4 , zielone kule – atomy Ca) [9].

3. Hydratacja szkieł żużlowych

W momencie gdy granulowany żużel wielkopiecowy znajdzie się w kontakcie z wodą, wiązania Si-O, Al-O, Ca-O oraz Mg-O na powierzchni ziaren żużla zostaną zerwane w wyniku oddziaływania silnie polarnych grup OH⁻. Szybkość tego procesu jest jednak bardzo ograniczona i zależy m.in. od składu chemicznego, zawartości fazy szklistej, rozwinięcia jej powierzchni oraz morfologii ziaren żużla. Ponieważ wiązania tlen - wapń oraz tlen - magnez ze względu na charakter są dużo słabsze niż krzem - tlen i glin - tlen, z upływem czasu w roztworze znajdzie się więcej jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ niż Si⁴⁺ oraz Al³⁺. W wyniku tego procesu na powierzchni ziarna żużlowego utworzy się trudno rozpuszczalna warstewka bogatsza w jony krzemu oraz glinu a powierzchnia ziarna przyjmuje ładunek ujemny, co umożliwia adsorpcję jonów H⁺. To z kolei doprowadzi do wzrostu ilości grup OH⁻ i wzrostu pH roztworu. Jednakże, takie stężenie jonów OH⁻ wciąż jest za małe aby „zerwać” silne wiązania krzem - tlen i glin - tlen, co umożliwiłoby postępowanie procesu formowania się faz C-S-H, C-A-H lub C-A-S-H i M-A-H* [55], rozrywając „blokującą” warstewkę.

Rozrywanie więzby szkła zależy od typu anionów tlenowych występujących w żużlu jako „mostkowe” w wiązaniach z krzemem $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$, jako „niemostkowe” w wiązaniach $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{Me}-$ oraz tzw. „wolnych” w wiązaniach $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Me}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Me}}}-$, gdzie Me to dwuwartościowy kation. Reakcje w środowisku wodnym przebiegają wg poniższych schematów [3]:



* W niniejszej pracy wykorzystano, stosowany w chemii cementu, skrótowy zapis wzorów chemicznych.

Podobny przebieg mają reakcje dla jonów glinu, które w roztworze obecne są jako $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ i grupy powierzchniowe $=\text{Al}-\text{OH}$.

Jak już wspomniano wcześniej, całkowita hydratacja żużli nie następuje pod wpływem wody, jak to się dzieje w przypadku cementów, i wymaga aktywacji. W obecności aktywatora, woda, wchodząc w kontakt z zeszkłonymi fazami występującymi w żużlach, zapoczątkowuje szereg bardzo licznych, skomplikowanych reakcji chemicznych i zjawisk fizycznych, które ogólnie postrzegane są jako proces hydratacji żużla. Efektem tego jest powstanie nowych uwodnionych faz, o właściwościach zupełnie innych niż produkty wyjściowe.

Aktywatory, które najlepiej sprawdzają się przy aktywacji żużli to wodne roztwory wodorotlenków sodu i potasu, których bardzo silnie polarne jony korzystnie wpływają na rozpuszczalność glinokrzemianów w roztworach wodnych oraz pełnią rolę katalizatorów w czasie trwania reakcji hydratacji. Stężenie jonów aktywatora w roztworze reakcyjnym nie pozostaje bez znaczenia w tej reakcji. Zbyt niskie stężenie jonów nie będzie w stanie naruszyć metastabilnej, aczkolwiek „trwałej” struktury szkła. Wówczas potrzebne do zajścia reakcji jony będą wydzielane do roztworu zbyt wolno lub w ogóle nie będą wydzielane, co oczywiście ma bezpośredni wpływ na szybkość reakcji hydratacji. Z kolei zbyt wysokie stężenie jonów aktywatora w roztworze stabilizuje zdysocjowane w roztworze jony. Ponadto należy brać pod uwagę, że dyfuzja jonów w roztworach o dużym stężeniu przebiega wolniej.

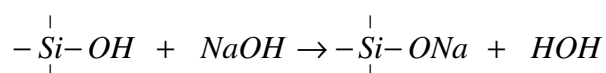
Inne aktywatory żużli stosowane w warunkach przemysłowych to gips lub anhydryt, a przede wszystkim klinkier portlandzki, a właściwie wodorotlenek wapnia powstający podczas hydratacji faz krzemianowych i podnoszący pH środowiska reakcyjnego. Wśród środków stosowanych do aktywacji żużli wielkopieczowych możemy wyróżnić [56]:

- zasadowe, np. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , szkło wodne;
- słabo kwaśne, np. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , Na_2SO_4 .

Dobór odpowiedniego rodzaju i ilości aktywatora nie jest zadaniem prostym i zależy głównie od składu chemicznego i uziarnienia żużla. Ilość niezbędnego

aktywatora jaki należy użyć (w przeliczeniu na Na₂O) waha się najczęściej w przedziale 2÷7 % w stosunku do masy żużla [4]. Stosowanie cementu portlandzkiego jako aktywatora żużli zapewnia w cementach hutniczych pH rzędu 12,3÷12,6, natomiast w przypadku spoiw żużlowo-alkalicznych pH zaczynów mieści się zazwyczaj w nieco szerszym przedziale: 12,0÷13,7.

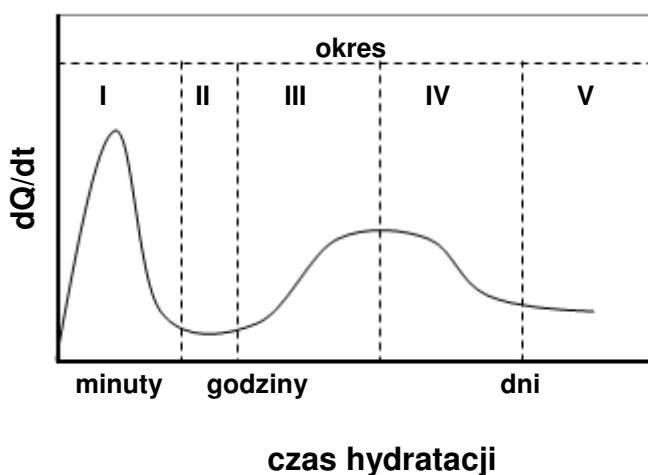
Jak już wspomniano, wysokie stężenie jonów OH⁻ w roztworze powoduje rozpuszczanie warstwy uwodnionych glinokrzemianów powstałej na powierzchni ziaren żużla przez zerwanie wiązań krzem – tlen oraz glin – tlen. Jony Si oraz Al mogą teraz swobodnie przechodzić do roztworu. Powierzchniowe grupy silanolowe $\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$ są neutralizowane w środowisku alkalicznym, w wyniku wymiany jonowej [3]:



W tej sytuacji równowaga pomiędzy fazą stałą i roztworem zależna jest od stężenia jonów OH⁻, składu warstewki na ziarnach żużla, czyli stężenia grup $\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$ i =Al-OH oraz składu roztworu.

Szczegółowymi badaniami hydratacji żużli aktywowanych związkami sodu zajmowali się m. in. Shi oraz Day [57]. W swoich badaniach wykorzystywali oni pomiary mikrokalorymetryczne. Analizując wyniki badań stwierdzili, że przebieg procesu silnie zależy od rodzaju zastosowanego aktywatora. W związku z tym faktem zaproponowali oni trzy modele hydratacji spoiw żużlowo-alkalicznych. W przypadku hydratacji żużla w roztworach NaOH (rysunek 8), po efekcie egzotermicznym obserwowanym w pierwszych minutach hydratacji, kolejny efekt związany z hydratacją obserwowany jest dopiero po kilkugodzinnym okresie indukcji. Roztwór NaOH wykazuje na tyle wysokie stężenie jonów OH⁻, że zrywane są nie tylko wiązania wapń – tlen i magnez – tlen w strukturze szkła żużlowego, ale również znaczna część wiązań krzem – tlen i glin – tlen [4]. Shi i Day [57] stwierdzili również, iż spoiwo żużlowo-alkaliczne aktywowane NaOH, nie wykazuje zmian

w długości okresu indukcji przy zwiększaniu ilości NaOH, podnoszeniu temperatury czy zmianie stosunku wodno/spoiwowego. Rośnie natomiast całkowite, skumulowane ciepło wydzielone podczas hydratacji wraz z dodatkiem NaOH, oraz przy podwyższaniu temperatury. Wzrost stosunku w/s obniża w niewielkim stopniu wydzielanie się ciepła w hydratyzujących spoiwach żużlowo-alkalicznych.



Rys. 8. Model hydratacji spoiwa żużlowo – alkalicznego aktywowanego NaOH [4].

Proces hydratacji ulega przyspieszeniu, gdy na powierzchni szklistych ziaren żużla występują defekty, odgrywające zapewne rolę centrów aktywnych, na których następuje zarodnikowanie C-S-H [58].

3.1. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego

Stwardniały zaczyn żużlowo – alkaliczny posiada bardziej zwartą mikrostrukturę niż typowe zaczyny z cementu portlandzkiego. Przede wszystkim, czego dowodzą m. in. badania Häkkinera [30,59,60], charakteryzują się one zwiększoną porowatością żelową. Wykazują również mniejszą porowatość kapilarną przy tym samym w/s w porównaniu ze stwardniałymi zaczynami cementowymi. Rodzaj powstałych podczas hydratacji produktów zależy głównie od składu żużla i użytego aktywatora, ale również od warunków w jakich zachodzi hydratacja (np. temperatury, ciśnienia).

Badanie mikrostruktury cementów żużlowych potwierdza występowanie różnych form uwodnionych krzemianów wapniowych w postaci C-S-H. Faza ta w zaczynach zawierających żużle jest na ogół bardziej amorficzna niż w zaczynach z cementu portlandzkiego, ale jest bardziej zwarta. Zazwyczaj jest ona bogatsza w MgO i Al₂O₃ [6], co jest wynikiem budowy i składu chemicznego żużla, a skład chemiczny fazy C-S-H powstałej w wyniku hydratacji cementów żużlowych znacznie się różni od składu uwodnionych krzemianów wapniowych powstałych w trakcie hydratacji cementu portlandzkiego - Tabela 2.

Tab. 2. Skład chemiczny C-S-H (%wag.) w stwardniałym zaczynie cementowym z dodatkiem i bez dodatku żużla wielkopiecowego (w/c = 0,4 , 20°C, po czterech latach od zarobienia) [4].

	C/S	A/C	C/(S+A)	Na ₂ O	K ₂ O
Cement portlandzki	2,03	0,06	1,81	0,03	0,11
Cement hutniczy	1,62	0,44	0,96	0,23	0,30

Voinovitch i Dron rozważając termodynamicznie problem hydratacji żużli [6] doszli do wniosku, że w przypadku aktywacji NaOH oprócz C-S-H, powstają jeszcze co najmniej dwie fazy: C₄AH₁₃ i C₂ASH₈. Założenie to potwierdzili w swoich badaniach Wang, Scrivener, Pu i Pratt [61], którzy znaleźli w produktach hydratacji spoiw żużlowo-alkalicznych aktywowanych NaOH: C-S-H (I) oraz C₄AH₁₃.

Prowadząc hydratację żużli bogatych w MgO, przy odpowiednio wysokim stężeniu aktywatora alkalicznego, jako produkt hydratacji zamiast C₄AH₁₃ otrzymywany był hydrotalkit [Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4H₂O] [4, 58].

Podczas hydratacji żużli w podwyższonych temperaturach często tworzy się tobermoryt, hydrogranaty oraz uwodnione glinokrzemiany wapnia o składzie zbliżonym do C₃AS₂H₂. W wyższych temperaturach żel zaczyna koagulować i tracić związaną wodę. Wówczas z uwodnionych krzemianów i glinianów zaczynają tworzyć się struktury zeolito-podobne, a jeśli proces prowadzony jest wystarczająco długo to pojawiają się również zeolity sodowe. Jak donoszą inni badacze [62 - 64], w podwyższonych temperaturach krystalizują również foshagit Ca₈[Si₆O₁₇](OH)₆,

hibshitt/katoit, tobermoryt. Wielu badaczy sygnalizuje, iż częściej formują się uwodnione krzemiany sodowo-wapniowe niż glinokrzemiany sodowo-wapniowe, które często są identyfikowane jako zeolity [3].

Hydratacja „części” żużla, która zdążyła podczas ochładzania przejść w fazę krystaliczną, czyli gehlenitu, merwinitu lub generalnie melilitów czy innych struktur krystalicznych przebiega bardzo wolno w porównaniu do szybkości hydratacji faz szklistych. Jednak hydratacja takich faz prowadzi do powstawania hydratów o większym udziale form krystalicznych [3].

Bardzo istotną cechą charakteryzującą spoiwa żużlowo-alkaliczne jest całkowity brak portlandytu wśród produktów hydratacji spoiwa. Fakt ten jest istotny z tego powodu, iż w stwardniałych zaczynach z cementów portlandzkich portlandyt stanowi fazę najmniej odporną na działanie czynników korozyjnych.

Warto także podkreślić, iż produkty hydratacji spoiw żużlowo-alkalicznych posiadają mniejszą rozpuszczalność, przez co ich trwałość przewyższa trwałość produktów hydratacji cementu portlandzkiego.

Rozpuszczalność produktów hydratacji cementu portlandzkiego, czyli głównie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2SH_2 , C_3AH_6 jest na poziomie $0,5 \div 1,5$ g/l, natomiast rozpuszczalność uwodnionych krzemianów wapnia i hydrogranatów wynosi $0,035 \div 0,05$ g/l, a rozpuszczalność węglanów i alkalicznych glinokrzemianów jest jeszcze niższa [23].

3.2. Właściwości spoiw ze szkieł glinokrzemianowych

Mechaniczne właściwości spoiw żużlowo - alkalicznych, jak również szybkość narastania wytrzymałości dają się modyfikować w dosyć szerokim zakresie poprzez dobór odpowiedniej powierzchni właściwej spoiwa, stężenie i rodzaj aktywatora oraz zmianę warunków dojrzewania zapraw i betonów [22,23,45,46].

Zakres wytrzymałości dla betonów wykonanych przy użyciu spoiw glinokrzemianowych jest bardzo szeroki i może wynosić od 20 MPa do 100 MPa przy dojrzewaniu naturalnym i naparzeniu a przy zastosowaniu autoklawizacji nawet do 120 MPa [65].

Bardzo korzystną cechą jaką wykazują betony ze spoiw glinokrzemianowych jest możliwość zastosowania do ich wykonania kruszyw gorszej jakości, tzn. zawierających znaczne ilości części pylastych (głównie ilastych), bez większego wpływu na właściwości betonów. Procesy hydratacji spoiw żuźlowo – alkalicznych przebiegają w środowisku silnie alkalicznych ługów, które reagują z minerałami ilastymi występującymi w kruszywach, tworząc z nimi nierozpuszczalne uwodnione glinokrzemiany analogiczne do naturalnych zeolitów [65]. Ługi alkaliczne aktywują chemicznie powierzchnię piaskowych i pylastych frakcji kruszywa, co umożliwia stosowanie kruszyw znacznie drobniejszych niż w technologii betonów produkowanych na cemencie portlandzkim.

Istnieje jeszcze wiele innych korzystnych właściwości fizycznych i chemicznych betonów wykonanych w oparciu o spoiwa żuźlowo-alkaliczne [3,22,23,45,46,59]. Należą do nich m.in.:

- wyjątkowo niskie ciepło hydratacji – niższe nawet od ciepła hydratacji cementu hutniczego, co pozwala na ich racjonalne wykorzystanie podczas wykonywania wielkich masywów betonowych,
- mrozoodporność – przy niewielkiej modyfikacji dodatkami chemicznymi osiągnięte jest nawet 300 cykli zamrażania i odmrażania,
- zakres wytrzymałości na rozciąganie wynosi $0,067 \div 0,1 R_{\text{ściskanie}}$, natomiast na zginanie – $0,1 \div 0,15 R_{\text{ściskanie}}$,
- bardzo wysoki stosunek wytrzymałości uzyskiwanej bezpośrednio po obróbce cieplnej do wytrzymałości uzyskanej po 28 dniach dojrzewania – zwykle 0,8 do 0,9 wytrzymałości końcowej,
- podwyższona odporność na korozję chemiczną ze względu na brak Ca(OH)_2 w produktach hydratacji,
- zwiększona trwałość zbrojenia zapewniona przez wysokie pH zaczynu,
- zwiększona wodoszczelność dzięki mniejszej ilości porów kapilarnych oraz dużej ilości porów żelowych.

Wymienione powyżej cechy betonów opartych na spoiwach żuźlowo – alkalicznych stwarzają duże możliwości stosowania ich w nowoczesnych konstrukcjach, wymagających przede wszystkim dużej trwałości betonu [45]. Jak to już było

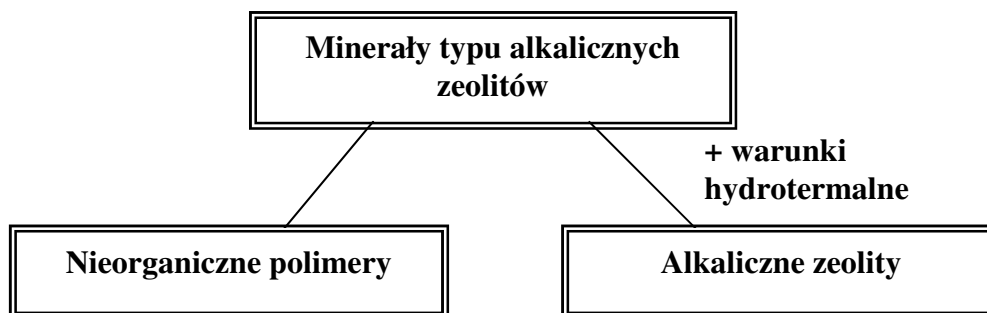
wcześniej wspomniane, w znacznym stopniu możemy zaprojektować własności użytkowe takich spoiw poprzez zmianę powierzchni właściwej żuźla, rodzaju aktywatora czy warunków dojrzewania. Otrzymujemy więc materiał wiążący, który możemy łatwo dostosować do naszych potrzeb poprzez modyfikację wcześniej wymienionych cech.

4. Zeolity i geopolimery

4.1. Zeolity – budowa i pochodzenie

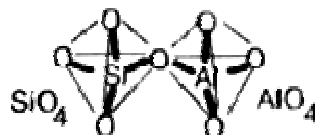
Zeolity to uwodnione krystaliczne glinokrzemiany metali grup I i II układu okresowego. Wykazują one charakterystyczną strukturę porów, których rozmiar ($0,3 \div 1\text{nm}$) zależy od rodzaju i struktury zeolitu [66-68]. Pierwszy tego typu minerał został odkryty ponad dwieście lat temu, a dzięki ich specyficznym właściwościom rozpoczęto szeroko zakrojone prace nad otrzymywaniem syntetycznych zeolitów, których obecnie znanych jest ponad 100 [69].

W naturalnych zeolitach stosunek molowy krzemu do glinu (Si/Al) w sieci krystalicznej mieści się w granicach 1 – 6 [66,68]. Strukturę szkieletu tworzą występujące na przemian tetraedry AlO_4 i SiO_4 , przy stosunku molowym Si/Al=1. W syntetycznych zeolitach atomy krzemu mogą być zastąpione przez german, a atomy glinu przez gal, chrom, żelazo, bor lub rzadziej inne pierwiastki. Zeolity można również zdefiniować jako krystaliczne, nieorganiczne polimery składające się z tetraedrów MeO_4 , które połączone są ze sobą za pomocą wspólnych dla dwóch tetraedrów jonów tlenu. Szczególnie interesującym wydaje się być fakt, iż zeolity zaobserwowane zostały jako produkty powstałe podczas reakcji hydratacji w układach $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, które aktywowane były alkaliem. Związki te powstają jako produkty hydratacji zarówno w układach $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ jak i w układach $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Wyróżnia się dwa rodzaje struktur zeolitycznych, które powstają w wymienionych układach, w odmiennych warunkach [68].



Struktura nieorganicznych polimerów jest zbliżona do klatkowej budowy, jaką posiadają zeolity, główna różnica polega na braku uporządkowania dalekiego zasięgu [70]. W zależności od uporządkowania bliskiego zasięgu wyróżniamy trzy podstawowe jednostki strukturalne:

- Poli (sialate)



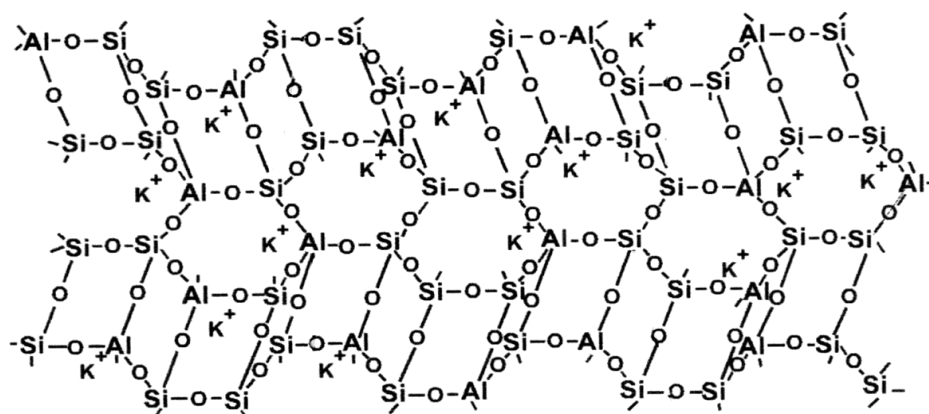
- Poli (sialate-siloxo)



- Poli (sialate-disiloxo)

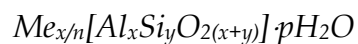


Nazwa „nieorganiczne polimery”, czy też geopolimery, których wyidealizowaną strukturę przedstawia rysunek 9, pochodzi od podobieństwa budowy łańcuchów geopolimerów i łańcuchów tworzonych przez polimery organiczne.



Rys. 9. Wyidealizowana budowa geopolimeru K-Poly (sialate-siloxo) [70].

Krystaliczne zeolity należą do glinokrzemianów szkieletowych o ogólnym wzorze:



gdzie:

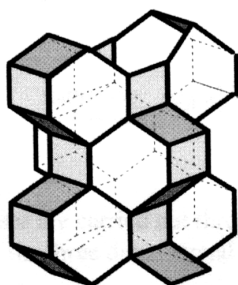
n – to ładunek kationu

Me – kationy jedno lub dwuwartościowe

y/x – zawiera się w przedziale 1 ÷ 5

p/x – zawiera się w przedziale 1 ÷ 4

Podstawową jednostką strukturalną zeolitów są pierścienie.



Rys. 10. Przykład budowy sieci krystalicznej zeolitu (sieć philipsytu) [70].

Mineralogiczne zeolity dzielą się na:

- włókniste (np.: natrolit, mordenit);
- płytowe (np.: heulandyt);
- szkieletowe (np.: philipsyt, chabazyt, fuajazyt).

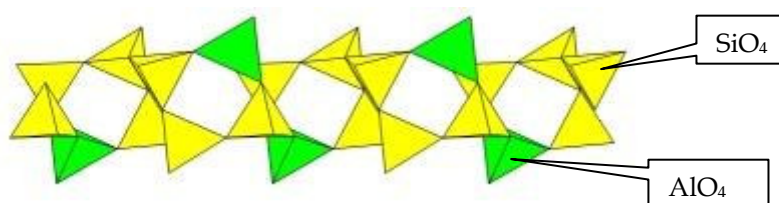
Grupę zeolitów tworzy około 40 naturalnych i 100 syntetycznych minerałów. W ich strukturze istnieją kanały i komory o ściśle określonych wymiarach - decyduje to o posiadaniu przez nie szczególnych właściwości takich jak:

- jonowymienność;
- adsorpcja gazów;
- właściwości katalityczne;
- zdolności zatrzymywania metali w swojej strukturze;
- relatywnie niska gęstość.

4.2. Geopolimery – budowa i powstawanie

Podstawową różnicą pomiędzy zeolitami a „geopolimerami”, pomijając aspekty strukturalne, jest geneza ich powstawania [70]. Zeolity powstają w warunkach zbliżonych do warunków hydrotermalnych z roztworów rozcieńczonych, natomiast proces tworzenia nieorganicznego polimeru (geopolimeru) może zachodzić w warunkach temperatury pokojowej i normalnego ciśnienia, ale wymaga wysokiej koncentracji jonów krzemu i glinu w roztworze.

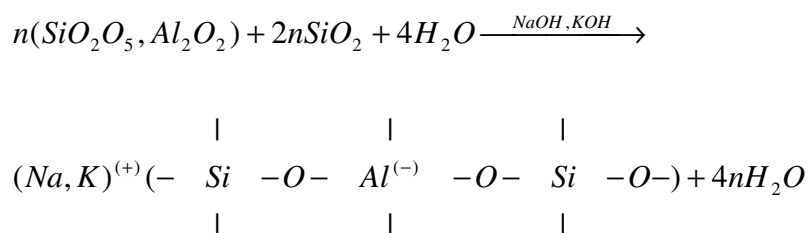
Od dłuższego już czasu grupy badaczy próbują uzyskać materiały naśladujące właściwościami naturalne zeolity lub wytworzyć materiały nie występujące w przyrodzie, ale mające z góry określone właściwości, które umożliwią wykorzystanie takiego materiału w konkretnych zastosowaniach. Trend tego typu poszukiwań nie omija również technologii materiałów wiążących, gdzie zespoły badaczy starają się z lepszym lub gorszym skutkiem uzyskać produkty o nowych właściwościach. Takimi produktami są niewątpliwie polimery nieorganiczne. Są to substancje, które łączą w sobie właściwości materiałów nieorganicznych – jak wysoka wytrzymałość, odporność termiczna, z właściwościami materiałów organicznych – dobra przyczepność. Budowę można je przyrównać do występujących naturalnie zeolitów lub minerałów z grupy skaleni [71].



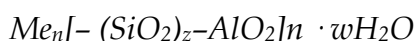
Rys. 11 Teoretyczna struktura geopolimerów [72].

Polimery takie ogólnie nazywane są geopolimerami, natomiast materiały, których produktami hydratacji są geopolimery nazywane są geocementami [72]. Tworzenie się geopolimerów może zachodzić podczas procesu polikondensacji w roztworze wodnym, czego efektem jest powstawanie materiału polimerowego. Według zaproponowanego w 1994r. przez Davidovitsa modelu, tworzenia się

geopolimerów proces ten następuje poprzez polikondensację anionów krzemotlenowych, której teoretyczny przebieg opisuje poniższe równanie [19]:



W efekcie powstaje polimerowy materiał nieorganiczny. Sytuacja taka zachodzi bardzo często w przypadku alkalicznej aktywacji metakaolinitu [62,63,73] w odpowiednich warunkach cieplno-wilgotnościowych. Powstający związek można opisać ogólnym wzorem:



gdzie:

Me – kation sodu, potasu lub wapnia

n – stopień polikondensacji

z – 1,2,3

W zależności od rodzaju i właściwości użytych składników, ich wzajemnych proporcji oraz warunków w jakich prowadzony jest proces hydratacji, wśród produktów powstających podczas reakcji, oprócz fazy amorficznej i submikrokryształicznej, mogą być formy zeolityczne, jak np. zeolit typu G o strukturze chabazytu [71]. Cementy geopolimerowe wykazują stosunkowo krótki czas wiązania. Po czterogodzinnym czasie dojrzewania w temp. 20°C, uzyskują wytrzymałości na ściskanie w granicach 20 MPa, natomiast po 28-u dniach od 70 do 100 MPa. Ponieważ geopolimery wykazują strukturalne podobieństwo do zeolitów, wykazują one również dużą zdolność immobilizacyjną metali ciężkich. Poza tym, mogą one być z powodzeniem stosowane w wielu innych dziedzinach budownictwa, dzięki takim cechom jak: wysoka wytrzymałość wczesna, niski skurcz, odporność na działanie wysokich i niskich temperatur oraz duża odporność

korozyjna [19]. O podobnych cechach donoszą między innymi Allahverdi, Attiogbe i Bakharev [4, 74-81]. Z ostatnich badań Palomo i Waila wynika, że bardzo dobre rezultaty w syntezowaniu geopolimerów uzyskuje się przy użyciu metakaolinitu oraz żużli o niskim stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [82-84]. Pojawiają się też doniesienia o uzyskiwaniu geopolimerów przy użyciu m. in. szkliwa wulkanicznego [85]. Z przytoczonych badań wynika, że stosowanie geopolimerów w miejsce tradycyjnych cementów ma bardzo wiele pozytywnych aspektów, m. in:

- wysoka wytrzymałość mechaniczna,
- podwyższona kwasoodporność,
- podwyższona odporność termiczna,
- szybszy początek wiązania,
- lepsza urabialność,
- dostępność surowców,
- niższy koszt surowców,
- mniejsze zużycie energii,
- możliwość immobilizacji toksyn.

Powyższe właściwości wykazywały zaczyny przygotowane z różnych surowców – żużli, popiołów, metakaolinitu, aktywowanej chemicznie gliny kaolinowej, bazaltów, tufów i szkieł wulkanicznych. Stosowano również różne rodzaje aktywatorów – NaOH, KOH, szkło wodne sodowe czy szkło wodne potasowe, za każdym razem przy wysokich stężeniach. Wynika z tego, iż przy zastosowaniu odpowiedniego rodzaju aktywatora produkcja materiałów wiążących nie musi być droga i skomplikowana, a dzięki opracowaniu nowych technologii zastąpienie tradycyjnych materiałów wiążących przez geopolimery może przyczynić się do znaczącej redukcji ilości emitowanego CO_2 .

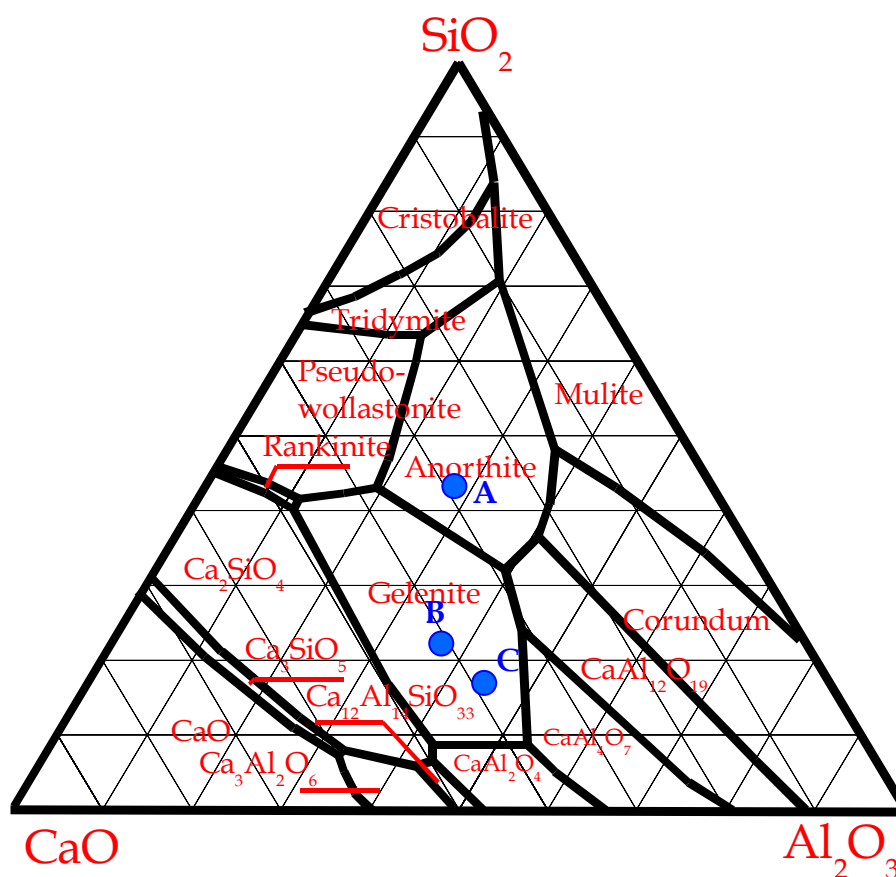
Dostępna literatura w obszarze spoiw żużlowo-alkalicznych, w większości przypadków, porusza kwestię składu chemicznego oraz fazowego powszechnie produkowanych żużli wielkopieczowych. Analiza dostępnej literatury wskazuje jednoznacznie, że kluczowym elementem hydratyzujących zaczynów żużlowo-alkalicznych gwarantującym uzyskanie pożądanych właściwości użytkowych jest jakość szkła glinokrzemianowego. Opierając się o wyniki badań licznej grupy

autorów, którzy wcześniej zajmowali się problematyką przydatności różnych szkieł żużlowych w procesach ich alkalicznej aktywacji oraz wykorzystując wyniki rozpoznawczych badań własnych postawiono tezę - "Stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w glinokrzemianowych szklach żużlowych ogrywa decydującą rolę w procesie ich alkalicznej aktywacji". Wartość tego stosunku zasadniczo determinuje szybkość procesów aktywacyjnych oraz rodzaj powstających produktów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. Przygotowanie szkieł żuźlowych

W badaniach stosowano cztery rodzaje szkieł glinokrzemianowych. Przygotowane szkła żuźlowe* różniły się stosunkiem molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Trzy spośród nich (A,B,C) były szklami o składzie chemicznym zbliżonym do gehlenitu zaś czwarte było szkłem, którego skład chemiczny odpowiadał melilitom – szeregowi roztworów stałych z układu gehlenit – akermanit. Skład tego szkła został tak dobrany, aby stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ był taki jak w szkłe „A”, co odpowiada stosunkowi molowemu gehlenit/akermanit = 0,66. Rysunek 12 przedstawia układ $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ z naniesionymi składami poszczególnych szkieł. Skład szkła „D” odpowiada składowi chemicznemu szkła „A”, z tą różnicą, że szkło „D” zawiera dodatkowo MgO .



Rys. 12. Układ trójskładnikowy $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi punktami składów poszczególnych syntezowanych szkieł glinokrzemianowych.

* W niniejszej pracy używane jest pojęcie szkła żuźlowe, lub szkła typu melilitowego bądź gehlenitowego. Pojęcia te odnoszą się do materiału uzyskanego poprzez stopienie a następnie szybkie schłodzenie przygotowanego wcześniej namiaru tlenków.

5.1 Synteza szkieł żużlowych typu gehlenitowego

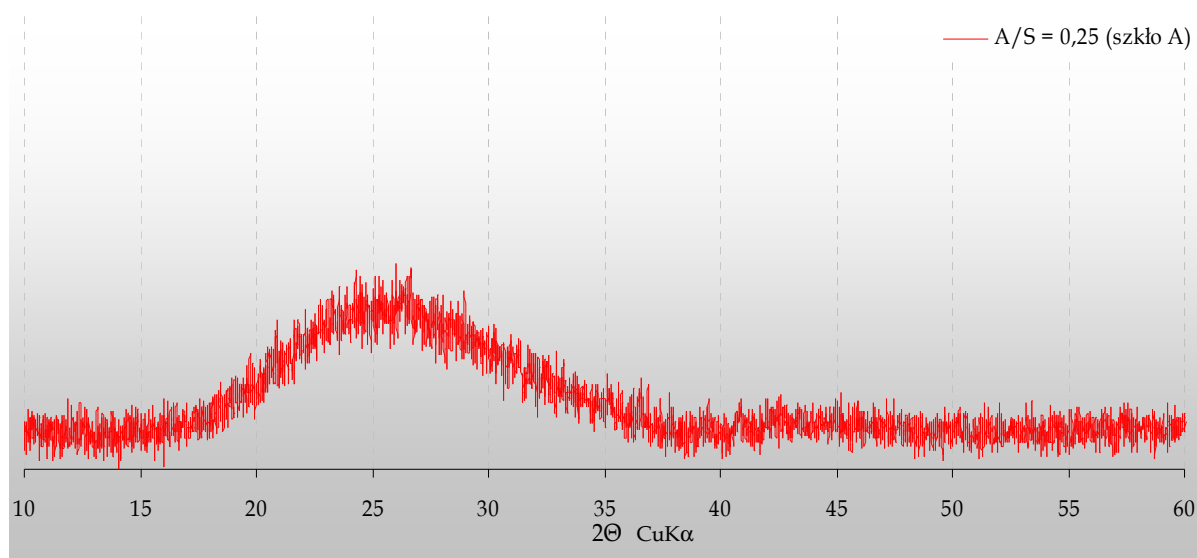
Do syntezy użyto mieszaniny składników w postaci odczynników cz.d.a. o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25; 1,0$ oraz $1,2$. Surowcami wyjściowymi do zestawienia wsadu były CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ i amorficzne SiO_2 - Tabela 3. Tak przygotowane zestawy poddano wstępnej obróbce termicznej (kalcynacji), aby zapobiec spienianiu stopu w trakcie syntezy. Wstępnie wyprażone składniki umieszczono w młynku porcelanowym i homogenizowano przez 24 godziny.

Następnie surowce poddano obróbce termicznej prowadzącej do całkowitego stopienia w piecu indukcyjnym. Temperatura wytopów wynosiła około 2000°C . Stop utrzymywano przez około 30 minut w temperaturze maksymalnej. Po tym czasie stop wyjmowano z pieca i bardzo szybko wylewno do zbiornika z mieszaniną wody i lodu. Z chwilą zanurzenia materiału w wodzie zawartość zbiornika była intensywnie mieszana. Uzyskany zastygły materiał osuszono i wstępnie rozdrobniono w młynku do średnicy ziarna ok. 1 mm. Tak przygotowane szkła rozmielono do powierzchni właściwej $400 \pm 10 \text{ m}^2/\text{kg}$ (wg Blaine'a). Składy chemiczne gotowych produktów syntezy zostały zebrane w Tabeli 3.

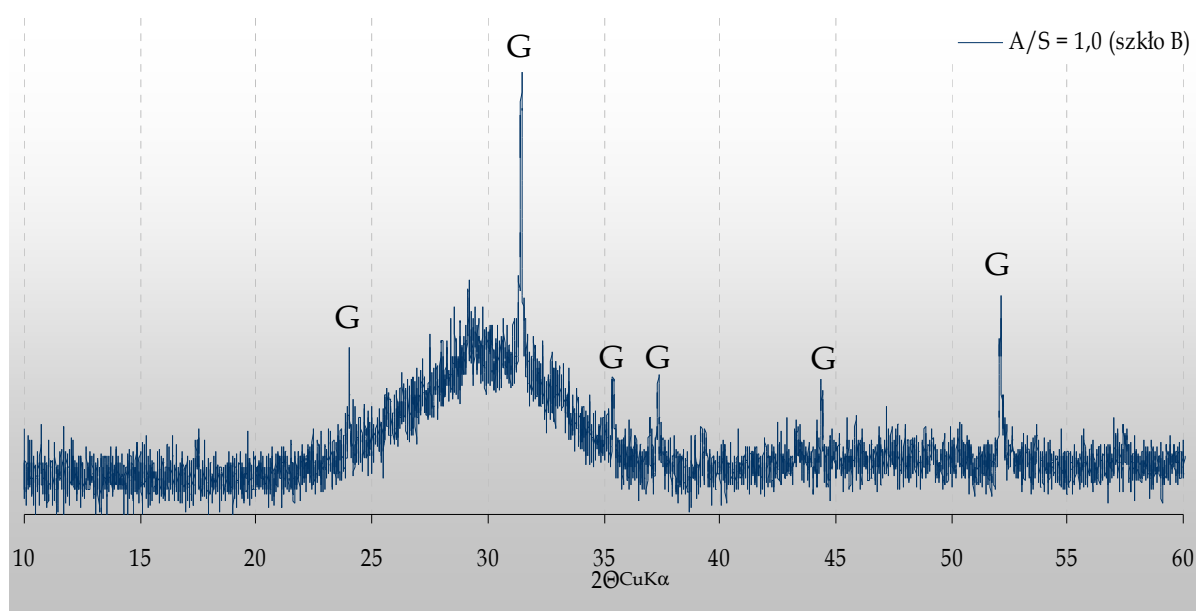
Dyfraktogramy uzyskanych szkieł przedstawiono na rysunkach 13, 14 i 15. Otrzymane dyfraktogramy wskazują na wysoki stopień zeszklenia, o czym świadczy podniesienie tła w zakresie kątów $25 \div 35^\circ$ 2θ Cu $K\alpha$. Obecne są jedynie śladowe ilości krystalicznych wtrąceń gehlenitu (G). W szkłe „A” zaobserwowano nietypowe, jak na szkła glinokrzemianowe, podniesienie tła w przedziale od 20 do 35° . Analizę zawartości fazy szklistej wykonano przy pomocy porównawczej metody Rietvelda przy użyciu ZrO_2 jako wzorca. Stopień zeszklenia otrzymanych produktów wynosił ok. 95 – 96%.

Tab. 3. Skład chemiczny szkieł żuźlowych o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$; 1,0 oraz 1,2.

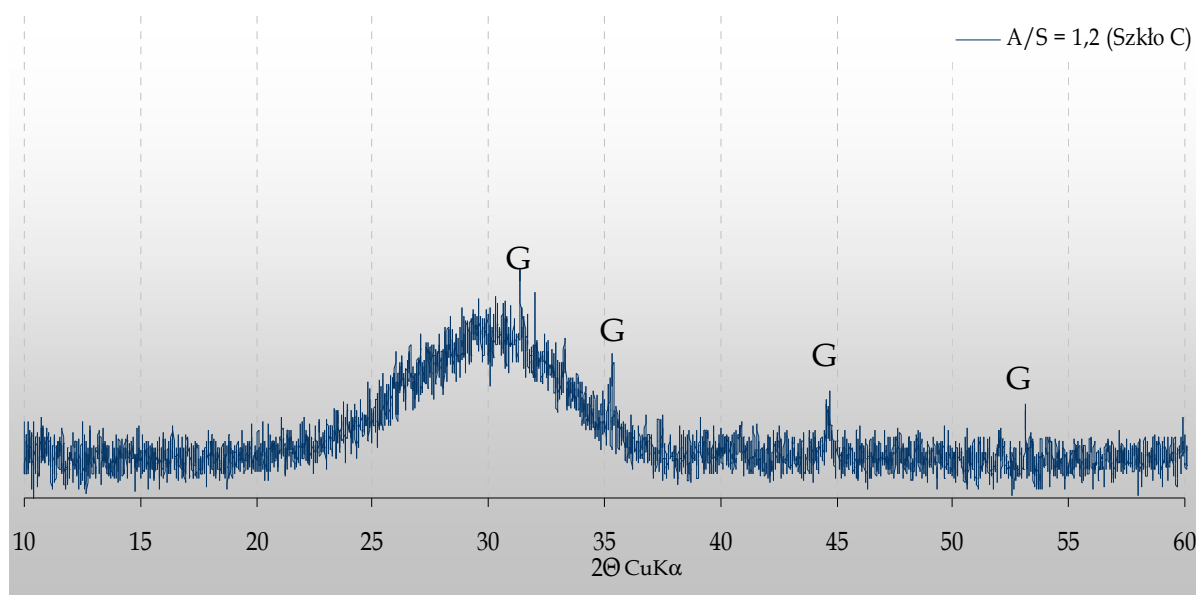
Szkło	Zawartość [% wag.]			Ilość moli			Stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2	
A	24,68	22,44	52,88	0,88	0,44	1,76	0,25
B	40,90	37,19	21,91	1,46	0,73	0,73	1,00
C	42,39	38,54	19,07	1,51	0,76	0,63	1,20



Rys. 13. Dyfraktogram szkła żuźlowego typu gehlenitowego o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,25$ (szkło „A”).



Rys. 14. Dyfraktogram szkła żuźlowego typu gehlenitowego o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,0$ (szkło „B”).



Rys. 15. Dyfraktogram szkła żuźlowego typu gehlenitowego o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,2$ (szkło „C”).

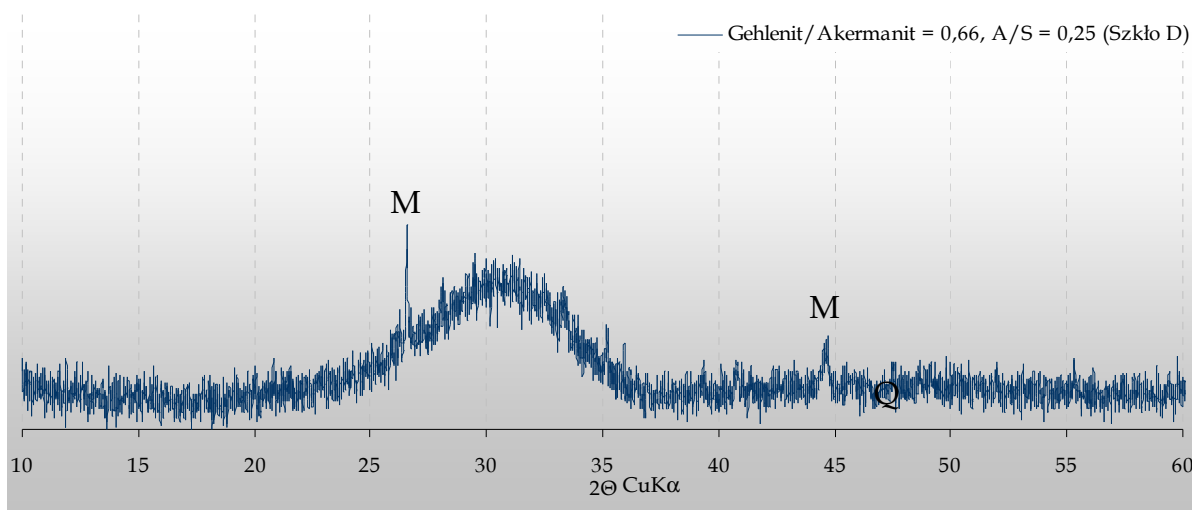
5.2 Synteza szkła żużlowego typu melilitowego ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)

Dla otrzymania tego typu szkła została zestawiona mieszanina określonych składników o stosunku molowym gehlenitu do akermanitu ($\text{C}_2\text{AS}/\text{C}_2\text{MS}_2 = 0,66$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$). Mieszanina została poddana takiej samej obróbce jak w przypadku syntezy szkieł gehlenitowych. Otrzymane szkło przemielono do powierzchni właściwej $400 \text{ m}^2/\text{kg} \pm 10 \text{ m}^2$ – wg Blaine’a). Skład gotowego produktu podano w Tabeli 4.

Tab. 4. Zawartość tlenków w uzyskanym szkłe melilitowym o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$.

Szkło	Zawartość [% wag.]				Ilość moli				Stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	
D	41,0	14,8	35,2	8,9	0,73	0,15	0,60	0,22	0,25

Dyfraktogram szkła melilitowego o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$, pokazany na rysunku 16 świadczy, podobnie jak w przypadku szkieł gehlenitowych, o bardzo wysokim stopniu zeszklenia uzyskanego materiału. Obecne są jedynie refleksy od niewielkich ilości krystalicznych wtrąceń merwinitu (M) $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, który powstał podczas ochładzania stopu.



Rys. 16. Dyfraktogram szkła typu melilitowego o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,25$ (szkło „D”).

5.3 Badanie szkieł żuźlowych metodą DTA-DSC

Zachowanie szkieł w trakcie ogrzewania opisuje szereg charakterystycznych temperatur, w których właściwości fizykochemiczne szkieł ulegają stosunkowo szybkim zmianom [8]. Substancje ulegające zeszkleniu wskutek studzenia przechodzą ze stanu ciekłego w stan amorficznego ciała stałego, przy czym ich właściwości makroskopowe (objętość, entalpia tworzenia, współczynnik załamania światła) zmieniają się w zależności od temperatury w sposób ciągły, monotoniczny i zwykle odwracalny [8]. Zmiana ta jest najintensywniejsza w temperaturze charakteryzującej szkło T_g – temperaturze transformacji. Temperatura transformacji szkieł jest jedną z najistotniejszych wielkości charakteryzującą szkło. W bardzo dużym skrócie zależność tę można przedstawić następująco.

Temperatura transformacji zależy ściśle od składu chemicznego szkieł. Z kolei skład chemiczny ma wpływ na parametry wiązań molekuł tworzących strukturę więźby szklanej. Dokładniej rzecz biorąc, ważny jest charakter wiązań jakie tworzą jony modyfikujące, które występują w szkłe. Przyjmuje się że w chemii szkła podstawowe właściwości szkieł wynikają z uporządkowania bliskiego zasięgu. Charakter i siła wiązań występujących w szkłe są podobne jak w kryształach. Pozwala to zakładać, z pewną ostrożnością, że parametry jakimi charakteryzuje się jony w krystalochemii dotyczą również szkieł. Parametry te to:

- ładunek (wartościowość lub stopień utlenienia)
- promień atomowy (i/lub jonowy)
- tendencja do deformacji (polaryzowalność)
- potencjał jonizacji
- elektroujemność

Jest więc oczywiste, że zmiana składu chemicznego szkieł pociągnie za sobą zmianę wszystkich wielkości fizycznych i chemicznych charakteryzujących szkło, które są zależne od parametrów wiązań. Do wielkości tych należą:

- rozszerzalność cieplna
- moduł sprężystości
- napięcie powierzchniowe
- lepkość

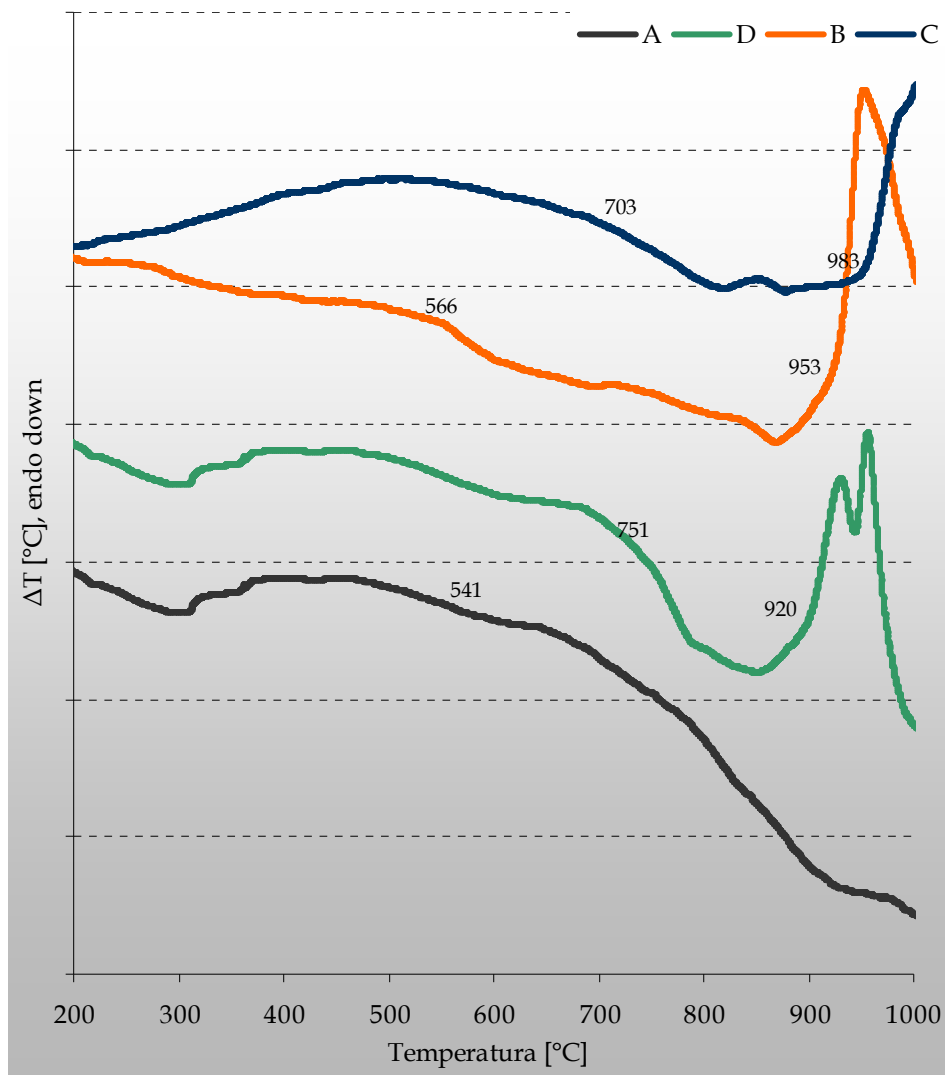
- gęstość powyżej temperatury transformacji
- przewodnictwo elektryczne
- straty dielektryczne
- trwałość więźby szklanej

Część tych wielkości (jak np. trwałość więźby szklanej, która charakteryzuje szkła pod względem odporności na działanie wody, kwasów i zasad) zależy również od zjawisk i reakcji powierzchniowych jak np. szybkość chłodzenia lub tzw. przeszłość termiczna (czas i warunki przechowywania). Zatem znając temperaturę transformacji szkła oraz rozważnie analizując jego skład chemiczny i skutki jakie niesie ze sobą wprowadzenie do więźby szklanej alkaliów lub modyfikatorów można wyciągać wnioski dotyczące właściwości szkła. Najczęściej, wprowadzenie do więźby szklanej dodatkowych jonów, poza szkłotwórczymi objawia się „rozluźnieniem” więźby. Miarą stopnia „rozluźnienia” lub inaczej „trwałości” szkła jest poniekąd temperatura jego transformacji, którą można określić poprzez badanie metodą DTA.

