

## Wyniki badań wstępnych materiałów geopolimerowych wzmocnianych włóknem szklanym

D. Byłok <sup>a</sup>, M. Adamiak <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład  
email: marcin.adamiak@polsl.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań osnowy i kompozytowego materiału geopolimerowego wytworzonych na bazie krzemionki, nanorurek haloizytowych, wodnego szkła potasowego, wody destylowanej oraz w przypadku kompozytu włókien szklanych typu E. Przedstawiono informacje na temat, materiałów geopolimerowych, ich podział, własności oraz przykłady zastosowania tych materiałów w różnych sektorach przemysłu. W pracy opisano proces wytwarzania osnowy i kompozytu geopolimerowego na bazie dwóch kompozycji: z mniejszą i większą ilością wody w składzie osnowy oraz z dodatkiem utwardzacza i włókna szklanego typu E. Przeprowadzone badania mają charakter wstępny, gdyż geopolimery są stosunkowo nowymi materiałami, które wymagają jeszcze większej ilości badań i przeprowadzonych prób.

**Abstract:** The paper presents the results of investigations of matrix and composite geopolymer material made on the basis of silica, halloysite nanotubes, water potassium glass, distilled water and in the case of E glass fiber composite. Information on geopolymer materials, their distribution, properties and examples of the use of these materials was presented. in various industrial sectors. The paper describes the process of manufacturing a geopolymer matrix and composition based on two compositions: with a smaller and larger amount of water in the composition of the matrix and with the addition of hardener and glass fiber type E. The conducted research is preliminary, because geopolymers are relatively new materials that require even more the number of tests and tests carried out.

**Słowa kluczowe:** np.: materiał geopolimerowy, geopolimeryzacja, kompozyt geopolimerowy

### 1. WSTĘP

Materiały geopolimerowe stosowane już były w starożytności, jednak dopiero w okresie II wojny światowej - kiedy zaczęło brakować typowego surowca wykorzystywanego

w budownictwie – cementu, ponownie rozpoczęto badania nad tymi materiałami. Pierwsze opisane i znaczące badania prowadził Purdon wykorzystując żużel wielkopieczowy aktywowany wodorotlenkiem sodu, następnie Glukovsky badał grunt stabilizowany alkalicznymi odpadami przemysłowymi z dodatkiem cementu nazwany przez siebie „soil – cement”. W 1978 r. francuski profesor Joseph Davidovits wprowadził pojęcie geopolimeru badając opatentowaną przez niego zaprawę z metakaolinu [1, 2].

### 1.1. Materiały geopolimerowe

Materiał geopolimerowy jest alkalicznym polimerem glinokrzemianu, który powstaje z syntezy krzemu i aluminium oraz zawiera alkaliczny pierwiastek typu potasu lub sodu. Pierwiastki te pozyskiwane są geologicznie z minerałów. W skład geopolimeru wchodzi kopolimer glinokrzemianu i glinu oraz kationy metali (np. Na, K lub Li) mające zadanie stabilizujące oraz wiążą wodę. Dodatkowo występują w nich: nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy, tlenek krzemu oraz zeolit. Struktura geopolimerów składa się z polimerowego szkieletu Si-O-Al. Pucolanowym materiałem glinokrzemianowym mogą być: metakaolin, kaolinit, kerogen, popiół lotny, krzemionki, materiały kopalniane i materiały ze spieków wulkanicznych [4, 5, 6]

### 1.2. Klasyfikacja materiałów geopolimerowych

Klasyfikacja geopolimerów ze względu na podstawowe jednostki łańcuchów polimerycznych [3, 5, 6]:

- PS – **polisilan** Si-O-Al-O są polimerami łańcuchowymi i pierścieniowymi, które są wynikiem polikondensacji monomeru, ortosialanu  $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$ ,
- PSS – **poli(silokso-silan)** Si-O-Al-O-Si-O można uznać za wynik kondensacji ortosialanu z ortokrzemianem  $Si(OH)_4$ . Istnieją trzy izomorfy: liniowy (-Si-O-Al-O-Si-O-), mono(silokso-sialan) i 3 cykle.
- PSDS – **poli(disilakso-silan)** Si-O-Al-O-Si-O-Si-O można uznać za wynik kondensacji ortosialanu z dwoma ortokrzemianami  $Si(OH)_4$ . Jednostka sialanu może znajdować się na początku, w środku lub na końcu sekwencji. Jest sześć izomorfów: 2 liniowe, 2 rozgałęzione i 2 cykle.