Badania metodą termicznej analizy różnicowej są bardzo dobrym narzędziem pozwalającym na identyfikację minerałów [86]. Jest ona szczególnie przydatna przy identyfikacji minerałów ilastych. Metoda ta jest również doskonałym uzupełnieniem klasycznych metod badań wykorzystywanych do identyfikacji produktów hydratacji. Istnieje szereg prac, w których autorzy analizowali krzywe DTA szkieł [5,9,87,88]. Dane literaturowe ułatwiły interpretację uzyskanych krzywych DTA. Przebieg przemian fazowych, zachodzących w trakcie ogrzewania zsyntezowanych szkieł oraz ich hydratów rejestrowano przy pomocy termoanalyzera DTA-7 firmy Perkin - Elmer. Do przeprowadzenia kalibracji termoanalyzera użyto czystego aluminium i złota. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu. Próbkę szkła o masie 60 mg ogrzewano w tyglach platynowych ze stałą szybkością grzania 10°C/min, od temperatury pokojowej do 1000°C. Omówiony sposób postępowania pozwolił na określenie następujących wielkości :

- temperatury przemiany stanu szklistego, (T_g) rejestrowanej w punkcie połowy wysokości endotermicznego załamania na krzywej termicznej,
- zmiany ciepła molowego w temperaturze przemiany (ΔC_p),

- temperatury krystalizacji, określanej jako maksimum efektu krystalizacji ($T_{kryst.}$),
- wartości entalpii krystalizacji ($\Delta H_{kryst.}$),
- parametru określającego trwałość termiczną badanych szkieł, obliczanego na podstawie różnic temperatur $\Delta T = T_{krys.} - T_g$.



Rys. 17 Krzywe DTA czystych szkieł.

Tabela 5. Charakterystyka termiczna przemian fazowych zachodzących w trakcie ogrzewania poszczególnych próbek.

Nr próbki	T_g [°C]	ΔC_p [J·g ⁻¹ ·°C ⁻¹]	$T_{\max \text{ krys.}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{kryst.}}$ [J·g ⁻¹]	$\Delta T = T_k - T_g$ [°C]	Ilość moli				$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
						CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	
A	541	0,502	-	-	-	0,88	0,44	1,76	-	0,25
B	566	0,804	953	2,18	387	1,46	0,73	0,73	-	1,0
C	703	2,366	983	4,431	262	1,51	0,76	0,63	-	1,2
D	751	4,203	920	2,03	169	0,73	0,15	0,6	0,22	0,25

Duża zawartość CaO w składzie szkieł wiąże się ze wzrostem ilości wiązań Ca - O o jonowości - 0,707, co objawia się „rozluźnieniem” więzby szklanej. Jonowy charakter wiązań Ca - O obecnych w strukturze jest przyczyną tego rozluźnienia. Wzrost zawartości Al_2O_3 w więzbie szkła również czyni ją słabszą. Wzrastającą zdolność do krystalizacji, wraz z relatywnym wzrostem ilości CaO w strukturze, potwierdza obniżenie wskaźnika trwałości termicznej ΔT oraz wzrost entalpii krystalizacji.

Tabela 6. Jonowość wiązań w strukturze szkła [89].

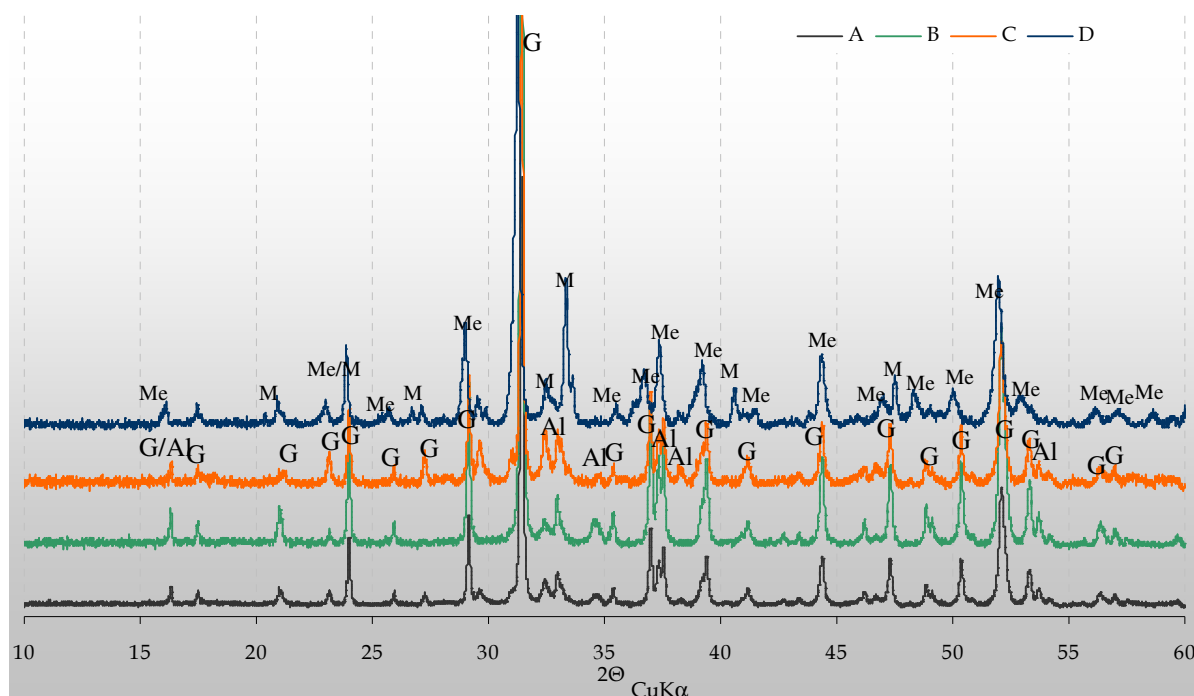
Wiązania chemiczne kation - tlen	L	I_g	mostki tlenowe	ΔL	ΔI_g
Ca - O	1,425	0,707	Ca - O - Si	0,685	0,279
Si - O	2,410	0,428	Si - O - Si	1,00	0,000

ΔL - Parametr lokalizacji wiążącego elektronu - parametr sztywności wiązania chemicznego.

I_g - jonowość wiązania chemicznego, parametr elastyczności więzby.

Zsyntezowane szkła z układu CaO - Al_2O_3 - SiO_2 podczas ogrzewania wykazują charakterystyczne efekty termiczne pojawiające się w materiałach szklistych. Analiza krzywych DTA z rysunku 17 wykazuje, że obecność dobrze widocznego efektu przemiany stanu szklistego w badanych szklach jest ściśle związana z egzotermicznym procesem krystalizacji gehlenitu, a w przypadku szkła „D” merwinitu i melilitu, o czym świadczy podwójny efekt egzotermiczny przy wartościach w zakresie 920 - 970°C. W rozważanej grupie szkieł relatywny wzrost

zawartości CaO powoduje generalnie przesunięcie temperatury transformacji T_g w kierunku wyższych wartości. W przypadku szkła „A”, zawierającego największą ilość krzemionki, wartość ΔC_p towarzysząca transformacji stanu szklistego jest najniższa i wynosi 0,502. Fakt ten wskazuje na wzrost trwałości więzby krzemianowej utrudniającej krystalizację. Wzrost zawartości Al_2O_3 powoduje skokową zmianę ciepła molowego ΔC_p od wartości 0,502 do 2,366 wskaźnika wzrostu entropii konfiguracyjnej. Wzrost ten spowodowany jest zwiększeniem ilości zerwanych wiązań chemicznych w trakcie przemiany stanu szklistego, na skutek wprowadzenia kationów Al^{3+} do krzemianowej struktury szkła.



Rys. 18. Dyfraktogramy czystych szkieł wyprażonych w temp. 950°C.

Z przedstawionych krzywych wynika, że we wszystkich badanych próbkach zachodzi przemiana fazowa charakteryzowana przez efekt egzotermiczny przy temperaturze ok. 950°C. W związku z tym, badane próbki wyprażono w tej temperaturze przez dwie godziny, a następnie otrzymany materiał poddano badaniu metodą XRD. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 18. Z załączonego dyfraktogramu widać, że skład produktów dewitryfikacji poszczególnych szkieł w temperaturze 950°C jest podobny. Skład dewitryfikatów szkieł „A”, „B” i „C” jest w zasadzie taki sam i jest to głównie gehlenit (G) oraz nieznaczne ilości Al_2O_3 (Al).

W skład zdewitryfikowanego szkła „D” wchodzi głównie melilit (Me) – minerał z szeregu roztworów stałych gehlenit – akermanit - $\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$, oraz merwinait (M) – $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$. Omawiane dyfraktogramy są również potwierdzeniem poprawności syntezy szkieł przygotowanych do badań w ramach niniejszej pracy.

6. Przygotowanie zaczynów

Do realizacji założonego celu pracy konieczne było przeprowadzenie badań przebiegu procesów alkalicznej aktywacji przygotowanych syntetycznych szkieł żużlowych o modelowym składzie, a następnie wykonanie badań na stwardniałych zaczynach. W badaniach zaczynów wykorzystane zostały techniki badawcze obejmujące badanie wydzielania ciepła podczas hydratacji, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (X-ray Diffraction - XRD), magnetyczny rezonans jądrowy (Nuclear Magnetic Resonance - NMR), termiczną analizę różnicową (Differential Thermal Analysis - DTA), elektronową mikroskopię skaningową (Scanning Electron Microscope - SEM), analizę dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS) oraz analizę widm w podczerwieni (Infra-Red - IR). Wykonano także oznaczenie wytrzymałości na ściskanie. Z przygotowanych szkieł wykonano zaczyny, a następnie zaformowano próbki w postaci beleczek o wymiarach 10x10x60 mm. Tak zaformowane zaczyny dojrzewały w różnych warunkach. Pierwsza część próbek dojrzewała w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej $\geq 95\%$. Druga seria próbek dojrzewała przez 24 godziny w warunkach takich jak pierwsza seria, po czym próbki poddano autoklawizacji przez 12 godzin w temp. 230°C.

Hydratację szkieł żużlowych przeprowadzono w środowisku alkalicznym przy użyciu wodorotlenku sodu. Ilość wprowadzanego aktywatora wynosiła 1,2%, 3,5% lub 7% (procent wagowy) w przeliczeniu na Na_2O w stosunku do ilości użytego szkła

W Tabeli 7 przedstawiono składy próbek zaczynów żużlowych.

Tab. 7. Skład zaczynów spoiwowych poddanych badaniom i oznaczenie próbek.

Oznaczenie	Ilość aktywatora
	Na ₂ O [% wag.]
AN1	1,2
AN3	3,5
AN7	7,0
BN1	1,2
BN3	3,5
BN7	7,0
CN1	1,2
CN3	3,5
CN7	7,0
DN1	1,2
DN3	3,5
DN7	7,0

NaOH w odpowiednich ilościach dla każdej serii rozpuszczono w wodzie zarobowej. Konieczna, do zarobienia zaczynów, ilość wody została określona podczas wstępnych prób formowania belek. Przyjęty stosunek w/s przedstawia Tabela 8. Pomimo bardzo zbliżonego rozdrobnienia szkieł żużlowych, obserwowano znaczne różnice w zapotrzebowaniu zaczynów na wodę, co należy wiązać z istotnymi różnicami w aktywności poszczególnych żużli. Mieszanie zaczynów odbywało się w specjalnie przygotowanym do tego celu mikserze, zbudowanym w taki sposób, aby w możliwie krótkim czasie opróżnić pojemnik z zaczynem i zaformować beleczeni (10x10x60 mm).

7. Wpływ rodzaju szkła żużlowego na właściwości zaczynów

Wszystkie badania w tej pracy, za wyjątkiem czasu twardnienia i ciepła hydratacji, wykonano dla próbek po 28 dniach hydratacji w warunkach naturalnych. Próbki przetrzymywane były w szczelnie zamkniętych naczyniach, nad powierzchnią wody, w temperaturze jaka panowała w laboratorium, czyli średnio 20°C. Jako warunki naturalne rozumiane są warunki w jakich przebywała próbka przez 28 dni. Próbki do badań, do których wymagane było przygotowanie próbek proszkowych przygotowano przez wysuszenie do stałej masy w temp. 105°C, rozdrobnienie w moździerzu agatowym a następnie przetarcie przez sito o rozmiarze oczka 0,063mm. W celu porównania właściwości zaczynów przygotowanych na bazie poszczególnych szkieł przeprowadzono badania czasu twardnienia oraz określono wytrzymałość na ściskanie uzyskanych spoiw. Ponadto oznaczono ciepło hydratacji zaczynów metodą mikrokalorymetrii, a stwardniałe zaczyny poddano analizie składu fazowego oraz obserwacjom w mikroskopie skaningowym. Skład zaczynów w układzie szkło - aktywator przedstawiony jest w Tabeli 7 i obejmuje zestawy oznaczone jako: AN1, AN3, AN7, BN1, BN3, BN7, CN1, CN3, CN7 dla szkieł typu gehlenitowego oraz odpowiednio dla szkła melilitowego DN1, DN3 i DN7.

7.1. Czas twardnienia i cechy wytrzymałościowe zaczynów

Wyniki badań właściwości fizycznych zaczynów oraz ich czasy twardnienia* przedstawiono w Tabeli 8. Zasadnicze różnice, szczególnie w zakresie aktywności objawiającej się czasem twardnienia, występują pomiędzy szklami A i D ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$, szkło melilitowe) i pozostałymi szklami żużłowymi (B i C) o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ i 1,2. Czas twardnienia szkła „A” wynosi około 24h i praktycznie ilość wprowadzonego aktywatora nie wpływa na kształtowanie tej cechy. Szkło „D” okazało się być bardziej aktywne i w przypadku tego szkła dało

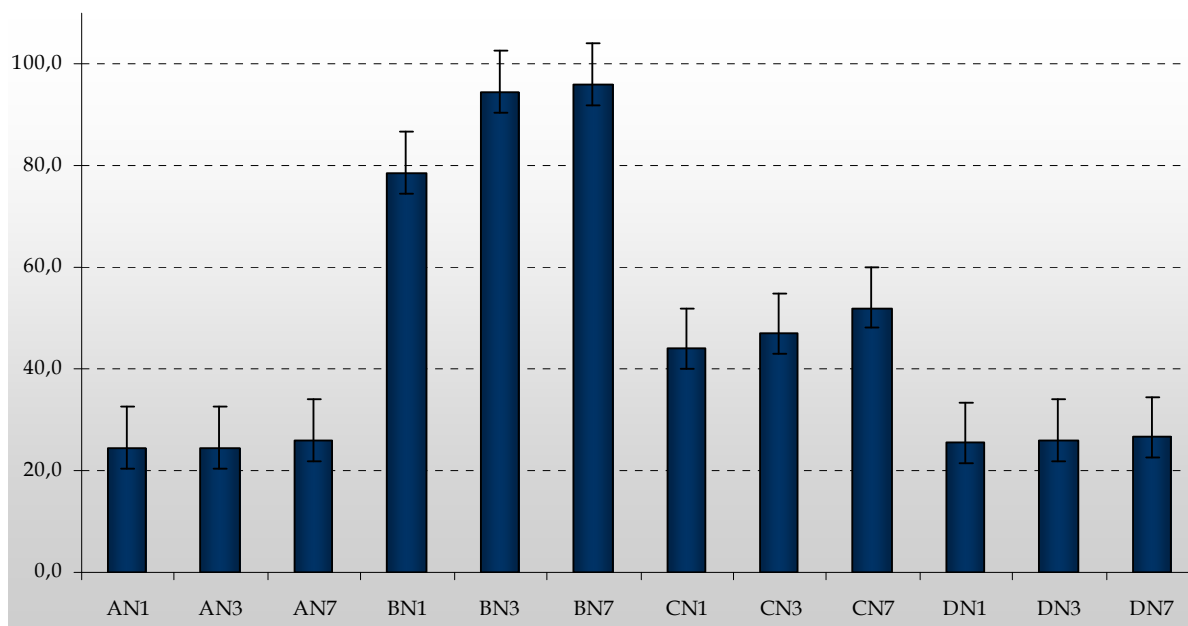
* Jako czas twardnienia rozumiany jest czas, po jakim próbka przestaje być plastyczna i można ją swobodnie rozformować.

się zauważyć wpływ aktywatora w przeciągu pierwszej doby dojrzewania. Zaczyny aktywowane 1,2% dodatkiem Na_2O twardniały po ok. 24h, natomiast przy większych ilościach aktywatora czas ten uległ skróceniu do ok. 12h. Wyniki uzyskane dla tego rodzaju szkła w zakresie wytrzymałości na ściskanie są stosunkowo niskie (24,5 – 28,0 MPa). Aktywność szkieł gehlenitowych jest znacznie większa. Czas twardnienia tych szkieł jest bardzo krótki a zmierzona wytrzymałość na ściskanie stosunkowo wysoka (zbliza się nawet do 100 MPa). Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że szkła gehlenitowe o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ zbliżonym do 1, a zatem takim jak wskaźnik czystego gehlenitu, pozwalają uzyskiwać spoiwa o najwyższej wytrzymałości na ściskanie. Uzyskane wyniki badań ukazują także istotny wpływ ilości wprowadzanego aktywatora

na rozwój cech wytrzymałościowych szkieł gehlenitowych. Uzyskane wyniki są zgodne m.in. z badaniami J. Małolepszego, który twierdzi że najaktywniejszą fazą obecną w układzie $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ jest gehlenit [5].

Tab. 8. Czasy twardnienia zaczynów i ich cechy wytrzymałościowe.

Oznaczenie	Wskaźnik woda/spoiwo	Czas wiązania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
AN1	0,24	~24h	24
AN3	0,24	~24h	24
AN7	0,24	~24h	26
BN1	0,40	~10 sekund	78
BN3	0,40	~10 sekund	94
BN7	0,40	~10 sekund	96
CN1	0,38	~120 sekund	44
CN3	0,38	~30 sekund	47
CN7	0,38	~10 sekund	52
DN1	0,24	~24h	25
DN3	0,24	~12h	26
DN7	0,24	~12h	28



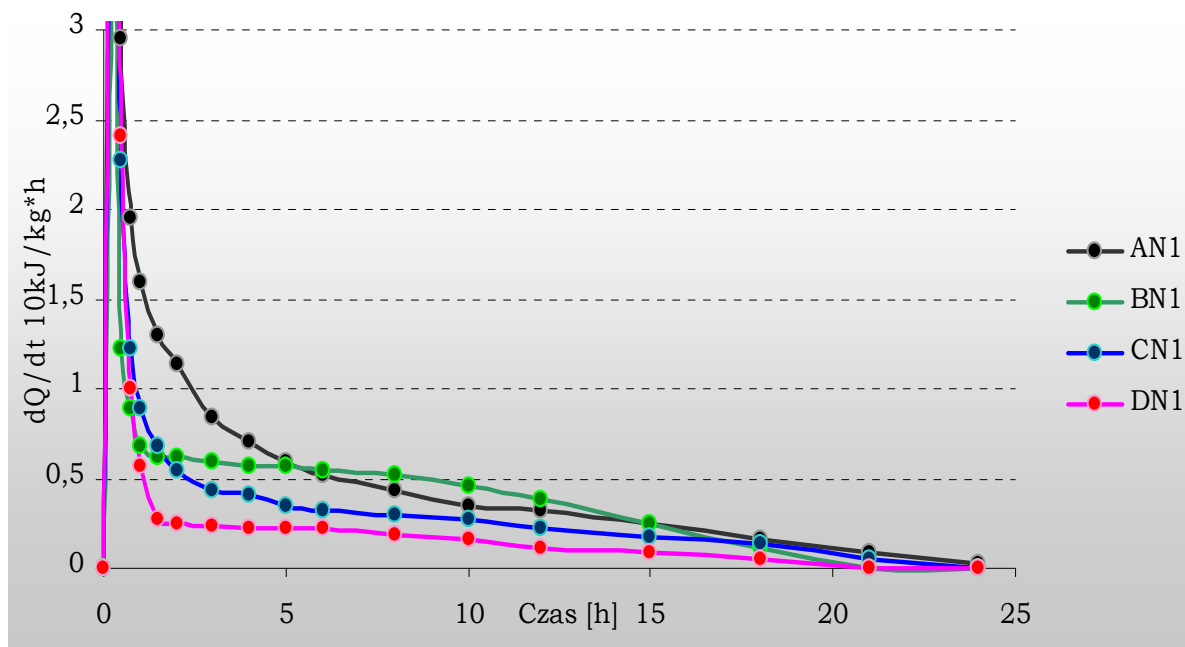
Rys. 19. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie dla poszczególnych zaczynów żuźlowych.

Przedstawione wyniki badań wytrzymałości wymagają dodatkowego komentarza. Jak wynika z wyników przedstawionych w Tabeli 8, czas twardnienia zaczynów opartych na szkłe „B” jest wyjątkowo krótki, co stwarzało pewne problemy w przygotowaniu próbek. Podobnie przedstawia się sytuacja zaczynów opartych na szkłe „C”, aktywowanych większymi ilościami aktywatora. Badanie wytrzymałości wykonane zostało na beleczkach o wymiarach 10 x 10 x 60 mm. Każdy podany wynik wytrzymałości jest wartością średnią z sześciu pomiarów. Z przedstawionego na rysunku 19 wykresu widać wyraźnie, że pomimo błędu statystycznego oraz uwzględnieniu problemów w przygotowywaniu próbek, wytrzymałości ułożyły się w czterech grupach a uzyskane wartości korelują z rodzajem użytego szkła, ilością aktywatora oraz zaprezentowanymi w tabeli 8 czasami twardnienia. Wartym podkreślenia jest fakt, iż zaczyny przygotowane na bazie szkła „B” (pomimo wysokiego stosunku w/s) wykazują najwyższą wytrzymałość spośród badanych zaczynów.

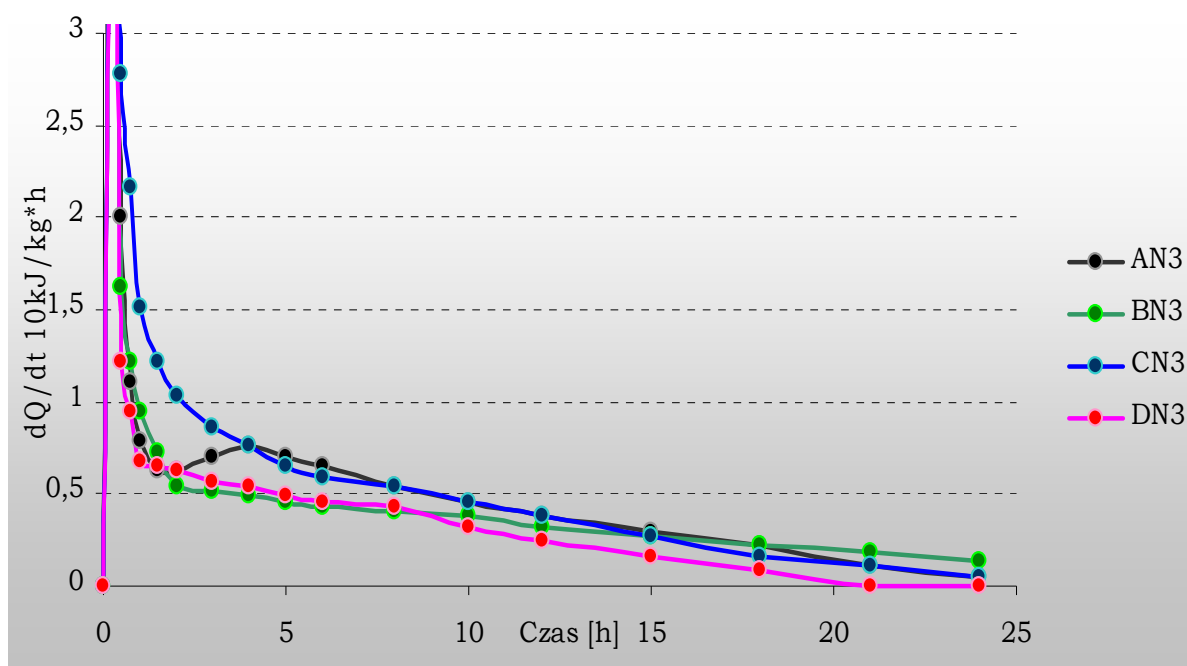
7.2. Ciepło hydratacji

Badania szybkości wydzielania ciepła w procesie hydratacji szkielek żużlowych zostały wykonane dla stałego wskaźnika W/S wynoszącego 0,5, przy zachowaniu ustalonej proporcji aktywatora w stosunku do ilości szkła. Do badań zastosowano urządzenie polskiej konstrukcji – mikrokalorymetr różnicowy BMR (IChF PAN/Warszawa). Pomiary prowadzono w sposób ciągły, w środowisku o temperaturze 25°C utrzymywanej na stałym poziomie przez termostatowanie. Uzyskane aparaturowe krzywe kalorymetryczne poddano obróbce komputerowej w celu uzyskania wykresu zależności mocy cieplnej w czasie (wykres szybkości wydzielania ciepła $dQ/dt = f(t)$). W oparciu o uzyskane wyniki obliczono także sumaryczne ilości ciepła wydzielonego w czasie hydratacji wynoszącym 24h.

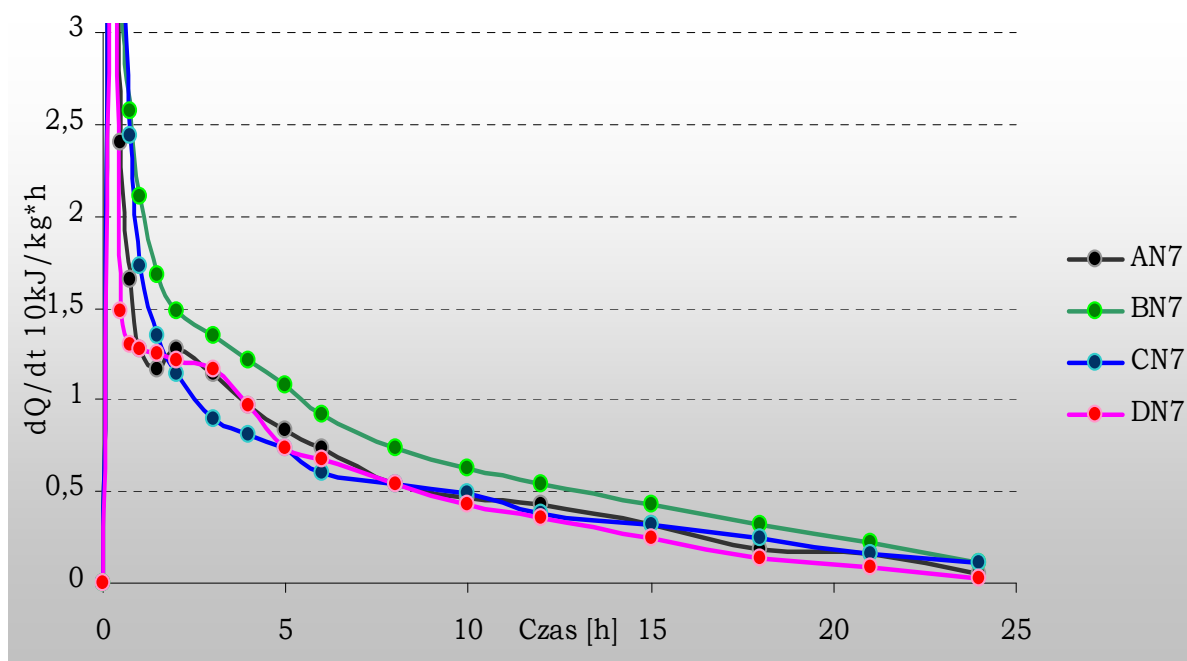
Wykresy szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu przedstawiono na rysunkach 20, 21 i 22. Wyniki obliczeń dotyczące całkowitej ilości wydzielonego ciepła w czasie pierwszych 24h hydratacji zamieszczono w Tabeli 9.



Rys. 20. Krzywe kalorymetryczne zaczynów ze szkielek żużlowych aktywowanych NaOH w ilości 1,2% Na_2O .



Rys. 21. Krzywe kalorymetryczne zaczynów ze szkieł żużlowych aktywowanych NaOH w ilości 3,5% Na_2O .



Rys. 22. Krzywe kalorymetryczne zaczynów ze szkieł żużlowych aktywowanych NaOH w ilości 7% Na_2O .

Tab. 9. Wyniki obliczeń ilości wydzielonego ciepła w trakcie pierwszych 24 godzin hydratacji szkieł żużlowych w obecności różnych ilości aktywatora (NaOH).

Oznaczenie	Ciepło twardnienia, Q_{24h} , J/g
AN1	53
AN3	79
AN7	118
BN1	89
BN3	103
BN7	140
CN1	98
CN3	124
CN7	141
DN1	55
DN3	81
DN7	121

Jak widać na zamieszczonych rysunkach, w każdym przypadku na krzywych szybkości wydzielania ciepła, w czasie pierwszych minut po zmieszaniu składników zaczynu obserwuje się wysoki pik związany z silnym strumieniem wydzielanego w tym czasie ciepła. Powszechnie uznaje się, że początkowa szybka hydratacja żużli aktywowanych wodorotlenkiem sodu jest efektem wysokiego stężenia jonów OH⁻, które mogą nie tylko prowadzić do zerwania wiązań typu Ca-O i Mg-O, lecz także wiązań Si-O i Al-O [4]. W żadnym z badanych zaczynów praktycznie nie obserwowano okresu indukcji. Szybkość hydratacji i towarzyszący temu strumień wydzielanego ciepła jest ściśle związany z ilością wprowadzonego aktywatora. Uzyskane wyniki wskazują, że znacznie szybsze wiązanie żużli gehlenitowych ma swoje uzasadnienie w większej ilości wydzielanego ciepła – jednak nie wyjaśnia to całej istoty tego zagadnienia. Zapewne nie tylko stopień przereagowania żużla decyduje o ilości wyemitowanego w trakcie hydratacji ciepła, ale także rodzaj, a przede wszystkim budowa powstających produktów, szczególnie w pierwszym okresie procesu hydratacji. Uzyskane wyniki mogą więc wskazywać na powstanie większej ilości krystalicznych produktów hydratacji szkieł, które wydzieliły więcej ciepła w trakcie procesu hydratacji.

Ilość wydzielonego ciepła w pierwszych 24 godzinach hydratacji jest związana z rodzajem szkła żużlowego szczególnie przy mniejszej ilości aktywatora. Widać wyraźnie, że jest ona najmniejsza dla szkła melilitowego i rośnie ze wzrostem wskaźnika $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Wzrost ilości aktywatora powoduje znaczne zwiększenie ilości wydzielonego ciepła, co jest szczególnie widoczne w przypadku szkła „A” i szkła melilitowego „D”. W przypadku pozostałych szkieł gehlenitowych zależność ta, choć zachowana, nie jest już tak silna. Duża ilość aktywatora zaciera różnice w ilości ciepła wydzielonego w ciągu pierwszych 24 godzin pomiędzy szklami o wysokim i niskim stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Różnica ta, jest w zasadzie niewidoczna dla szkieł gehlenitowych „B” i „C” i dla szkieł „A” i „D”, ale całkowita ilość wydzielonego ciepła jest niższa o kilkanaście procent dla szkieł o mniejszej zawartości glinu.

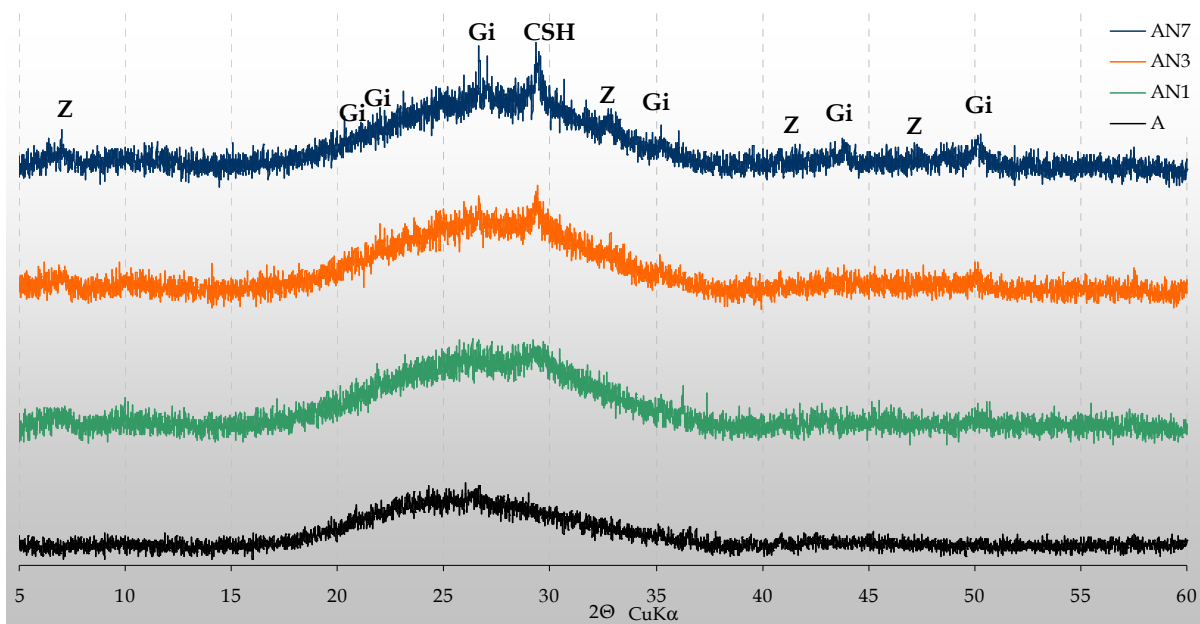
7.3. Skład fazowy zaczynów żużlowych dojrzewających w warunkach naturalnych

Badania składu fazowego stwardniałych zaczynów szkieł żużlowych aktywowanych NaOH przeprowadzono z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej, analizy DTA-DSC, NMR oraz IR uzupełnionych obrazami SEM i analizą EDS.

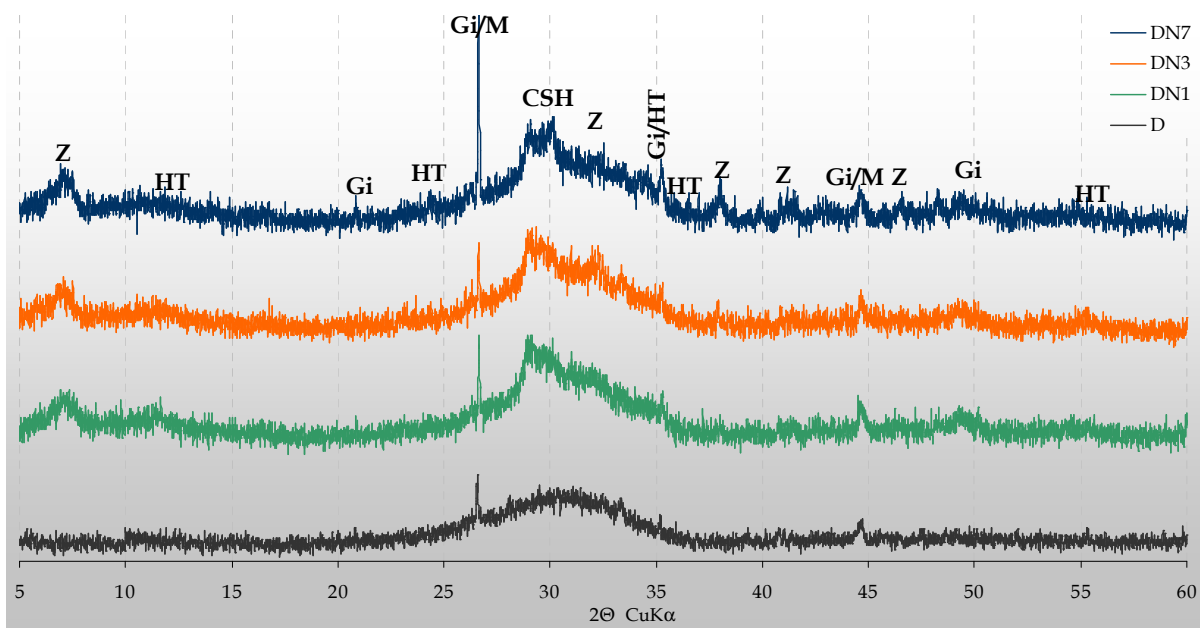
7.3.1. Badania składu fazowego zaczynów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Do badań użyto urządzenie Philips Diffractometer XPert. Uzyskane dyfraktogramy przedstawiono na rysunkach 23 - 26.

Dyfraktogramy zaczynów przygotowanych ze szkła „A” (rysunek 23) są bardzo podobne do dyfraktogramów niezhydratyzowanego szkła „A”. Na załączonym dyfraktogramie widoczne jest niewielkie podniesienie tła wynikające z obecności amorficznej fazy C-S-H. W stosunku do dyfraktogramu niezhydratyzowanego szkła widoczne są piki przy wartościach kąta 2θ charakterystycznych dla kilku zeolitów sodowych (Z) oraz dla gismondytu, oznaczonego na dyfraktogramie jako Gi - $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$. Jest to minerał należący do grupy zeolitów [90], który jest jedną z krystalicznych form fazy C-A-S-H. Dyfraktogramy zaczynów ze szkła „D” (rysunek 24), które jest bardzo zbliżone składem do szkła „A” są bardziej zróżnicowane. Obecność niewielkiej ilości magnezu w tym szkłe (w tym przypadku 8,8%) zwiększa jego aktywność. Wśród produktów hydratacji szkła „D” pojawia się więcej faz krystalicznych niż w przypadku szkła „A”. Zwiększenie ilości aktywatora nie miało większego wpływu na rodzaj powstających produktów hydratacji.



Rys. 23. Dyfraktogramy zaczynów żuźlowo-alkalicznych wykonanych na bazie szkła „A”.



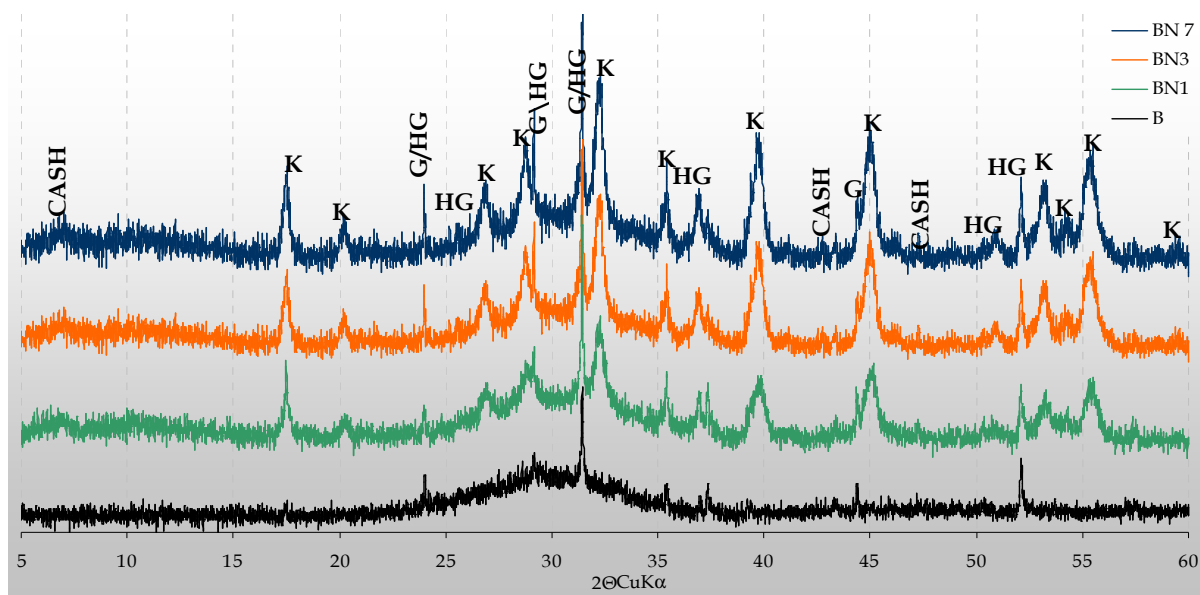
Rys. 24. Dyfraktogramy zaczynów żuźlowo-alkalicznych wykonane na bazie szkła „D”.

Piki o mniejszej szerokości połówkowej na dyfraktogramie szkła „D” usytuowane w zakresie kąta 2θ ok. $28\div31^\circ$ pośrednio świadczą o powstawaniu większej ilości krystalicznych produktów hydratacji, a pośrednio o większej aktywności szkła melilitowego „D” w porównaniu do szkła „A”. W zaczynie DN1, a szczególnie DN3 i DN7 stwierdza się, obok fazy amorficznej, obecność słabo wykrystalizowanej fazy C-S-H. Świadczy o tym pik o wartości $d = 0,307\text{nm}$. Większa ilość aktywatora alkalicznego prowadzi do pojawienia się dodatkowych pików

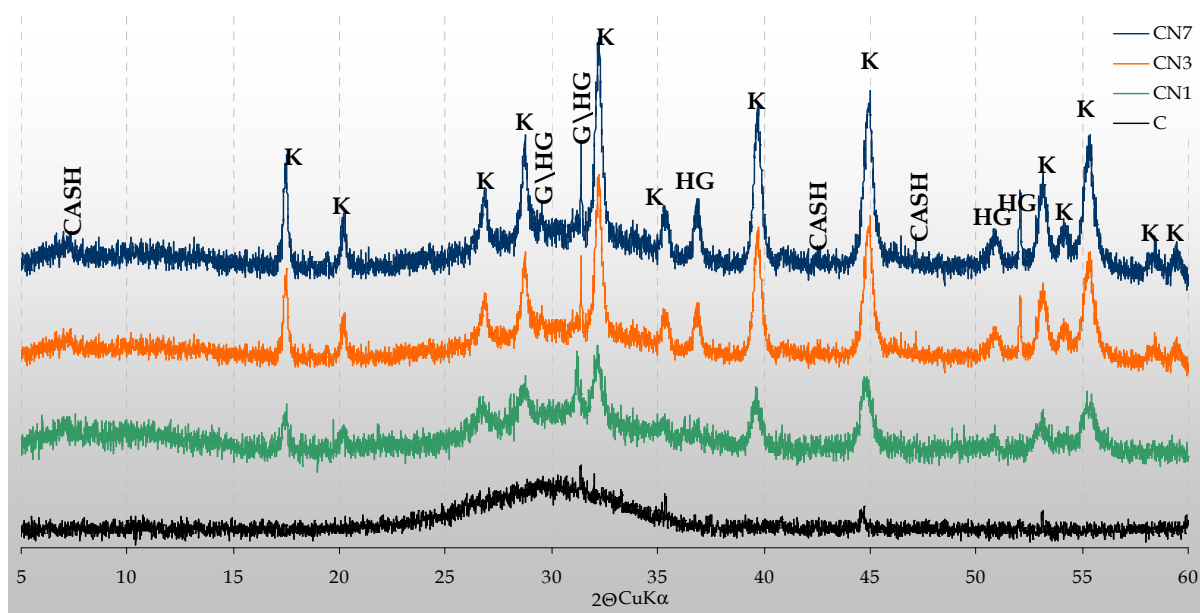
związanych z obecnością C-A-S-H, głównie w postaci gismondytu. W przypadku aktywacji szkła melilitowego dochodzi do powstawania hydrotalkitu $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HT), co potwierdza wyniki badań uzyskane w kilku wcześniejszych pracach [4,61]. Duża szerokość połówkowa pików oraz ich niewielka ilość na dyfraktogramach szkieł „A” i „D” świadczy o tym, iż w procesie hydratacji tych szkieł powstaje głównie faza amorficzna lub submikrokryształiczna, nie dająca się zidentyfikować metodą XRD. Z przedstawionych dyfraktogramów wynika, iż obecność magnezu zdecydowanie podniosła ilość krystalicznych produktów hydratacji, co pośrednio świadczy o większej aktywności szkła „D” względem szkła „A”. W czystym szkłe „D”, jak również zaczynach przygotowanych na bazie tego szkła widoczny jest silny pik przy wartości kąta 2Θ około 27° . W czystym szkłe pik ten pochodzi od merwinitu, który utworzył się w czasie chłodzenia szkła. Intensywność tego pików stopniowo rośnie, w miarę zwiększania ilości użytego aktywatora. Jednak w tym miejscu następuje koincydencja pików gismondytu i merwinitu (M). Zarówno w przypadku hydratów próbek ze szkieł „A” i „D” stwierdzono obecność niewielkiej ilości zeolitów sodowo - wapniowych (Z).

Przedstawione na rysunkach 25 i 26 dyfraktogramy próbek wykonanych z zaczynów ze szkieł o dużej zawartości Al_2O_3 są zdecydowanie inne. W obu szklach („B” i „C”) stwierdzono obecność krystalicznego gehlenitu (G) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, natomiast w hydratách stwierdzono obecność hydrogehlenitu (HG) - $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Na podstawie intensywności pików można wnioskować, że zawartość fazy C-S-H wśród produktów hydratacji szkieł „B” i „C” jest mniejsza niż w przypadku szkieł „A” i „D”. W przypadku tych szkieł stwierdzono również obecność fazy C-A-S-H, głównie w postaci krystalicznego katoitu - $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{8-6} | (\text{SiO}_4)_{1-1.5}]$, minerału z grupy hydrogranatów, oznaczonego na dyfraktogramach jako K. Intensywność pików charakterystycznych dla katoitu jest zdecydowanie większa dla zaczynów wykonanych ze szkła „C” (próbki CN1, CN3 i CN7). Mniejsza szerokość połówkowa pików obserwowanych na dyfraktogramach szkieł „C” wskazuje na ogólnie wyższy poziom krystalizacji produktów hydratacji w przypadku tego szkła. Zapewne dlatego, że proces hydratacji szkła „C” przebiega mniej gwałtownie niż w przypadku szkła

„B”, a szybkość zachodzenia procesów hydratacji jest ważnym czynnikiem determinującym rozrost kryształów. Na dyfraktogramach zaczynów przygotowanych w oparciu o szkło „B” oprócz pików charakterystycznych dla C-A-S-H zaobserwowano również piki charakterystyczne dla hydrogelenitu (HG) - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



Rys. 25. Dyfraktogramy zaczynów żużlowo-alkalicznych wykonane na bazie szkła „B”.



Rys. 26. Dyfraktogramy zaczynów żużlowo-alkalicznych wykonane na bazie szkła „C”.

Analiza XRD wykazała znaczne różnice pomiędzy produktami hydratacji poszczególnych rodzajów szkieł. Widoczne są różnice w ujęciu jakościowym

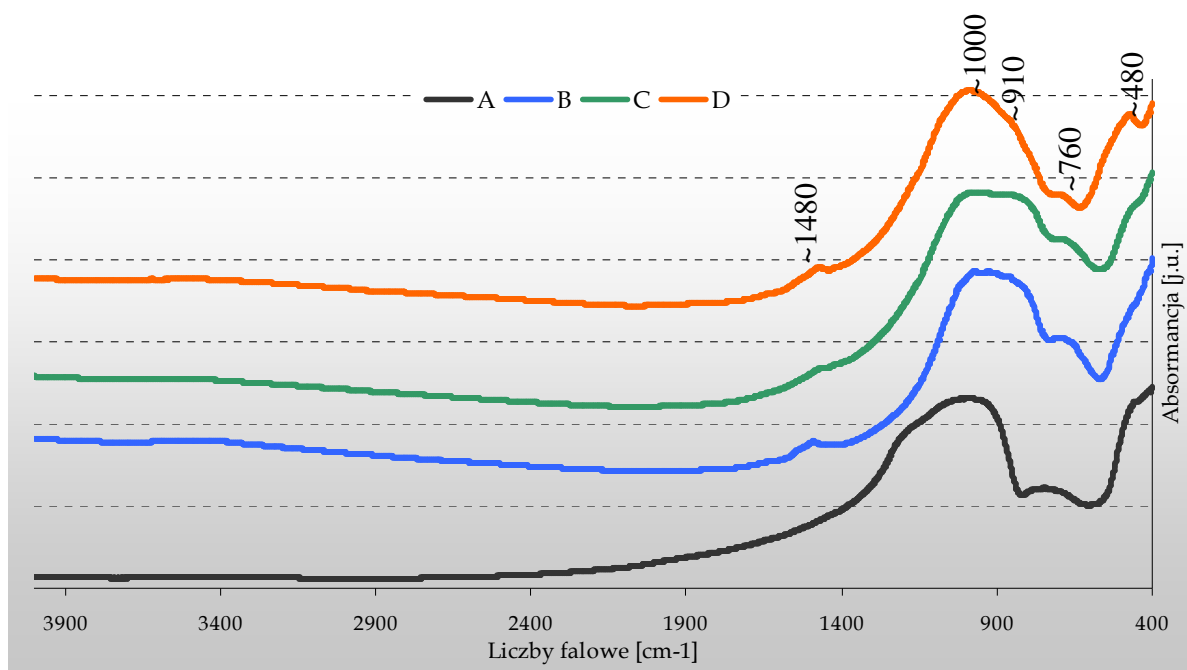
i ilościowym. Tworzące się produkty hydratacji szkieł „B” i „C” wyraźnie bogatsze są w formy krystaliczne niż hydraty szkieł „A” i „D”. Analiza dyfraktogramów wskazuje na istotny wpływ ilości jonów glinowych wprowadzonych do szkieł w trakcie wytapiania. Hydraty szkieł o małej zawartości glinu to głównie faza amorficzna oraz nieznaczne ilości fazy krystalicznej, której udział wzrasta ze wzrostem ilości użytego aktywatora. Hydraty szkieł zawierających duże ilości glinu zawierają znacznie więcej produktów krystalicznych. W przypadku tych szkieł duże ilości produktów krystalicznych obserwuje się już przy najmniejszej ilości użytego aktywatora. Wpływ ilości aktywatora jest relatywnie najmniejszy w przypadku szkła „B”.

7.3.2. Badanie zaczynów metodą spektroskopii w podczerwieni

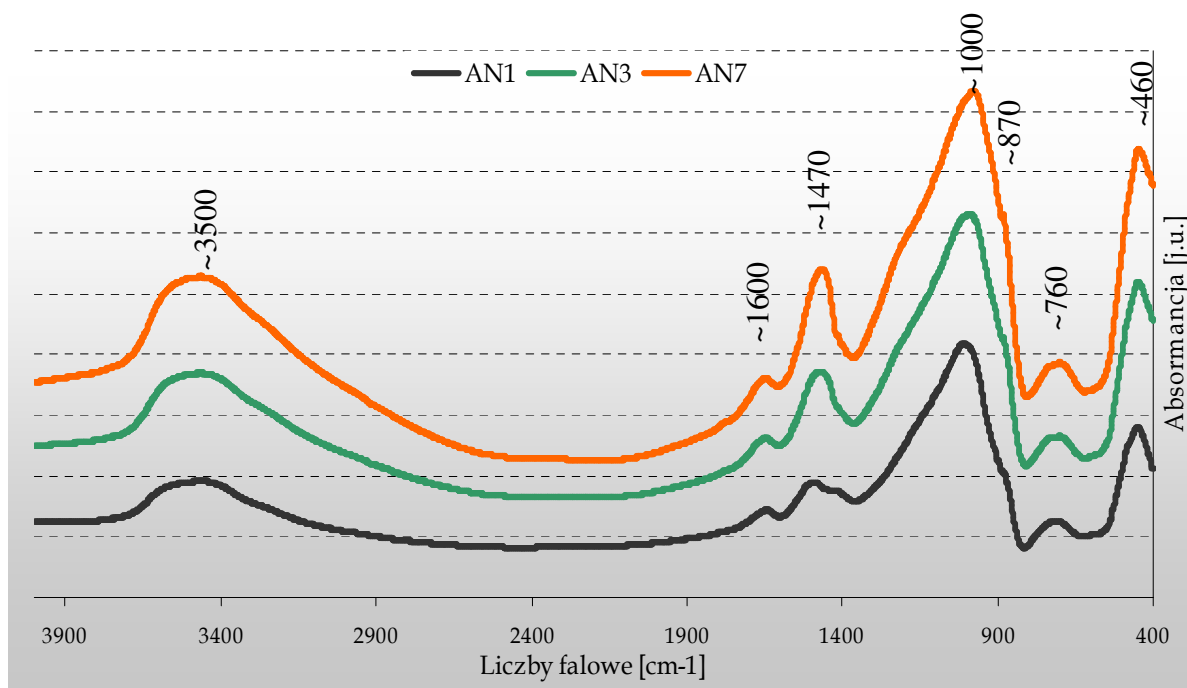
Początek badań strukturalnych metodą spektroskopii w podczerwieni to początek ubiegłego stulecia. Ponieważ metoda ta pozwala uzyskać precyzyjne dane o rodzajach wiązań występujących w badanym materiale stanowi ona doskonałe uzupełnienie szeregu metod badawczych używanych do identyfikacji produktów hydratacji. Metoda ta jest szczególnie przydatna do identyfikacji zeolitów, które bardzo trudno identyfikuje się metodami dyfrakcyjnymi. Szczególny wkład w identyfikację zeolitów metodami spektroskopowymi wnosi W. Mozgawa [66,67]. Badania analizy w podczerwieni przeprowadzono na spektrometrze działającym w zakresie środkowej podczerwieni - Bio-Rad FTS60V.

Uzyskane w wyniku badań widma, zestawiono na kolejnych rysunkach. Rysunek 27 przedstawia zestawienie widm wykonane dla czystych szkieł. Rysunki 28 do 31 przedstawiają zestawienie dla jednego rodzaju szkła, natomiast rysunki 32 - 34 przedstawiają zestawienie widm hydratów różnych szkieł aktywowanych taką samą ilością aktywatora. Na przedstawionych na rysunku 27 widmach wszystkie obserwowane pasma charakteryzują się dużymi szerokościami połówkowymi. Fakt ten wskazuje że mamy do czynienia z materiałami o bardzo wysokiej zawartości fazy szklistej. Na rysunku 28 i 29 przedstawiono widma hydratów szkła „A” i „D” po 28 dniach dojrzewania. Przy liczbie falowej ok. 3500cm^{-1} widoczne jest pasmo o dużej szerokości połówkowej. Obecność tego pasma świadczy o występowaniu grup OH^- w strukturze badanej próbki. Jednak ze względu na dużą szerokość połówkową pasma, trudno dokładnie określić pochodzenie tych grup. Obecność pasma przy liczbie falowej ok. 1620 cm^{-1} może świadczyć o tym, że znaczna ilość tych grup pochodzi od wody cząsteczkowej zamkniętej w strukturze. Z otrzymanych widm wynika, że zaczyny te nie zawierają bardziej rozbudowanych struktur przestrzennych a świadczą raczej o amorficzności powstających faz. Zwraca uwagę spadek szerokości połówkowej pasma przy wartości liczby falowej ok. 1470cm^{-1} w miarę zwiększania ilości aktywatora. Występowanie tego pasma wskazuje obecność węglanów w badanym zaczynie. Omawiane próbki zawierały znaczne ilości NaOH , który najprawdopodobniej

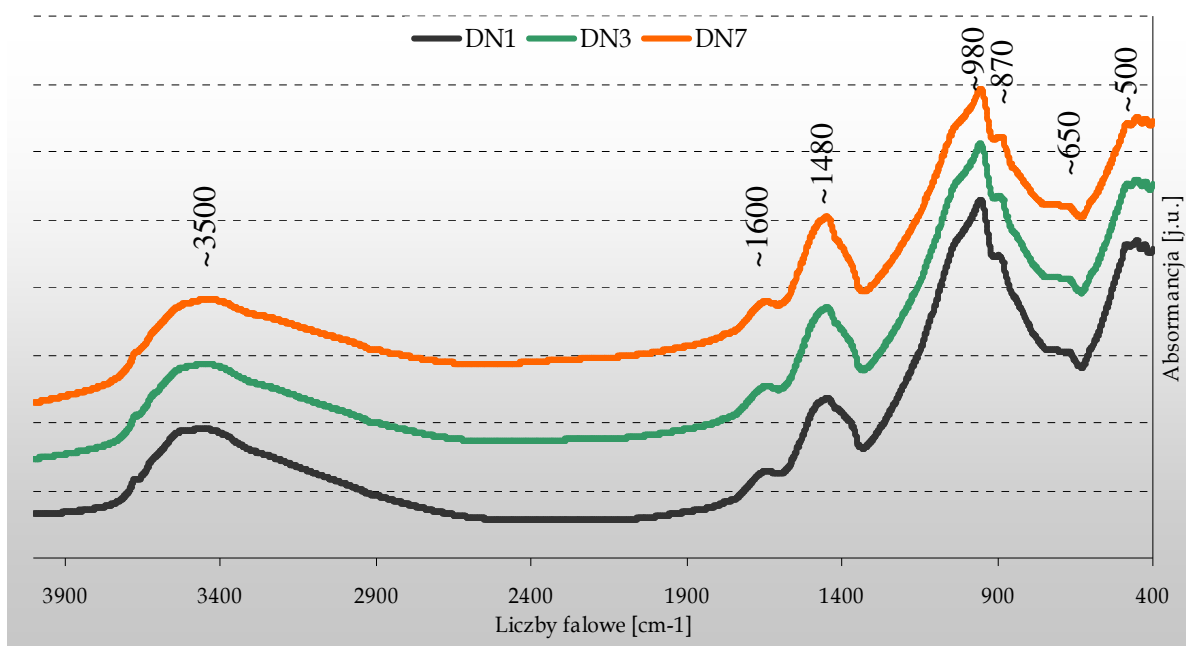
przereagował z CO_2 tworząc węglany, a wzrost ilości użytego NaOH objawił się również większą ilością powstałych węglanów. Obecność w widmach pasm przy ok. 870 cm^{-1} świadczy o tym, że w strukturze występują wiązania terminalne Si-O- lub Al-O- , czyli świadczy raczej o niskim stopniu polimeryzacji tych zaczynów. Na rysunkach 30 i 31 przedstawiono widma zaczynów przygotowanych na bazie szkieł „B” i „C”. Wykazały one występowanie znacznych ilości glinu w pozycjach oktaedrycznych, o czym świadczy pasmo położone przy liczbie falowej ok. 1000 cm^{-1} , związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Al . Wskazuje to na obecność przestrzennego szkieletu glinokrzemianowego w badanych materiałach, tym bardziej, że w zakresie $670\div 710\text{ cm}^{-1}$ występują charakterystyczne pasma świadczące o występowaniu dwóch mostków: Si-O-Si oraz Si-O-Al , wskazujących również na podstawienia krzemu glinem w pozycjach tetraedrycznych. Taka kombinacja pasm w widmie jest charakterystyczna dla fazy C-A-S-H zawierającej znaczne ilości glinu. Obecność pasm w okolicy liczby falowej 870 cm^{-1} , w próbkach z zaczynów „B” i „C” świadczy również o istnieniu wiązań terminalnych w strukturze, natomiast pojawiające się pasmo w zakresie liczb falowych ok. $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ jest charakterystyczne dla struktur zawierających pierścienie sześciocłonowe i zazwyczaj wskazuje na obecność zeolitów. Ponadto występowanie pasma o bardzo małej szerokości połówkowej przy około 1485 cm^{-1} wskazuje na obecność węglanów. W widmach szkieł „B” i „C” pojawia się pasmo przy liczbie falowej ok. 3700 cm^{-1} . Świadczy ono o występowaniu grup OH- w strukturze. Zwraca uwagę fakt, że widma dla poszczególnych próbek szkieł „B” i „C” aktywowanych różnymi ilościami aktywatora są bardzo podobne do siebie. Pośrednio świadczy to o wysokiej aktywności tych szkieł i daleko posuniętym stopniu hydratacji już przy niewielkiej ilości wprowadzonego aktywatora, gdyż zwiększenie ilości aktywatora nie wpływa na kształt widma.



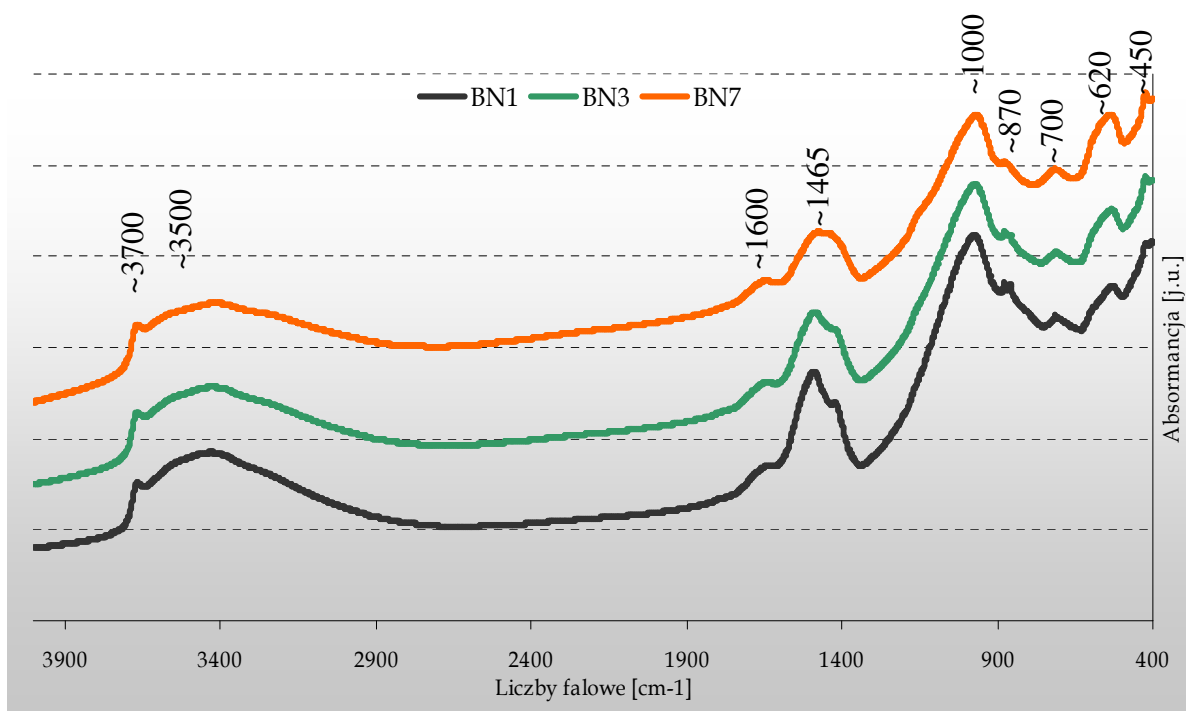
Rys. 27. Widma w podczerwieni dla „czystych” szkieł żużlowych.



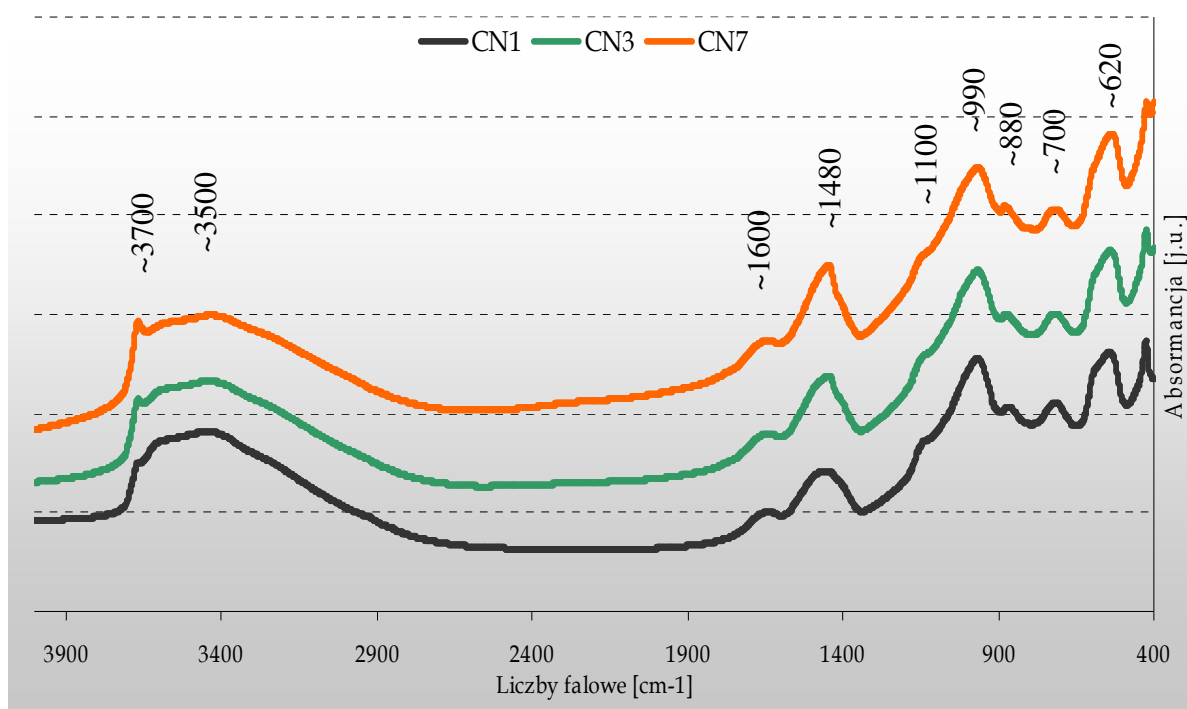
Rys. 28. Widma w podczerwieni dla zaczynów żużlowo-alkalicznych wykonanych na bazie szkła „A” po 28 dniach dojrzewania,



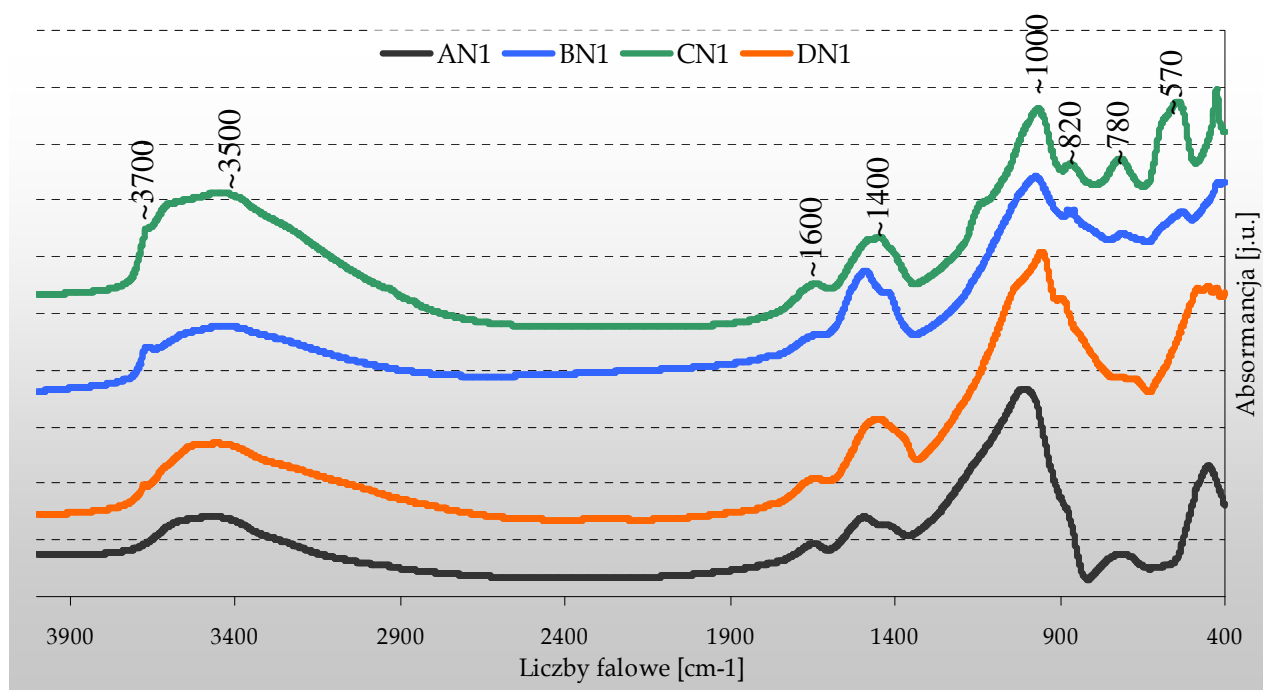
Rys. 29. Widma w podczerwieni dla zaczynów żuźłowo-alkalicznych wykonanych na bazie szkła „D” po 28 dniach dojrzewania,



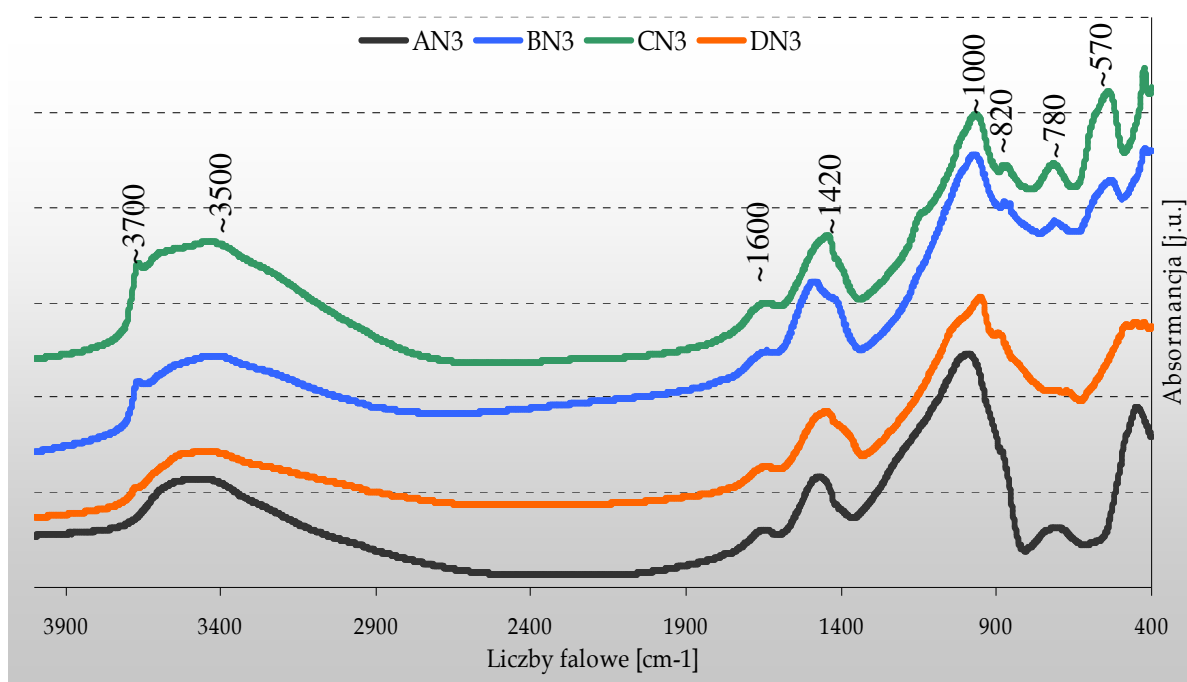
Rys. 30. Widma w podczerwieni dla zaczynów żuźłowo-alkalicznych wykonanych na bazie szkła „B” po 28 dniach dojrzewania,



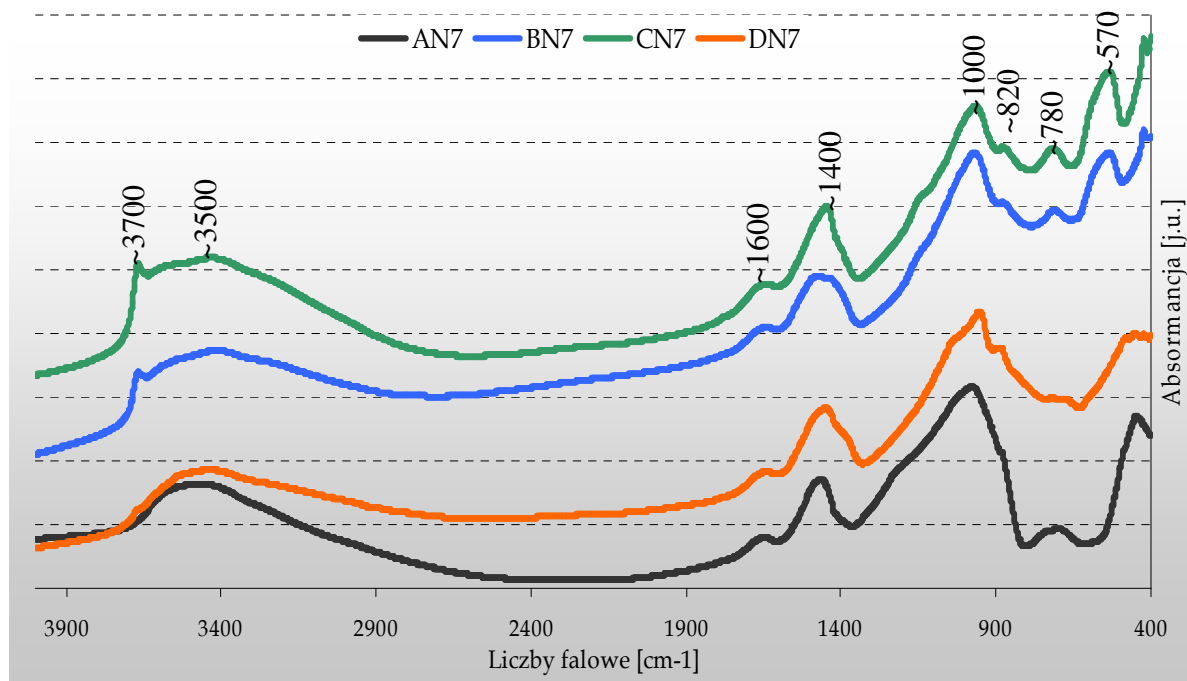
Rys. 31. Widma w podczerwieni dla zaczynów żużlowo-alkalicznych wykonanych na bazie szkła „C” po 28 dniach dojrzewania,



Rys. 32. Zestawienie widm w podczerwieni dla zaczynów żużlowo-alkalicznych, aktywowanych dodatkiem 1,2% Na_2O , po 28 dniach dojrzewania,



Rys. 33. Zestawienie widm w podczerwieni dla zaczynów żużlowo-alkalicznych, aktywowanych dodatkiem 3,5% Na_2O , po 28 dniach dojrzewania,



Rys. 34. Zestawienie widm w podczerwieni dla zaczynów żużlowo-alkalicznych, aktywowanych dodatkiem 7% Na_2O , po 28 dniach dojrzewania,

Tab. 10. Charakterystyczne liczby falowe dla różnych typów wiązań.

Liczby falowe [cm ⁻¹]	Rodzaj drgań	Wskazuje na obecność:
~ 430	Zginające O - Si - O	Mostki
~ 570	Symetryczne rozciągające Si - O - Si	Pierścienie sześcioczłonowe - zeolity
~ 700	Asymetryczne rozciągające Si - O - Al	Podstawienie glinem, glin w poz. tetraedrycznej
~ 780	Symetryczne rozciągające Si - O - Si	Mostki
~ 820	Symetryczne rozciągające Si - O - Si	Mostki
~ 880	Zginające O - H- Si - O- Al - O-	Wiązania terminalne, lub glin w pozycji oktaedrycznej
~ 950	Asymetryczne Rozciągające Si - O-	Izolowane tetraedry
~ 1000	Asymetryczne rozciągające Si - O(Al)	Mostki, tylko w tetraedrach krzemowo - glinowych
~1100	Asymetryczne rozciągające Si - O (Si)	Mostki, tylko w tetraedrach krzemowo - glinowych
~ 1400	Rozciągające	CO ₃
~ 1600	Zginające	H ₂ O
3200 - 3700	Rozciągające	OH-

Rysunki 32 - 34 przedstawiają zestawienie widm różnych szkieł z użyciem tej samej ilości aktywatora. Na przedstawionych zestawieniach widm poszczególnych próbek można wyraźnie zauważyć podobieństwo dwóch grup szkieł glinokrzemianowych - o mniejszej i większej zawartości jonów glinu w strukturze. Wśród hydratów szkieł o większej zawartości glinu zauważyć można większą różnorodność pasm w widmie. Jest to kolejny fakt wskazujący na istotne znaczenie jonów glinu w budowie szkła jak i w procesach hydratacji. Jak już wspomniano wcześniej, wpływ ilości aktywatora na rodzaj powstających produktów hydratacji szkieł „A” i „D” jest niewielki. Zauważalny jest niewielki spadek szerokości połówkowej pasm w widmie szkła „D” ze wzrostem ilości użytego aktywatora, co świadczy o wzroście stopnia przereagowania tego szkła z wzrostem ilości użytego

aktywatora, jednak nie tworzą się żadne nowe fazy. Porównując widma szkieł „A” i „D”, w szkłe melilitowym można zauważyć pojawienie się pasm w zakresie liczb falowych ok. 820 – 870 cm^{-1} . Najprawdopodobniej jest to wynikiem obecności jonów magnezowych w szkłe, dzięki którym zyskało ono na aktywności, co objawiło się powstaniem krystalicznych produktów hydratacji. Najprawdopodobniej szkło „A” jest na tyle mało aktywne, że powstaje bardzo mało produktów hydratacji, a powstające fazy mają charakter amorficzny i dają pasma o dużych szerokościach połówkowych. W przypadku szkła „B” zauważyć można wyraźny spadek szerokości połówkowej pasma przy ok. 620 cm^{-1} , powiązanego z obecnością zeolitów i zanik pasma przy liczbie falowej ok. 870 cm^{-1} związanego z obecnością wiązań terminalnych w strukturze. Charakterystyczne wartości liczb falowych dla różnych typów wiązań przedstawiono w Tabeli 10.

7.3.3. Badania strukturalne metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

Od wielu lat do badań struktur ciał stałych wykorzystywana jest metoda magnetycznego rezonansu jądrowego - NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Bardzo szybko metoda ta znalazła również zastosowanie w badaniach struktury materiałów wiążących, a szczególnie produktów hydratacji zaczynów. Używając tej metody, a następnie analizując widma ^{29}Si , Schneider i inni [73,91,92] potwierdzili zaproponowany przed laty przez Richardsona, Grovesa, Kerstena i innych [93-98] model struktury fazy C-S-H, występujący w zaczynach żużlowo-alkalicznych. Model ten charakteryzuje się występowaniem struktury łańcuchowej. Elementy łańcucha w tej strukturze powtarzają się co czwarty tetraedr. Jest to charakterystyczny element struktury wielu krzemianów wapniowych, zwany dreierketten, dopasowany do podstruktury kationowej, a więc oktaedrycznej warstwy tlenowapniowej. Dwa skrajne człony skoordynowane są bezpośrednio z warstwą oktaedryczną, zaś środkowy tetraedr pozostaje na zewnątrz. Ten właśnie tetraedr jest tetraedrem wiążącym pomiędzy sąsiednimi warstwami oktaedrycznymi [97].

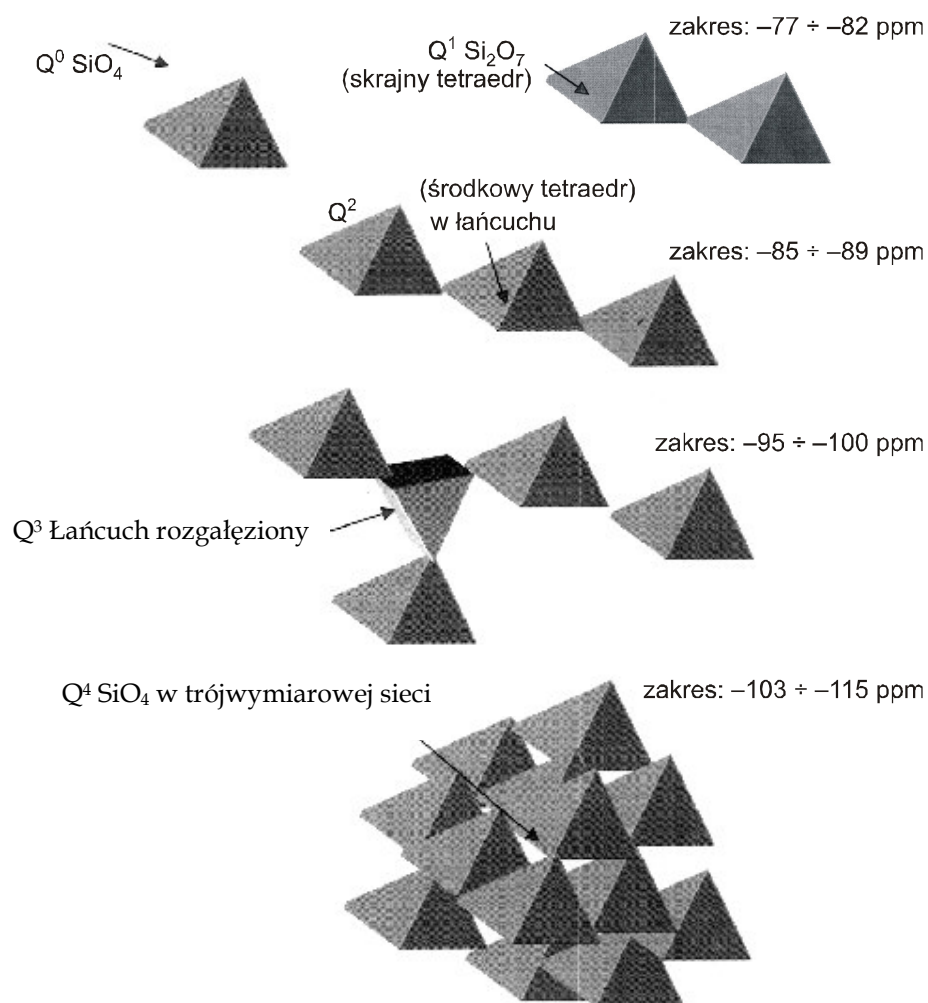
Schneider [91] dokonując pomiarów średniej długości łańcucha twierdzi, że w fazie C-S-H spoiw żużlowo-alkalicznych zachodzi znaczna polimeryzacja tetraedrów krzemotlenowych. Przy użyciu dużej ilości aktywatora, stopień

polimeryzacji jest na tyle wysoki że w fazie C-S-H występuje znacznie więcej łańcuchów dłuższych niż oktametryczne, podczas gdy w typowych zaczynach z cementu portlandzkiego lub hutniczego dominują struktury pentametryczne z niewielką ilością oktametrów [98].

Zakładając, że znaczna część jonów Si^{4+} w mostkowych tetraedrach jest podstawiana przez glin, to w strukturze powinien wystąpić niedobór ładunków dodatnich. W takiej sytuacji zrozumiała staje się obecność dużej ilości jonów Na^+ wbudowanych w fazę C-S-H w celu zrównoważenia ładunku [98]. Potwierdziła to w swoich badaniach Nocuń-Wczelik [97]. Dodatkowo podstawienie krzemu glinem powoduje przesunięcie się pików widma w kierunku wartości dodatnich od kilku do kilkunastu ppm przesunięcia chemicznego [92]. Wynika z tego, że jeśli w widmie występuje pik przy (-87) a istnieje prawdopodobieństwo podstawienia atomów krzemu przez glin w pozycji tetraedrycznej, to pomimo iż pik znajduje się w obszarze charakterystycznym dla tetraedrów typu Q^2 , prawdopodobnie oznacza on obecność tetraedrów Q^3 , w których krzem jest podstawiony glinem.

Duże możliwości w zakresie badania struktury związane z techniką NMR przyczyniły się do zastosowania magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach strukturalnych hydratów zsyntezowanych szkieł żużlowych.

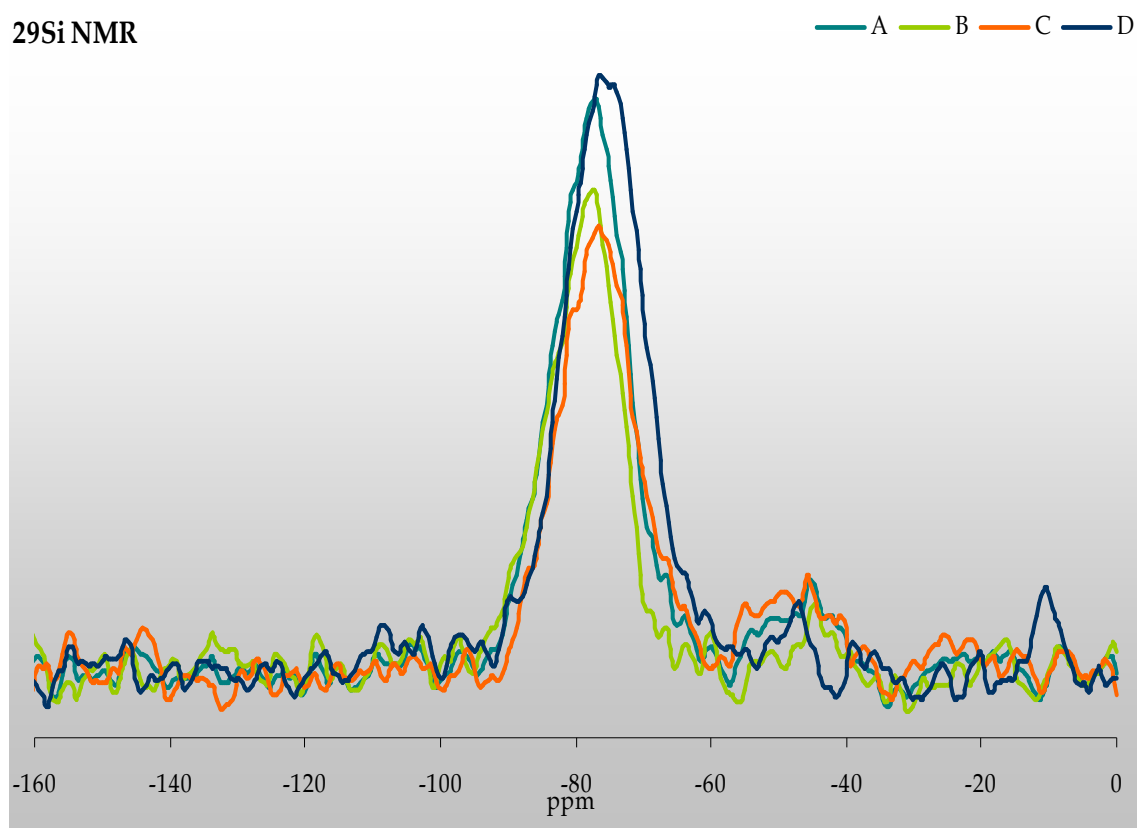
Do badań zastosowano spektrometr impulsowy NMR firmy Bruker pracujący z magnesem nadprzewodzącym 7T, wyposażony w sondę z próbką wirującą pod kątem magicznym $54^\circ 44'$ (MAS). Przeprowadzono pomiary widm MAS - NMR na jądрах ^{29}Si (częstotliwość 59,517 MHz, częstotliwość wirowania próbki 4 kHz). Widma ^{29}Si MAS-NMR wyjściowych próbek szkieł żużlowych wykazują obecność szerokiego pików położonego przy wartości (-80) ppm przesunięcia chemicznego względem TMS, charakterystycznej dla amorficznej krzemionki, obejmującej zakres typowy dla anionów krzemotlenowych typu Q^1 i Q^2 (skrajne i środkowe tetraedry w strukturze łańcuchowej, czyli tetraedry z odpowiednio jednym i dwoma mostkami atomowymi tlenu). Ze względu na podobieństwo widm w podczerwieni próbek aktywowanych różnymi ilościami aktywatora, badania NMR wykonano tylko dla zaczynów z 3,5% dodatkiem aktywatora.



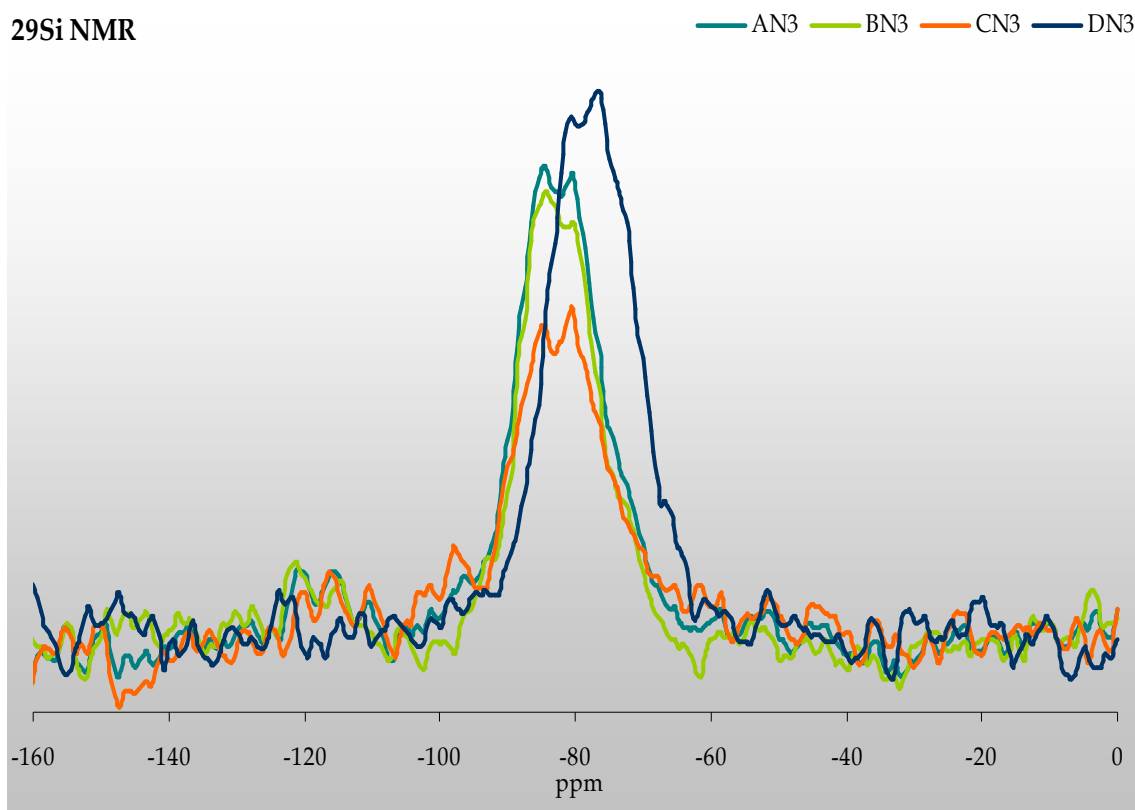
Rys. 35. Rzędowość tetraedrów w typowych strukturach krzemianowych (Q⁰ do Q⁴) [97].

Na rysunku 35 przedstawiono fragmenty struktur glinokrzemianowych zawierające typy anionów od Q⁰ do Q⁴ wraz z charakterystycznymi pasmami obserwowanymi na widmach NMR. Wszystkie pomiary widm NMR przeprowadzono dla atomów krzemu ²⁹Si MAS - NMR z użyciem TMS (tetrametylosilan) jako wzorca. Na rysunkach 36 i 37 zamieszczono widma NMR w całym badanym zakresie. Widać na nich, że interesujący przedział mieści się w całości w zakresie (-50) do (-110) ppm przesunięcia chemicznego względem TMS i analizowanie widma ograniczono do tego zakresu.

^{29}Si NMR



Rys. 36. Zestawienie widm NMR dla próbek szkieł A, B, C, D.

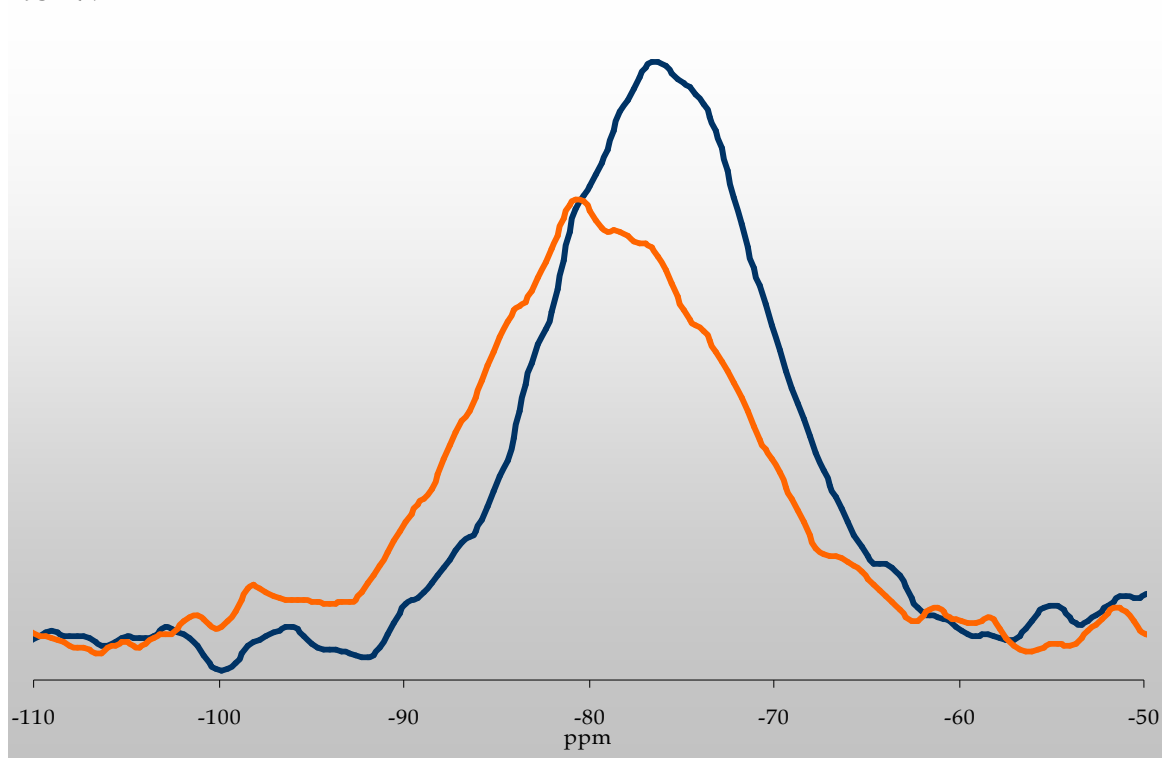


Rys. 37. Zestawienie widm NMR dla próbek zaczynów AN3, BN3, CN3, DN3.

Na rysunkach 38, 41, 44 i 47 przedstawiono zestawienie widm NMR dla czystych szkieł oraz dla zaczynów po hydratacji w warunkach naturalnych. Ze względu na amorficzny charakter, przygotowane do badań czyste szkła żużlowe nie wykazują wyraźnego rozszczepienia pasma głównego (rysunki 39, 42, 45, 48). Widma tych szkieł nie wykazują też obecności tetraedrów typu Q^4 i tym samym struktury trójwymiarowej. Podobnie brak jest tetraedrów Q^3 czy izolowanych tetraedrów Q^0 . Pomiary widm przeprowadzono również dla zaczynów sporządzonych ze szkieł żużlowych poddanych hydratacji w warunkach naturalnych (rysunki 40, 43, 46, 49). Na rysunku 38 przedstawiono zestawienie widm dla czystego szkła „A” oraz dla zaczynu AN3.

^{29}Si NMR

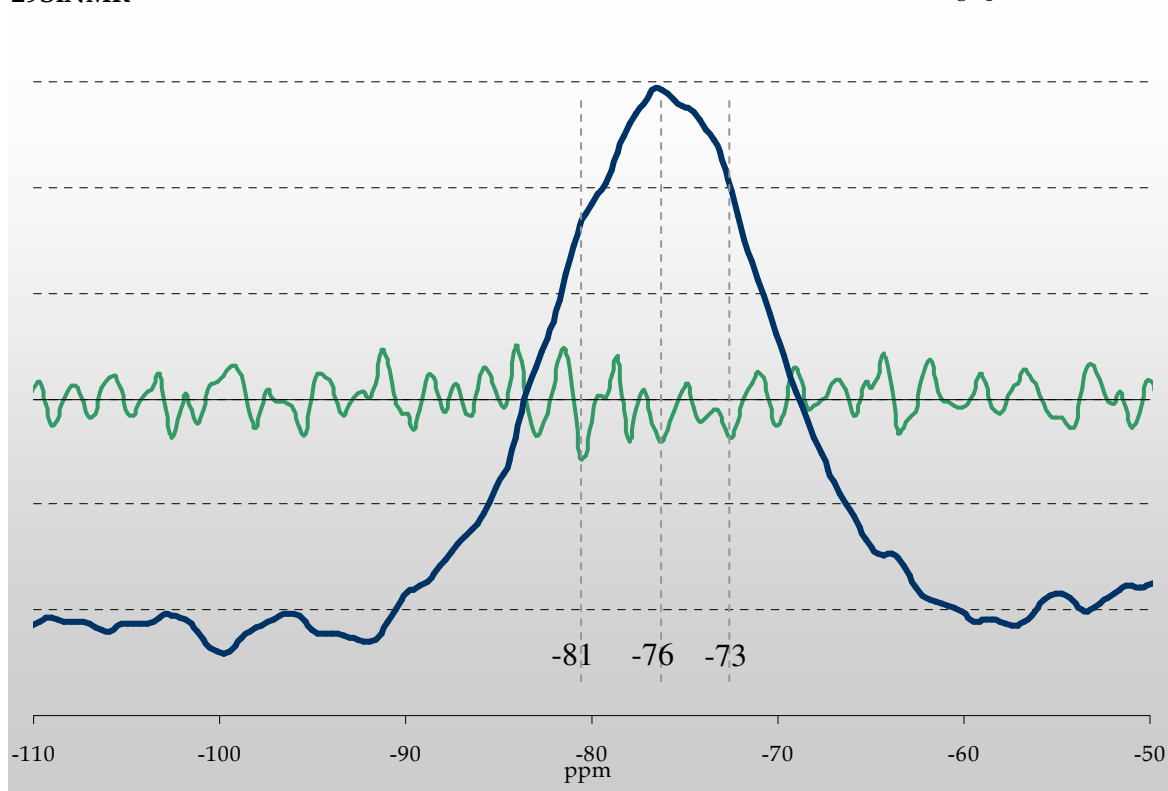
— A — AN3



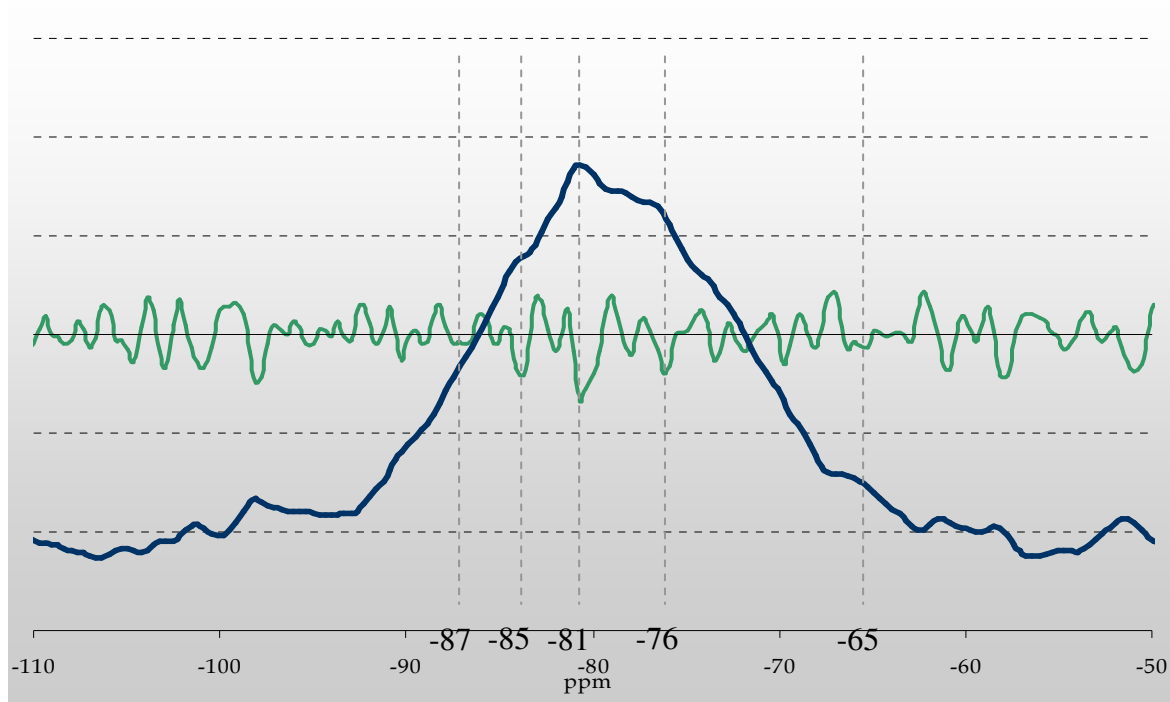
Rys. 38. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „A” i zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkło „A” po hydratacji w warunkach naturalnych.

^{29}Si NMR

— druga pochodna — A



Rys. 39. Widmo ^{29}Si NMR próbki szkła „A”.