### 1.3. Synteza

Podstawową metodą wytwarzania geopolimerów jest zmieszanie rozdrobnionego i wysuszonego materiału pucolanowego z wodnym roztworem krzemianu sodu lub potasu oraz stężonym wodorotlenkiem sodu lub potasu. Wodorotlenek potasu lub sodu w stanie stałym zalewany jest wodą (nie jest wymagana woda destylowana) i roztworem wodnym potasu i sodu. Mikstura pozostawiona jest do osiągnięcia temperatury stałej. Materiał glinokrzemianowy, do którego może być dodany piasek również są zmieszane do osiągnięcia jednolitej mieszanki. Dopiero wtedy składniki suche (materiał glinokrzemianowy z piaskiem) i mokre (roztwór alkaliczny) mogą być połączone i dokładnie wymieszane. Reaktywne glinokrzemiany ulegają roztworzeniu w wodnym roztworze alkalicznym, następnie tetraedry  $[SiO_4]^{4-}$  i  $[AlO_4]^{5-}$  łączą się narożami w procesie polikondensacji i tworzą subkrystaliczne lub amorficzne glinokrzemianowe struktury przestrzenne [5, 7, 8].

Ujemny ładunek struktury szkieletowej równoważony jest obecnością w jej komorach kationów jednowartościowych  $K^+$  lub  $Na^+$ . Konsystencja uzyskanej masy jest gęsta i jednorodna. Tak przygotowany roztwór przenoszony jest do form o odpowiednich wymiarach i kształcie. W przypadku warunków laboratoryjnych masa poddana jest wibrowaniu w celu usunięcia ewentualnych pęcherzyków powietrza. Proces zachodzi w temperaturze pokojowej, lecz optymalną jest 50 - 80°C. [5, 7, 8].

#### **1.4. Geopolimeryzacja**

Geopolimeryzacja to ogólny termin tworzenia geopolimeru i procesów krzepnięcia, jednak mechanizm reakcji jest bardzo złożony i nie jest jeszcze w pełni opisany i zrozumiały. Geopolimeryzacja jest procesem egzotermicznym i zależy od natury i wstępnej obróbki źródła glinokrzemianów oraz rodzaju i stężenia roztworu aktywującego alkalia. Geopolimeryzacja obejmuje reakcję chemiczną pomiędzy różnymi tlenkami glinowo-krzemianowymi z krzemianami w silnie zasadowych warunkach, dając polimeryczne wiązania Si-O-Al-O [9, 10, 11].

Proces składa się z czterech etapów, które nie następują jeden po drugim lecz się nakładają i występują mniej więcej jednocześnie, co dodatkowo utrudnia zrozumienie przebiegu procesu. Etapy geopolimeryzacji:

- Rozpuszczenie krzemionki i tlenku glinu w silnie zasadowym roztworze – zachodzi rozkład glinokrzemianów stałych, czego produktami jest mieszanina krzemianów, glinokrzemianów i glinianów, rozpuszczenie następuje szybko przy podwyższonym pH. Badania Xu H. i Deventera dowiodły, że wszystkie minerały glinokrzemianowe są do pewnego stopnia rozpuszczalne w stężonym roztworze alkalicznym, z większym stopniem rozpuszczenia w NaOH niż w środowisku KOH
- Dyfuzja lub transport rozpuszczonych substancji
- Polikondensacja i tworzenie żelu – żelowanie zachodzi z udziałem oligomerów glinowych (z roztworu aktywatora). Przypuszcza się, że wysoce reaktywna pośrednia faza żelowa powstaje w wyniku kopolimeryzacji poszczególnych typów glinu i krzemianu. Niewiele wiadomo na temat zachowania tej fazy żelu i stopnia, w jakim charakter substancji wyjściowych i rzeczywiste stężenia w roztworze wpływają na tworzenie i ustawienie tej fazy żelowej. Głównym problemem doświadczalnym jest to, że faza żelowa nie może być "zamrożona", a następnie analizowana w celu obserwacji ewolucji jej składu i tekstury.
- Utwardzenie fazy żelu – polimeryzacja – powstanie trójwymiarowej struktury glinokrzemianowej na skutek wzrostu połączeń w żelu geopolimerowym, sieciowania i reorganizacji sieci.

Procesy te występują jednocześnie [9, 10, 11].

#### **1.5. Własności materiałów geopolimerowych [3, 5]:**

- wysoka wytrzymałość na ściskanie (20 – 90 MPa),
- wysoka wytrzymałość na zginanie,
- żaroodporność do ok. 900°C,
- kwasoodporność,
- niska porowatość (podobna do naturalnego granitu) i duża chłonność,
- odporność na chlorki i siarczany,

- odporność na działanie czynników atmosferycznych,
- odporność na działanie promieni UV,
- odporność korozyjna,
- bardzo dobra przyczepność ze stalą – w strefie bezpośredniego styku stali i materiału geopolimerowego obserwuje się wzbogacenie faz geopolimeru o jony żelaza, co wskazuje na tworzenie się połączeń o charakterze chemicznym,
- niewielki skurcz,
- bardzo dobra lejność,
- ciężar właściwy od 1,7 do 2,1 g/cm<sup>3</sup>,
- ujemny współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- kruchość niektórych odmian,
- krótki czas wiązania.