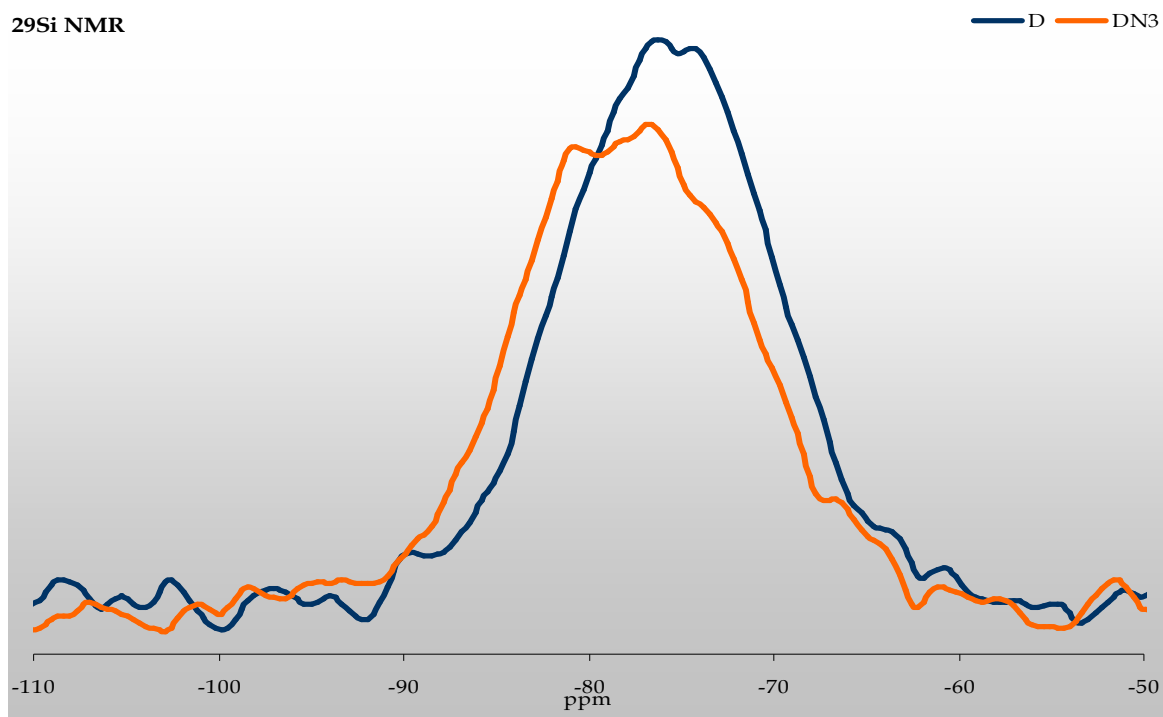
Rys. 40. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkłe „A” ($A/S=0,25$ po hydratacji w warunkach naturalnych).

Obserwowany na rysunku 38 główny pik widma uległ nieznacznemu przesunięciu w kierunku wartości ujemnych o ok. 5 ppm przesunięcia chemicznego względem widma czystego szkła. Takie przesunięcie nie wiąże się ze wzrostem stopnia polimeryzacji, a raczej ze wzrostem stopnia uporządkowania wśród produktów hydratacji szkła „A”. Zarysowuje się również rozszczepienie głównego pików widma NMR. W celu dokładniejszej analizy widm obliczono drugą pochodną widma wyjściowego. Umożliwiło to określenie ilości pików składowych tworzących główny pik widma oraz precyzyjne wyznaczenie położenia poszczególnych pików składowych. Nie analizowano wszystkich pików wykazanych przez obliczenie pochodnej, tylko piki wyróżniające poszczególne typy tetraedrów.

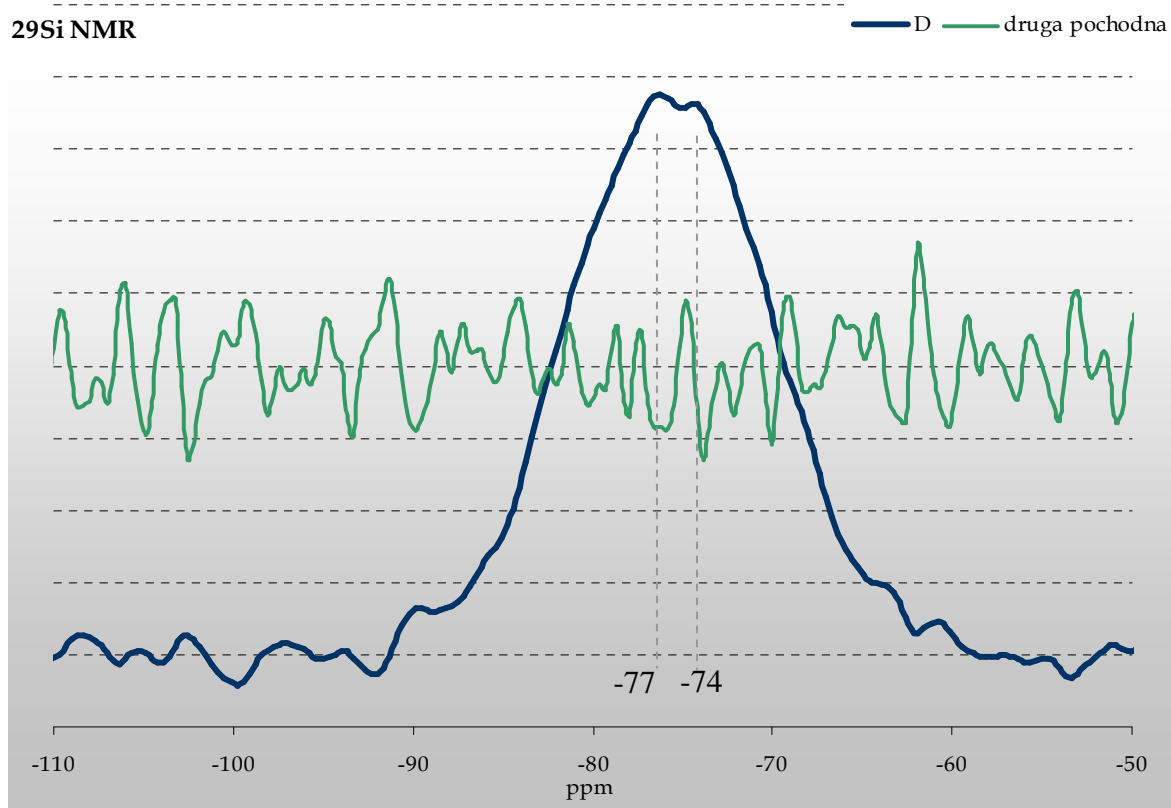
Na podstawie położenia minimów drugiej pochodnej oraz ich szerokości połówkowych ustalono położenie ważniejszych składowych części widma. Widmo wyjściowego szkła przedstawione na rysunku 39 składa się głównie z trzech pików, których maksima przypadają na (-81), (-76) i (-73) ppm przesunięcia chemicznego. Zawartość jonów glinu w tym szkłe jest niewielka, więc podstawienia atomów

krzemu glinem raczej nie występują lub występują w niewielkim stopniu. W związku z tym dwa z tych pików (-76) i (-73), zinterpretowano jako wyznacznik obecności tetraedrów typu Q^1 natomiast pik przy wartości (-81) może świadczyć o występowaniu tetraedrów typu Q^2 . Jak wykazała druga pochodna, główny pik widma próbki zaczynu AN3 (rysunek 40) jest złożony z pięciu znaczących składowych pików: (-65), (-76), (-81), (-85) i (-87) ppm przesunięcia chemicznego. Pierwszy z nich świadczy o pojawieniu się niewielkiej ilości tetraedrów typu Q^0 . Dwa następne (-76) i (-81) na pewno są oznaką obecności tetraedrów typu Q^1 . Kolejne dwa związane są z obecnością struktur typu Q^2 . Ze względu na niską zawartość jonów glinu w tym szkłe, podstawienia glinem raczej nie występują, w związku z tym pik przy (-87) ppm należy łączyć również z obecnością tetraedrów typu Q^2 , co pośrednio potwierdzają wyniki badań tych zaczynów metodą spektroskopii w podczerwieni.

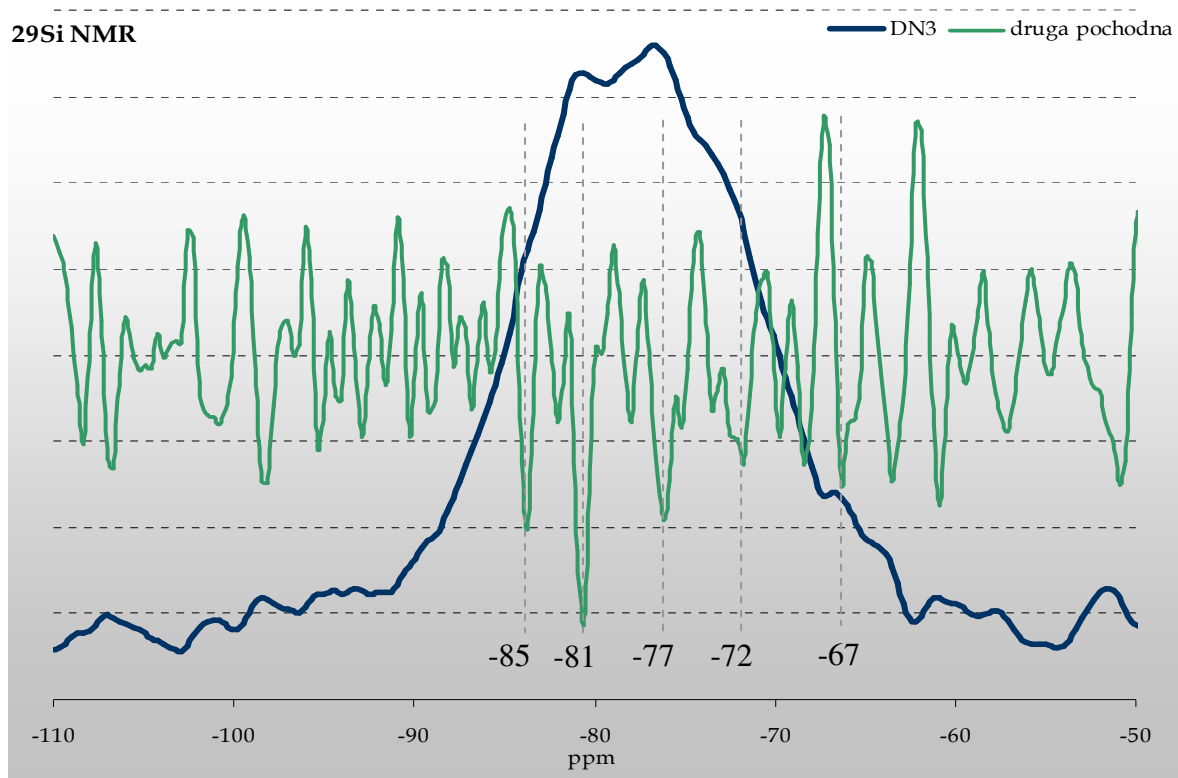
Rysunek 41 przedstawia zestawienie widm szkła „D” oraz zaczynu przygotowanego na bazie tego szkła, dojrzewającego w warunkach naturalnych. Podobnie jak w przypadku szkła „A”, główny pik widma próbki po hydratacji jest przesunięty w kierunku wartości ujemnych o około 5 ppm przesunięcia chemicznego. Przesunięcie jest na tyle niewielkie, że nie świadczy ono o wzroście stopnia polimeryzacji, a raczej wzroście uporządkowania wśród produktów hydratacji. Obliczenie pierwszej i drugiej pochodnej pozwoliło precyzyjniej określić liczbę pików w próbce szkła, jak i w próbce zaczynu. Widmo szkła „D”, przedstawione na rysunku 40 składa się w zasadzie z dwóch pików w paśmie (-74) i (-77) ppm przesunięcia chemicznego, mieszczących się w obszarze tetraedrów typu Q^1 . Główny pik widma zaczynu DN3 (rysunek 43) jest złożony z co najmniej pięciu składowych pików: (-67), (-72), (-77), (-81) i (-85) ppm przesunięcia chemicznego. Również w przypadku tego szkła pierwszy pik sugeruje pojawienie się niewielkich ilości tetraedrów typu Q^0 . W tym szkłe, podobnie jak w szkłe „A”, ilość jonów glinu jest stosunkowo niewielka, w związku z tym pozostałe piki przypisano obecności tetraedrów typu Q^1 i Q^2 – piki przy wartościach (-77), (-81) i (-85) ppm przesunięcia chemicznego. Badanie w podczerwieni również nie wykazało obecności bardziej złożonych struktur w tym zaczynie.



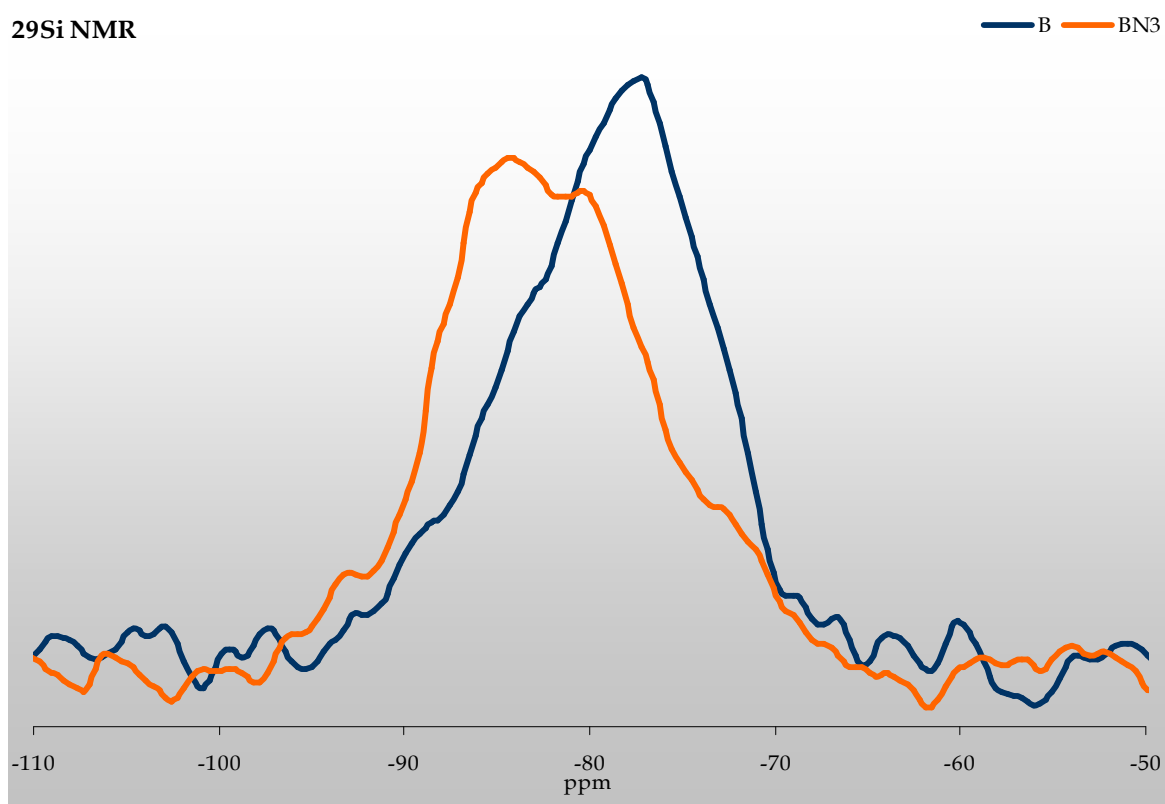
Rys. 41. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „D” i zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkło „D” po hydratacji w warunkach naturalnych.



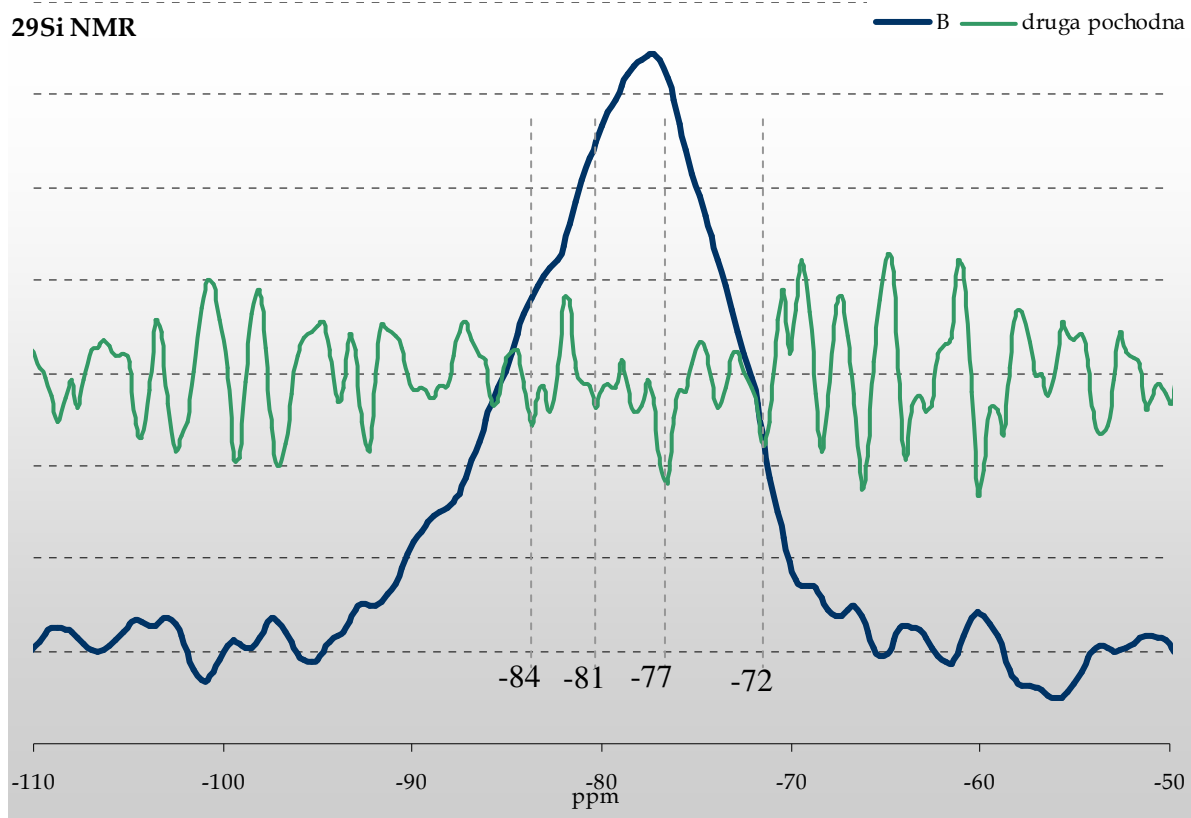
Rys. 42. Widmo ^{29}Si NMR próbki szkła „D”.



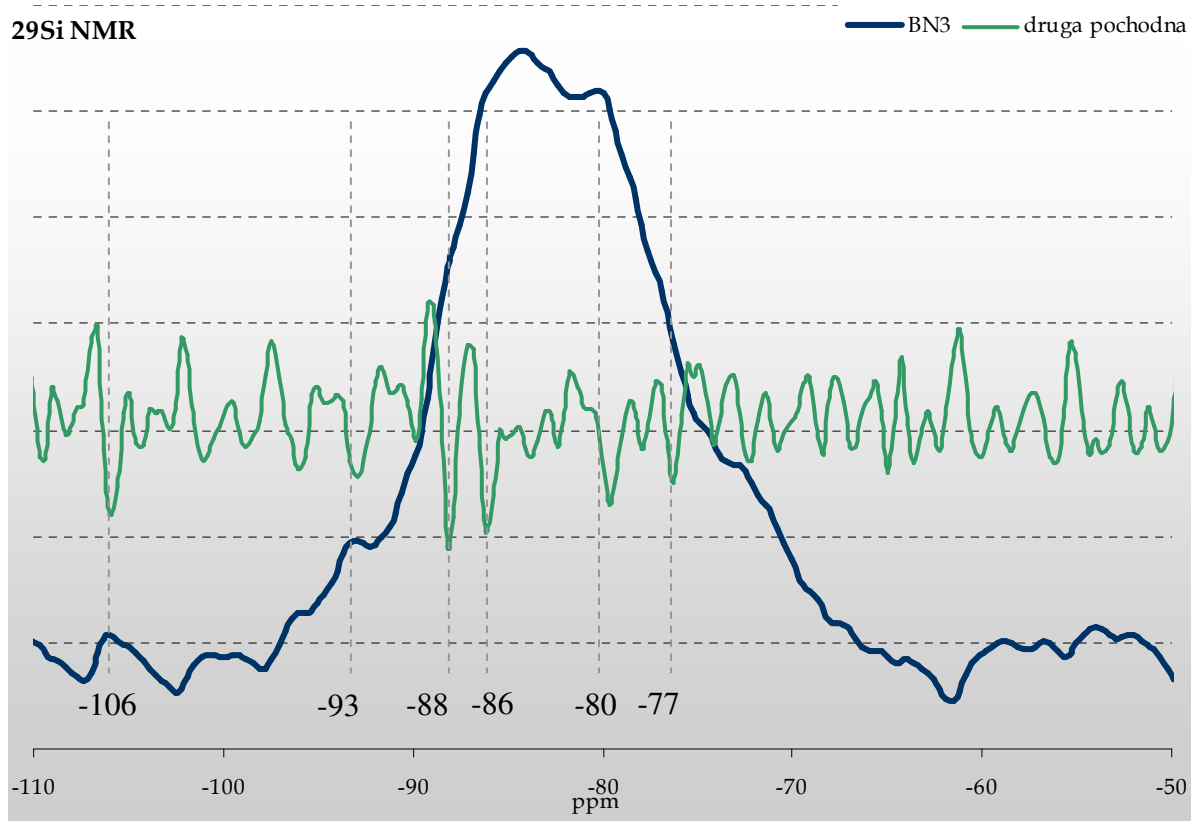
Rys. 43. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe melilitowym „D” o A/S=0,25 po hydratacji w warunkach naturalnych.



Rys. 44. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „B” i zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „B” po hydratacji w warunkach naturalnych.



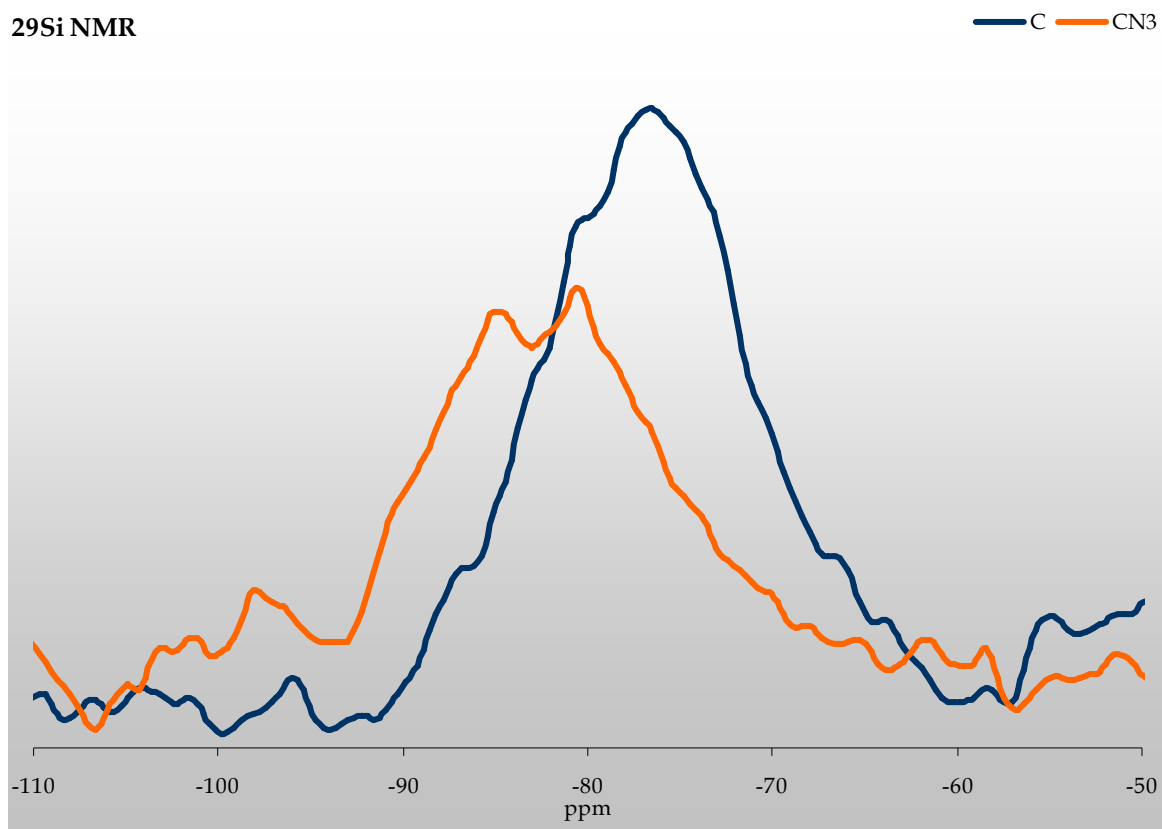
Rys. 45. Widmo ^{29}Si NMR próbki szkła „B”.



Rys. 46. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „B” o A/S=1,0 po hydratacji w warunkach naturalnych.

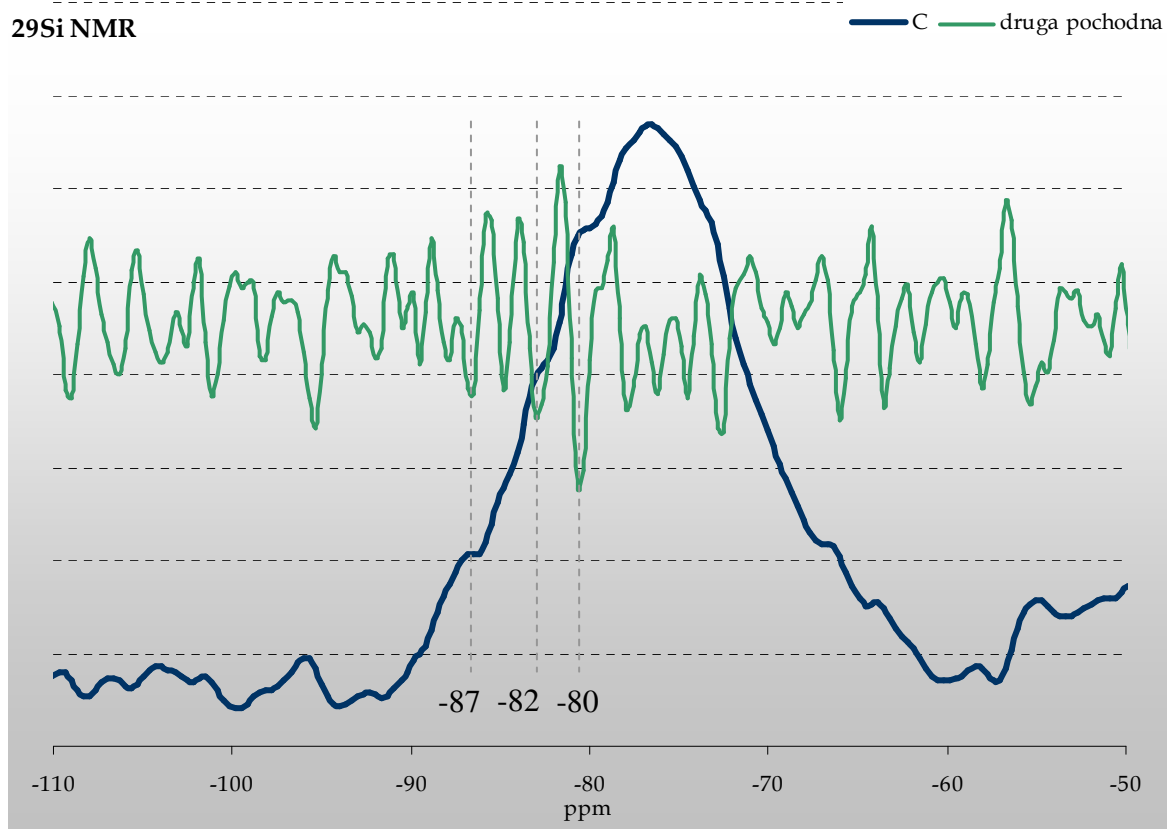
Obserwowany na rysunku 44 główny pik, w przypadku zaczynu szkła „B” uległ znacznemu przesunięciu w kierunku wartości ujemnych względem widma czystego szkła. Takie przesunięcie wiąże się ze wzrostem stopnia polimeryzacji, względem szkła wyjściowego. Wynika z tego, że w przypadku zaczynu z tego szkła proces rozbudowy i uporządkowania struktury jest daleko bardziej posunięty niż w przypadku zaczynów ze szkieł „A” i „D”. Wyraźnie zarysowuje się również rozszczepienie głównego pików widma NMR. Dokładniejsza analiza widma czystego szkła wykazała, że nie różni się ono od poprzednich i dominują w nim tetraedry typu Q^2 - rysunek 45. Pojawienie się przegięć w widmie NMR przy wartościach (-81) i (-84) wskazuje na fakt iż szkło „B” zawiera krystaliczne wtrącenia. Natomiast spore różnice względem czystego szkła wykazała analiza widma zaczynu BN3 - rysunek 46. Obliczenie drugiej pochodnej wykazało, że główny pik widma złożony jest z pięciu składowych pików (-77), (-80), (-86), (-88) i (-93) ppm przesunięcia chemicznego. Ponieważ szkło wyjściowe zawiera znaczne ilości jonów glinu na pewno występują w nim podstawienia atomów krzemu glinem w podsięci tetraedrycznej, co powoduje zmianę położenia pasm w kierunku wartości dodatnich. Świadczy to o występowaniu w próbce tetraedrów typu Q^3 - piki (-88) i (-93). Widoczny jest również niewielki, aczkolwiek wyraźny pik przy (-106) ppm przesunięcia chemicznego. Ten pik może świadczyć o pojawieniu się wśród produktów hydratacji faz o najwyższym stopniu polimeryzacji - Q^4 . Obecność złożonych struktur przestrzennych potwierdziło również badanie w podczerwieni.

²⁹Si NMR

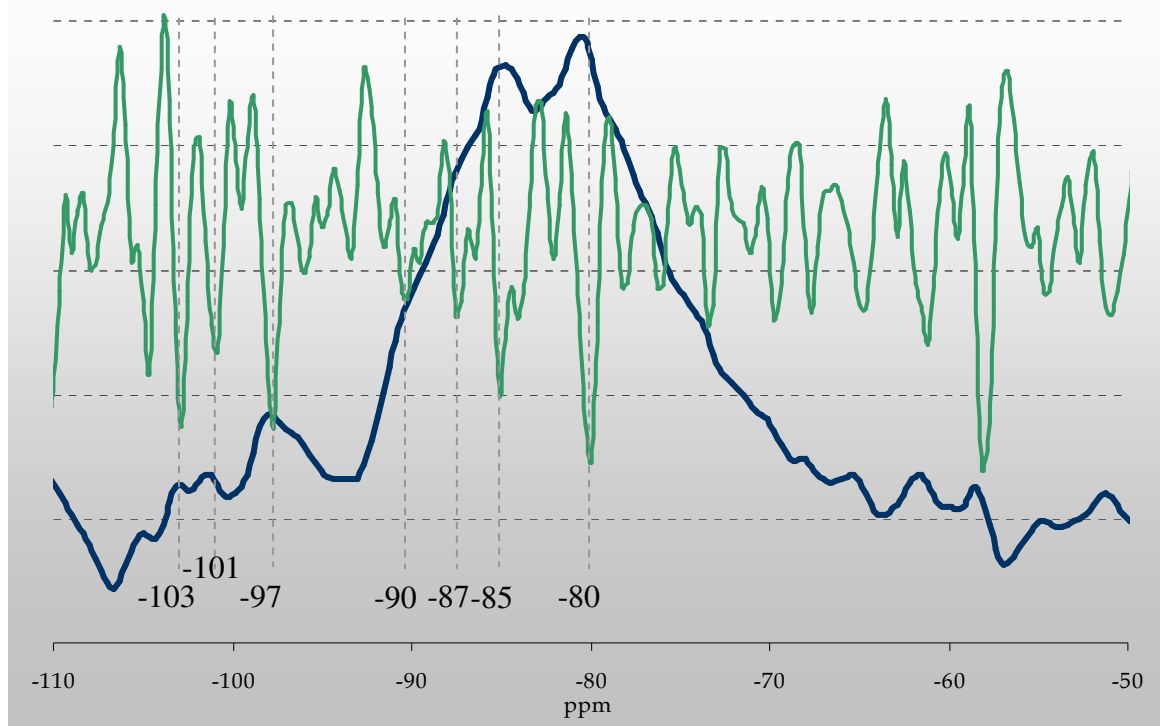


Rys. 47. Zestawienie widm ²⁹Si NMR szkła „C” i zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „C” po hydratacji w warunkach naturalnych.

²⁹Si NMR



Rys. 48. Widmo ²⁹Si NMR próbki szkła „C”.



Rys. 49. Widmo ²⁹Si NMR zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkle „C” o A/S=1,2 po hydratacji w warunkach naturalnych.

W przypadku zaczynu szkła „C” (rys. 47, 48), główny pik uległ największemu przesunięciu w kierunku wartości ujemnych względem widma czystego szkła. Samo szkło nie odbiega budową od pozostałych, co widać na rysunku 48. Pojawiające się przegięcia w linii widma przy wartościach (-80), (-82) i (-87) ppm przesunięcia chemicznego wskazują na obecność krystalitów w szkle. Pomimo, że z poprzednich badań wynika, iż szkło „C” charakteryzuje się nieco mniejszą aktywnością niż szkło „B”, to jednak powstałe produkty wydają się wykazywać najwyższy stopień polimeryzacji produktów hydratacji spośród badanych zaczynów. Najprawdopodobniej, co zostało opisane już wcześniej, przyczyną powstawania większej ilości faz krystalicznych podczas hydratacji szkła „C” jest jego nieco mniejsza aktywność w porównaniu do szkła „B”. Na rysunku 49 wyraźnie zauważyć można, że główny pik linii widma wykazuje rozszczepienie. Bardzo przesunięte piki w kierunku wartości ujemnych świadczą o wysokim stopniu polimeryzacji. Piki przy wartościach (-80), (-85), (-87) i (-90) ppm przesunięcia chemicznego świadczą o występowaniu tetraedrów typu Q² i Q³, ale w widmie wyróżniają się również piki

przy wartościach (-97), (-101) i (-103) ppm przesunięcia chemicznego. W związku z bardzo dużą ilością jonów glinu w tym szkłe, należy przypuszczać, że pasma te związane są z obecnością tetraedrów typu Q^4 .

Widma hydratów w zaczynach szkieł żuźlowych bardzo ściśle korelują z widmami wyjściowego szkła żuźlowego. Nie ma wyraźnego rozszczepienia na poszczególne pasma. Dla materiałów hydratyzujących przez 28 dni, obserwuje się znaczny spadek szerokości połówkowej pików i przesunięcie maksimum pasm, względem widm czystych szkieł, w kierunku wartości ujemnych, co można wytłumaczyć obecnością faz zawierających struktury o charakterze łańcuchowym, jak również zwiększeniem długości łańcuchów. Stwierdza się jedynie obecność niewielkich ilości struktur trójwymiarowych (Q^4). We wszystkich próbkach obserwuje się bardzo niewielki, aczkolwiek wyraźny pik w zakresie (-95) do (-100) ppm oraz (-65) do (-70) ppm przesunięcia chemicznego. Mogą one świadczyć o obecności w strukturze tetraedrów sieciujących (Q^3) i izolowanych tetraedrów (Q^0). Powstające ze szkieł żuźlowych produkty mają głównie charakter dimerów i łańcuchów, a w przypadku szkieł bogatych w glin także struktury trójwymiarowe Q^4 . Zgodnie z opisanym wcześniej tokiem rozumowania można założyć, że elementami powodującymi rozwój struktury są tetraedry glinotlenowe [97].

7.3.4. Mikrostruktura stwardniałych zaczynów żużlowo-alkalicznych

Obserwacje mikrostruktury stwardniałych zaczynów żużlowo-alkalicznych, aktywowanych różnymi ilościami Na_2O wykonano w oparciu o technikę elektronowej mikroskopii skaningowej. Użyto mikroskopu wyposażonego w analizator rentgenowski składu pierwiastkowego w mikroobszarach – EDS. Przedstawione na rysunkach 50-61 wybrane, reprezentatywne wizualizacje mikrostruktury wzbogacono rezultatami analizy składu pierwiastkowego.

W przypadku szkła A o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$ zdjęcia powierzchni przełamu wraz z analizą EDS wykazały, że produktami hydratacji tego szkła jest w głównej mierze amorficzna odmiana fazy C-S-H o niskim stosunku C/S zawierającej pewne ilości jonów glinu oraz ze względu na obecność aktywatora również jonów sodu. Na rysunkach 50 - 52 wyraźnie widać znaczną ilość dużych, nieprzereagowanych ziaren szkła żużlowego otoczonych cienką warstewką C-S-H. W przypadku próbek aktywowanych 7% dodatkiem aktywatora zaobserwowano nawet występowanie form krystalicznych.

Ogólnie, próbki na bazie szkła „A” wykazują raczej niezbyt zwartą mikrostrukturę, bez wyraźnie widocznych spękań. W próbkach tych widoczna jest duża ilość pustych przestrzeni pomiędzy ziarnami, co świadczy o stosunkowo dużej porowatości.

Obserwacja próbek przygotowanych ze szkła „D” (rysunki 53 - 55) wskazuje, że w obecności roztworów aktywatora alkalicznego produktem hydratacji szkła melilitowego (próbki DN), podobnie jak w przypadku zaczynów ze szkła „A”, jest faza C-S-H o niskim stosunku C/S. Jest ona bogata w jony sodu, glinu i magnezu i tworzy się na powierzchni ziaren zeszlonego żużla. Stopień przereagowania próbek, oceniony na podstawie ilości zaobserwowanych bezpostaciowych produktów hydratacji szkła „D” jest zauważalnie większy niż w przypadku próbek ze szkła „A”. Produkty hydratacji wykazują obok amorficznej fazy C-S-H, obecność form krystalicznych (szczególnie w przypadku użycia 7% dodatku aktywatora, co potwierdziły badania XRD). Również w przypadku tego szkła na obserwowanych obrazach stwierdzono znaczne ilości nieprzereagowanych ziaren.

Ogólnie, próbki hydratów ze szkła „D” wykazują niezbyt zwartą mikrostrukturę. Zwraca uwagę stosunkowo duża porowatość zaczynu. Podobnie jak w próbkach na bazie szkła „A” nie stwierdzono obecności spękań.

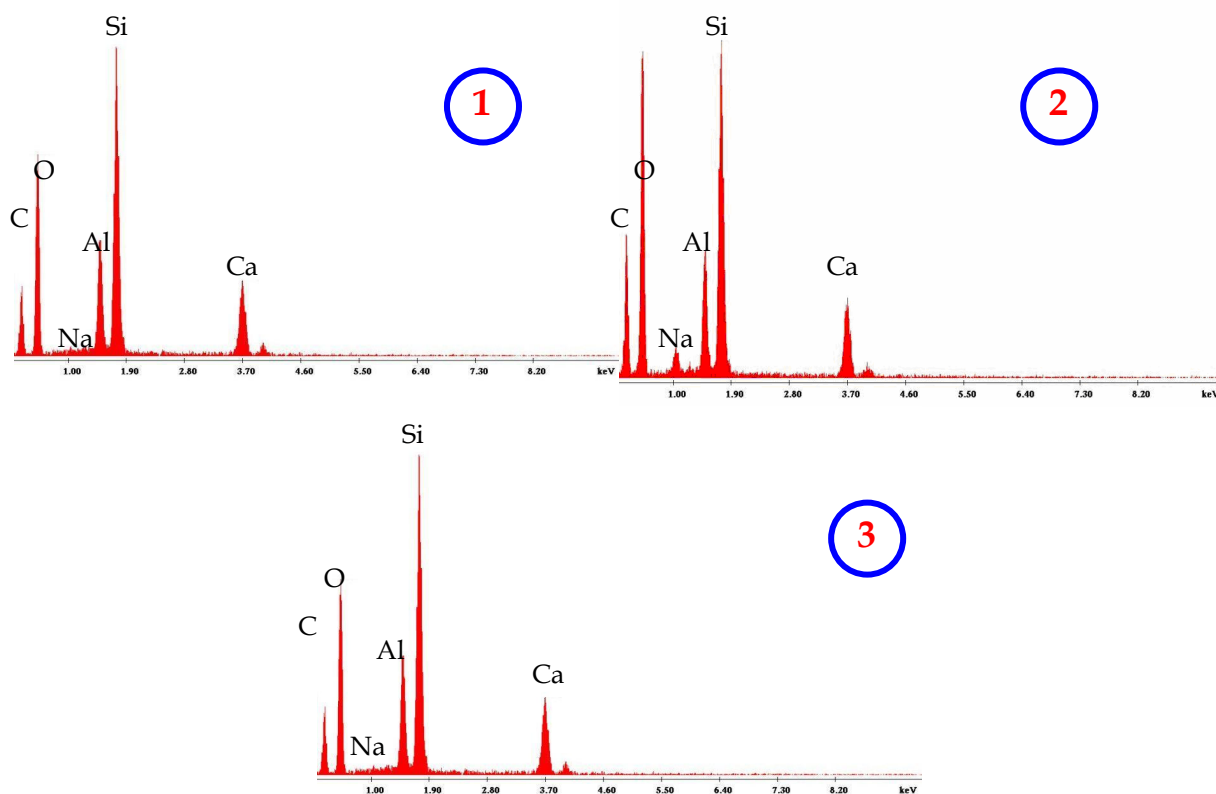
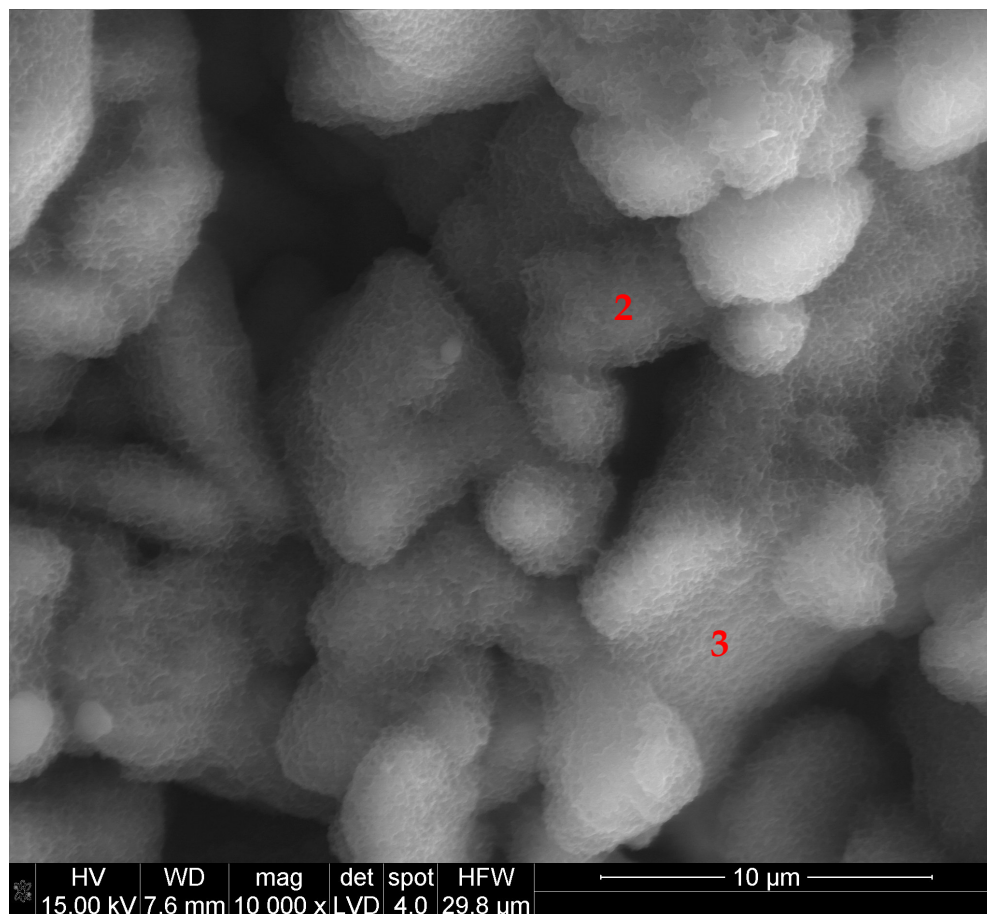
Zaczyny ze szkła gehlenitowego „B” o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,0$ wykazują mikrostrukturę amorficzną z dużą ilością drobnokrystalicznych wtrąceń (rysunki 56 - 58). Badana próbka zawiera również fazę C-S-H, ale mikrostruktura jest zdominowana przez zbity żel fazy C-A-S-H, o czym świadczy analiza składu pierwiastkowego EDS – widoczne są silne piki pochodzące od pierwiastków glinu, wapnia i krzemu. Faza ta jest znanym prekursorem w tworzeniu zeolitów i hydrogranatów [99]. Obecność C-A-S-H została potwierdzona w prezentowanych wcześniej badaniach składu fazowego wykonanych techniką rentgenowską. W przypadku tego szkła („B”) nie zaobserwowano obecności ziaren szkła żuźlowego w badanym zaczynie. Zaobserwowano natomiast znaczne obszary zajmowane przez fazę amorficzną oraz ślady krystalitów. Świadczy to pośrednio o wysokiej aktywności tego szkła i wysokim stopniu hydratacji próbek.

Mikrostruktura próbek z serii BN jest znacznie bardziej zwarta niż w przypadku produktów hydratacji pozostałych szkieł. Puste przestrzenie pomiędzy ziarnami zostały wypełnione przez amorficzne lub drobnokrystaliczne produkty hydratacji, co wskazuje na małą porowatość. Mała porowatość przyczynia się do wysokiej wytrzymałości, jaką wykazują te zaczyny. Badanie SEM wykazuje obecność mikropęknięć w zaczynach oparte na szkłe „B”. Najwięcej mikropęknięć zaobserwowano w zaczynach BN7.

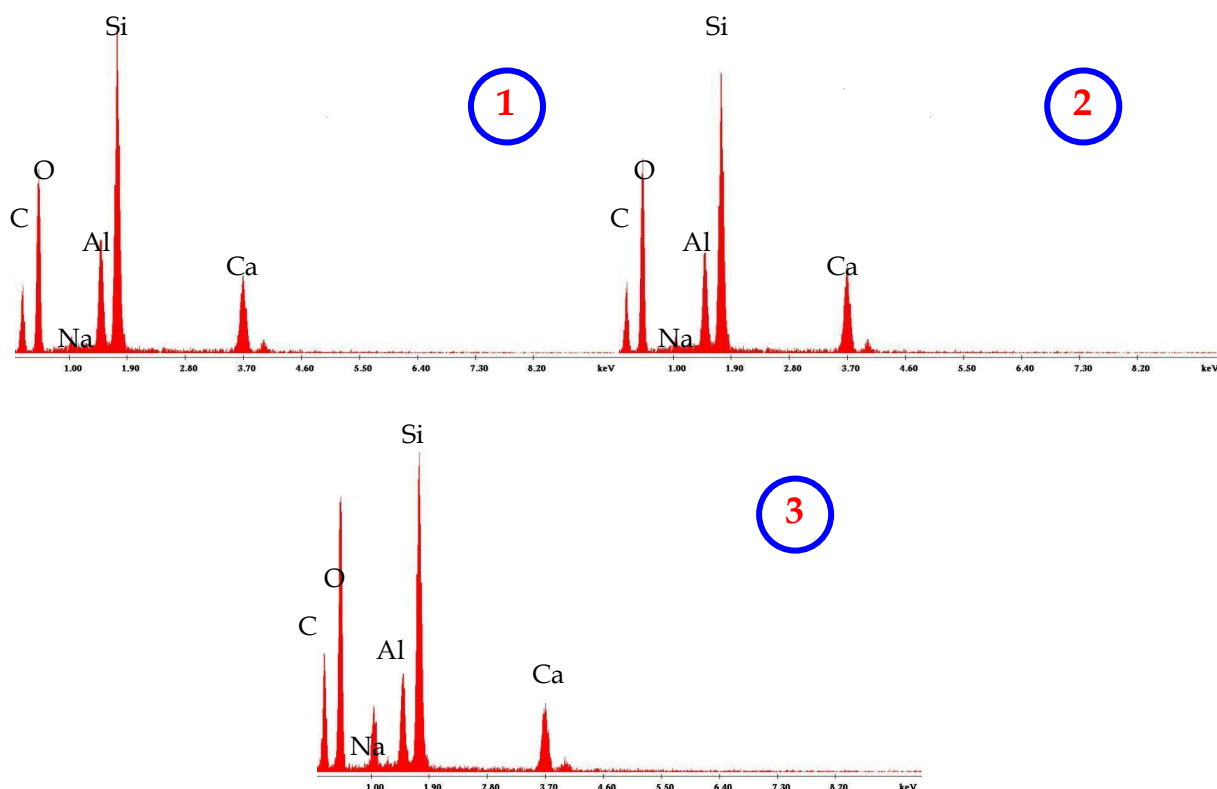
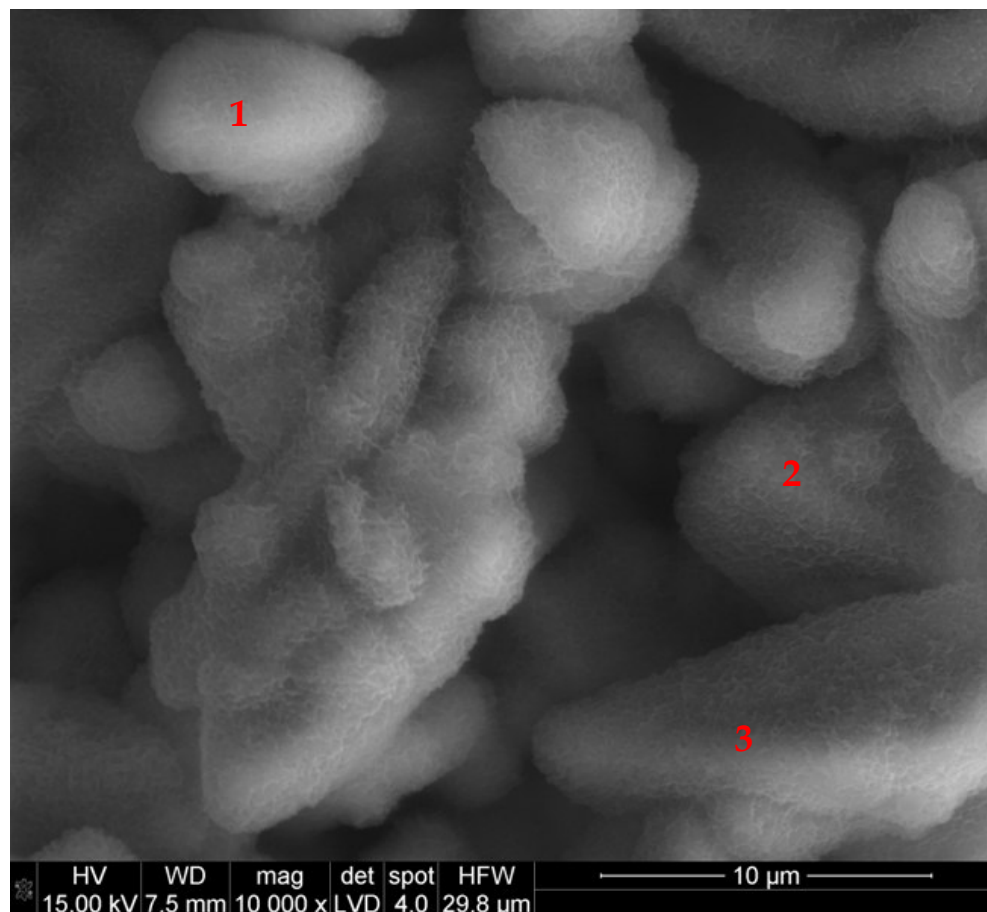
Stwardniałe zaczyny wykonane w oparciu o szkło „C”, którego wskaźnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ wynosi 1,2 także wykazują obecność fazy amorficznej, choć w mniejszym stopniu niż w szkłe gehlenitowym „B”. W próbkach tych widoczne są znacznie większe ilości krystalicznych produktów hydratacji. Na przedstawionych wcześniej dyfraktogramach próbek zhydratyzowanego szkła „C” zaobserwowano stosunkowo dużą intensywność pików charakterystycznych dla C-A-S-H. Przedstawione obrazy wykonane podczas obserwacji w mikroskopie skaningowym potwierdzają obecność znacznej ilości form krystalicznych wśród produktów hydratacji, dobrze widocznych w mikroskopie przy powiększeniu 10000x (rysunki 59 - 61). W przypadku tego szkła

stwierdzono obecność zaledwie kilku nieprzereagowanych ziaren na całej obserwowanej powierzchni badanego zaczynu, co świadczy o dużym postępie procesu hydratacji oraz pośrednio o wysokiej reaktywności tego szkła.

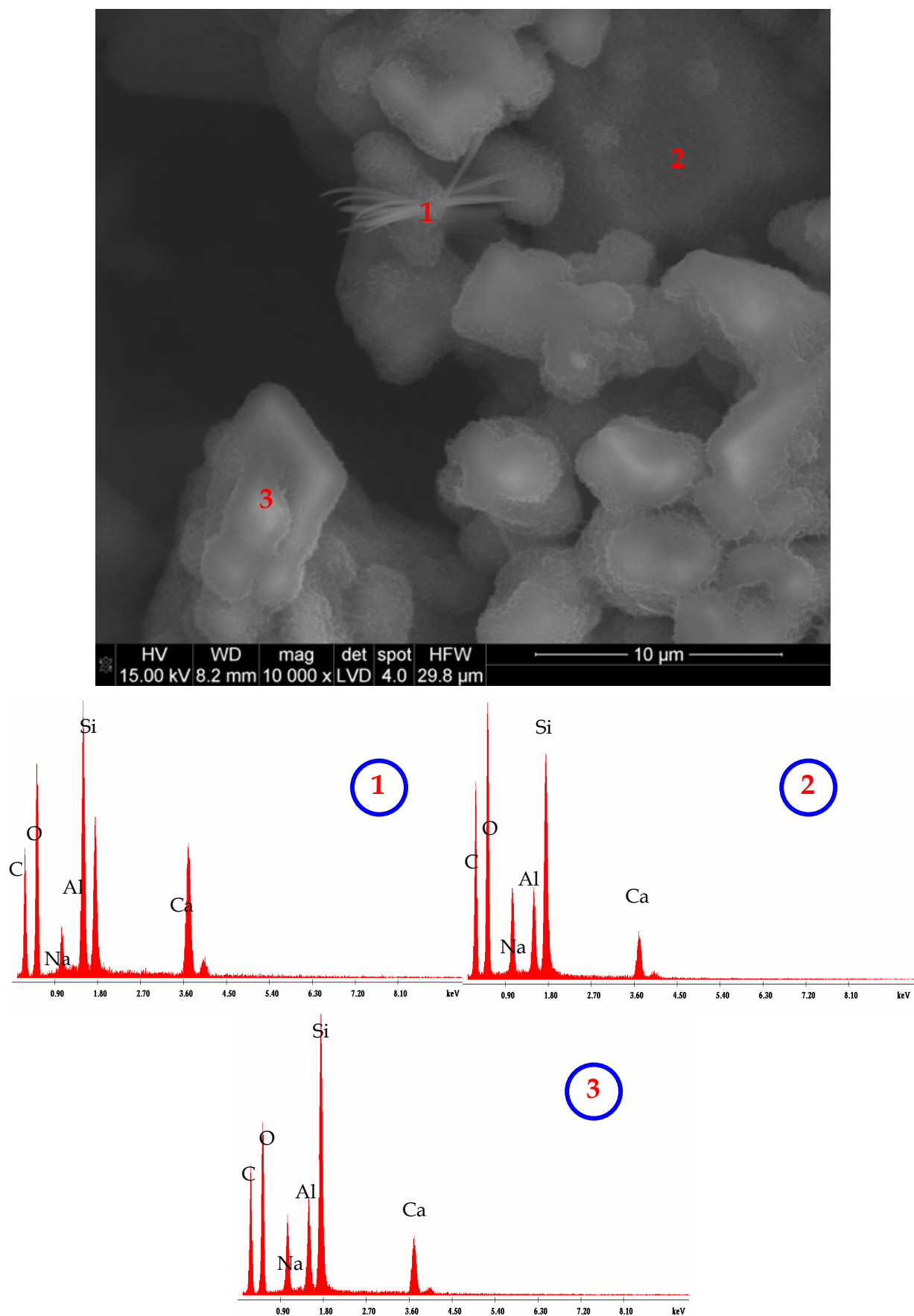
Mikrostruktura tych próbek jest zauważalnie mniej zwarta niż w przypadku zaczynów ze szkła „B”. Puste przestrzenie pomiędzy ziarnami zostały wypełnione przez amorficzne lub drobnokrystaliczne produkty hydratacji, jednak rozrost faz krystalicznych spowodował powstanie pustych przestrzeni pomiędzy krystalitami. Badanie SEM nie wykazało obecności mikropęknięć w zaczynach opartych na szkłe „C”.



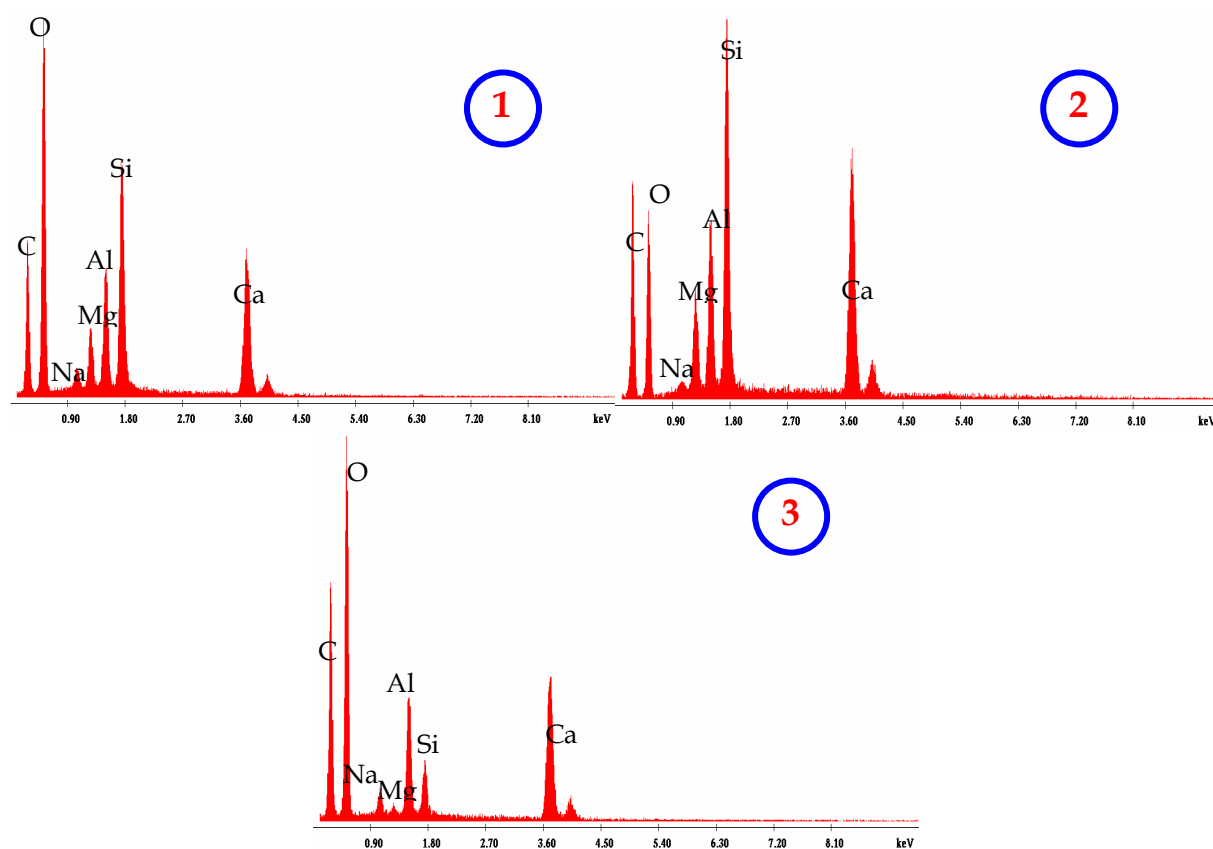
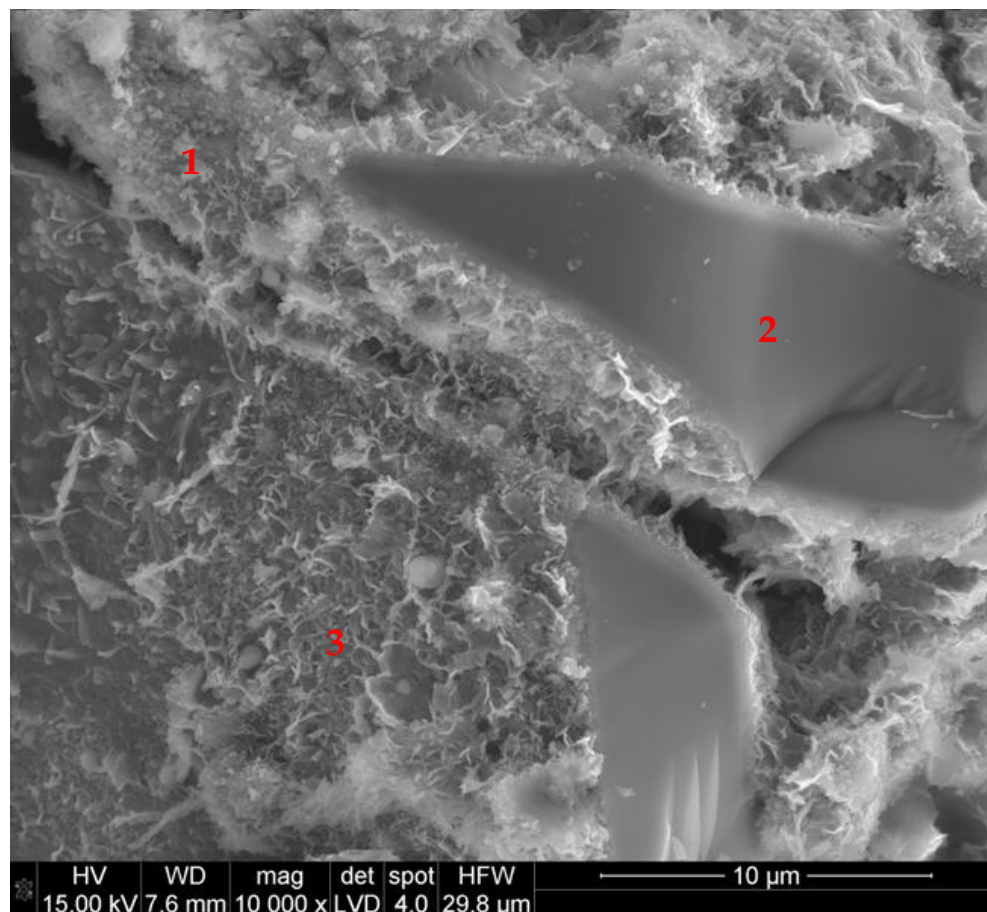
Rys. 50. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym „A” (próbka AN1). Analiza SEM-EDS



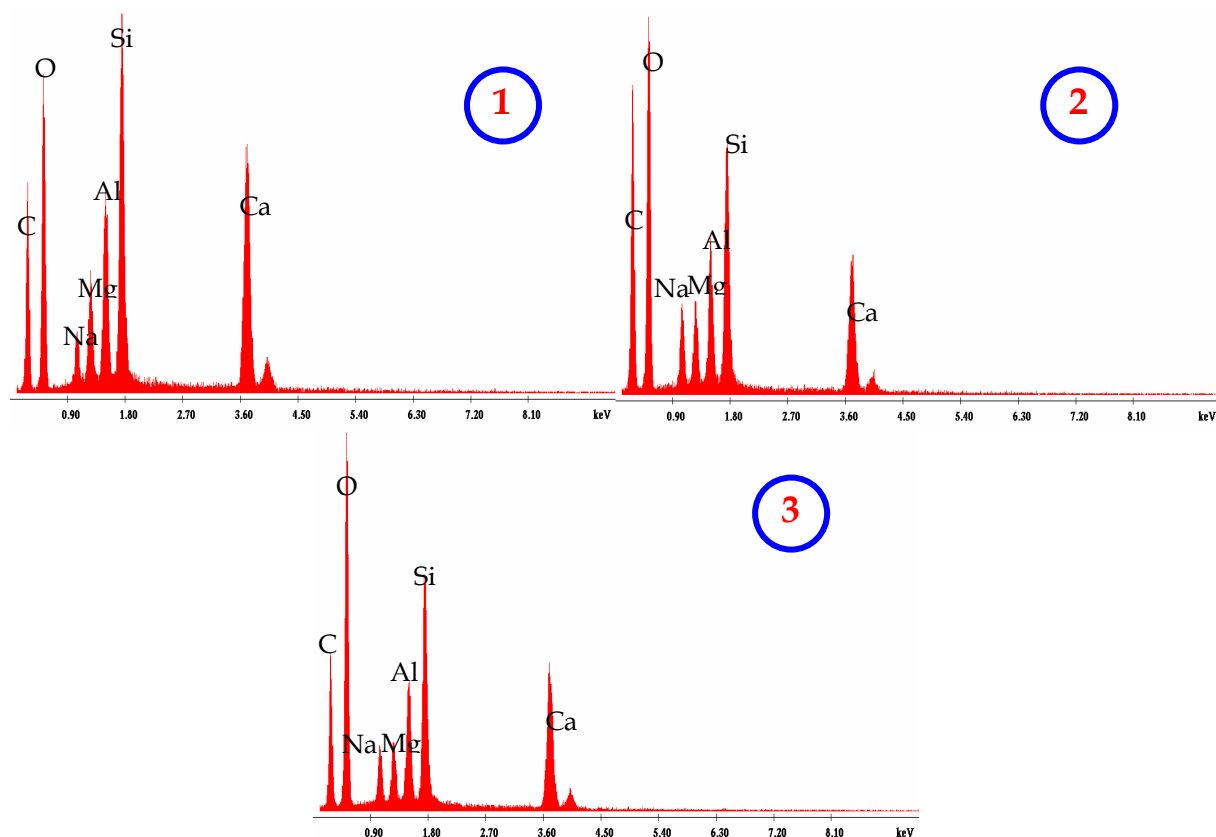
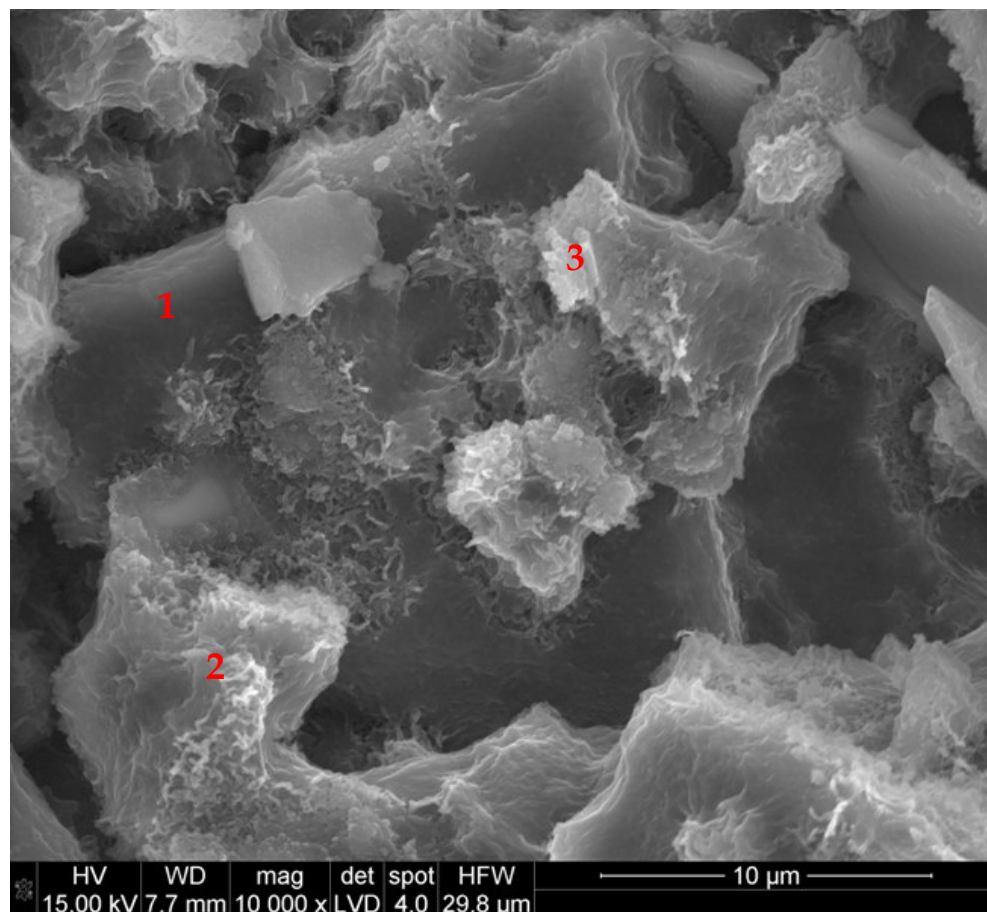
Rys. 51. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym „A”
(próbka AN3). Analiza SEM-EDS



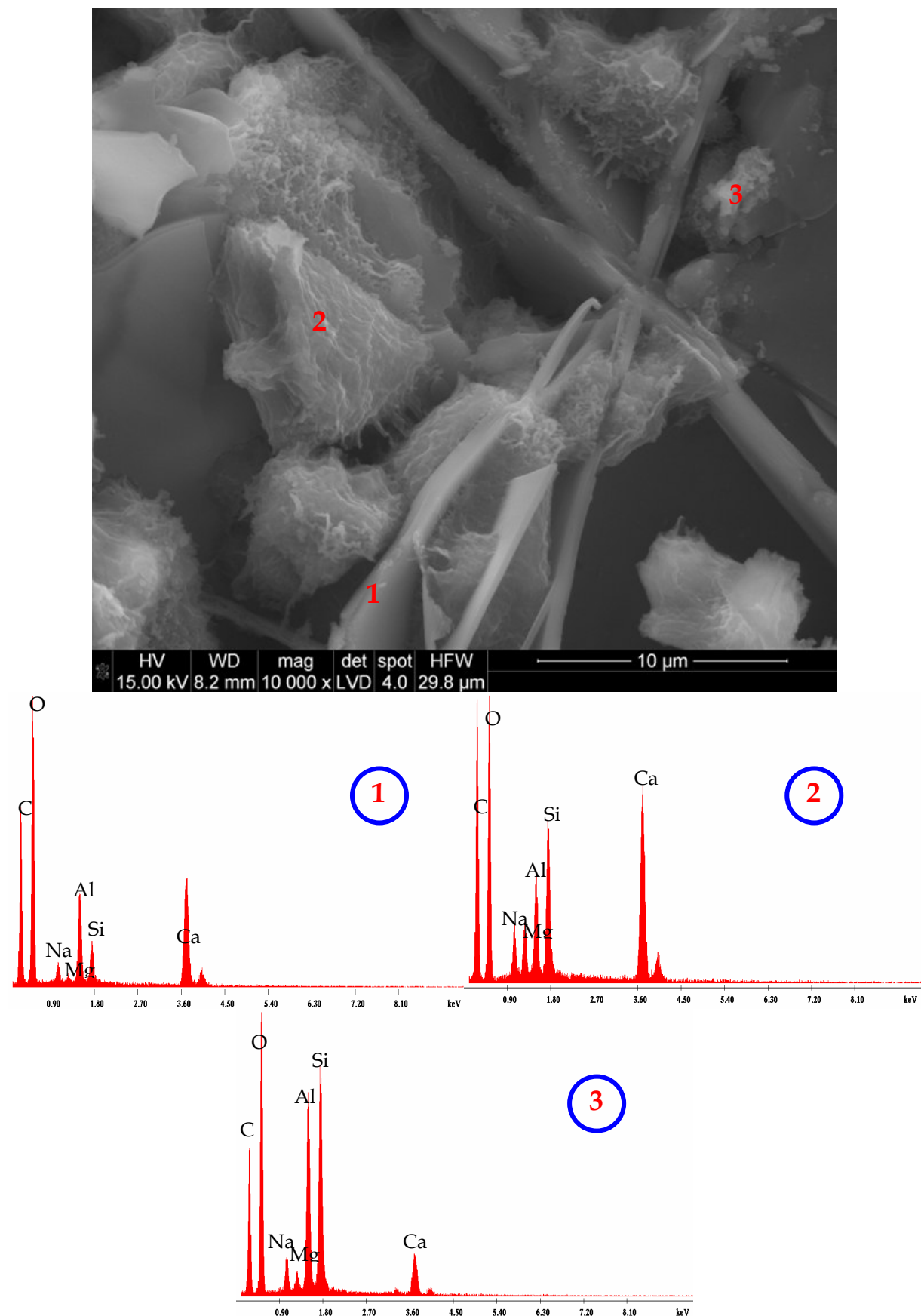
Rys. 52. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym „A”
(próbka AN7). Analiza SEM-EDS



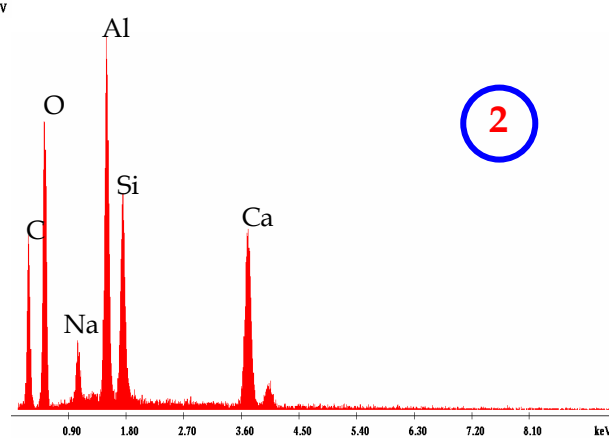
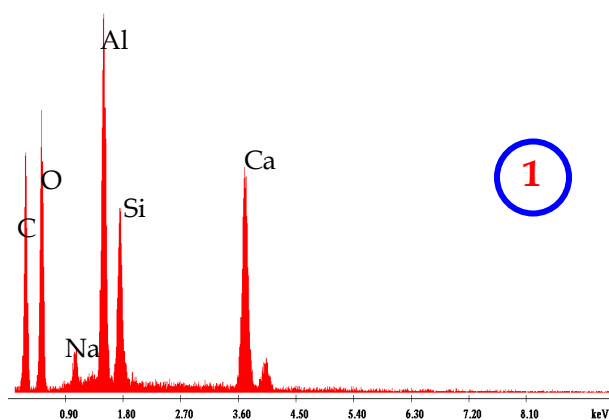
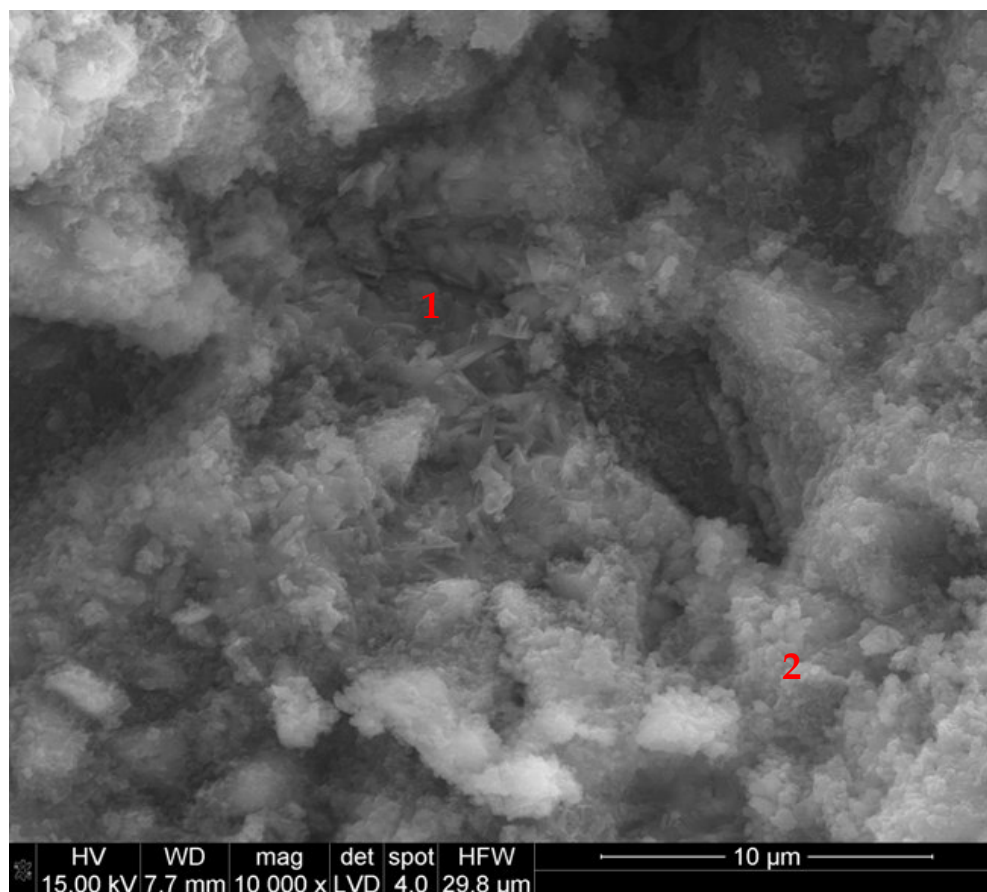
Rys. 53. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym melilitowym (próbka DN1). Analiza SEM-EDS.



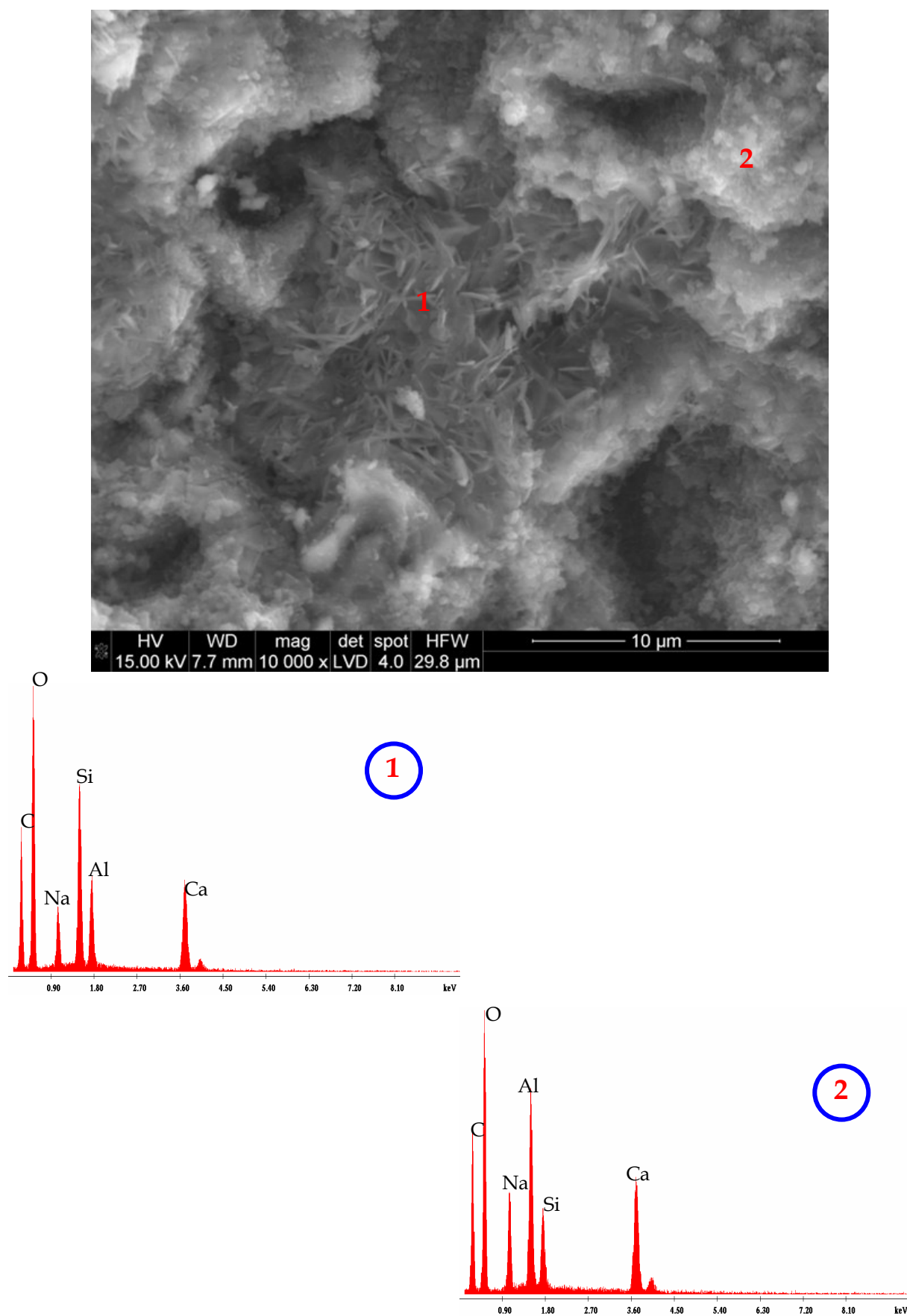
Rys. 54. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym melilitowym (próbka DN3). Analiza SEM-EDS



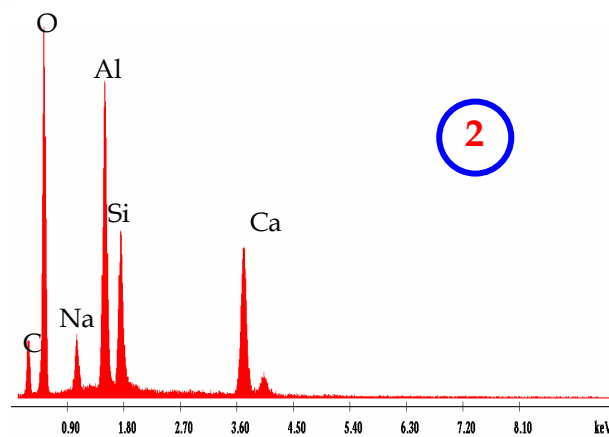
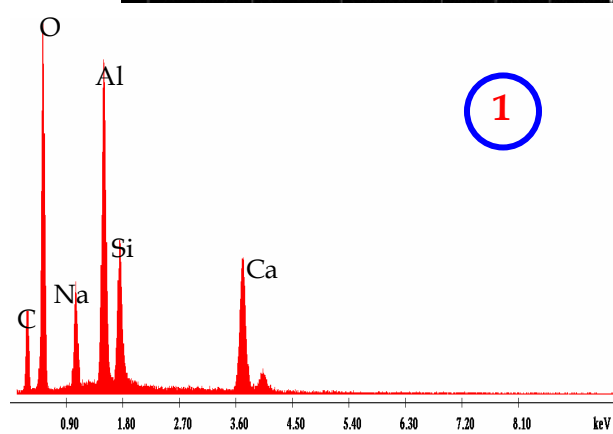
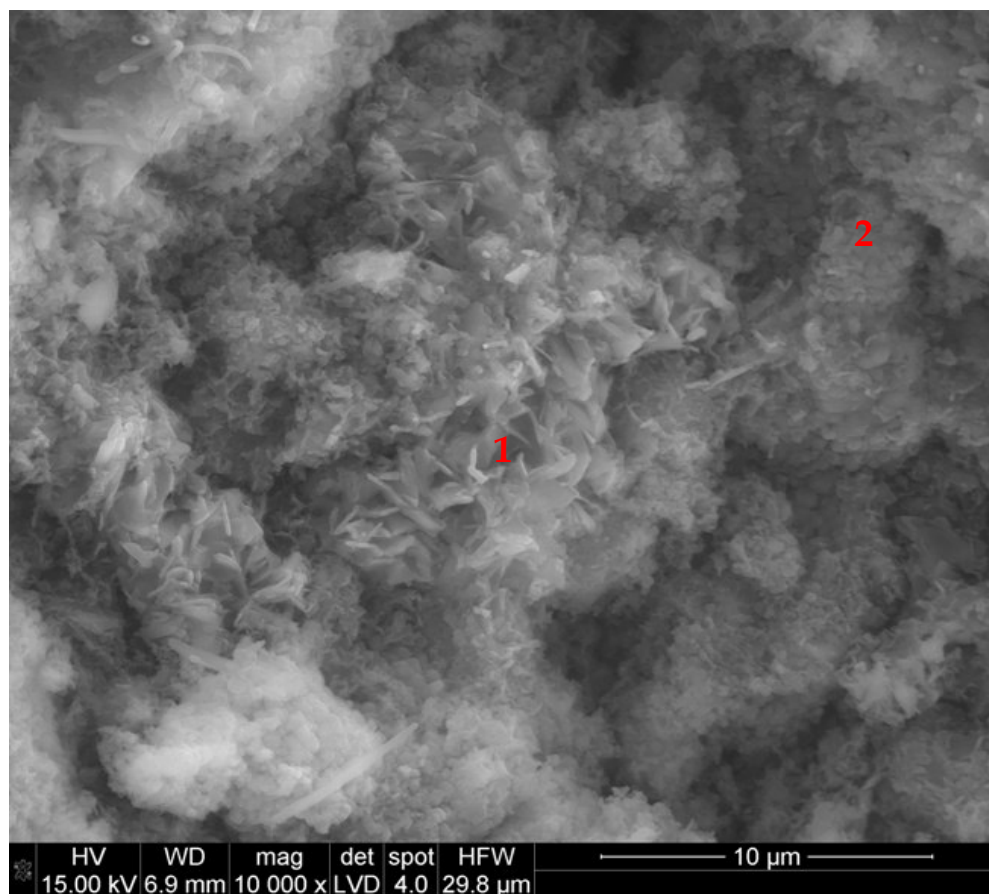
Rys. 55. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym melilitowym (próbka DN7). Analiza SEM-EDS



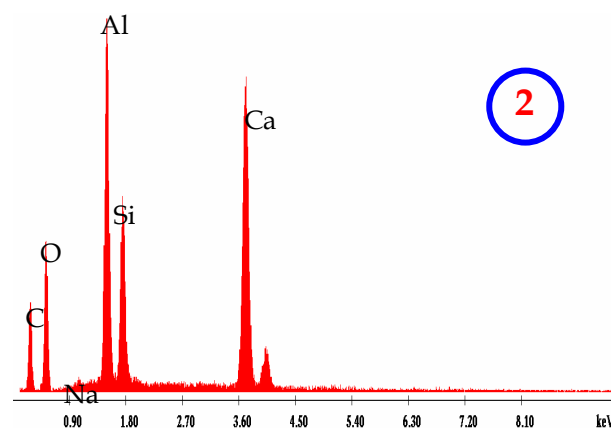
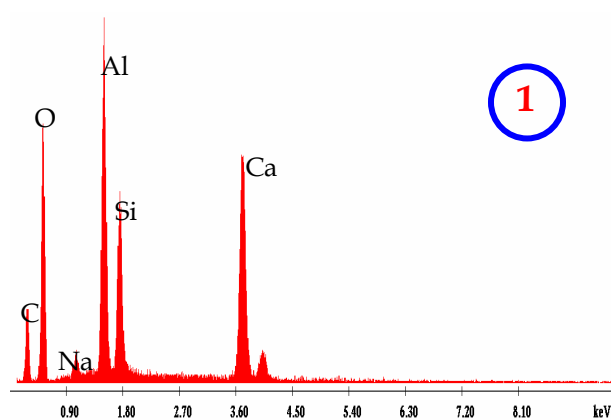
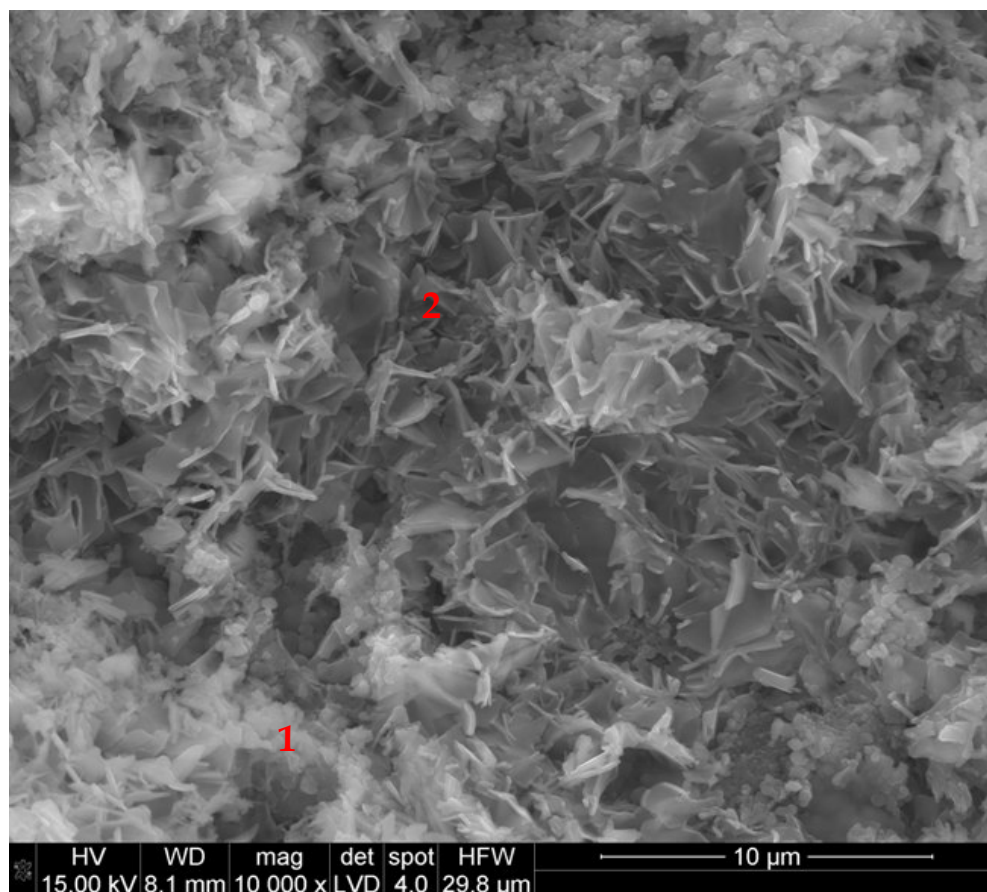
Rys. 56. Typowa mikrostruktura zaczynu żuźlowo-alkalicznego ze szkłem żuźlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka BN1). Analiza SEM-EDS.



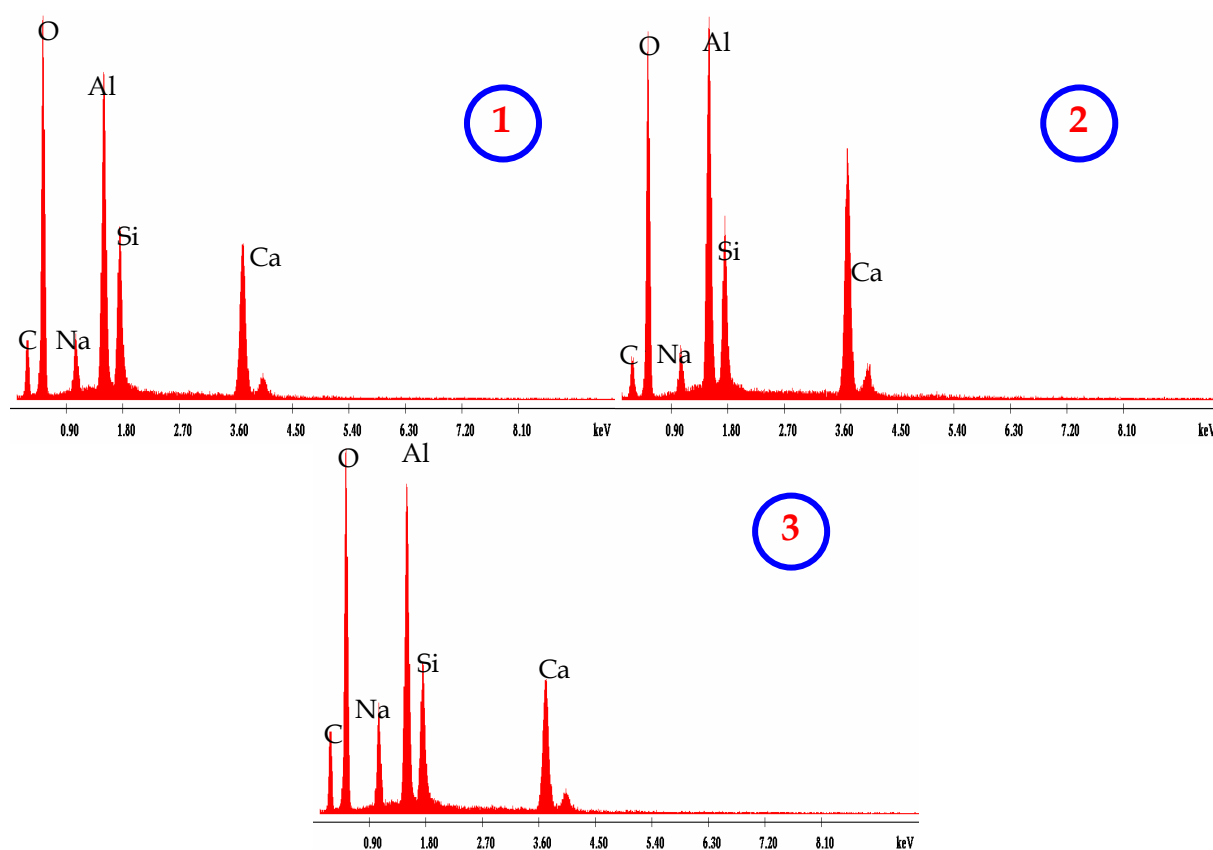
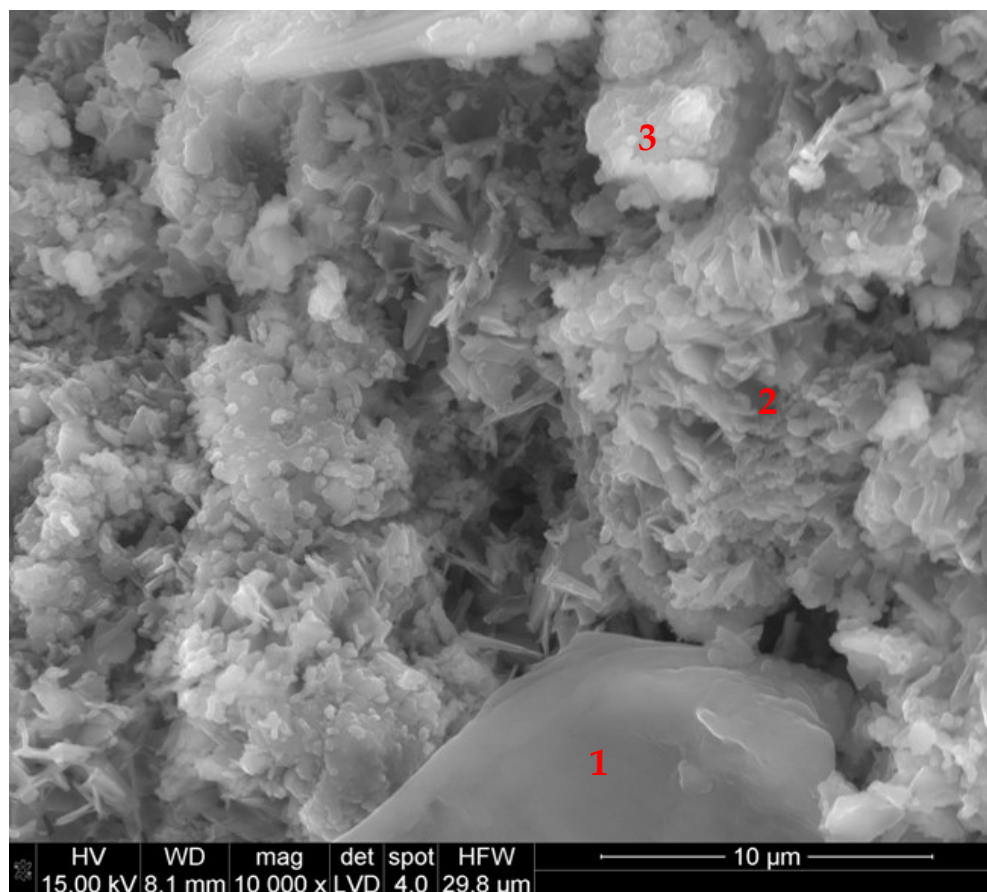
Rys. 57. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka BN3). Analiza SEM-EDS,



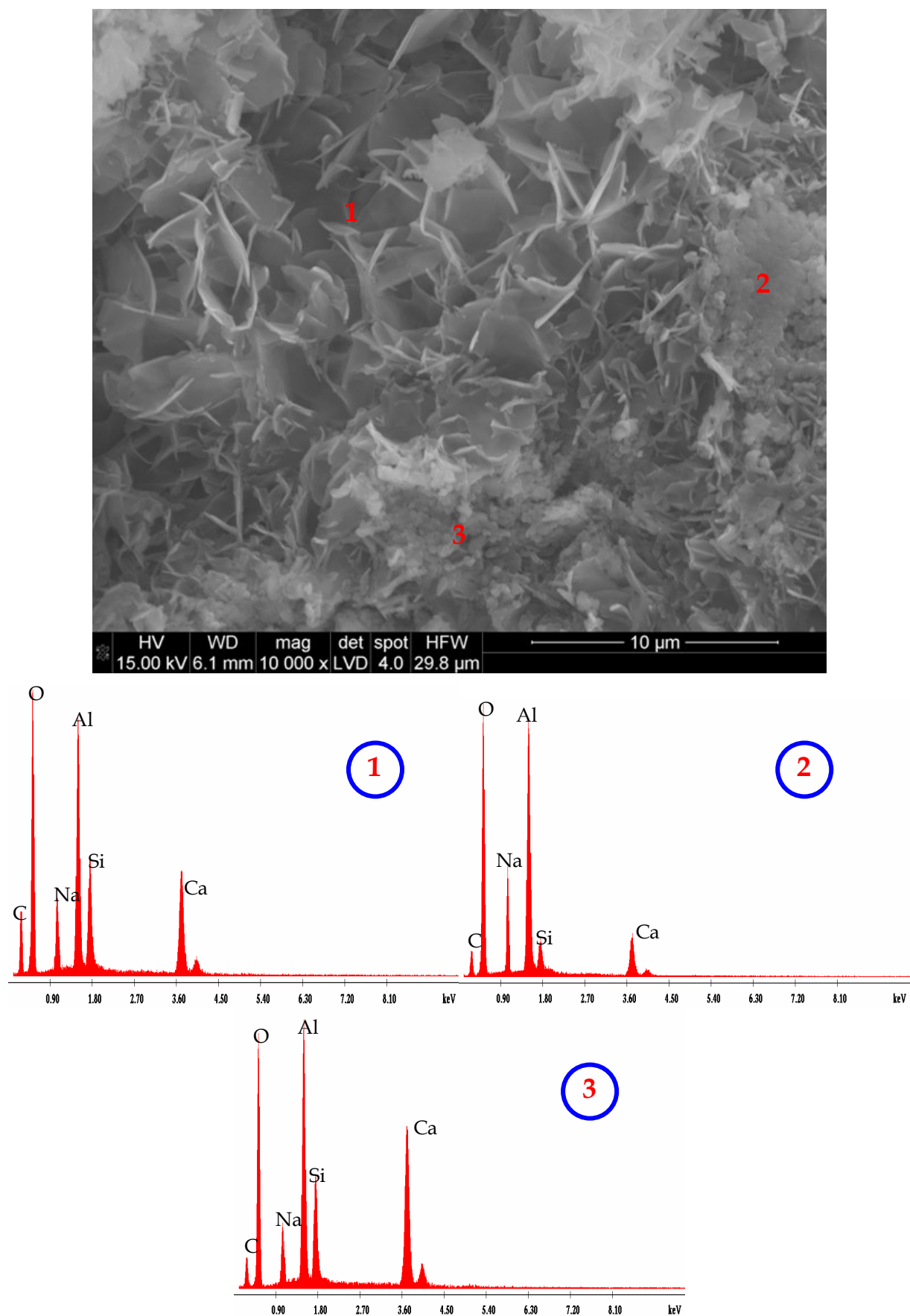
Rys. 58. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka BN7). Analiza SEM-EDS,



Rys. 59. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka CN1). Analiza SEM-EDS.



Rys. 60. Typowa mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka CN3). Analiza SEM-EDS.

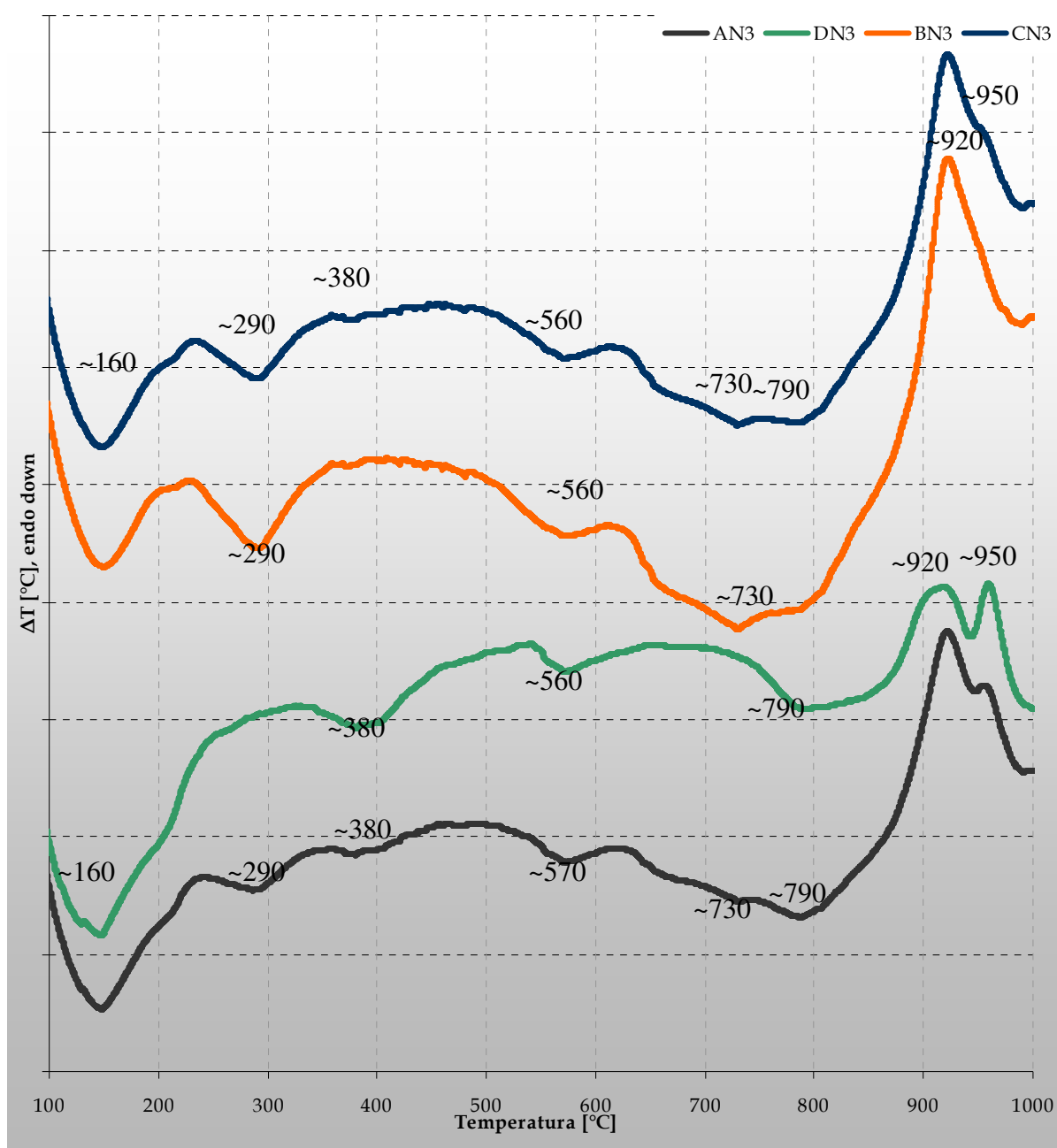


Rys. 61. Typowa mikrostruktura zaczynu żuźlowo-alkalicznego ze szkłem żuźlowym gehlenitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ (próbka CN7). Analiza SEM-EDS.