Badania geopolimerowe koncentrują się głównie na rozwoju geopolimerów jako odpalanych materiałów budowlanych, w szczególności jako zrównoważonej alternatywy dla zwykłego cementu portlandzkiego. Geopolimery wzbudzają również znaczne zainteresowanie w szerokim zakresie innych zastosowań, np. w dziedzinie inżynierii budowlanej, materiałów i izolacji przeciwpożarowych, a także unieruchamiania metali toksycznych [1, 2].

## 2. CZĘŚĆ BADAWCZA

### 1.1 Materiał do badań

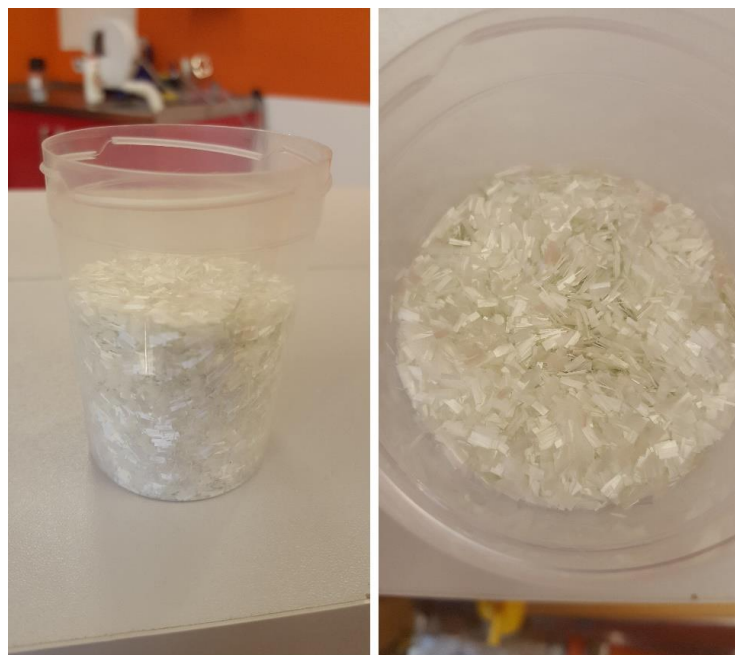
- **Osnowa geopolimerowa:**

Osnowę kompozytu stanowi spoiwo geopolimerowe, którego składnikami są:

- Haloizyt - nanorurki haloizytowe firmy NaturalNano - Halloysite Nanotubes (HNT)<sup>TM</sup> koloru białego (rysunek 18), które są źródłem glinokrzemianów. Średnica nanorurek mieści się w zakresie 40 – 200 nm, a długość w zakresie 500 nm – 1,2 μm [12].
- Krzemionka - Submicron Silica (995, 993) firmy Elkem w formie bardzo drobnego amorficznego proszku (wielkość cząstek nie przekracza 0,4 μm) w kolorze białym. Gęstość krzemionki mieści się w zakresie 90 – 110 kg/m<sup>3</sup>, powierzchnia właściwa to ok. 50 m<sup>2</sup>/g. Zawartość SiO<sub>2</sub> w Submicron Silica (995, 993) to 99,5% [13].
- Szkło wodne potasowe - komercyjne szkło wodne potasowe RK-125 firmy Biomus, o czystości min. 28%
- Utwardzacz - Fabutit 588 firmy Budenheim przeznaczony do produktów krzemianowych. Jest jasnoszarym proszkiem, którego czas przydatności do użycia wynosi ok. 45 min.
- Woda

• **Materiał wzmocnienia**

Fazę wzmacniającą stanowi włókno szklane typu E (rys. 1) w postaci włókien ciętych



Rysunek 1 Włókno szklane typu E użyte do wytworzenia kompozytu geopolimerowego  
*Figure 1 E-type glass fiber used to make a geopolymer composite*

## 1.2 Przygotowanie próbek

Stanowisko do wytworzenia spoiwa i kompozytu geopolimerowego składa się z następujących urządzeń:

- mieszadła mechanicznego Hei-TORQUE Precision 400 firmy Heidolph,
- suszarki laboratoryjne.

Opracowano dwie kompozycje zaprawy geopolimerowej (tab. 1), które różnią się zawartością wody. Wytworzono 9 serii próbek, z czego na bazie kompozycji A pięć, a na bazie kompozycji B cztery, w różnych kombinacjach z utwardzaczem i włóknem szklanym.