7.3.5. Badanie zaczynów żużlowo - alkalicznych metodą DTA

Badania metodą derywatografii różnicowej są narzędziem wykorzystywanym od wielu lat do identyfikacji minerałów i skał [86]. Szczególnie przydatna jest przy identyfikacji minerałów ilastych, które można identyfikować na podstawie występujących w charakterystycznych temperaturach efektów cieplnych. Metoda ta jest również doskonałym uzupełnieniem serii metod badań wykorzystywanych do identyfikacji produktów hydratacji. Istnieje szereg prac, których autorzy analizowali krzywe DTA produktów hydratacji cementów i spoiw żużlowo alkalicznych [5,87,88,102-106]. Dane literaturowe ułatwiły interpretację uzyskanych krzywych DTA. Przebieg rozkładów oraz przemian fazowych, zachodzących w trakcie ogrzewania otrzymanych hydratów rejestrowano przy pomocy termoanalizatora DTA-7 firmy Perkin - Elmer. Do przeprowadzenia kalibracji termoanalizatora, podobnie jak w przypadku badania czystych szkieł, użyto czystego aluminium i złota. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu. Próbkę szkła o masie 60 mg ogrzewano w tyglach platynowych ze stałą szybkością grzania 10°C/min, od temperatury pokojowej do 1000°C.

Na rysunku 62 przedstawiono krzywe DTA zaczynów dojrzewających w warunkach naturalnych. Na przedstawionych krzywych, powyżej 900°C występują efekty egzotermiczne związane z krystalizacją bezwodnych krzemianów wapniowych i glinokrzemianów sodowych oraz nieprzereagowanego szkła [5]. Poniżej 900°C występują tylko efekty endotermiczne. Silny efekt poniżej 200°C związany jest z utratą wody przez fazę CSH. Efekty w temperaturze ok. 300 i 570°C związane są z utratą wody przez hydrogranaty. Szerokości połówkowe obserwowanych efektów wskazują na większy udział hydrogranatów w hydratách szkieł „B” i „C”, natomiast zeolitów w szklach „A” i „D”. Efekty charakterystyczne dla zeolitów występują w temperaturze ok. 380 oraz 720°C. We wszystkich próbkach powyżej ok. 650°C widoczny jest efekt o dużej szerokości połówkowej związany z rozkładem fazy C-S-H i C-A-S-H [5].

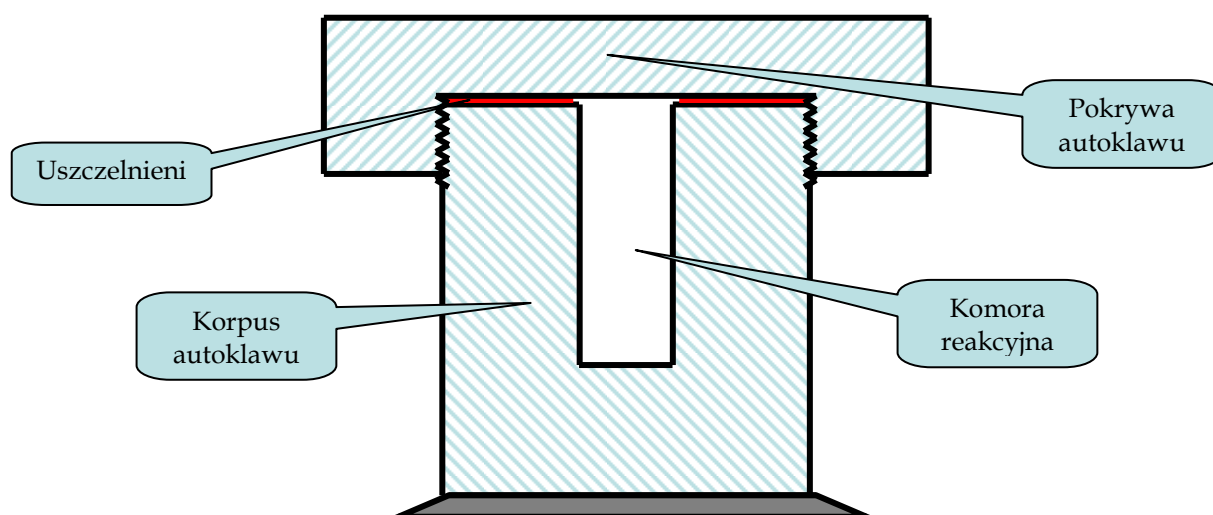


Rys. 62. Krzywe DTA zaczynów hydratyzujących w warunkach naturalnych aktywowanych 3,5% dodatkiem aktywatora.

7.4. Wpływ autoklawizacji na właściwości zaczynów.

Nie ulega wątpliwości, że większość procesów fizyko-chemicznych w badanych układach przebiega szybciej w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. Aby przyspieszyć procesy twardnienia zaczynów, zapraw czy betonów stosuje się różne metody – naparzenie, dogrzewanie lub izolację cieplną zapobiegającą wychłodzeniu samonagrzewającej się twardniejącej masy.

Jednak oprócz temperatury na szybkość zachodzenia procesów chemicznych ogromny wpływ ma również ciśnienie. Aby badać procesy reakcyjne i przeprowadzać syntezy w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury buduje się specjalne reaktory chemiczne zwane autoklawami. Zazwyczaj jest to grubościennie naczynie zbudowane ze stali. Grubość ścianek autoklawów spotykanych w laboratoriach jest niejednokrotnie większa niż średnica komory reakcyjnej. Dlatego w autoklawach można uzyskiwać bardzo wysokie ciśnienia, dzięki czemu mogą one służyć m. in. jako reaktory do otrzymywania syntetycznych kamieni szlachetnych. Pierwszy raz autoklawu do tego celu użył w 1912r. niemiecki chemik R. Nacken podczas syntezy szmaragdu.



Rys. 63. Uproszczony schemat autoklawu.

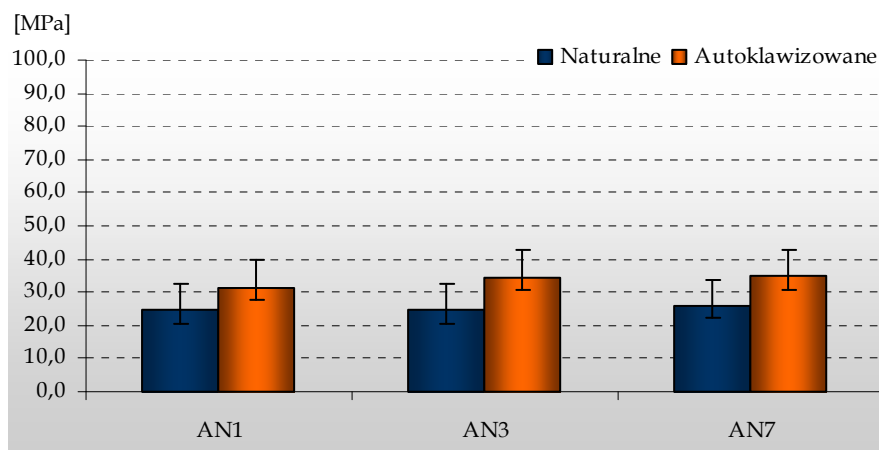
Pomysł autoklawizowania* zaczynów żużlowych nie jest nowy [5,87,88,100-102]. Technika autoklawizacji szybko została z powodzeniem zaadaptowana do badań i otrzymywania specjalnych materiałów budowlanych, głównie betonu komórkowego. Schemat prostego autoklawu przedstawiono na rysunku 63. Wszystkie badania zaczynów autoklawizowanych wykonano na próbkach dojrzewających przez 24 godziny w warunkach naturalnych, które następnie zostały poddane autoklawizacji przez 12 godzin w temperaturze 230°C. Po tym czasie próbki były suszone w eksykatorze, w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Tak przygotowane próbki były przetrzymywane w eksykatorze, w temperaturze otoczenia do czasu wykonania badań. Ponieważ w warunkach obróbki hydrotermalnej rola aktywatora w procesach hydratacji nie jest tak znacząca jak przy dojrzewaniu w warunkach naturalnych [102] więc badania ograniczono do prób na zaczynach aktywowanych 3,5% dodatkiem Na₂O. Jedynie w przypadku badań wytrzymałościowych określono wpływ ilości aktywatora.

7.4.1 Cechy wytrzymałościowe zaczynów poddawanych obróbce hydrotermalnej.

Wybrane zaczyny żużłowe aktywowane NaOH po 24 h wstępnego dojrzewania poddano procesowi autoklawizacji w temperaturze 230°C przez 12 h. Po zakończeniu procesu obróbki hydrotermalnej określono cechy wytrzymałościowe zaczynów.

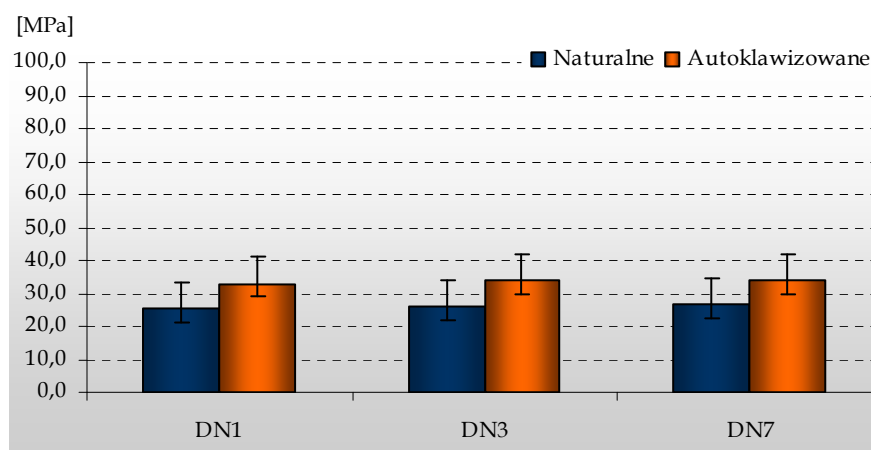
Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie próbek autoklawizowanych w odniesieniu do próbek dojrzewających w warunkach naturalnych przedstawia rysunek 64. Z zestawienia wyników dla szkła „A” wynika jednoznacznie, że proces autoklawizacji korzystnie wpływa na cechy wytrzymałościowe zaczynów opartych na tym szkłe.

* Procesy hydratacji materiałów wiążących przeprowadzane przy użyciu autoklawu nazywane są autoklawizacją. Nazwa ta będzie stosowana również w tej pracy.



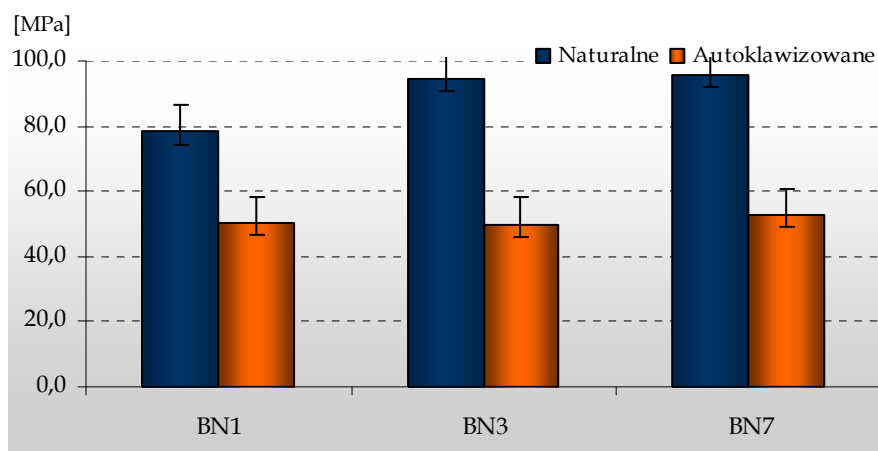
Rys. 64. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów na bazie szkła „A” po procesie autoklawizacji, z wynikami uzyskanymi dla dojrzewania w warunkach naturalnych.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano również na zaczynach przygotowanych w oparciu o szkło melilitowe „D”. Niskie wytrzymałości próbek wykonanych w oparciu o szkło można tłumaczyć jego niską aktywnością. Jednak w przypadku szkła „D” zauważyć można korzystny wpływ magnezu. Aktywność tego szkła jest większa, co przekłada się na nieco większe wytrzymałości zaczynów ze szkła „D” w porównaniu ze szkłem „A”. Zestawienie wytrzymałości zaczynów autoklawizowanych w porównaniu do zaczynów dojrzewających naturalnie przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 65. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów na bazie szkła „D” po procesie autoklawizacji, z wynikami uzyskanymi dla dojrzewania w warunkach naturalnych.

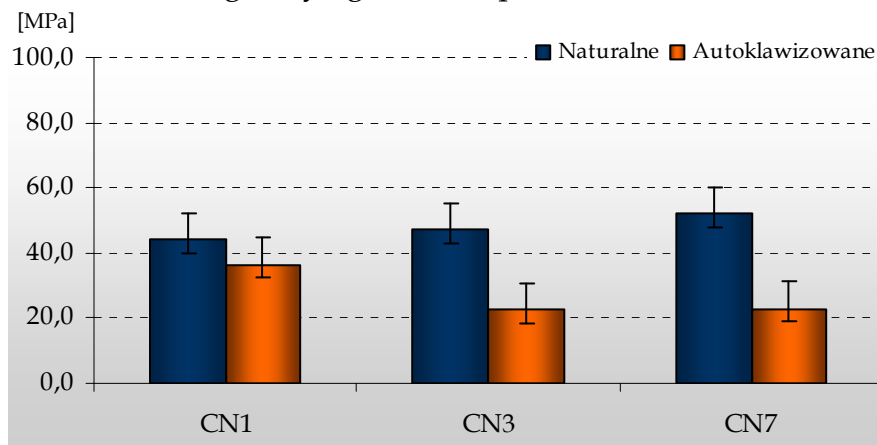
Na rysunku 66 przedstawione zostało zestawienie wytrzymałości na ściskanie dla zaczynów wykonanych w oparciu o szkło „B”. Zestawienie to nie pozwala na prostą i jednoznaczną ocenę. Podstawowy problem ma swoje źródło w bardzo dużej szybkości hydratacji tego typu szkieł i związanych z tym problemów. Problemy dotyczyły głównie preparatyki próbek do badań wytrzymałościowych i były związane z bardzo szybkim tężeniem i wiązaniem zaczynów. Można zauważyć, że wysokie wytrzymałości charakterystyczne dla tych zaczynów dojrzewających naturalnie, w wyniku procesu autoklawizacji ulegają zredukowaniu. Z uzyskanych wyników można wnioskować, że proces hydratacji w warunkach naturalnych jest bardzo efektywny – daje wysoki stopień przereagowania składników i liczący się udział fazy amorficznej. Proces autoklawizacji powoduje wzrost stopnia wykrystalizowania produktów, przy równoczesnym zmniejszeniu udziału faz o charakterze amorficznym, co pociąga za sobą wzrost porowatości zaczynów.



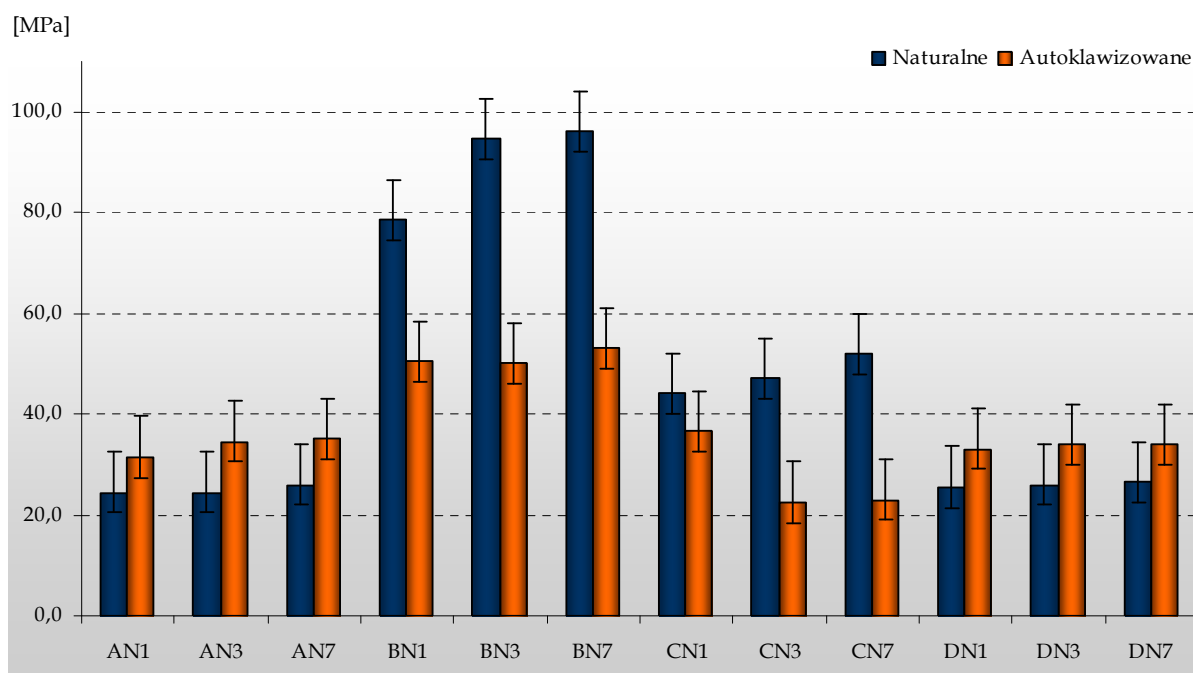
Rys. 66. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów na bazie szkła „B” po procesie autoklawizacji, z wynikami uzyskanymi dla dojrzewania w warunkach naturalnych.

Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie po procesie autoklawizacji w odniesieniu do próbek dojrzewających w warunkach naturalnych dla zaczynów wykonanych ze szkła „C” przedstawione jest na rysunku 67. Podobnie jak w przypadku spoiw na bazie szkła gehlenitowego o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$, na właściwości wytrzymałościowe zaczynów mają wpływ duże trudności związane z przygotowaniem próbek do badań ze względu na stosunkowo szybkie tężenie

i wiązanie zaczynów. W związku z tym wyniki badań wytrzymałościowe mają charakter poglądowy. Proces autoklawizacji próbek ze szkła „C” powoduje w ich przypadku pogorszenie cech wytrzymałościowych, tym większe im większa była ilość aktywatora alkalicznego użytego do ich sporządzenia.



Rys. 67. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów na bazie szkła „C” po procesie autoklawizacji, z wynikami uzyskanymi dla dojrzewania w warunkach naturalnych.



Rys. 68. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów autoklawizowanych i dojrzewających w warunkach naturalnych.

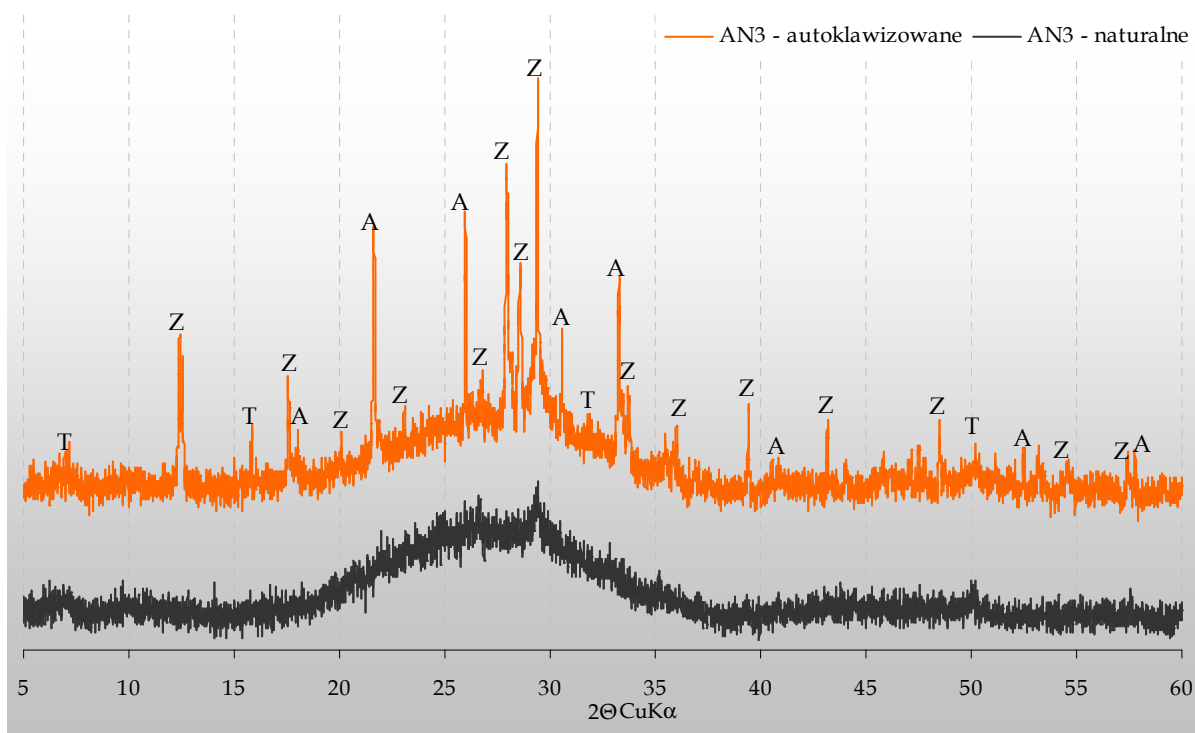
Na rysunku 68 przedstawione zostało zestawienie wytrzymałości wszystkich zaczynów. Z zestawienia nie wynika jednoznacznie, jak proces autoklawizacji wpływa na zmianę wytrzymałości zaczynów na ściskanie. Jak wspomniano

wcześniej, taki stan rzeczy najprawdopodobniej spowodowany jest trudnościami podczas formowania beleczek z zaczynów. Pomijając błąd popełniany przy formowaniu beleczek z zaczynów, nasuwa się wniosek, iż główną fazą nadającą wytrzymałość zaczynom opartym na aktywnych szklach „B” i „C” jest faza amorficzna. Proces autoklawizacji powoduje rozrost słabo związanych ze sobą kryształów, co obniża wytrzymałość beleczek. Z kolei zaczyny oparte na mało aktywnych szklach „A” i „D” zawierają w sobie niewielką ilość faz zhydratyzowanych, co powoduje, że wytrzymałości tych zaczynów są niskie. Podczas procesu autoklawizacji aktywność poszczególnych składników jest znacznie wyższa, a proces hydratacji przebiega głównie w fazie ciekłej. Krystalizujące z roztworu produkty wiążą ze sobą ziarna zaczynu, co prowadzi do wzrostu ich wytrzymałości.

7.4.2. Wpływ autoklawizacji na skład i właściwości zaczynów ze szkła o stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,25$

7.4.2.1. Badanie składu fazowego autoklawizowanych zaczynów AN3 metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Oznaczenie składu fazowego próbek autoklawizowanych dla szkła „A” wykonano techniką XRD dla zaczynu AN3. Uzyskany dyfraktogram zestawiono z wynikami analizy XDR dla analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie zamieszczono na rysunku 69.



Rys. 69. Dyfraktogramy zaczynów na bazie szkła „A” po autoklawizacji i po 28 dniach dojrzewania w warunkach naturalnych, przy ilości aktywatora 3,5% Na_2O .

Jak widać, dyfraktogramy dla próbek autoklawizowanych różnią się w znacznym stopniu od próbek hydratyzujących w warunkach naturalnych. Próbki po autoklawizacji w dalszym ciągu wykazują charakterystyczne podniesienie tła co wskazuje na znaczne ilości nieprzereagowanego szkła w matrycy próbki. Można zauważyć, że proces autoklawizacji powoduje pojawienie się faz krystalicznych. Jest to głównie analcym (A) - $\text{Na}[\text{Al Si}_2 \text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, który ze względu na regularną budowę daje bardzo intensywne piki oraz znaczna ilość zeolitów sodowych (Z) o wzorze

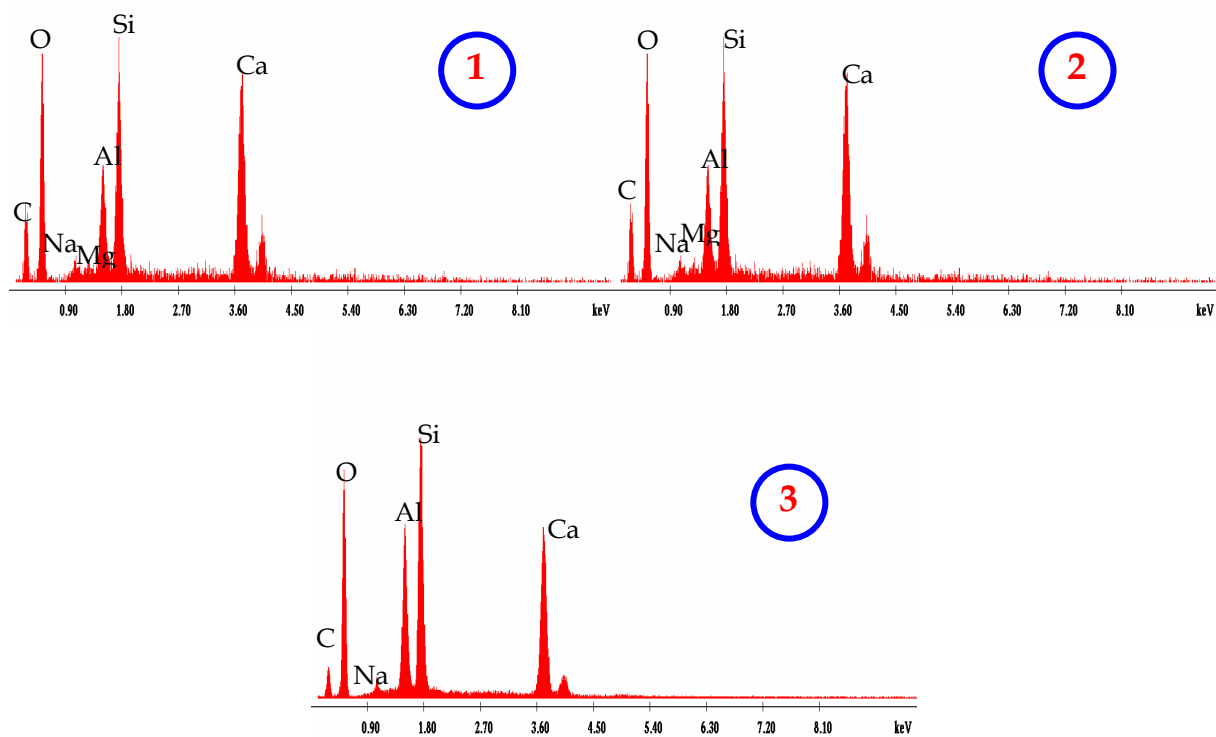
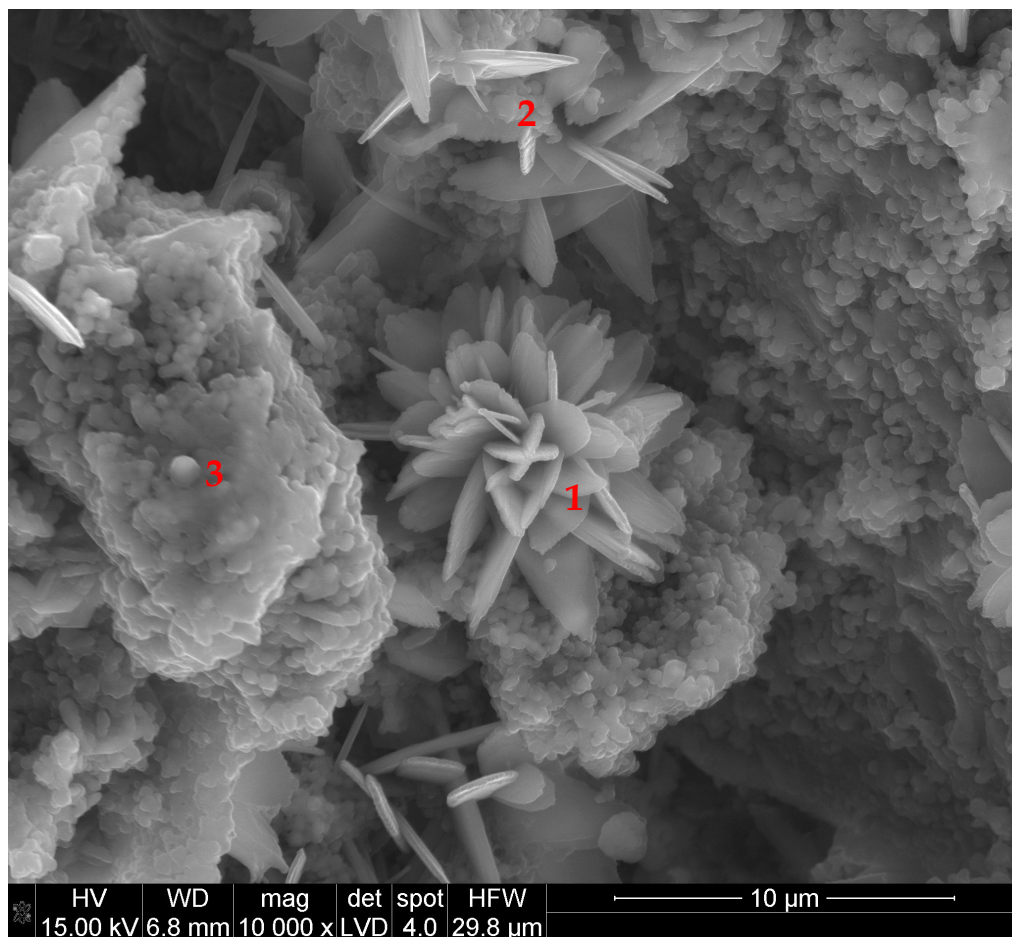
$\text{Na}_{5,7}[\text{Al}_{5,7} \text{Si}_{10,3} \text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Obróbka hydrotermalna zaczynów prowadzi również do powstania niewielkich ilości tobermorytu - $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Obecność nieprzereagowanego szkła w zaczynie po procesie autoklawizacji świadczy o małej aktywności tego szkła.

7.4.2.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych

Obserwacje mikrostruktury autoklawizowanego zaczynu żużlowo-alkalicznego (dla próbki AN3) wykonano metodą elektronowej mikroskopii skaningowej. Na przedstawionych na rysunku 70 wybranych, wizualizacjach mikrostruktury wykonano również analizy składu pierwiastkowego.

Przeprowadzone obserwacje wykazały, że w przypadku zaczynów przygotowanych na bazie szkła „A” proces autoklawizacji powoduje zwiększenie udziału faz krystalicznych w analizowanych obszarach matrycy tych zaczynów, jednak w dalszym ciągu dominująca jest faza amorficzna lub semikrystaliczna. Głównym zaobserwowanym produktem hydratacji jest faza C-S-H, co wynika z analizy EDS, o większym stopniu wykrywalności niż w zaczynach dojrzewających naturalnie. Powstałe fazy krystaliczne zawierają glin. Wśród produktów hydratacji zaobserwować można również obecność form tobermorytu – podobnych, co również wykazało badanie XRD. Wzrostem zawartości krystalicznych produktów hydratacji, w obserwowanych obszarach, w formie pozaplatanych „blaszek” i „igieł” można tłumaczyć pewien wzrost cech wytrzymałościowych tych zaczynów po autoklawizacji.

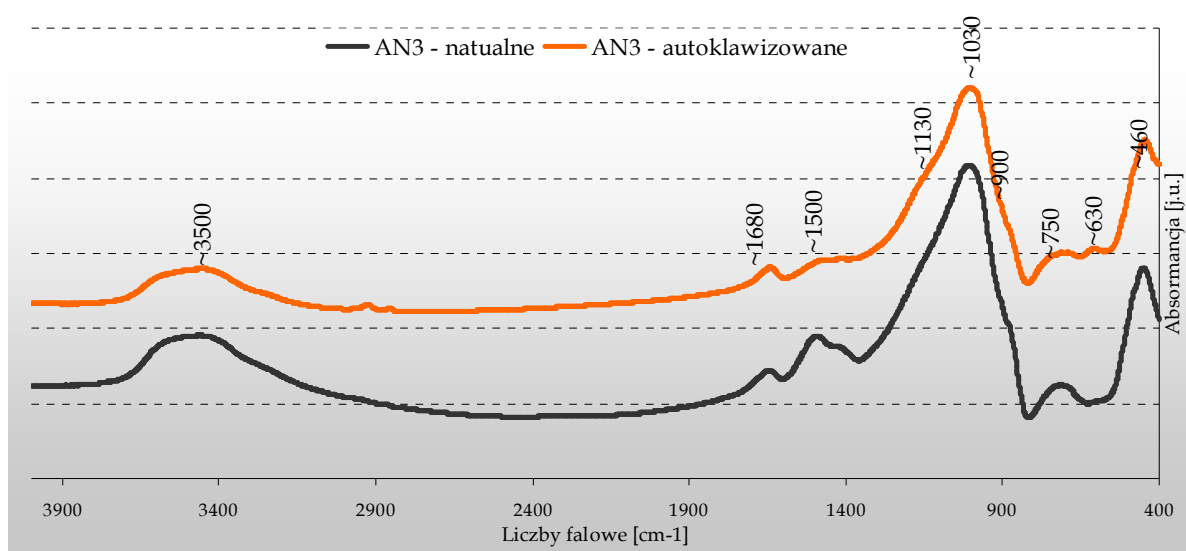
Ogólnie, analiza SEM autoklawizowanego zaczynu AN3 wykazała, że próbki te charakteryzują się niezbyt zwartą mikrostrukturą. Badany autoklawizowany zaczyn w dalszym ciągu zawiera znaczne ilości nieprzereagowanych ziaren, a dodatkowo amorficzna wcześniej faza C-S-H przekształciła się w formy krystaliczne, pozostawiając jeszcze więcej pustych przestrzeni. W związku z tym odnosi się wrażenie, że zaczyny autoklawizowane są jeszcze bardziej porowate niż dojrzewające naturalnie. Nie zaobserwowano mikropęknięć w badanym zaczynie.



Rys. 70. Produkty hydratacji i analiza EDS zaczynu AN3 po autoklawizacji

7.4.2.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni.

Wyniki z analizy próbki autoklawizowanej zestawiono z widmem analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie przedstawiono na rysunku 71. Z analizy widm wynika, iż proces autoklawizacji nie powoduje znacznych zmian w strukturze zaczynów. Zauważalne jest jednak nieznaczne przesunięcie głównego pasma o najmniejszej szerokości połówkowej do wyższych wartości liczb falowych, tj. do ok. 1130 cm^{-1} , co świadczy o rozbudowie szkieletowej struktury przestrzennej produktów hydratacji. Potwierdza to postawioną na podstawie analizy widm XRD tezę, że rośnie w tych próbkach zawartość fazy krystalicznej o wyższym stopniu polimeryzacji anionów krzemotlenowych. Może to być powodem przyrostu wytrzymałości na ściskanie.

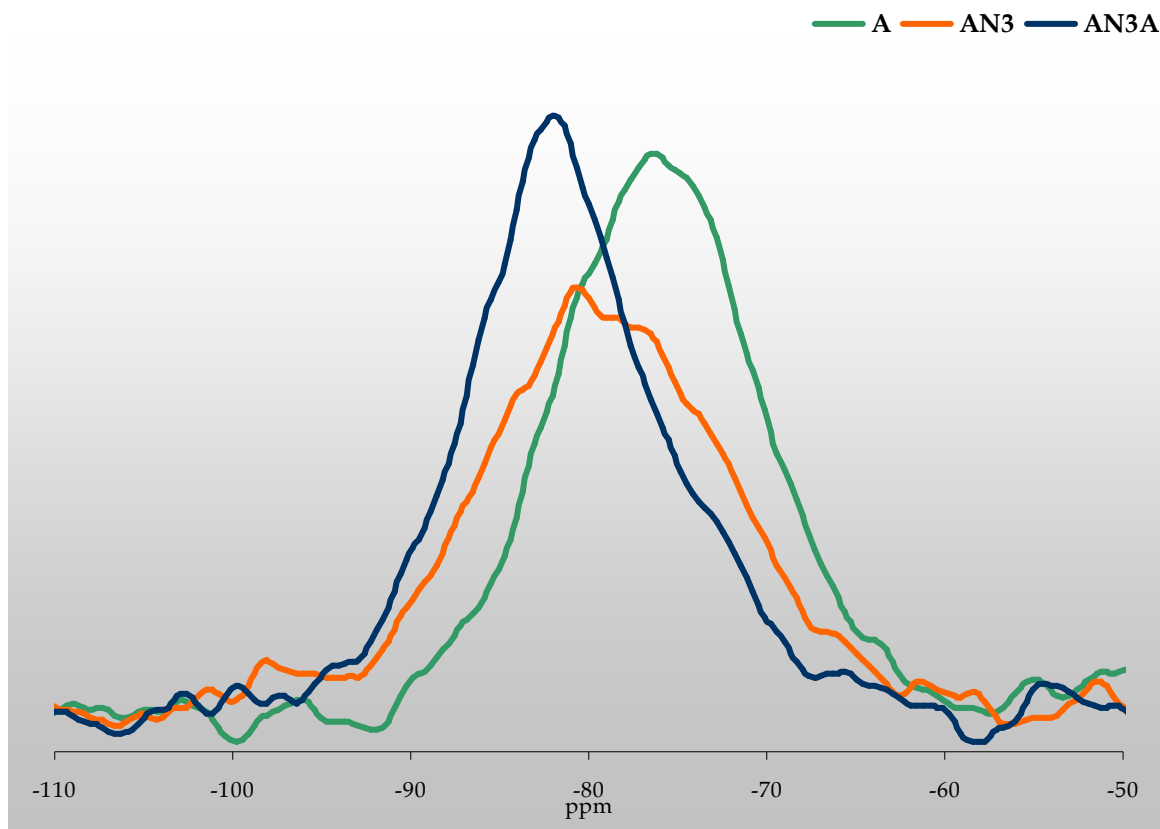


Rys. 71. Widma spektroskopowe w podczerwieni dla zaczynów na bazie szkła gehlenitowego o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,25$ (AN3) przed i po autoklawizacji.

7.4.2.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „A” wykonanych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

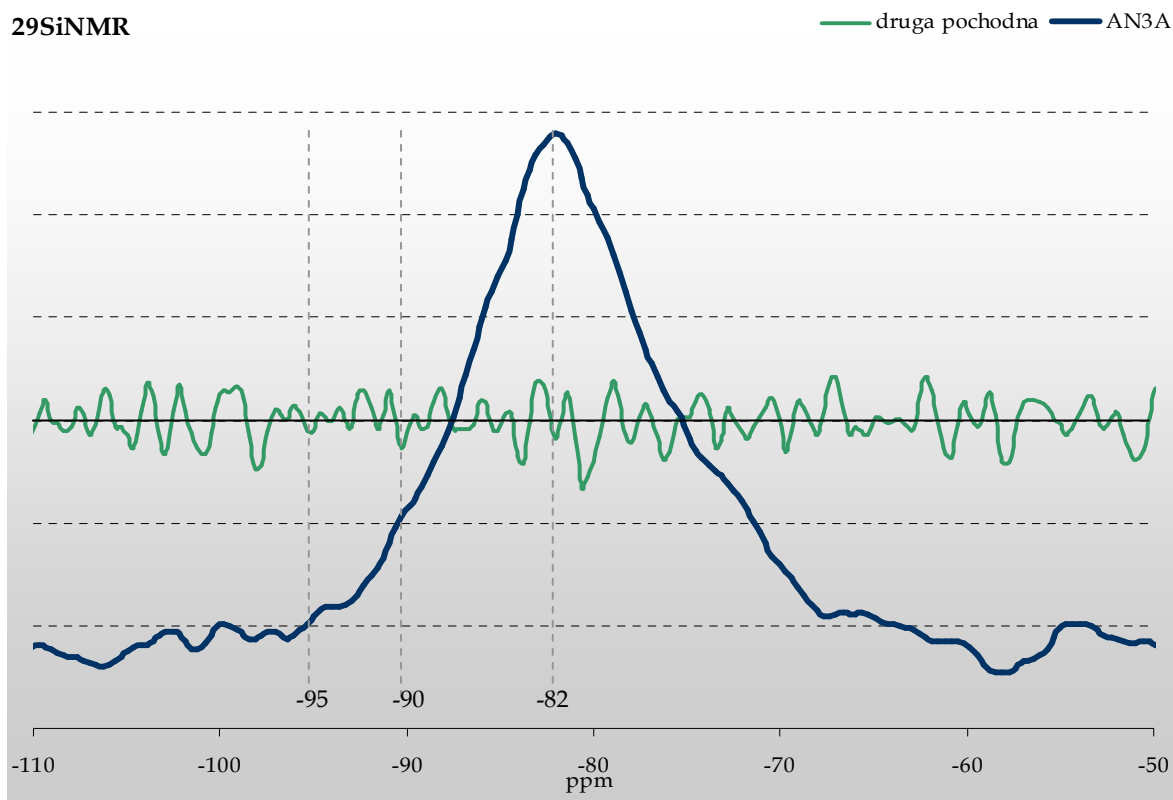
Wyniki badań zestawiono z analogiczną próbką dojrzewającą w warunkach naturalnych, oraz ze szkłem wyjściowym. Analizując widma przedstawione na rysunkach 72 i 73 zauważyć można, iż próbki autoklawizowane i dojrzewające naturalnie wykazują pewne różnice, które nie były tak wyraźne przy analizie widm uzyskanych w podczerwieni. Na rysunku 72 przedstawiono zestawienie widm MAS-NMR ^{29}Si dla szkła wyjściowego, szkła po hydratacji w warunkach naturalnych oraz po autoklawizacji. Na rysunku 73 przedstawiono widmo NMR* autoklawizowanego zaczynu. W celu precyzyjnego określenia ilości pików w analizowanym widmie przedstawiono pierwszą i drugą pochodną widma wyjściowego. Z zestawienia tego widać, że główny pik widma zaczynu po autoklawizacji jest znacznie przesunięty w kierunku wartości ujemnych o ok. 6 ppm względem widma szkła wyjściowego i o ok. 2 ppm względem próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Poza tym przy ok. (-95) i (-90) ppm występują niewielkie piki. Pojawienie się tych pików może świadczyć o rozbudowie struktury i tworzeniu się niewielkiej ilości form o bardziej złożonej strukturze Q^2 i Q^3 – w analizie XRD stwierdzono obecność zeolitów. Jednak mała szerokość połówkowa głównego pików widma świadczy o tym, że w badanym materiale dominujące są struktury o mniejszym stopniu polimeryzacji Q^1 i Q^2 . To z kolei jest wskazówką świadczącą o niskiej reaktywności tego szkła, gdyż nawet proces autoklawizacji w niewielkim stopniu wpływa na wzrost stopnia polimeryzacji faz z jakich zbudowany jest badany materiał.

* Wszystkie pomiary widm NMR zaczynów autoklawizowanych wykonano metodą MAS NMR ^{29}Si z użyciem TMS jako wzorca.



Rys. 72. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „A” i zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkłe „A” po hydratacji w warunkach naturalnych oraz po autoklawizacji.

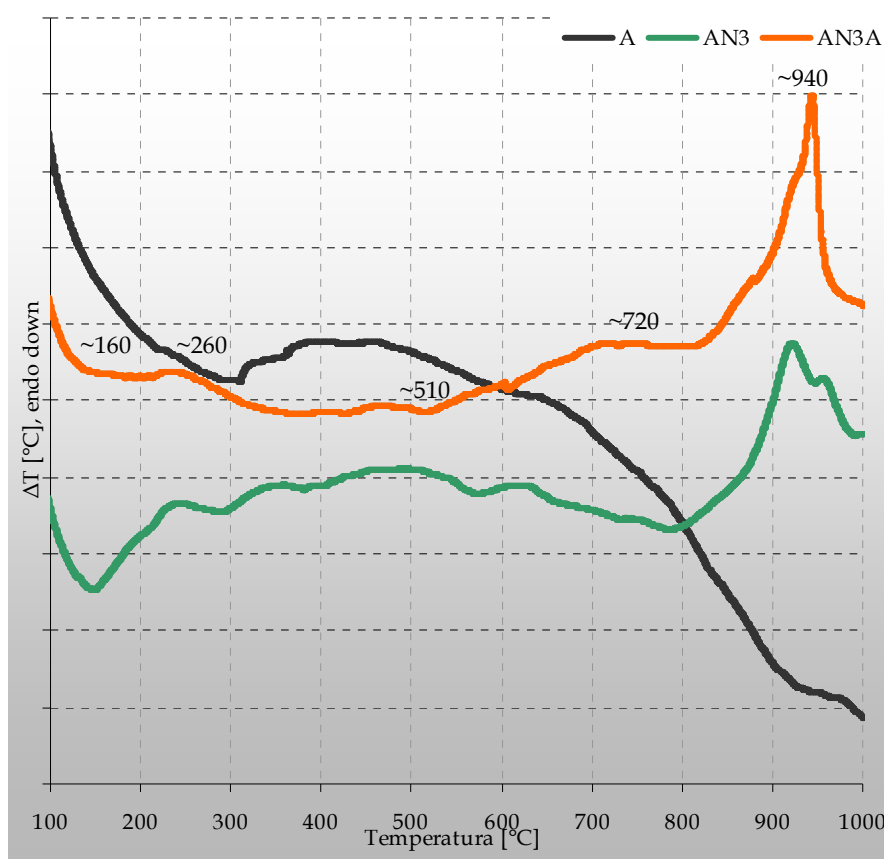
^{29}Si NMR



Rys. 73. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkłe „A” o A/S= 0,25 po procesie autoklawizacji.

7.4.2.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA

Na rysunku 74 przedstawiono zestawienie krzywych DTA zaczynów dojrzewających w warunkach hydrotermalnych „AN3A”, dojrzewających naturalnie „AN3” oraz czystego szkła „A”. Na przedstawionych krzywych widać efekt egzotermiczny w temp. ok. 950°C związany z krystalizacją bezwodnych krzemianów wapnia i glinokrzemianów sodu oraz nieprzereagowanego szkła [5]. Na zestawieniu krzywych widać, że szerokość połówkowa tego efektu dla zaczynów dojrzewających naturalnie jest większa niż dla zaczynów autoklawizowanych. Wskazuje to na większy stopień przereagowania tych szkieł. Efekt poniżej 200°C dla próbki autoklawizowanej związany jest z utratą wody przez fazę CSH. Szerokość połówkowa tego efektu jest z kolei mniejsza dla próbek dojrzewających naturalnie, co wskazuje na większy udział żelowej formy C-S-H w tych zaczynach. Efekt rozpoczynający się w temperaturze ok. 260°C o relatywnie dużej szerokości połówkowej związany jest z utratą wody przez tobermoryt, natomiast efekt którego początek jest przy temperaturze ok. 720°C jest charakterystyczny dla zeolitów.



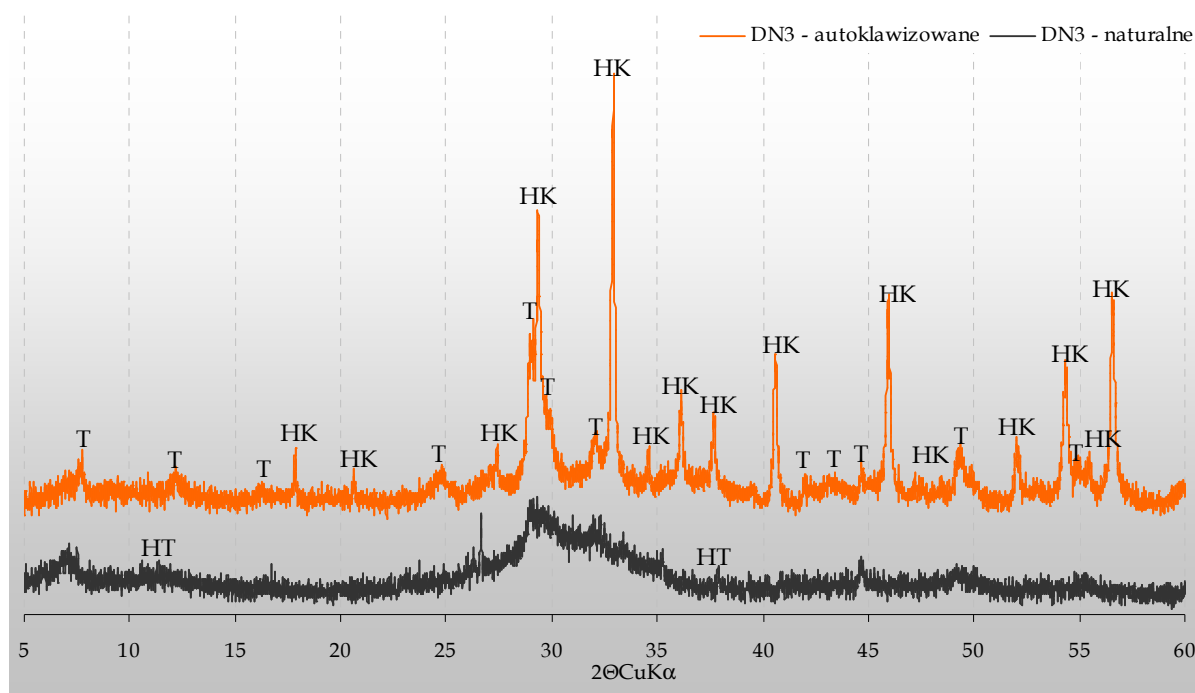
Rys. 74. Zestawienie krzywych DTA dla szkła „A” oraz zaczynów dojrzewających naturalnie i autoklawizowanych.

7.4.3. Wpływ autoklawizacji na właściwości zaczynów ze szkła melilitowego – „D”

7.4.3.1. Badanie składu fazowego autoklawizowanych zaczynów DN3 metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Oznaczenie składu fazowego próbek autoklawizowanych wykonano dla zaczynu DN3 techniką XRD. Uzyskany dyfraktogram zestawiono z wynikami analizy dla analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie zamieszczono na rysunku 75.

Dyfraktogramy otrzymane dla próbek autoklawizowanych wykazują znacznie większą zawartość faz krystalicznych niż próbki hydratyzujące w warunkach naturalnych. Głównym produktem hydratacji po autoklawizacji jest faza C-A-S-H w postaci minerału z szeregu roztworów stałych hibsčit – katoit (HK) – $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{1,5-2,5}](\text{OH})_{1-6}$, zaliczanego do grupy hydrogranatów. Obróbka hydrotermalna prowadzi do zaniku hydrotalkitu, wyraźnie obecnego w zaczynach dojrzewających w warunkach naturalnych. Również w przypadku tego szkła badanie wykazało obecność tobermorytu (T). Przedstawiony dyfraktogram wskazuje na większą aktywność szkła „D” w porównaniu ze szkłem „A”. Świadczy o tym mniejsza szerokość połówkowa pików charakterystycznych dla faz krystalicznych powstałych w zaczynach w czasie autoklawizacji. O wyższym stopniu krystalizacji świadczy również zanik podniesienia tła w zakresie $25 - 35^\circ$ kąta 2Θ , charakterystycznego dla amorficznych produktów hydratacji.



Rys. 75. Dyfraktogramy zaczynów na bazie szkła melilitowego (D) po autoklawizacji i po 28 dniach dojrzewania w warunkach naturalnych, przy ilości aktywatora 3,5% Na_2O .

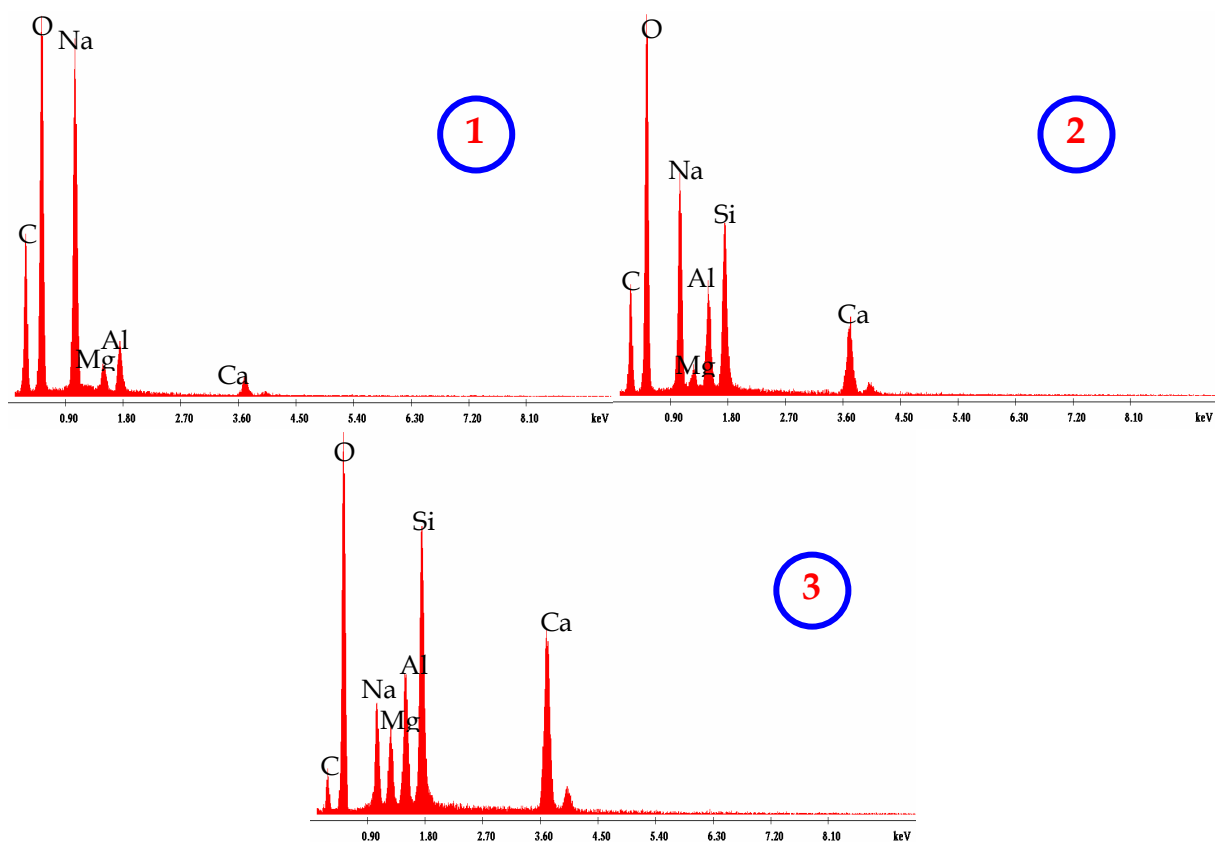
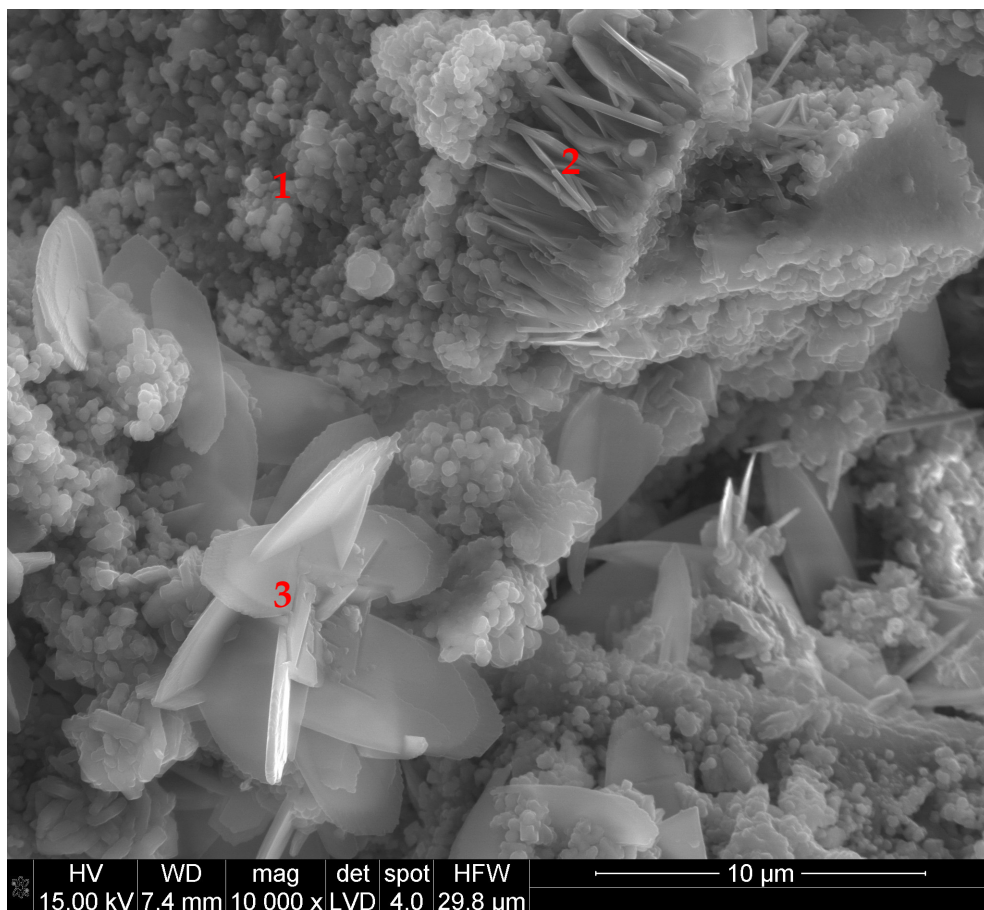
7.4.3.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła melilitowego „D” dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych

Obserwacje mikrostruktury autoklawizowanego zaczynu żużlowo-alkalicznego (dla próbki DN3) wykonano metodą SEM - EDS. Rysunek 76 przedstawia wybrany obraz przełamu próbki wraz z analizą składu pierwiastkowego.

Przeprowadzone obserwacje wykazały, że proces autoklawizacji w przypadku zaczynów przygotowanych na bazie szkieł „D” (melilitowych) powoduje wyraźny wzrost zawartości faz krystalicznych wśród obserwowanych produktów. Proces hydratacji również jest zauważalnie bardziej zaawansowany. W matrycy zaczynu widocznych jest mniej nieprzereagowanych ziaren a dające się rozróżnić pojedyncze ziarna są szczelnie pokryte warstwą fazy C-S-H oraz C-A-S-H. Głównym obserwowanym produktem hydratacji w warunkach autoklawizacji jest przede wszystkim C-S-H o większym stopniu wykrystalizowania niż w zaczynach dojrzewających naturalnie. Zaobserwowano także fazę C-S-H zawierającą jony

magnezowe. Nie obserwuje się natomiast pików charakterystycznych dla hydrotalkitu. Zwiększeniem udziału faz krystalicznych w formie zaplecionych ze sobą igieł i blaszek można tłumaczyć pewien wzrost cech wytrzymałościowych zaczynów po autoklawizacji.

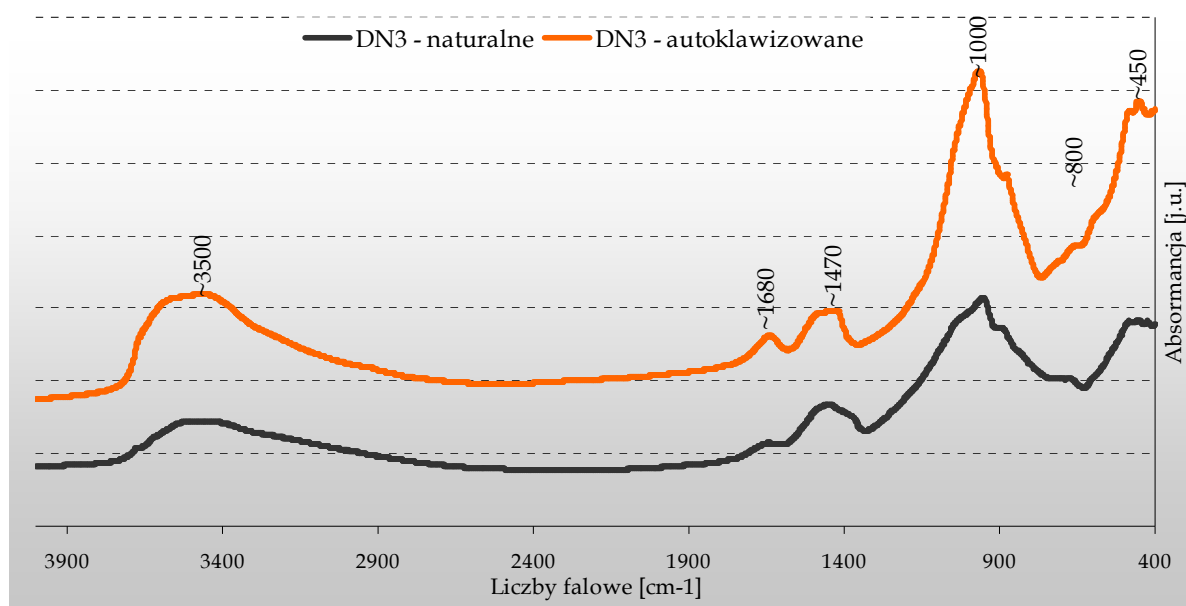
Ogólnie analiza SEM autoklawizowanego zaczynu DN3 wykazała, że próbki te charakteryzują się bardziej zwartą mikrostrukturą niż zaczyny dojrzewające w warunkach naturalnych. Autoklawizowany zaczyn w dalszym ciągu zawiera nieprzereagowane ziarna, jednak w znacznie mniejszej ilości niż w próbkach dojrzewających naturalnie. Obok krystalicznych produktów hydratacji pojawia się znaczna ilość fazy amorficznej, wypełniającej przestrzenie pomiędzy ziarnami, co pośrednio może świadczyć o mniejszej porowatości tych zaczynów. Badanie SEM autoklawizowanego zaczynu DN3 nie wykazało obecności mikropęknięć.



Rys. 76. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego ze szkłem żużlowym melilitowym o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,25$ po autoklawizacji (próbka DN3)

7.4.3.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni.

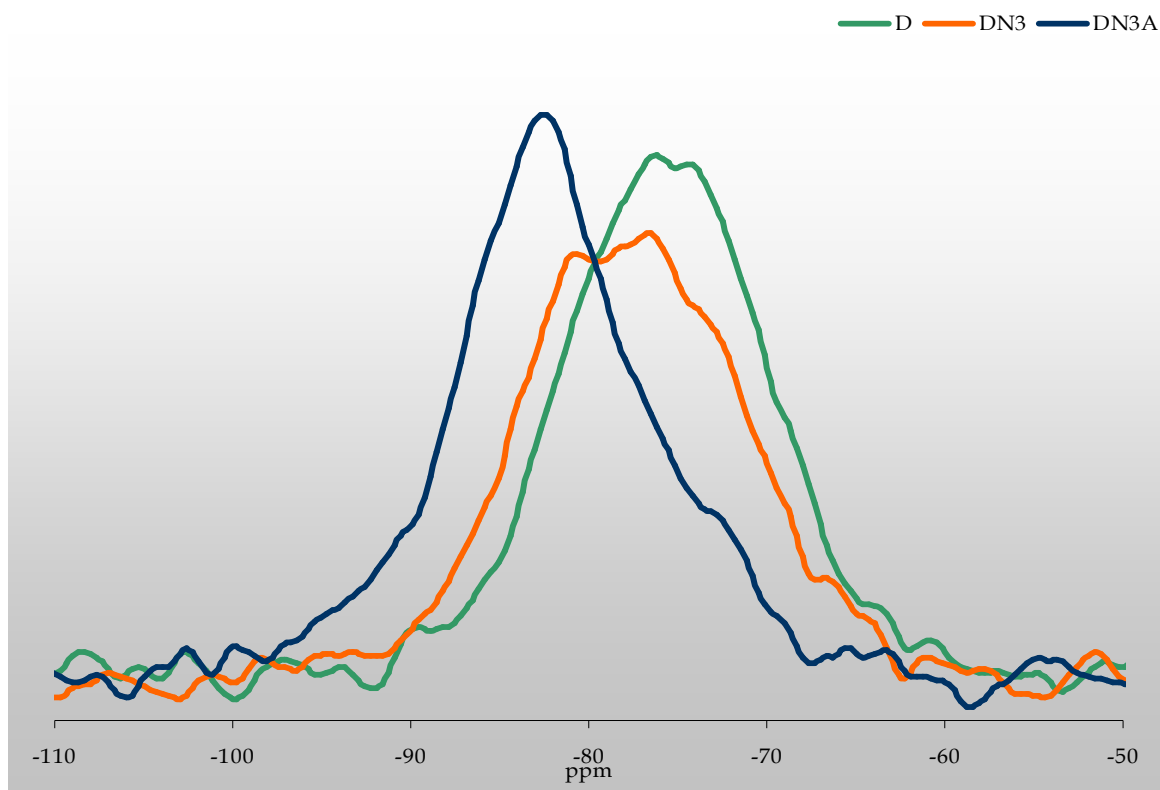
Widmo autoklawizowanej próbki zaczynu ze szkła „D” zestawiono z widmem analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie przedstawiono na rysunku 77. Widma tych zaczynów, podobnie jak zaczynów dojrzewających naturalnie, zbliżone są bardzo do widm zaczynów wykonanych ze szkła „A”. Wynika z nich, iż proces autoklawizacji również w tym przypadku nie powoduje znacznych zmian w strukturze zaczynów, poza nieznacznym zwiększeniem udziału fazy krystalicznej wśród produktów hydratacji. Świadczy o tym nieznaczny spadek szerokości połówkowej większości pasm w widmie. Wyniki analizy widm próbek potwierdziły, że podobnie jak w przypadku próbek ze szkła „A”, autoklawizacja wpływa na rozrost krystalicznych produktów hydratacji. Jednak w dalszym ciągu w badanych zaczynach znajduje się znaczna ilość produktów amorficznych. W trakcie autoklawizacji z części amorficznej fazy C-S-H powstała bardziej złożona struktura krystaliczna w postaci splecionych ze sobą „blaszek” i „igieł” jak wykazało badanie SEM, co spowodowało nieznaczny wzrost wytrzymałości próbek na ściskanie względem zaczynów dojrzewających naturalnie.



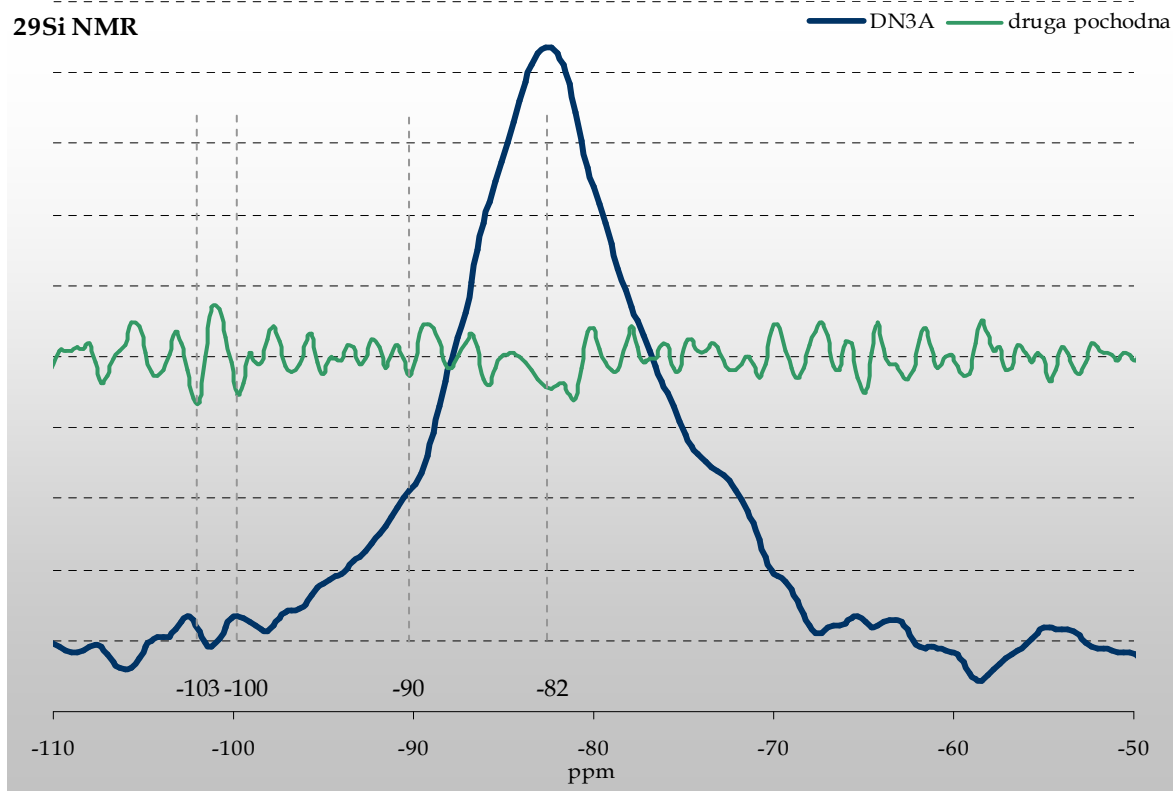
Rys. 77. Widma spektroskopowe w podczerwieni dla zaczynów na bazie szkła melilitowego „D” o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,25$ przed i po autoklawizacji.

7.4.3.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „D” wykonanych metodą metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

Podobnie jak badania IR, również badania NMR potwierdziły, że skład i struktura próbek autoklawizowanych wykonanych na bazie szkła „D” są podobne do próbek wykonanych ze szkła „A”. Widma próbek dojrzewających naturalnie wykazują pewne rozszczepienia, jednak tworzące je piki mają na tyle małą szerokość połówkową i są usytuowane na tyle blisko siebie, że pochodzą najprawdopodobniej od tego samego typu tetraedrów – Q^2 . Widmo zaczynu autoklawizowanego jest zauważalnie przesunięte w kierunku wartości ujemnych, jednak w dalszym ciągu jest to zakres struktur typu Q^2 . Przesunięcie to świadczy o wzroście uporządkowanie w badanym zaczynie. Rysunek 79 przedstawia widmo autoklawizowanego zaczynu wraz z jego pierwszą i drugą pochodną. Brak rozszczepień widma świadczy o tym, że mikrostrukturę próbki tworzą głównie tetraedry typu Q^2 . Można również zaobserwować piki o bardzo dużej szerokości połówkowej przy ok. (-100) i (-103) ppm przesunięcia chemicznego. Wskazuje to na możliwość występowania znikomej ilości tetraedrów typu Q^3 i Q^4 . Na rysunku 78 przedstawiono zestawienie widm próbki autoklawizowanej i dojrzewającej naturalnie. Na zestawieniu tym widać przesunięcie pików widma próbki autoklawizowanej w kierunku wartości ujemnych o ok. 2 ppm względem widm próbek które hydratyzowały w warunkach naturalnych. W porównaniu z widmem próbek ze szkła wyjściowego zaobserwowane przesunięcie wynosi ok. 5 ppm. Świadczy to o wzroście stopnia polimeryzacji.



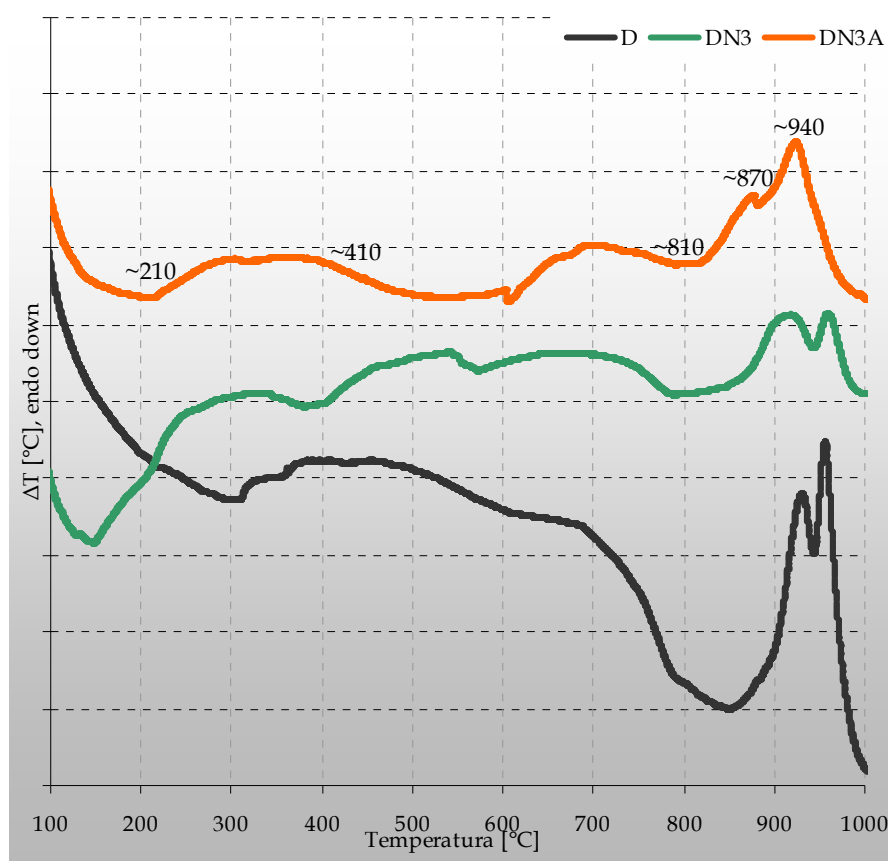
Rys. 78. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „D” i zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „D” po hydratacji w warunkach naturalnych oraz po autoklawizacji.



Rys. 75. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „D” o A/S= 0,25 po procesie autoklawizacji.

7.4.3.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA

Rysunek 80 przedstawia zestawienie krzywych DTA dla zaczynów dojrzewających w warunkach hydrotermalnych „DN3A”, dojrzewających naturalnie „DN3” oraz czystego szkła „D”. Na przedstawionych krzywych widać efekt egzotermiczny w temp. ok. 950°C związany z krystalizacją bezwodnych krzemianów wapnia, magnezu i glinokrzemianów sodu oraz nieprzereagowanego szkła [5, 106]. W próbkach autoklawizowanych wzrost szerokości połówkowej obserwowanych efektów w temperaturze ok. 200°C oraz pojawienie się efektu w temperaturze 400°C wskazują na zanik C-S-H kosztem tworzących się zeolitów. Endotermiczny efekt w temperaturze ok. 800°C wskazuje na rozkład C-S-H oraz zeolitów sodowych [106].



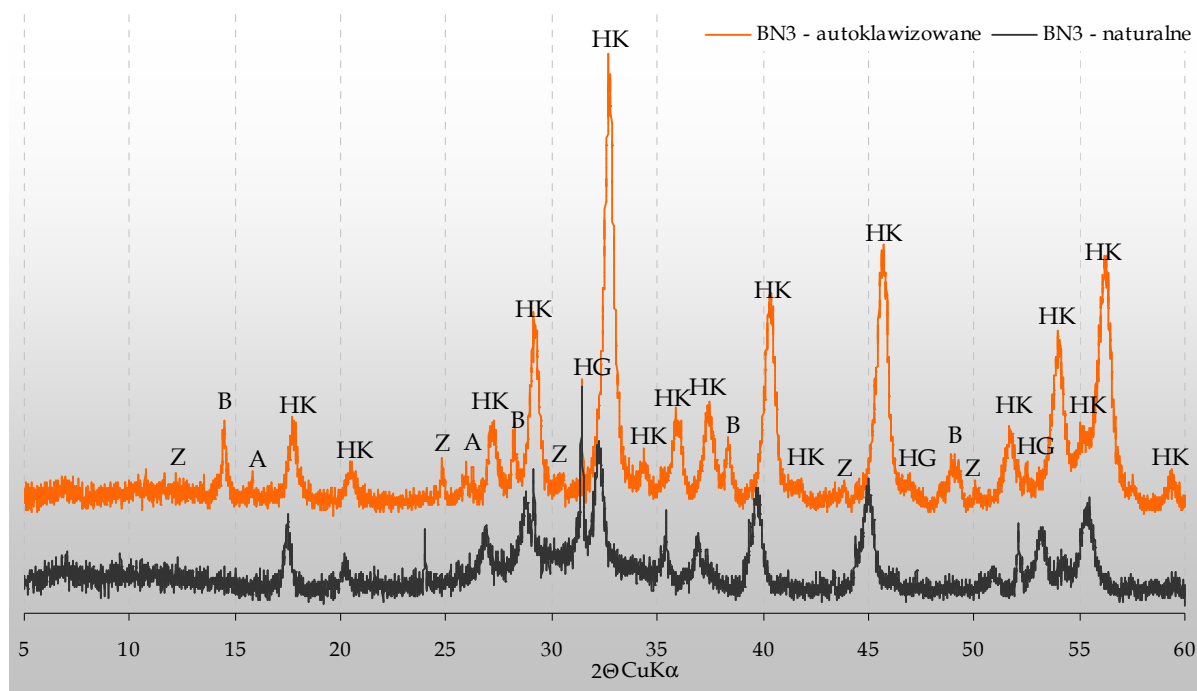
Rys. 80. Zestawienie krzywych DTA dla szkła „D” oraz zaczynów dojrzewających naturalnie i autoklawizowanych.

7.4.4. Wpływ procesu autoklawizacji na właściwości zaczynów ze szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,0$

7.4.4.1. Wpływ procesu autoklawizacji na skład fazowy produktów reakcji

Oznaczenie składu fazowego zaczynów autoklawizowanych wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla zaczynu ze szkła gehlenitowego BN3. Uzyskany dyfraktogram zestawiono z wynikami analizy dla analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie zamieszczono na rysunku 81.

Na podstawie intensywności pików wyniki tych badań pozwalają stwierdzić, że w procesie autoklawizacji szkła gehlenitowego z dodatkiem z 3,5% dodatkiem Na_2O zwiększa się udział krystalicznych form produktów hydratacji. Ogólny poziom krystalizacji jest znacznie wyższy niż w próbkach dojrzewających naturalnie. Świadczy o tym zanik charakterystycznego dla amorficznych produktów hydratacji podniesienia tła w zakresie ok. $25 - 35^\circ$ kąta 2Θ . Jednocześnie wśród produktów hydratacji obok minerałów z grupy hydrogranatów w postaci hibschitu/katoitu $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{1,5-2,5}](\text{OH})_{1-6}$, pojawia się także krystaliczny wodorotlenek glinu - boehmit (B) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wśród produktów hydratacji stwierdzono także obecność analcyumu (A), hydrogehlenitu (HG) oraz faz zeolitopodobnych (Z).



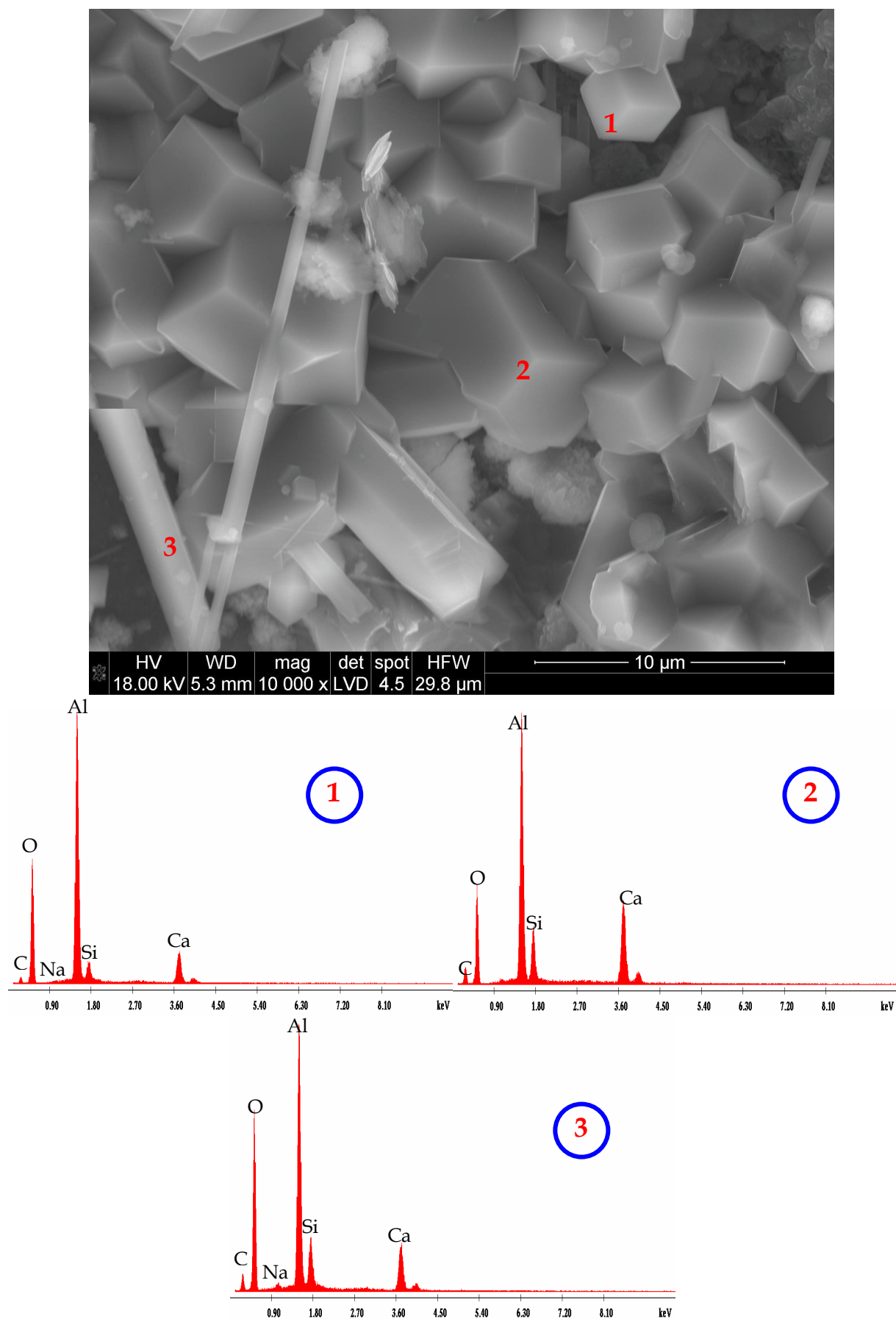
Rys. 81. Dyfraktogramy zaczynów na bazie szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,0$ bez dodatków po autoklawizacji i po 28 dniach dojrzewania w warunkach naturalnych, przy ilości aktywatora 3,5% Na_2O .

7.4.4.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła gehlenitowego o $Al_2O_3/SiO_2=1,0$ dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych

Obserwacje autoklawizowanego zaczynu żużlowo-alkalicznego dla próbki BN3 ($Al_2O_3/SiO_2 = 1,0$) wykonano techniką elektronowej mikroskopii skaningowej. Przedstawioną na rysunku 82 wybraną wizualizację mikrostruktury uzupełniono w rezultaty analizy EDS.

Przeprowadzone obserwacje wykazały, że proces autoklawizacji w przypadku tego rodzaju szkła związany jest ze znaczną zmianą obserwowanej mikrostruktury powstających hydratów. Przede wszystkim, obok amorficznych produktów hydratacji tworzonych głównie przez fazę C-A-S-H występują liczne, dobrze wykrystalizowane produkty hydratacji. Analiza EDS wykazała, że jest to bardzo bogata w jony glinu faza C-A-S-H niemal nie zawierająca jonów sodu. W obrazie mikrostruktury widoczne były także znaczne ilości dużych, regularnych form krystalicznych ubogich w krzem. Wcześniejsze badania XRD tych zaczynów wykazały obecność faz zeolitowych i uwodnionych glinokrzemianów sodu. Wskazuje to na tworzenie się glinianów i struktur zeolitowych, które z uwagi na regularną budowę kryształów można obarczyć odpowiedzialnością za znaczny spadek cech wytrzymałościowych zaczynu w stosunku do próbek dojrzewających w warunkach naturalnych.

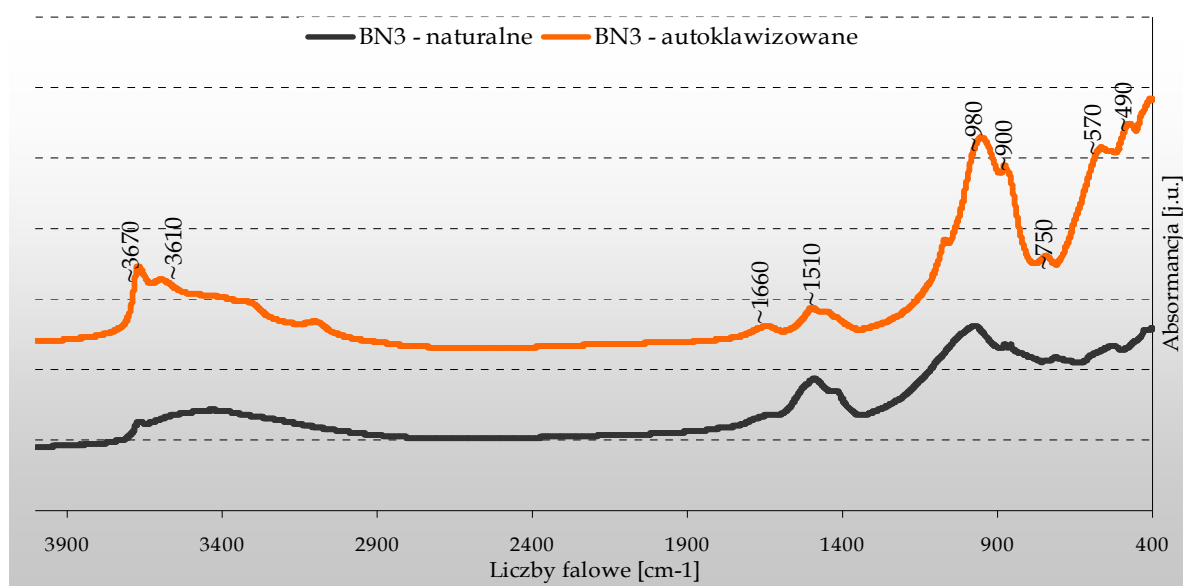
Ogólnie, obserwacja SEM autoklawizowanego zaczynu BN3 wykazała, że próbki te charakteryzują się mniej zwartą mikrostrukturą niż zaczyny dojrzewające w warunkach naturalnych. W obserwowanym autoklawizowanym zaczynie nie zauważono nieprzereagowanych ziaren. Ogólnie próbka sprawia wrażenie bardziej porowatej na skutek rozrostu kryształów i pojawienia się przestrzeni pomiędzy kryształami, co może świadczyć o wzroście porowatości tych zaczynów. Badanie SEM autoklawizowanego zaczynu BN3 nie wykazało obecności mikropęknięć.



Rys. 82. Produkty hydratacji i analiza EDS zaczynu BN3 po autoklawizacji.

7.4.4.3. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni.

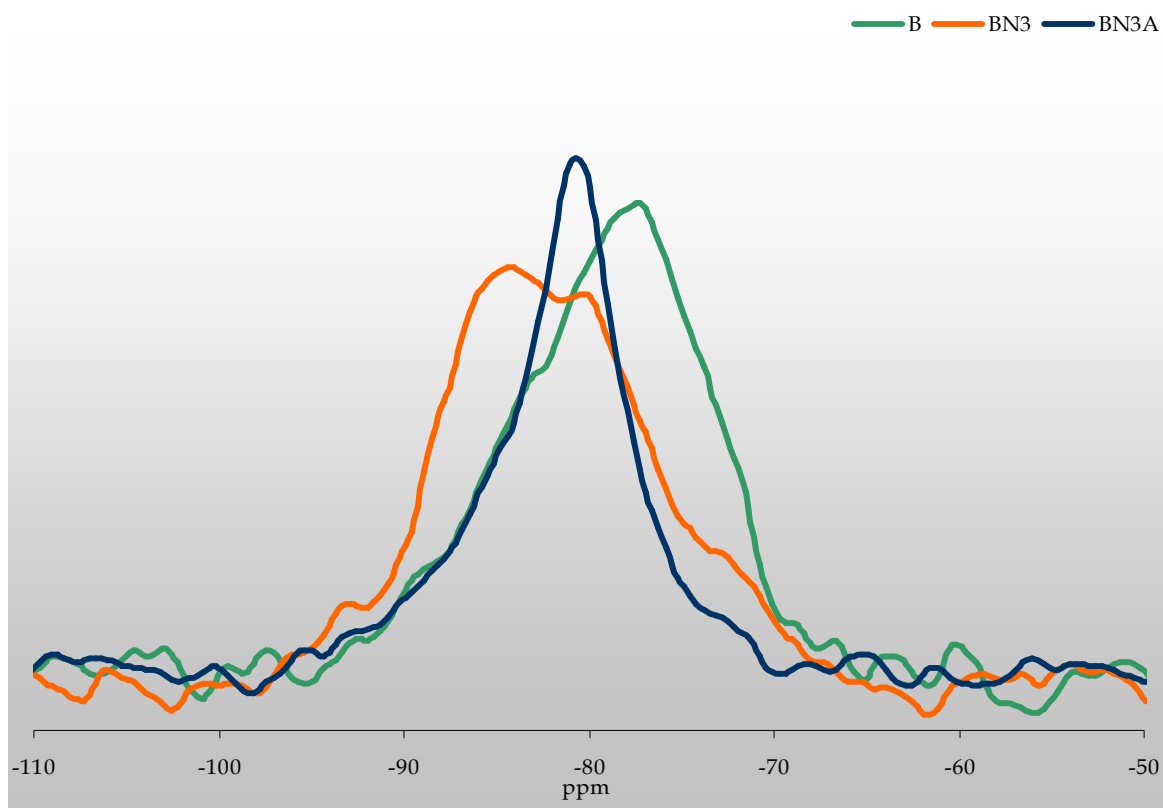
Na rysunku 83 przedstawione zostało zestawienie widm próbki autoklawizowanej i próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Z przedstawionych widm wynika, iż proces autoklawizacji znacząco wpływa na strukturę powstających w tym procesie faz. Na widmie próbki autoklawizowanej wyraźnie można zauważyć spadek szerokości połówkowych większości pików, co świadczy o wzroście stopnia uporządkowania struktury. Występujący pik przy ok. $3600 - 3650\text{cm}^{-1}$ w widmie próbki nieautoklawizowanej świadczy o obecności grup OH^- w sposób nieuporządkowany w strukturze. Jednak pojawienie się wyraźnych pików o małych szerokościach połówkowych przy ok. 3600 cm^{-1} w tej próbce po autoklawizacji świadczy o wzroście stopnia uporządkowania w rozmieszczeniu grup OH^- . Zauważalny jest spadek szerokości połówkowej piku przy ok. 900cm^{-1} , co wskazuje na zanik jonów glinu z pozycji oktaedrycznej. Z kolei, mała szerokość połówkowa pasma przy ok. 570cm^{-1} wskazuje na możliwość tworzenia się zeolitów wśród produktów hydratacji. Z analizy widm wynika że próbki autoklawizowane zawierają większą ilość faz krystalicznych niż próbki dojrzewające naturalnie. Fazy te mają pokrój wielościanów foremnych, co wykazała obserwacja SEM.



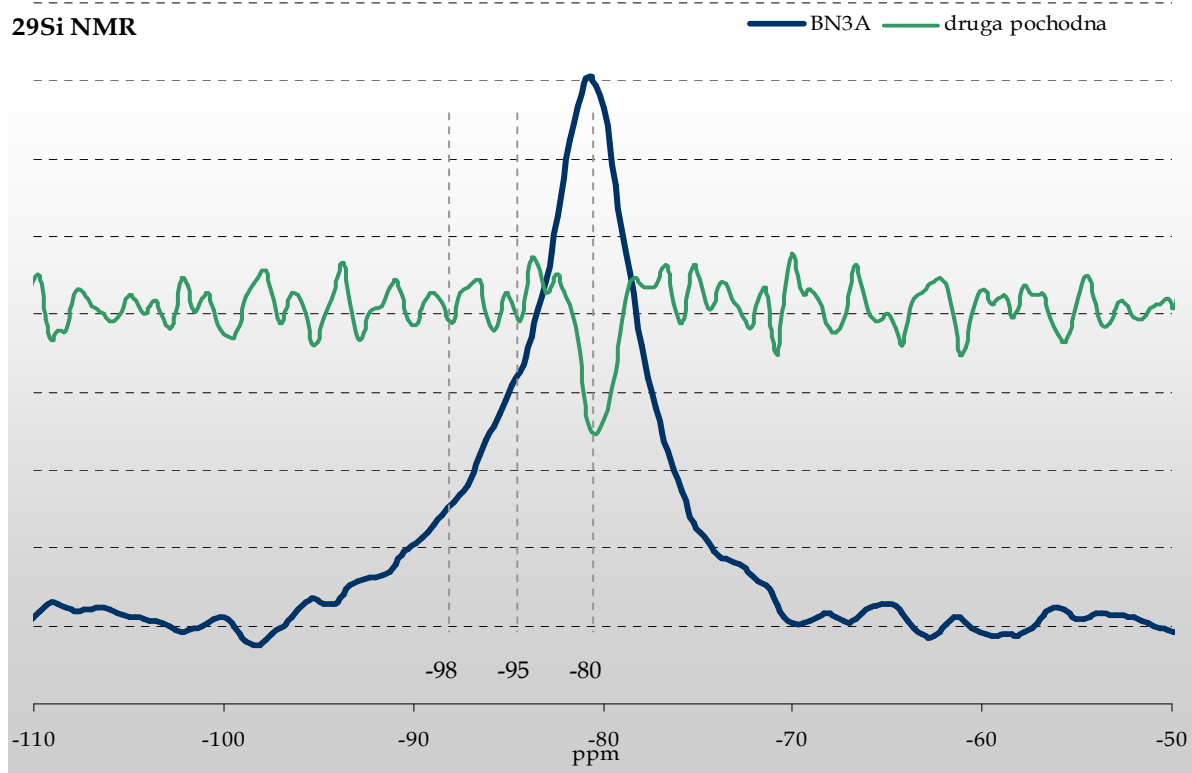
Rys. 83. Widma spektroskopowe w podczerwieni dla zaczynów na bazie szkła gehlenitowego o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1.0$ po autoklawizacji.

7.4.4.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „B” wykonanych metodą NMR

Na rysunku 84 zestawiono widma NMR (^{29}Si) dla wyjściowego szkła „B”. Rysunek 85 przedstawia widmo NMR autoklawizowanego zaczynu BN oraz jego pierwszą i drugą pochodną. Obliczone pochodne wskazują na brak rozszczepień głównego pików widma. Główny pik w tym widmie występuje przy ok. (-82) ppm wartości przesunięcia chemicznego względem TMS. Uwzględniając znaczną ilość jonów glinu w strukturze tego szkła można przypuszczać, że ma ona wpływ na obecność tetraedrów typu Q^2 , dla których pik występuje w zakresie od (-85) do (-89) ppm przesunięcia chemicznego. Fakt, iż główny pik widma ma stosunkowo małą szerokość połówkową oraz brak rozszczepień pików świadczą o tym, iż powstałe podczas autoklawizacji produkty są raczej jednorodne pod względem strukturalnym. Na rysunku 84, przedstawiającym zestawienie widm próbki autoklawizowanej i „naturalnej”, wyraźnie widać iż piki próbek dojrzewających naturalnie mają większe szerokości połówkowe pików, a główny pik widma jest złożeniem kilku składowych. Wskazuje to na obecność faz o różnych stopniach polimeryzacji w próbkach „naturalnych”, natomiast próbki autoklawizowane są bardziej jednorodne pod tym względem.



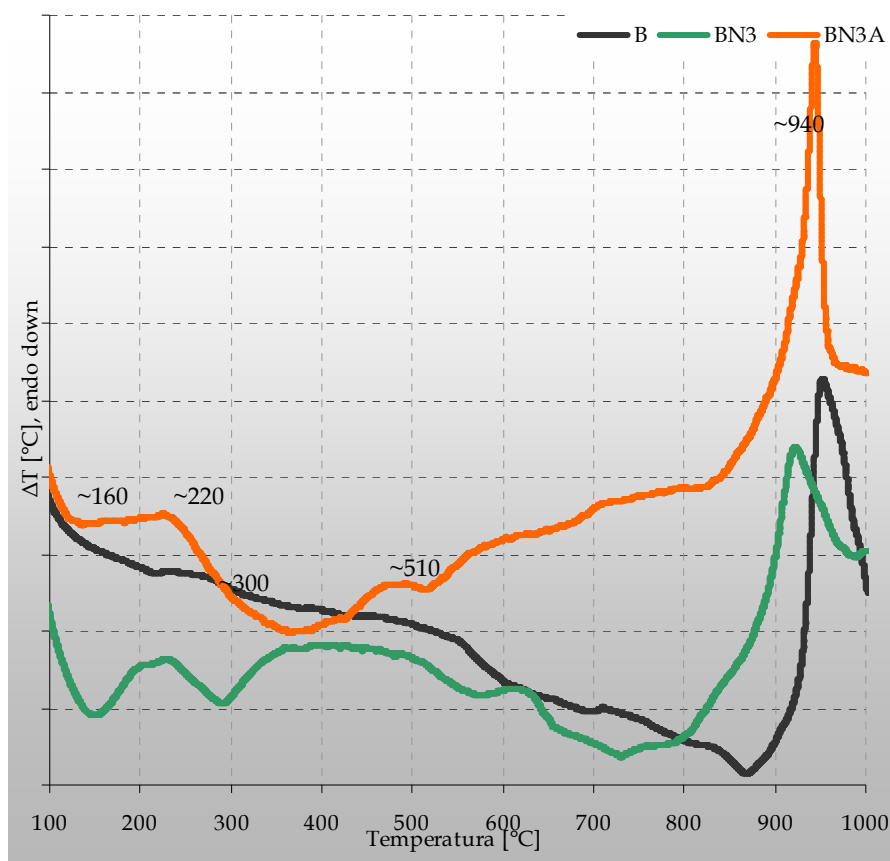
Rys. 84. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „B” i zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkle „B” po hydratacji w warunkach naturalnych oraz po autoklawizacji.



Rys. 85. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żużlowo-alkalicznego opartego na szkle „B” o A/S= 1,0 po procesie autoklawizacji.

7.4.4.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA

Na rysunku 86 przedstawiono zestawienie krzywych DTA dla zaczynów dojrzewających w warunkach hydrotermalnych „BN3A”, dojrzewających naturalnie „BN3” oraz czystego szkła „B”. Na przedstawionych krzywych bardzo charakterystyczny jest efekt egzotermiczny przy temperaturze 950°C. Efekt ten jest wiązany z krystalizacją szkła oraz glinokrzemianów. Wystąpienie tego efektu zasługuje na uwagę, gdyż wskazuje na obecność najaktywniejszego nieprzereagowanego szkła w zaczynie. W próbkach autoklawizowanych wzrost szerokości połówkowej obserwowanych efektów od temperatury ok. 200°C oraz pojawienie się efektów w temperaturze ok. 300 oraz 510°C wskazują na zanik C-S-H kosztem tworzących się hydrogranatów.

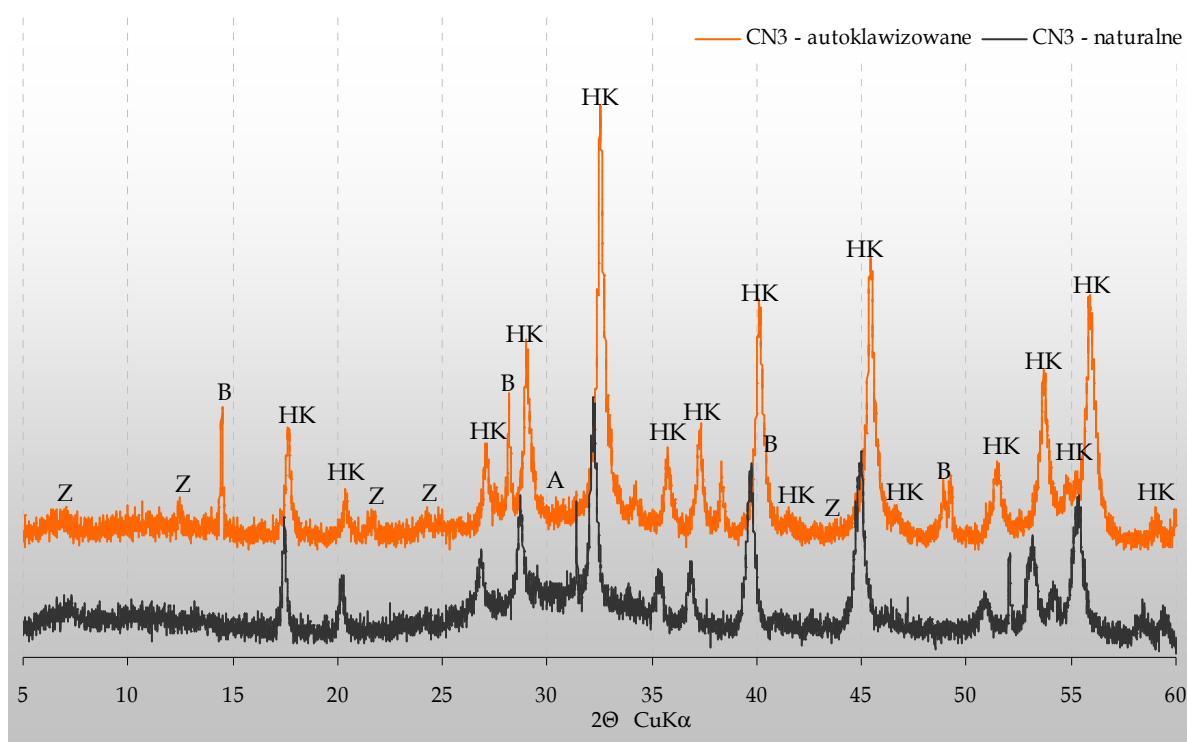


Rys. 86. Zestawienie krzywych DTA dla szkła „B” oraz zaczynów dojrzewających naturalnie i autoklawizowanych.

7.4.5. Wpływ procesu autoklawizacji na właściwości stwardniałych zaczynów ze szkła gehlenitowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,2$

7.4.5.1. Wpływ procesu autoklawizacji na skład fazowy produktów reakcji

Oznaczenie składu fazowego zaczynów autoklawizowanych wykonano dla zaczynu oznaczonego jako CN3 techniką XRD. Uzyskany dyfraktogram zestawiono z wynikami analizy dla analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Zestawienie zamieszczono na rysunku 87.



Rys. 87. Dyfraktogramy zaczynów na bazie szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,2$ po autoklawizacji i po 28 dniach dojrzewania w warunkach naturalnych, przy ilości aktywatora 3,5% Na_2O .