Tablica 1 Skład chemiczny dwóch wybranych kompozycji zaprawy geopolimerowej – A i B

*Table 1 Chemical composition of two selected geopolymer mortar compositions - A and B*

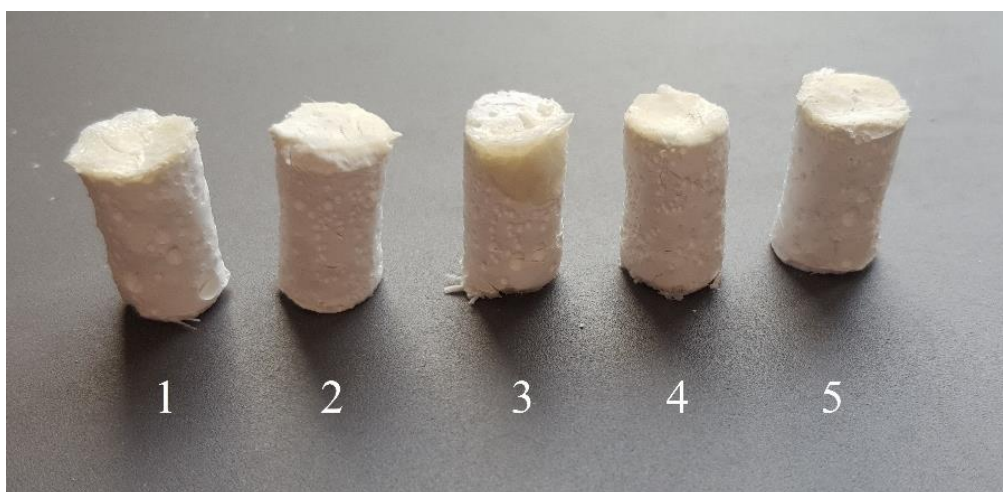
<b>Komponent</b>	<b>Kompozycja A</b>	<b>Kompozycja B</b>
Szkło potasowe	30,5 g	30,5 g
Nanorurki haloizytowe (HNT)	3,75 g	3,75 g
Krzemionka (microsilica)	16 g	16 g
Woda destylowana	15 g	20 g

Proces wytworzenia próbek każdej serii rozpoczynał się od odważenia składników kompozycji na wadze laboratoryjnej, z tym, że początkowo odważono 10 g wody destylowanej, a pozostała ilość dodawana była w trakcie mieszania. Następnie połączono składniki suche (microsilica i HNT) z mokrymi (szkło potasowe i H<sub>2</sub>O) i ręcznie mieszano 2 min do połączenia składników i uzyskania jednorodnej mieszaniny.

Po zamocowaniu naczynka z pastą na stojaku następowało mieszanie w mieszadle mechanicznym przez czas od 50 do 60 min, z prędkością obrotową 400 – 500 obr./min. w zależności od serii. Co 10 min zatrzymywano proces w celu zebrania osadzonego materiału na ściankach naczynka.

Formowanie próbek serii 1A i tych opartych na bazie kompozycji B odbywało się przy pomocy strzykawki lekarskiej i łopatkki. Materiał kompozytowy oparty na kompozycji A był na tyle gęsty, że uniemożliwiło to formowanie próbek strzykawką, dlatego za pomocą łopatkki małymi partiami materiał manualnie przekładano do form.

Ostatnim etapem przygotowania próbek było suszenie w suszarce laboratoryjnej przez 2 godziny w 90°C. W celu bardziej równomiernego suszenia formy z obu stron przykryto polietylenową folią, dociskając ją do materiału. Proces suszenia dla każdej serii był taki sam. Rysunek 2 przedstawia przykładowe próbki wykonane na bazie kompozycji B.



Rysunek 2 Przykładowe zdjęcie wytworzonych próbek na bazie kompozycji B  
*Figure 2 An example of a photo of the samples made on the basis of the composition B*

### 1.3 Metodyka badawcza

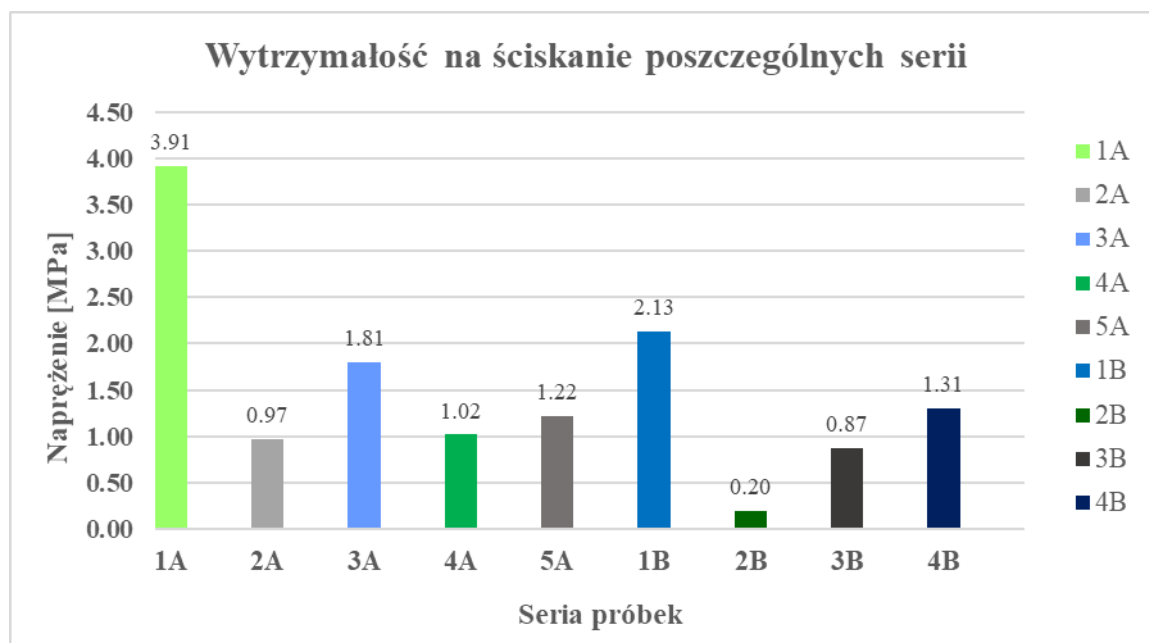
W celu otrzymania charakterystyki przygotowanych próbek wykonano następujące badania:

- Badanie własności mechanicznych – statyczna próba ściskania,
- Ocena skurczu wytworzonych próbek w zależności od kompozycji,
- Badania mikroskopowe powierzchni i przełomów otrzymanych materiałów.

### 1.4 Wyniki badań

- Statyczna próba ściskania

Rysunek 3 przedstawia wyniki statycznej próby ściskania dla poszczególnych serii.

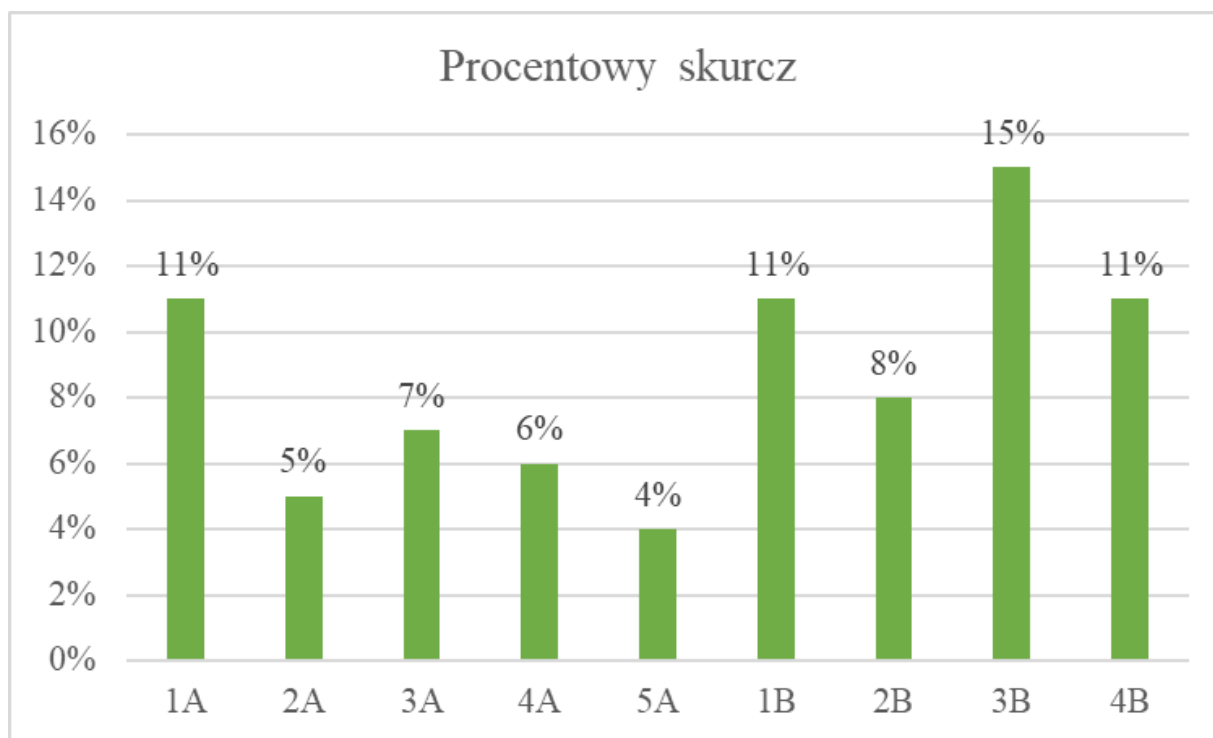


Rysunek 3 Wyniki statycznej próby ściskania

*Figure 3 Results of the static compression test*

Najlepszą wytrzymałością na ściskanie charakteryzuje się seria próbek na bazie kompozycji A bez wzmocnienia ani utwardzacza. Średnia wartość napężenia próbek na bazie kompozycji A wynosi 3,91 MPa, co oznacza, że jest o 83,6% większa niż średnia wartość napężenia próbek na bazie kompozycji B (2,13 MPa). Najmniejszą wytrzymałością na ściskanie charakteryzuje się seria próbek 2B (próbki na bazie kompozycji B z dodatkiem 2% utwardzacza), co jest