Proces autoklawizacji zaczynów ze szkła „C” powoduje powstawanie znacznej ilości krystalicznych produktów hydratacji. Podobnie jak w przypadku autoklawizowanego zaczynu ze szkła „B” produktami hydratacji są głównie zeolity w postaci analcymu (A) oraz hydrogranaty z szeregu hibsčit/katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_{1,5-2,5}](\text{OH})_{1-6}$ (HK). Choć hydrogranaty należą do raczej twardych minerałów (ok. 6 w skali Mohsa) to ich pojawienie się nie wpływa pozytywnie na

wzrost cech wytrzymałościowych zaczynów, ze względu na regularną budowę. Potwierdzają to wyniki badań wytrzymałości na ściskanie omawianych zaczynów. Zaobserwowano również piki charakterystyczne dla zeolitów sodowych (Z), nie posiadających nazwy mineralogicznej, o wzorze $0,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Również w przypadku tego szkła zaobserwowano piki charakterystyczne dla boehmitu (B), który powstał ze względu na znaczną ilość jonów OH^- w autoklawizowanym zaczynie.

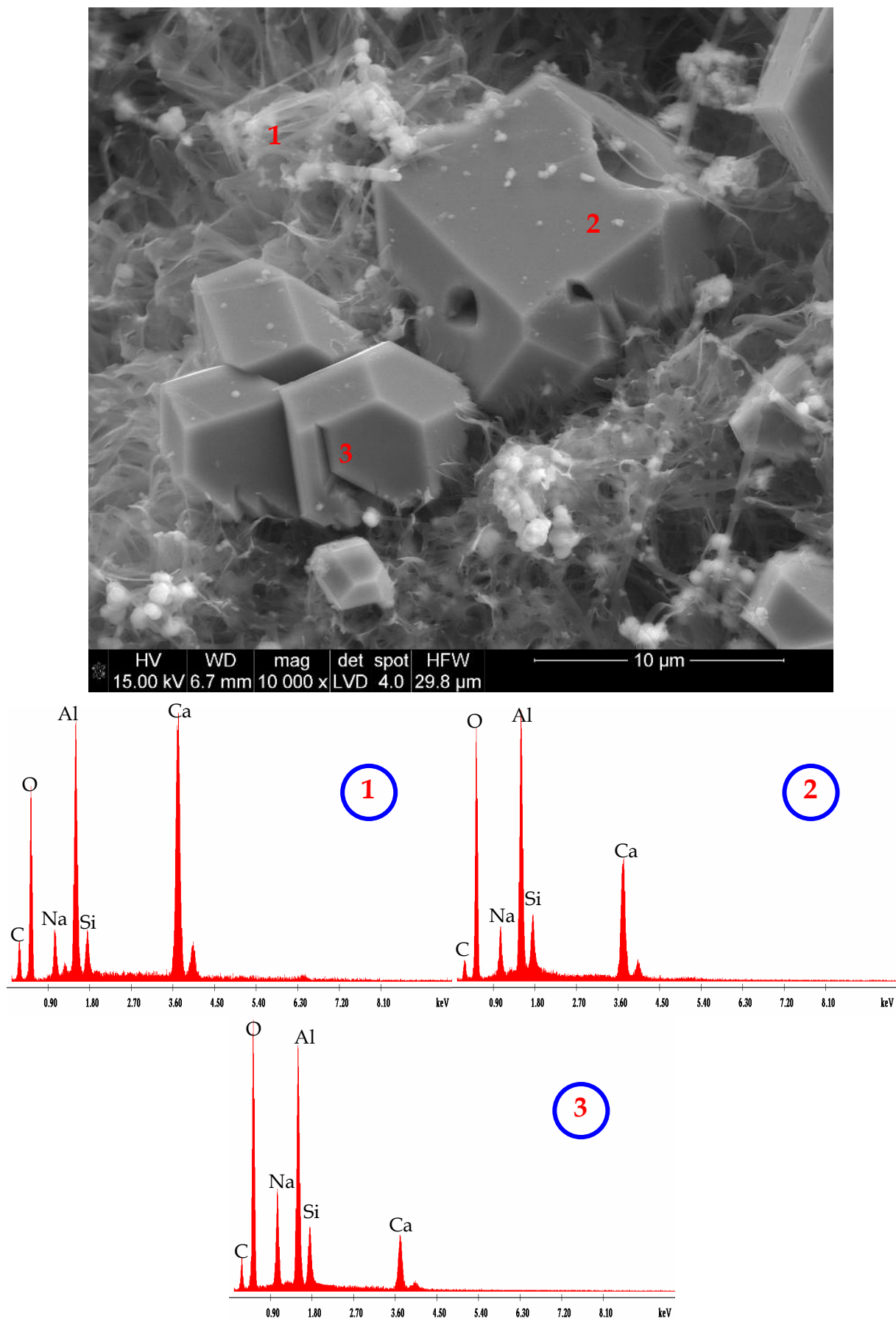
7.4.5.2. Mikrostruktura zaczynu żużlowo-alkalicznego na bazie szkła gehlenitowego o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,2$ dojrzewającego w warunkach hydrotermalnych

Obserwacje mikrostruktury autoklawizowanego zaczynu żużlowo-alkalicznego dla próbki CN3 wykonano techniką elektronowej mikroskopii skaningowej. Przedstawioną na rysunku 88 wybraną wizualizację mikrostruktury próbki uzupełniono rezultatami analizy EDS.

Przeprowadzone obserwacje pokazały, że proces autoklawizacji także w przypadku tego szkła prowadzi do istotnych zmian w mikrostrukturze materiału. Przede wszystkim zaobserwowano znaczne ilości dobrze wykrystalizowanych produktów hydratacji, na które składają się zarówno faza glinianowa, jak również wodorotlenek glinu. W analizowanych obrazach występują również amorficzne produkty hydratacji tworzone głównie przez fazę C-A-S-H ubogą w krzem. Warunki autoklawizacji sprzyjają rozrostowi faz krystalicznych, dzięki czemu powstałe już przed autoklawizacją, w zaczynach przygotowanych na bazie aktywnych szkieł „C”, amorficzne fazy C-S-H i C-A-S-H mogły częściowo przekształcić się w formy krystaliczne. Podobnie jak w przypadku zaczynów opartych na szklach „B”, fazy krystaliczne powstałe podczas autoklawizacji są ubogie w jony krzemu. Zawierają jednak więcej jonów sodu niż krystaliczne produkty powstałe podczas autoklawizacji zaczynów przygotowanych na bazie szkieł „B”.

Ogólnie analiza SEM autoklawizowanego zaczynu CN3 wykazała, że próbki te charakteryzują się mniej zwartą mikrostrukturą niż zaczyny dojrzewające

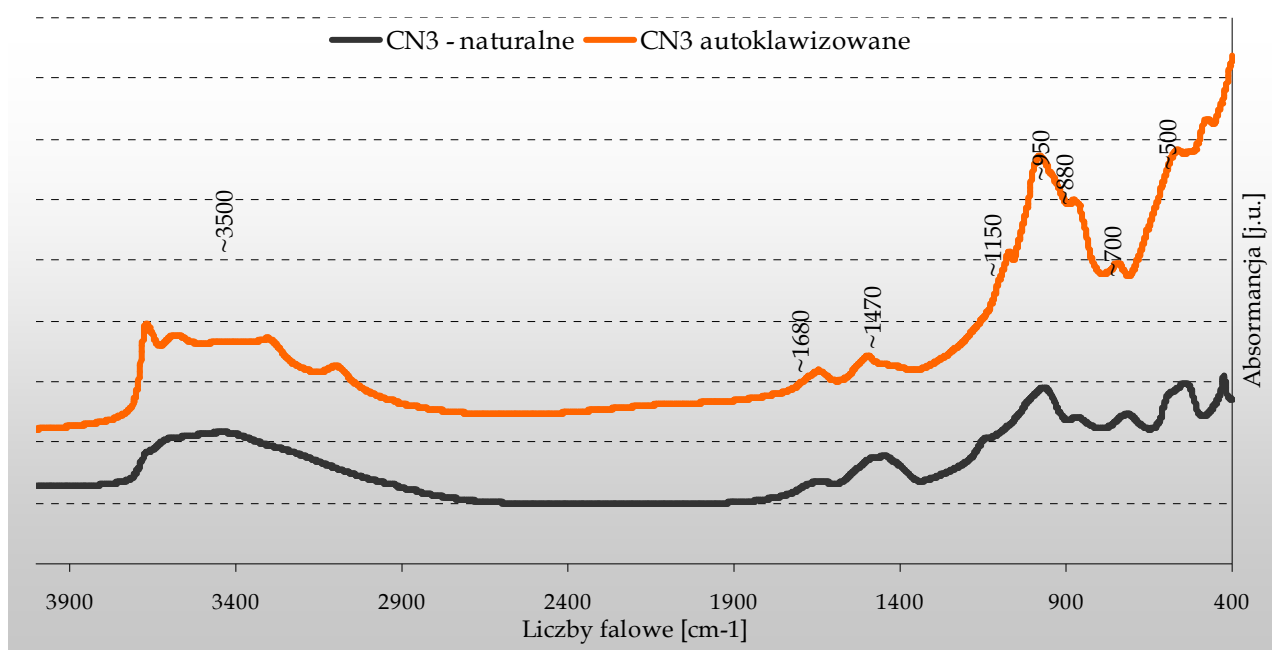
w warunkach naturalnych. W badanym autoklawizowanym zaczynie nie zauważono nieprzereagowanych ziaren. Podobnie jak w próbce BN3, obecność fazy amorficznej w badanym zaczynie jest znikoma a zaobserwowane drobne produkty hydratacji o bliżej nieokreślonym kształcie trudno jest jednoznacznie zakwalifikować jako krystaliczne lub amorficzne pomiędzy dużymi kryształami. Próbka CN3 różni się jednak mikrostrukturą od próbki BN3. Ilość regularnych form krystalicznych w tej próbce jest wyraźnie mniejsza, natomiast w miejscu fazy amorficznej pojawiła się duża ilość drobnych krystalitów w formie poskręcanych wstążek i nitek. Badanie wykazało obecność znacznej ilości wolnych przestrzeni powstałych na skutek rozrostu faz krystalicznych. Nie stwierdzono obecności mikropęknięć.



Rys. 88. Produkty hydratacji i analiza EDS zaczynu CN3 po autoklawizacji.

7.4.5.3. *Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni*

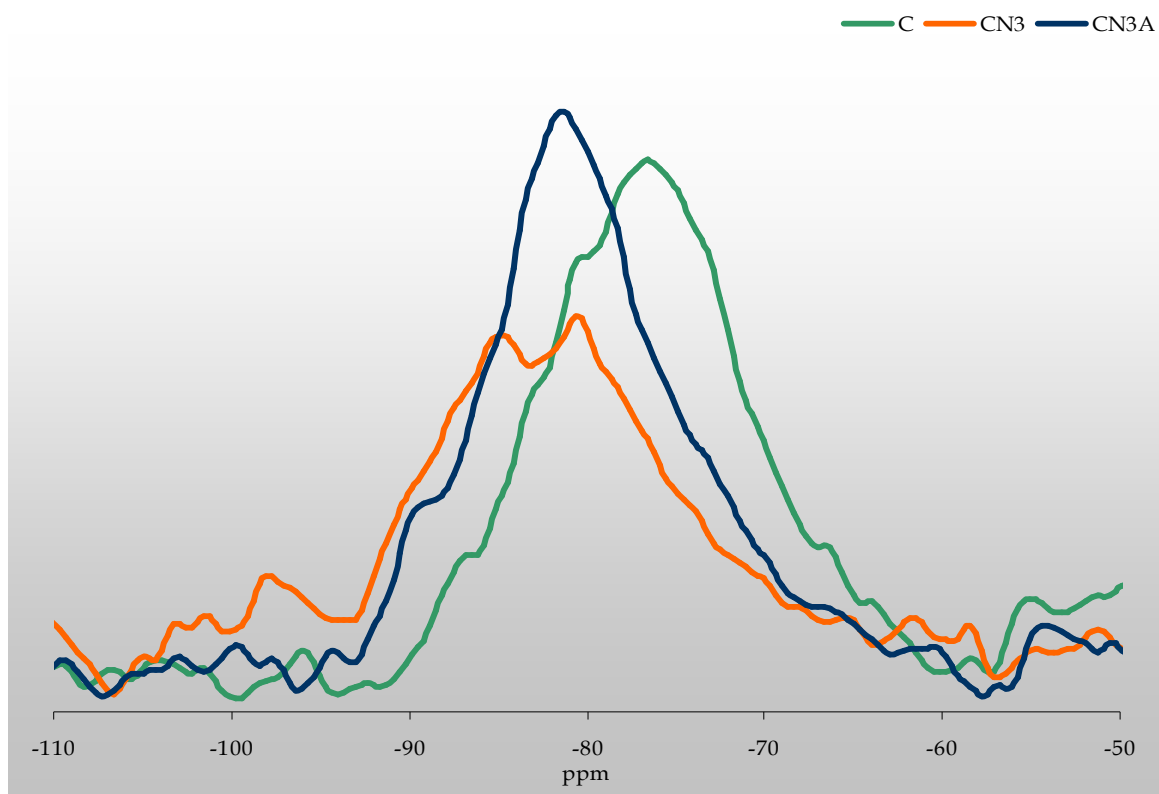
Widmo uzyskane dla próbki autoklawizowanej zestawiono na rysunku 89 z widmem analogicznej próbki dojrzewającej w warunkach naturalnych. Z przedstawionych widm wynika, iż proces autoklawizacji, podobnie jak w przypadku zaczynów wykonanych na bazie szkła „B” powoduje istotne zmiany w strukturze zaczynów. Na widmie próbki autoklawizowanej wyraźnie widoczny jest spadek szerokości połówkowych większości pików. Zjawisko takie należy łączyć ze znacznym wzrostem stopnia uporządkowania struktury. Występujące pasmo o bardzo dużej szerokości połówkowej przy liczbie falowej ok. $3600 - 3650\text{cm}^{-1}$ w widmie próbki „naturalnej” wskazuje na obecność znacznych ilości nieuporządkowanych grup OH^- w strukturze. W tym samym obszarze, w próbce po autoklawizacji, zauważyć można kilka pasm o mniejszych szerokościach połówkowych. Obecność tych pasm świadczy o wzroście poziomu uporządkowania grup OH^- , które skoncentrowały się w konkretnych pozycjach w strukturze. Podobnie jak w przypadku próbek ze szkła „B”, zauważalny jest spadek szerokości połówkowej piku przy ok. 870cm^{-1} . Spadek ten wskazuje na zmniejszenie ilości jonów glinu występującego w pozycji oktaedrycznej. Mała szerokość połówkowa piku przy ok. 550cm^{-1} wskazuje na prawdopodobieństwo powstawania zeolitów jako produkty hydratacji. Obserwacja SEM potwierdziła obecność regularnych form krystalicznych w badanym zaczynie.



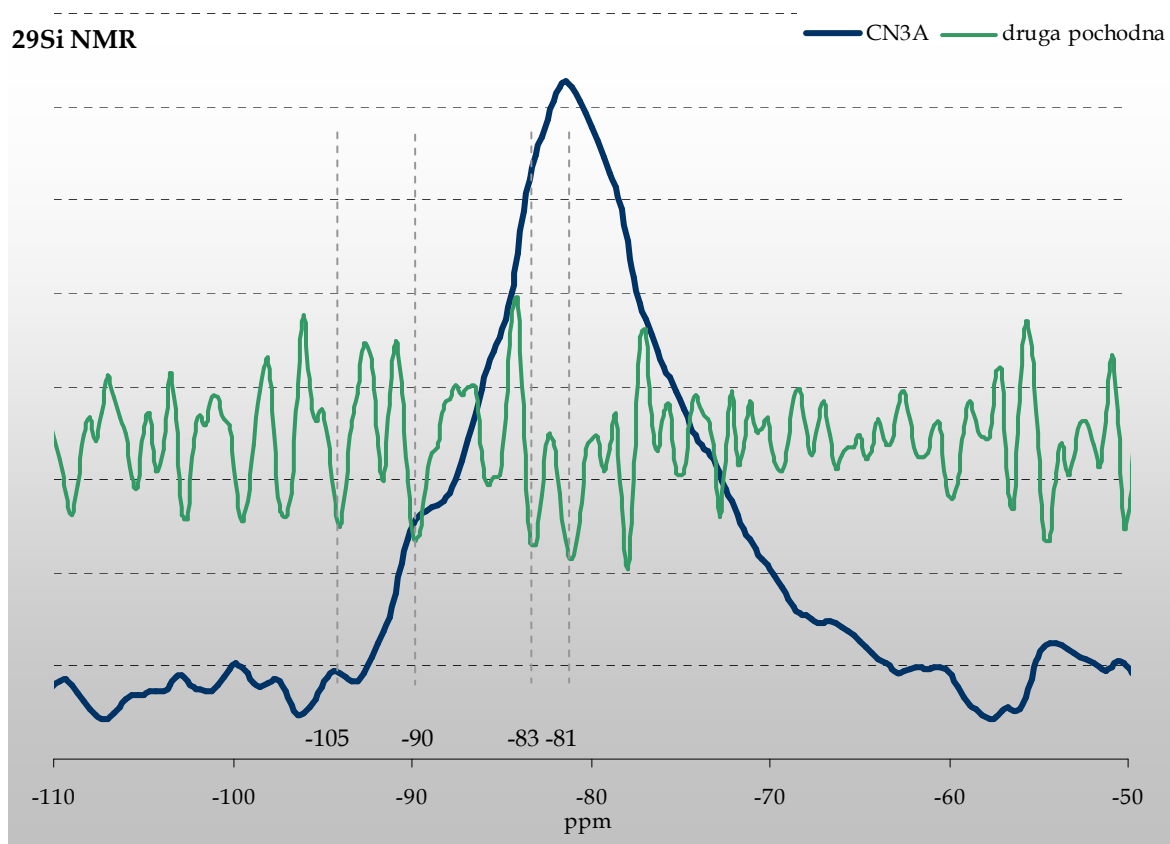
Rys. 89. Widma spektroskopowe w podczerwieni dla zaczynów na bazie szkła gehlenitowego o wskaźniku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1,2$ po autoklawizacji.

7.4.5.4. Analiza widm zaczynów autoklawizowanych opartych na szkłe „C” wykonanych metodą NMR.

Rysunek 90 przedstawia widma materiału wyjściowego oraz zaczynów hydratyzujących w różnych warunkach. Rysunek 91 przedstawia widmo wykonane metodą NMR wraz z jego pierwszą i drugą pochodną. Analiza widma wykazała przesunięcie głównego pików poniżej widma do ok. (-82) ppm przesunięcia chemicznego. Analizowane szkło „C”, podobnie jak szkło „B” jest bogate w glin. Biorąc pod uwagę znaczną ilość jonów glinu w strukturze tego szkła można przypuszczać, że w próbce dominują tetraedry typu Q^2 , których pik jest przesunięty w kierunku wartości dodatnich ze względu na podstawienie glinem. Analizowana linia widma nie wykazuje już tak niewielkiej szerokości połówkowej głównego pików jak w przypadku szkła „B”. Świadczy o tym, iż powstałe podczas autoklawizacji produkty są bardziej zróżnicowane pod względem strukturalnym. Pojawienie się pików w okolicy (-95) i (-90) ppm pozwala przypuszczać, że w badanej próbce występują fragmenty struktur opartych na tetraedrach Q^2 i Q^3 . Z porównania badanych próbek, podobnie jak w przypadku próbek ze szkła „B”, widać że próbka autoklawizowana jest bardziej jednorodna pod względem ilości występujących w niej rodzajów uporządkowania niż w próbkach nieautoklawizowanych. Stopień polimeryzacji jest bardziej zbliżony do próbek hydratyzujących w warunkach naturalnych. Nie zauważono spadku szerokości połówkowych pików dla zakresu struktur typu Q^4 , a nawet nastąpiło nieznaczne przesunięcie głównego pików w kierunku wartości dodatnich, co nie świadczy jednak o spadku stopnia polimeryzacji w tym przypadku, a raczej o wzroście ilości konkretnych rodzajów tetraedrów – w tym przypadku Q^2 (-82) ppm oraz Q^3 (-90) ppm.



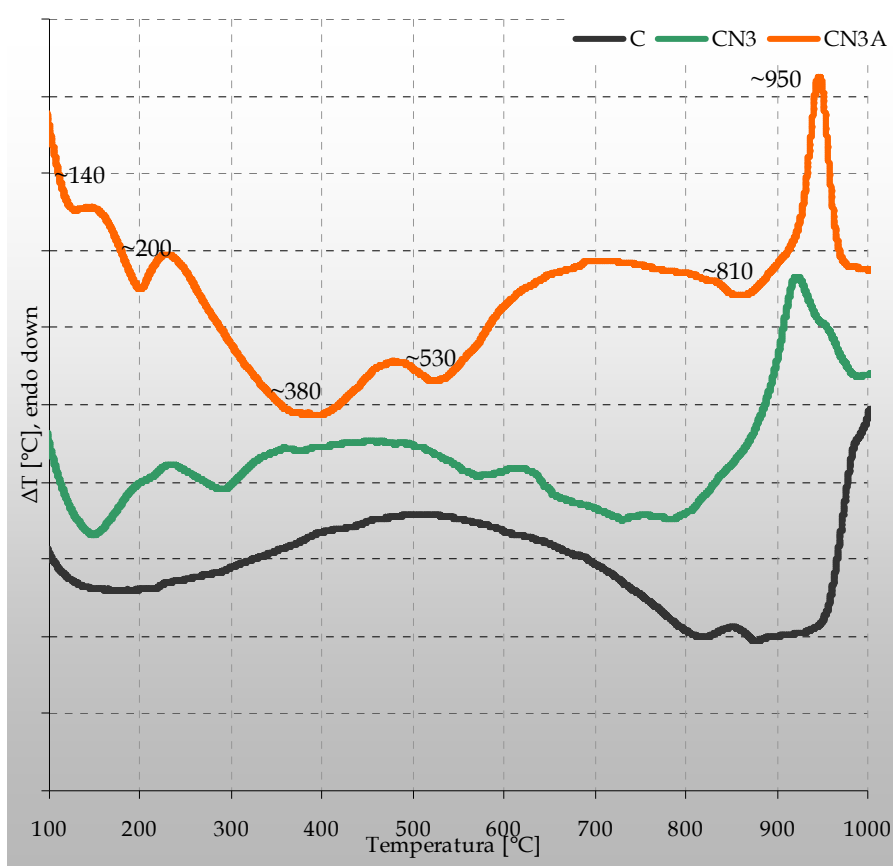
Rys. 90. Zestawienie widm ^{29}Si NMR szkła „C” i zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „C” po hydratacji w warunkach naturalnych oraz po autoklawizacji.



Rys. 91. Widmo ^{29}Si NMR zaczynu żuźlowo-alkalicznego opartego na szkłe „C” o $A/S = 1,2$ po procesie autoklawizacji.

7.4.5.5. Badanie zaczynów autoklawizowanych metodą DTA

Na przedstawionym poniżej rysunku 92 pokazano zestawienie krzywych DTA dla zaczynów dojrzewających w warunkach hydrotermalnych „CN3A”, dojrzewających naturalnie „CN3” oraz dla czystego szkła „C”. Podobnie jak w przypadku wszystkich wcześniejszych szkła i zaczynów na krzywych występuje efekt egzotermiczny w temp. ok. 950°C związany z krystalizacją bezwodnych krzemianów wapnia i glinokrzemianów sodu oraz nieprzereagowanego szkła [5]. Na krzywych występują również efekty charakterystyczne dla utraty wody przez uwodnione krzemiany wapniowe w temperaturze poniżej 200°C. Efekt rozpoczynający się w temperaturze ok. 230°C oraz drugi efekt przy 530°C są charakterystyczne dla hydrogranatów. Endotermiczny efekt w temperaturze ok. 810°C wskazuje na rozkład C-S-H oraz zeolitów sodowych.



Rys. 92. Zestawienie krzywych DTA dla szkła „C” oraz zaczynów dojrzewających naturalnie i autoklawizowanych.

8. Podsumowanie i wnioski

Przystępując do realizacji pracy starano się zgromadzić i przeanalizować dotychczasowy dorobek badawczy w obszarze związanym z alkaliczną aktywacją szkieł żużlowych. Prowadzone badania miały na celu udowodnienie postawionej we wstępie tezy, zakładającej że stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w glinokrzemianowych szkiełach żużlowych ogrywa decydującą rolę w procesie ich alkalicznej aktywacji. Przeprowadzone badania przyniosły wiele odpowiedzi, ale i wiele nowych wątpliwości, które tworzą bazę do dalszych badań. Podsumowując rezultaty, należałoby powrócić do pytań postawionych we wstępie, tak aby definitywnie określić w jakim stopniu zostały zrealizowane założenia pracy, czyli:

- Jak skład chemiczny szkieł glinokrzemianowych wpływa na szybkość procesu hydratacji przy aktywacji alkaliami?
- Jaki jest wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na skład fazowy produktów hydratacji?
- W jaki sposób skład chemiczny szkieł glinokrzemianowych determinuje podstawowe właściwości użytkowe otrzymanych produktów?

Przeprowadzone badania koncentrowały się na określeniu właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych stwardniałych zaczynów przygotowanych z syntetycznych szkieł żużlowych. Wykonano też wstępne badania mające na celu określenie cech użytkowych omawianych zaczynów. Tworzywa tego typu nazywane są również geopolimerami. Są to materiały o strukturze podobnej do struktury zeolitów, które łączą w sobie właściwości substancji nieorganicznych (m.in. wysoka wytrzymałość, duża odporność korozyjna) oraz materiałów pochodzenia organicznego (dobra przyczepność).

W zależności od rodzaju składników, ich wzajemnych proporcji oraz warunków dojrzewania, produktami reakcji, oprócz fazy amorficznej lub submikrokryształicznej, [87,86,100-110] mogą być również zeolity lub hydrogranaty [65,68,70]. Potwierdzają to badania wykonane w trakcie realizacji pracy. W mikrostrukturze stwardniałego tworzywa dominują amorficzne,

uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H i C-A-S-H powstające w ilościach większych niż w klasycznych spoiwach cementowych. Powstają także znaczne ilości zeolitów sodowych i sodowo-wapniowych. Amorficzna forma dominującego produktu hydratacji (faza C-S-H lub C-A-S-H) pozwala na otrzymanie bardzo zwartej mikrostruktury, w której dominują małe pory żelowe o wymiarach poniżej 4nm. Tworzące się struktury zeolitopodobne stanowią swoiste „zbrojenie” matrycy hydratyzującego zaczynu spoiwowego. W przeprowadzonych badaniach wykazano istnienie zależności przebiegu procesu hydratacji oraz właściwości powstałych hydratów od składu chemicznego wyjściowego szkła żużlowego. Wyniki tych badań zostały opisane w niniejszej pracy. Prowadzone badania właściwości mechanicznych zaczynów dojrzewających w różnych warunkach pozwoliły na poznanie wzajemnych związków pomiędzy właściwościami użytkowymi nowych tworzyw a, ich strukturą i mikrostrukturą. Czas twardnienia zaczynów pozwalał oszacować szybkość zachodzenia procesów hydratacji poszczególnych szkieł. Na podstawie m. in. tej cechy stwierdzono, że największą aktywność wykazuje szkło o składzie chemicznym gehlenitu, w którym stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ jest równy 1. Zwiększenie lub zmniejszenie ilości Al_2O_3 w szkle objawia się spadkiem jego aktywności. Obok stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, również ilość aktywatora (w przypadku dojrzewania naturalnego) w istotny sposób wpływa na szybkość procesów hydratacji. Nie można również pominąć roli jonów wapniowych, które rozluźniają więźbę szkła, a których ilość relatywnie maleje ze wzrostem zawartości Al_2O_3 . Przeprowadzone badania potwierdziły wcześniejsze doniesienia Małolepszego [5], według których najaktywniejszą fazą układu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ jest gehlenit. Nawet niewielkie zwiększenie udziału Al_2O_3 ($A/S = 1,2$ - szkło „C”) powoduje znaczny spadek aktywności i wydłużenie czasu wiązania z sekund do minut. Tylko w przypadku szkła „A” ($A/S = 0,25$) czas twardnienia wynosił około 24 godzin niezależnie od ilości aktywatora. Możliwość modyfikacji czasu wiązania przez ilość użytego aktywatora jest szczególnie ważna w przypadku najaktywniejszych szkieł, których aktywność ograniczała możliwość wykonania precyzyjnych badań cech wytrzymałościowych. Badania cech wytrzymałościowych zaczynów i zapraw wskazują, że skład chemiczny szkieł glinokrzemianowych, a w szczególności

stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w tych szklach odgrywa decydującą rolę w procesie narastania wytrzymałości. Badania strukturalne zaczynów ze szkieł o niskim stosunku A/S wskazują, że zastosowanie obróbki hydrotermalnej prowadzi do wzrostu udziału łańcuchów krzemotlenowych w strukturze niskozasadowej fazy C-S-H. Prawdopodobnie następuje również zwiększenie średniej długości łańcuchów. Pojawiają się także struktury krzemianowe o wyższej rzędowości (Q^3 , a także Q^4). Ważną funkcję spełniają jony glinowe, które występują w strukturze fazy C-S-H w koordynacji tetraedrycznej zastępując krzem w anionach krzemotlenowych. Jony glinowe tworzą także odrębne uwodnione fazy, w których wykazują liczbę koordynacyjną 6. W przypadku szkieł glinokrzemianowych o wysokim stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ wśród amorficznych produktów hydratacji pojawiają się bardzo duże ilości krystalicznych hydrogranatów oraz zeolitopodobnych faz z układu C-A-S-H, które są powszechnie uznawane za prekursory zeolitów. Obróbka hydrotermalna takich mieszanin prowadzi do pojawienia się znacznych ilości zeolitów i hydrogranatów, które w obserwacjach SEM wyglądają niezwykle efektownie, jednak ze względu na regularną budowę obniżają wytrzymałość mechaniczną zaczynów. Na cechy wytrzymałościowe wpływa także zwiększenie porowatości zaczynów wskutek znacznego rozrostu krystalicznych form produktów hydratacji szkieł glinokrzemianowych.

W niniejszej pracy wykorzystano nowy pomysł aktywacji szkieł glinokrzemianowych bardzo mocnymi aktywatorami, w dużych ilościach. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieje możliwość sterowania składem fazowym produktów hydratacji. Zmieniając warunki dojrzewania, można poprowadzić proces w taki sposób, aby wśród produktów hydratacji dominowała faza amorficzna, krystaliczne zeolity lub hydrogranaty. Wykazano również możliwość uzyskiwania bardzo wysokich wytrzymałości wczesnych. W trakcie prowadzenia badań udało się otrzymać próbki, których wytrzymałość na ściskanie po jednym dniu dojrzewania była na poziomie 100MPa.

Wnioski

Przeprowadzone badania zaczynów opartych na aktywowanych spoiwach ze szkieł glinokrzemianowych, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ma istotny wpływ na szybkość zachodzenia procesów hydratacji.
- Rodzaj użytego szkła glinokrzemianowego, a w tym stosunek molowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w spoiwie ma zasadniczy wpływ na skład fazowy i mikrostrukturę hydratyzujących zaczynów.
- Głównym produktem hydratacji aktywowanych spoiw glinokrzemianowych o niskim stosunku molowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ jest amorficzna faza C-S-H. Faza ta wykazuje niski stosunek C/S. Wśród produktów hydratacji występują również znaczne ilości zeolitów o małej zawartości jonów glinu.
- Wśród krystalicznych produktów hydratacji szkieł o niskim stosunku A/S zidentyfikowano głównie zeolity, niezależnie od warunków prowadzenia procesu.
- W zaczynach o wysokim stosunku A/S dojrzewających naturalnie, jako główny produkt hydratacji powstaje submikrokryształiczna faza C-A-S-H. Analiza składu fazowego tych zaczynów wykazała również obecność zeolitów i hydrogranatów.
- W przypadku szkieł o stosunku A/S równym 1,0 i 1,2 istnieje możliwość wpływania na finalny skład produktów hydratacji poprzez sterowanie warunkami prowadzenia procesu. Dojrzewanie naturalne prowadzi do powstawania głównie hydrogranatów i geopolimerów, a w procesie autoklawizacji powstają głównie zeolity i hydrogranaty.
- W przypadku zaczynów o wysokim stosunku A/S wykazano możliwość uzyskania bardzo wysokich wytrzymałości wczesnych. Stosując alkaliczną aktywację uzyskano tworzywa o wytrzymałościach na poziomie 100MPa po jednym dniu dojrzewania.
- Badania strukturalne (IR i NMR) wykazały, że w trakcie procesu hydratacji szkła glinokrzemianowych zachodzi porządkowanie struktury, któremu towarzyszy zwiększanie rzędowości tetraedrów krzemotlenowych tworzących strukturę. W przypadku szkieł o wyższym stosunku A/S, wyższą rzędowość tetraedrów

krzemotlenowych stwierdzono w zaczynach dojrzewających naturalnie. Hydraty szkieł o niskim stosunku A/S zawierały tetraedry krzemotlenowe o najwyższej rzędowości (Q^3 i Q^4) po procesie autoklawizacji.

Składy fazowe i mikrostruktura badanych zaczynów żużlowo-alkalicznych, a w szczególności znaczny udział amorficznych uwodnionych krzemianów wapnia i prekursorów zeolitów w matrycy, stwarzają możliwości dość powszechnego zastosowania tych materiałów jako spoiw specjalnych w budowie konstrukcji narażonych na działanie środowisk o dużej agresywności chemicznej, w pracach uszczelniających górotwory, w wiertnictwie nafty i gazu, czy też w budowie ekranów przeciwnieprzepuszczalnych.

Ogromne perspektywy praktycznego zastosowania tego typu materiałów związane są z budownictwem ekologicznym, w tym przede wszystkim z możliwością immobilizacji metali ciężkich oraz z unieszkodliwieniem odpadów radioaktywnych.

9. Literatura

1. Kurdowski W., Sorrentino F., „Structure and Performance of Cements”, s. 471, Appl. Science Publishers, London 1983.
2. Kurdowski W., George C. M., Sorrentino F. P., 8th International Congress on the Chemistry of Cement - Rio de Janeiro, t. I, s. 292, Rio de Janeiro 1986.
3. Roy D.M. , Malek R. I. A. : Hydration of slag cement, Mineral Admixtures in Cement and Concrete, vol. 4 , ABI Books Pvt. Ltd, New Dehli 1993, s. 84-117.
4. Deja J.: Trwałość zapraw i betonów żużlowo – alkalicznych, Ceramika Vol. 83, Kraków 2004
5. Małolepszy J.: Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego, Zeszyty naukowe AGH, Kraków 1989.
6. Kurdowski W. : Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
7. Czarnecki L., Kurdowski W., „Tendencje kształtujące przyszłość betonu”, Dni Betonu, Wisła 2006, s. 47-64
8. Edward Görlich, „Stan szklisty” , Wydawnictwo AGH, Kraków 1989
9. Handke M., „Krystalochemia krzemianów”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne, Kraków 2005.
10. Taylor H. W. F., „Cement chemistry”, Academic Press Limited, London 1990.
11. Hooton R. D. , „The reactivity and hydration products of blast – furnace slag”, “Supplementary cementing materials for concrete” pod kier. Malhotra V. M., Minister of Supply and Services Canada, Ottawa 1987.
12. Holewiński S., „Żużle wielkopiecowe”, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1965.
13. MacDowell J. F., Sorrentino F., Capelle M., 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, vol IV, s. 432 – 438.
14. Davidovits J., „Properties of geopolymer cements”, 1 International Conference Alkaline Cements and Concretes, VIPOL Stock Company, Kiev 1994.

15. Davidovits J., Orlinski J., Proceedings of Geopolymer 1988, European Conference on Soft Mineralurgy, Universite de Technologie, Compiègne, France, Vol. 1-2, 1988.
16. Davidovits J., „Synthesis of new high-temperature geopolymers for reinforced plastics/composites, SPE PACTEC 1979, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA, p. 151-154, 1979.
17. Davidovits J., „Method for obtaining a geopolymer binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials, Intern. Patent Appl., PCT/FR91/00689 WO 92/04298, 1992
18. Davidovits J., „Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”, Journal of Thermal Analysis, Vol 37, s. 1633 – 1656, 1991
19. Davidovits J., „Alkaline cements and concretes: Properties of geopolymer cements”, Proceedings of the first international conference held at the scientific – research institute on binders and materials named after V. D. Gluchowski, Kiev 1994
20. Deja J., „Influence of slag and metakaolin on the properties of mineral pastes”, Non Traditional Cement and Concrete - Brno 2005, s. 554 – 567.
21. F. Sorentino, art. o badaniu żużli.
22. Derdacka A., Małolepszy J., „Aktywacja syntetycznych żużli alkaliemi”, Cement-Wapno-Gips nr 8-9, 1980, s. 217-220.
23. Derdacka A., Małolepszy J.: „Zastosowanie granulowanych żużli wielkopieczowych do wytwarzania bezklinkierowego, hydraulicznego spoiwa wiążącego”, Cement-Wapno-Gips, (10) (1975), s. 291-295.
24. Małolepszy J., „Wpływ rozdrabniania granulowanych żużli wielkopieczowych na właściwości betonów bezklinkierowych”, Rzeszyńska Konferencja, Kijów 1982, s. 24-26.
25. J. Małolepszy, J. Deja, „Spoiwo żużłowe wytwarzane przy małym zużyciu energii, cz. I”, Cement-Wapno-Gips nr 10-11, 1983, s. 300-304
26. Małolepszy J., Deja J., „Spoiwo żużłowe wytwarzane przy małym zużyciu energii, cz. II”, Cement-Wapno-Gips nr 5, 1984, s. 138-142.

27. Małolepszy J., „Zastosowanie żużlowo-alkalicznego materiału wiążącego do betonów sprężonych”, KISI – Wsiesajuznaja Konferencja, Kijów 1984, s. 24-28.
28. Małolepszy J., „Activation of synthetic melilite slags by alkalis”, 8 th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazylia IX 1986 Vol. IV 104-107.
29. Małolepszy J., Petri M., „High strength slag alkaline binders”, 8 th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazylia 1986, Vol. IV, s. 108-112.
30. Małolepszy J., Wójcik J., „Wpływ dodatków chemicznych na proces hydratacji gellenitu cz. I”, Cement-Wapno-Gips nr 6, 1987, s.114-118.
31. Małolepszy J., Wójcik J., „Wpływ dodatków chemicznych na proces hydratacji gellenitu, cz. II”, Cement-Wapno-Gips nr 7, 1987, s. 136-140.
32. Małolepszy J., Petri M.,- „Microstructure and Mechanical Properties of Alkali-Activated Blast-Furance Slag Pastes” Tonindustrie - Zeitung 3, 1987, s. 156-159.
33. Małolepszy J., „The Microstructure of Slag-Polymer Plaster - 10 Internationale Baustoff und Silikattagung”, „Ibausil”, Weimar V 1988 Vol.II/I, s. 168-171.
34. Małolepszy J., Deja J., „Durability of Slag-Alkaline Concrete - 10 Internationale Baustoff - und Silikattagung”, „Ibausil”, Weimar 1988, Vol.II/I, s. 174-179.
35. Małolepszy J., „Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego”, Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika 53, Kraków 1989.
36. Małolepszy J., „The influence of sodium ions on the hydration of anorthite glasses”, XV Conference on Silicate Industry and Silicate Science, Budapest 1989, Vol. I, s. 179 – 183.
37. Małolepszy J., Deja J., „Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials”, WASCON`94 - Environmental Implications of Construction Materials and Technology Developments, Studies in Environmental Science 60, ELSEVIER, p.519-524, Maastricht 1994.
38. Małolepszy J., Deja J., Durability of alkali activated slag mortars and concretes, 2nd Int. Conf. Alkaline cements and Concretes, Kiev 1999, pp. 685-697.

39. Deja J., Małolepszy J., „Long-term Resistance of Alkali-Activated Slag Mortars to Chloride Solution”, Third CANMET/ACI Int. Conf. on Durability of Concrete, Nicea 1994, p.657-671
40. Deja J., Małolepszy J., „Resistance of Alkali-Activated Slag Mortars to Chloride Solution”, Third International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, CANMET/ACI Trondheim, Norway 1989 , Vol.II, s. 1547-1563.
41. Deja J., Małolepszy J., „Wpływ środowiska siarczanowo- magnezowego na korozję stali w betonach żużlowo alkalicznych”, XXXIII Konferencja Naukowa PAN i PZITB, Krynica 1987, tom IV, s. 111-115.
42. Deja J., Małolepszy J., „Effect of Carbonation on the Alkali Activated Slag and Concretes”, Fifth International Conference „Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete” CANMET/ACI Milwaukee, USA, 1995 r. - Supplement s. 249-262.
43. Deja J., Małolepszy J., „Corrosion Resistance of Slag Cement with a High content of Granulated Blast Furnace Slag”, IV CANMET/ACI Int. Conference on Durability of Concrete, Supplementary Papers pp 47--61 Sydney 1997.
44. Deja J., Brylicki W., Małolepszy J., „Aktywowane spoiwo żużłowe – efektywny i trwały materiał w budownictwie podziemnym”, Górnictwo i Geoinżynieria, 2003. 27. z. 3-4. s. 259–264.
45. Deja J., Małolepszy J., „Spoiwo żużłowe o małym zużyciu energii. Część I”, Cement-Wapno-Gips, (10-11) (1983), s. 300-304.
46. Deja J., Małolepszy J., „Spoiwo żużłowe o małym zużyciu energii. Część II”, Cement-Wapno-Gips, (5) (1984), s. 138-142.
47. Deja J. - „Odporność korozyjna cementów o wysokiej zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego” – Konferencja Naukowo-Techniczna Budownictwo Podziemne’98, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Techniczne AGH, Kraków 1998, s. 135-142
48. Deja J., Małolepszy J. - „Effect of cementitious material on the corrosion of steel development in the environment of high chloride content” - Inter.Conf. of Corosion and Corrosion of Steel in Concrete, Sheffield 1994, vol. II, s. 684-697

49. Mascolo G., „Hydration products of synthetic glasses similar to blast-furnace slags” *Cement and Concrete Research*, Volume 3, Issue 2, March 1973, Pages 207-213.
50. Sorentino F. P., Gimenez M., „ZEWA (Zero waste) Process: A New Way for Co-Processing Steel Slag”, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007, T3-06.2.
51. Bumrongjaroen W., Muller I. S., Livingston R. A., Schweitzer J., „Fly Ash Reactivity as a Glass Corrosion Topic” 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007, TH3-14.6.
52. Satarin W., 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moskwa, 1974, v. 3, s. 45 – 56.
53. Dron R., 8th 8 th International Congress on the Chemistry of Cement - Rio de Janeiro, t IV, s. 81, Rio de Janeiro 1986.
54. Rojak S., Szkolnik I., *Cement Wapno Gips*, 1975, 12, s. 355 – 358.
55. Locher F. W., 4th 8 th International Congress on the Chemistry of Cement - Washington, t. I, s. 267, Washington 1960.
56. Głuchowski W. D., Pakomow V.A., „Szlakoszczelocznyje ciemienty i bietony”, *Budivilnik, ZSRR*, Kijów, 1978 (w j. rosyjskim).
57. Shi C., Day R.L., „A calorimetric study of early hydration of alkali – slag cements”, *Cement and Concrete Research* 25 (1995), s. 1333-1346.
58. Shi C., Day R.L., „Some factors affecting early hydration of alkali – slag cements”, *Cement and Concrete Research* 26 (1996), s. 439-447.
59. Roy D. M., „Alkali – activated cements. Opportunities and challenges”, *Cement and Concrete Research* 29 (1999), s. 249-254.
60. Häkkinen T., „Microstructure of alkali activated slag concrete”, *Technical Research Center of Finland, Finland Notes* 540, 1986.
61. Wang S. D., Pu X. C., Scrivener K. L., Pratt P. L., „Alkali activated slag cement and concrete: a review of properties and products”, *Advanced in Cement Research*, 7(27), s. 93 – 102.
62. Klimesch D. S., Ray A., „Autoclaved cement – quartz pastes with metakaolin additions”, *Advanced Cement Based Materials*, v. 7, 1998, s. 109 – 118,

63. Klimesch D. S., Ray A., „Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving”, *Cement and Concrete Research*, Volume 28, Issue 9, September 1998, s. 1317-1323.
64. Klimesch D. S., Ray A., „Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system”, *Cement and Concrete Research*, Volume 28, Issue 9, September 1998, Pages 1309-1316
65. Głuchowski W. D., „Własności alkaliczno-glinokrzemianowych tworzyw wiążących i betonów”, *Cement-Wapno-Gips*, (4) (1976), s. 93-96.
66. Mozgawa W., „Rozprawy, monografie 166; Spektroskopia oscylacyjna zeolitów”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne, Kraków 2007.
67. Mozgawa W., „The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites”, *Journal of Molecular Structure*, v. 596, 2001, s. 129 – 137.
68. Ciciszwili G. W., Andrinikaszwili T. G., Kirow G. N., Flizowa Ł. D., „Zeolity naturalne”, Warszawa, 1990.
69. <http://www.iza-structure.org/databases/>
70. Davidovits J., „Geopolymers: Man-Made Rock geosynthesis and the resulting development of very early strength cement”, *Journal of Materials Education*, vol. 16, 1994, s. 91 – 139
71. Mokhort M. A. „Formation of structure and properties of alkaline geocements”, *Proceedings of the first international conference held at the scientific – research institute on binders and materials named after V. D. Głuchowski*, Kiev 1994
72. <http://www.uni-weimar.de/projekte/geton/english/geopolymers.htm>
73. Palomo A., Fernández-Jiménez A., „Nature of alkali aluminosilicate polymers; a ²⁹Si MAS – NMR approach”, *Geopolymers*, s. 509 – 522, Praga 2007.
74. Allahverdi, A. and Skvara, F., „Nitric acid attack on hardened paste of Geopolymeric cements Part I”, *Ceramics -- Silikaty* 45(3), (2001a). s. 81-88.
75. Allahverdi, A. and Skvara, F., „Nitric acid attack on hardened paste of Geopolymeric cements Part II”, *Ceramics -- Silikaty* 45(4), (2001b), s. 143-149.

76. Allahverdi, A. and Skvara, F., „Sulphuric acid attack on hardened paste of Geopolymeric cements Part I: mechanism of corrosion at relatively high concentrations”, *Ceramics -- Silikaty* 49(4), (2005), s. 225-229.
77. Attiogbe, E.K. and Rizklla, S.H., „Response of concrete to sulphuric acid attack”, *ACI Materials Journal*, 85(6), (1988), s. 481-488.
78. Bakharev, T., „Durability of Geopolymer materials in sodium and magnesium sulphate solutions”, *Cement and Concrete Research*, 35(6), (2005a)s. 1233-1246.
79. Bakharev, T., „Resistance of Geopolymeric materials to acid attack”, *Cement and Concrete Research*, 35(4), (2005c), s. 658-670.
80. Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., „Sulphate attack on alkali-activated slag concrete”, *Cement and Concrete Research*, 32(2), (2002), s. 211-216.
81. Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., „Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack”, *Cement and Concrete Research*, 33(10), (2002), s. 1607-1611.
82. Fernández-Jiménez A., Monzó M., Vicent M., Barba A., Palomo A., „Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, w druku.
83. Wail M., Gasafi E., Buchwald A., Dombrowski K., „Sustainable design of geopolymers - integration of economic and environmental aspects in the early stages of material development”, 11th Annual Internaional Sustainable Development Research Conference, Helsinki, Finland 2005.
84. Palomo A., Grutzeck M. W., „Alkali-activated fly ashes - a cement for the future”, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1323-1329.
85. Stamatopoulos A.C., Kotzias P.C., „Thera and the Aegean World III - Volume One: Archaeology”, *Proceedings of the Third International Congress, Santorini, Greece, 3-9 September 1989*, s. 491 - 501.
86. Bolewski A., Kubisz J., Żabiński W., „Wybrane zagadnienia z zakresu metodyki badań minerałów i skał”, wydanie trzecie uzupełnione, Powielarnia AGH, Kraków 1972.
87. Klimesch D. S., Ray A., „The use of DTA to study the effects of ground quatz with different surface areas in autoclaved cement: quartz pastes. Use of the

- semi-isothermal thermogravimetric technique", *Termochimica acta*, 306 (1997), s. 156 - 165.
88. Klimesch D. S., Ray A., „The use of DTA to study the effects of ground quartz with different surface areas in autoclaved cement, part 2: quartz pastes. Use of the semi-isothermal thermogravimetric technique", *Termochimica acta*, 306 (1997), s. 156 - 165.
89. Görlich E., „The effective nuclear charges and the electronegativity", Polish Academy of Arts and Science, Cracow 1997.
90. Bolewski A., „Mineralogia szczegółowa", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1965.
91. Schneider J., Cincotto M. A., Panepucci H., „²⁹Si and ²⁷Al high - resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate, phases in activated blast - furnace slag pastes", *CCR* 31 (2001), s. 993 - 1001.
92. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jiménez A., „Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [6] 1141 (2004).
93. Richardson I. G., Groves G. W., „Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) Gel in hardened cement pastes", *CCR* vol 22, 1992, s. 1001 - 1010.
94. Richardson I. G., Groves G. W., „The incorporation of minor and trace elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in hardened cement pastes", *CCR* 23 (1993), s. 131 - 138.
95. Richardson I. G., Brough A. R., Groves G. W. and Dobson C. M., „The characterization of hardened alkali - activated blast - furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase", *CCR* v. 24, No 5, 1994, s. 813 - 829
96. Kersten M., *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), s. 2286 - 2293
97. Nocuń - Wczelik W., „Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych", *Ceramika* 59, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 18, Polska Akademia Nauk, Kraków 1999.

98. Richardson I. G., Groves G. W., „The structure of the calcium silicate hydrates phases present in hardened pastes of white portland cements”, *Journal of Materials Science* 32, (1997), s. 4793
99. Sung – Yoon Hong, Glasser F. P., „Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina”, *CCR* 32 (2002), s. 1101 – 1111.
100. Dyczek J., ZN AGH nr 751, *Ceramika* z. 42, Kraków 1979.
101. Dyczek J., Żak M., Roszkowska A., *Cement Wapno Gips*, 1983, (13) 5, s. 684 – 668.
102. Pytel Z., Małolepszy J., „Badanie produktów hydratacji metakaolinitu w obecności jonów wapniowych i aktywatorów chemicznych w warunkach hydrotermalnych”, *Cement Wapno Beton*, V – VI 2003r., s. 156.
103. Waclawska I., „Zastosowanie analizy termicznej w badaniach szkieł”, IV szkoła analizy termicznej SAT '04, materiały konferencyjne, Zakopane 2004.
104. Gawlicki M., Małolepszy J., „Zastosowanie analizy termicznej w badaniach materiałów wiążących, betonów i zapraw”, IV szkoła analizy termicznej SAT '04, materiały konferencyjne, Zakopane 2004.
105. Pacewska B., „Zastosowanie analizy termicznej w badaniach materiałów budowlanych”, , IV szkoła analizy termicznej SAT '04, materiały konferencyjne, Zakopane 2004.
106. Mitsuda T., Taylor H. F. W., 6th 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Moskwa 1974, v. 2/1, s. 213 - 216.
107. Grutzeck M., Kwan S., DiCola M., „Zeolite formation in alkali-activated cementitious systems”, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) s. 949-955.
108. Xu, H., „Geopolymerisation of aluminosilicate minerals”, the University of Melbourne, Australia, PhD thesis, 2002, s. 270.
109. Xu, H., van Deventer, J.S.J. „The Geopolymerisation of alumino-silicate minerals”, *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 2000, s. 247-266.
110. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., „Effect on alkali metals on the preferential Geopolymerisation of stilbite/kaolinite mixtures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(17), 2001, s. 3749-3756.