mniejszą o prawie 95% wartością napężenia w porównaniu do najlepszego wyniku. Napężenie ściskające próbek serii 4A i 5A (próbki na bazie kompozycji A z dodatkiem 1% utwardzacza i kolejno 1% i 2% włókna szklanego) jest podobne, jednak większy udział wzmocnienia powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie o 19,6%. W przypadku próbek serii 2A i 3A wytrzymałość na ściskanie zwiększa się o 86,6%, a w przypadku próbek serii 3B i 4B o 50,6%. Uzyskanie wartości napężenia rzędu 0,22 MPa podczas statycznej próby ściskania próbki 3 serii 2A, dla której wynik ten odbiega od pozostałych z tej samej serii mogło być spowodowane nieciągłościami materiału w postaci porów lub błędnie przeprowadzonym badaniem.

- Obliczenie skurczu



Rysunek 4 Wyniki procentowego skurczu wytworzonych próbek

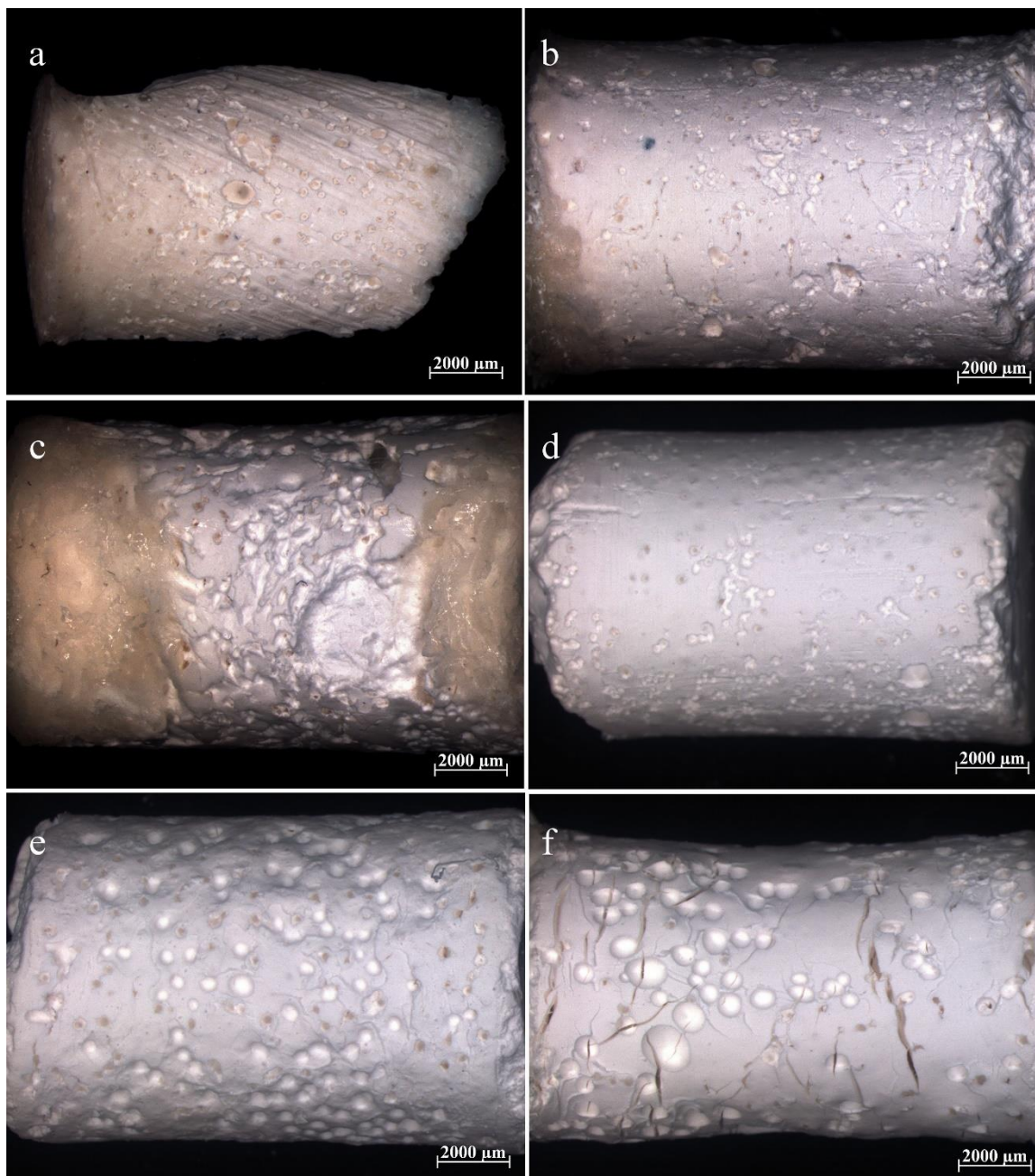
Figure 4 The results of the percentage shrinkage of the produced samples

Wyniki badania pokazano na rysunku 4. Największy skurcz (15%) miały próbki serii 3B (próbki na bazie kompozycji B z dodatkiem 1% włókna szklanego), a najmniejszym skurczem (4%) charakteryzowały się próbki serii 5A (próbki na bazie kompozycji A z dodatkiem 1% utwardzacza i 2% włókna szklanego). Próbki zarówno na bazie kompozycji A jak i B charakteryzowały się taką samą procentową wartością skurczu, co oznacza, że ilość wody w kompozycji nie wpływa na skurcz materiału, ale już w przypadku próbek na bazie kompozycji A dodanie włókna szklanego go obniża.



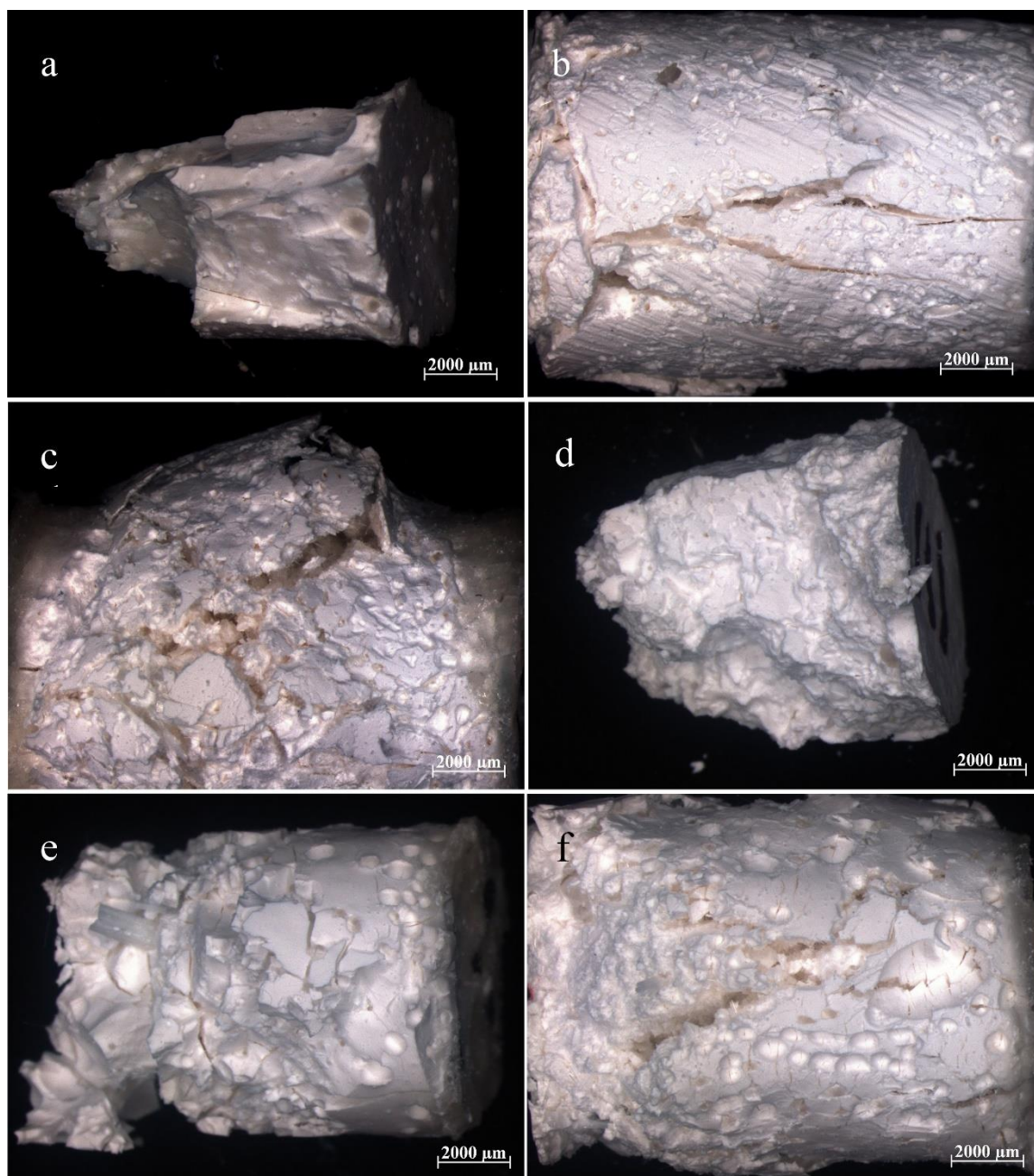
- Badanie mikroskopowe powierzchni i przełomów otrzymanych materiałów

Wyniki badań powierzchni wykonanych próbek dla poszczególnych serii zestawiono na poniższych zdjęciach (rys. 5 i 6).



Rysunek 5 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni próbek: a) serii 1A, b) serii 2A, c) serii 3A, d) serii 1B, e) serii 2B, f) serii 3B; powiększenie 10x

*Figure 5 Microscopic photos of sample surfaces: a) 1A series, b) 2A series, c) 3A series, d) 1B series, e) 2B series, f) 3B series; 10x magnification*



Rysunek 6 Zdjęcia mikroskopowe próbek po statycznej próbie ściskania: a) serii 1A, b) serii 2A, c) serii 3A, d) serii 2B, e) serii 3B, f) serii 4B; powiększenie 10x

Figure 6 Microscopic photos of samples after static compression test: a) series 1A, b) series 2A, c) series 3A, d) series 2B, e) series 3B, f) series 4B; 10x magnification

### **3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

- Próbki geopolimerowe na bazie kompozycji A charakteryzują się najlepszymi własnościami wytrzymałościowymi, lecz największym skurczem spośród próbek tego rodzaju. Wpływ na te wyniki miał brak wzmocnienia w próbkach tej serii.
- Obecność wzmocnienia w próbkach powodowało powstawanie podczas nakładania kompozytu geopolimerowego do form, nieciągłości materiału w postaci porów, co znacząco zmniejszało jego wytrzymałość na ściskanie. Z drugiej strony obecność wzmocnienia zmniejszało skurcz podczas procesu suszenia.
- Dodatek utwardzacza do kompozycji geopolimerowej sprzyjał powstawaniu struktury podobnej do struktury kredy. W próbkach, w których zawartość utwardzacza wynosiła 1% wag. efekt ten nie był tak zauważalny jak w przypadku próbek, w których zawartość utwardzacza wynosiła 2% wag., co mogło być powodem bardzo niskiego wyniku wytrzymałości na ściskanie próbek serii 2B (na bazie kompozycji B z dodatkiem 2% wag. utwardzacza). Dodatek utwardzacza również zmniejszył skurcz próbek.
- Różnica w próbkach na bazie kompozycji A i B polega na tym, że kształt porów na powierzchni próbek jest inny. Pory próbek na bazie kompozycji A mają nieregularny kształt, zaś na bazie kompozycji B okrągły.
- Wytwarzanie materiału geopolimerowego wymaga udoskonalania i podejmowania prób zniwelowania problemów powstałych podczas procesu technologicznego wytwarzania próbek. Analiza osnowy i kompozytu geopolimerowego również wymaga jeszcze wielu badań, które pozwolą na opracowanie warunków geopolimeryzacji i kompozycji geopolimerowej o zadowalających własnościach mechanicznych.

### **LITERATURA**

1. Anaszewicz Ł., Stolarski A., *Podstawowe badania wytrzymałościowe zaprawy geopolimerowej*, „Materiały Budowlane”, 2014, nr 12, str. 8 – 10
2. Górski M., Krzywoń R. i in., *Badania cech materiałowych geopolimerów z odpadowych kruszyw pokopalnianych i ich symulacje numeryczne*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 8, str. 89 – 91
3. <http://www.izolacje.com.pl/arttykul/id1439,geopolimery-w-budownictwie> [dostęp 28.01.2018]
4. Novotny J., Sand Team, *Masy samoutwardzalne z geopolimerowym układem wiążącym*, VIII konferencja odlewnicza Technical, Brno, 2005
5. Błaszczczyński T., *Cudowny świat betonu*, „Nanotechnologie w budownictwie”, Poznań, 2012
6. Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, wydanie 3, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2011
7. Mięka J., Łach M., *Wytwarzanie i właściwości geopolimerów na bazie tufu wulkanicznego*, „Inżynieria materiałowa”, 2014, nr 3, str. 270 - 276
8. Skupień P., Hilbig A., Müller E., *Wytwarzanie i właściwości kompozytów na osnowie geopolimerowej zbrojonych włóknem bazaltowym*, „Inżynieria materiałowa”, 2005, nr 3, str. 139 - 143

9. Welter M., *Undirectional fibre reinforced geopolymer matrix composites*, praca doktorska, Victoria University of Wellington, 2013
10. Adamski M., *Zastosowanie geopolimerów do immobilizacji odpadów wtórnych*, Społeczeństwo polskie pod koniec drugiej dekady XXI wieku – obszary problemowe, Wrocław 2016, str. 102 - 114
11. Xu H., van Deventer J. S. J., *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*, International Journal of Mineral Processing, 59, 2000, str. 247 – 266
12. Dane producenta HNT<sup>TM</sup> NaturalNano
13. Karta technologiczna Submicron Silica (995, 993) firmy Elkem