

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Marioli Ewy Nowackiej

pt. Badania wpływu dodatku glinokrzemianowego na proces hydratacji cementu glinowego

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Pacewska

Proces hydratacji jest kluczowy dla struktury i tym samym właściwości wszystkich materiałów cementowych. Powszechnie prowadzone prace dotyczą cementu portlandzkiego i nie mają przełożenia na wyroby z cementu glinowego. Cement glinowy (ang. calcium aluminate cement, high alumina cement) jest szybko twardniejącym spoiwem hydraulicznym, różnym od cementu portlandzkiego pod względem składu, chemizmu przemian hydratacyjnych i właściwości. Jest to cement specjalny, przeznaczony głównie do materiałów ogniotrwałych. Wysoka wczesna wytrzymałość, szybkie twardnienie czy odporność na agresję siarczanową, to tylko niektóre właściwości tego cementu, które zdecydowanie lepiej mogłyby zostać wykorzystane, gdyby nie wysoka cena, a przede wszystkim, możliwość spadku wytrzymałości wynikająca z przemiany hydratów metatrwałych do termodynamicznie trwałych produktów. Proces konwersji zachodzi nieuchronnie, a towarzyszący mu wzrost porowatości i przepuszczalności powoduje nie tylko pogorszenie wytrzymałości stwardniałego materiału, ale i jego trwałości. Celem ograniczenia lub nawet wyeliminowania negatywnych skutków tej transformacji, wprowadzenie do układu dodatków mineralnych jest badane. Działanie takie jest w pełni zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, a wykorzystanie odpadu zapewnia jeszcze większy zysk ekonomiczny i ekologiczny. Ważne jest, aby materiały takie nie były jedynie wypełniaczem uszczelniającym matrycę cementową, ale także aktywnie uczestniczyły w przebiegających reakcjach, zapewniając efektywną modyfikację i udoskonalone właściwości spoiwa.

W niniejszej pracy przedstawiono badania wpływu dwóch rodzajów dodatków glinokrzemianowych na proces hydratacji cementu glinowego w zależności od ich zawartości, temperatury, ilości wody, rodzaju cementu oraz obecności domieszek chemicznych w różnych okresach procesu. Jeden z nich - zużyty katalizator z instalacji fluidalnego krakingu katalitycznego to odpad z przemysłu petrochemicznego, drugi - metakaolinit to handlowy dodatek do cementów. Pomiary wykonano metodami: kalorymetrii, konduktometrii, analizy termicznej, spektroskopii w podczerwieni, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a także przeprowadzono obserwacje skaningowym mikroskopem elektronowym połączone z analizą rentgenowską w mikroobszarach i badania wytrzymałościowe.

Uzyskane wyniki wykazały złożoność układu i niejednoznaczność oddziaływań, które są zależne zarówno od składu próbki, jak i warunków procesu hydratacji. Dowiedziono, że

obydwa rozpatrywane dodatki mineralne można stosować jako zamiennik części cementu glinowego korzystnie modyfikujący właściwości spoiwa.

Stwierdzono, że badane glinokrzemiany mogą aktywnie uczestniczyć w zachodzących reakcjach i budowaniu struktury układu, w tym większym stopniu im większa jest ich zawartość. Dowiedziono, że reaktywność tych dodatków w środowisku hydratującego cementu glinowego jest jednak ściśle uzależniona od temperatury i czasu procesu. Optymalny zakres temperatury hydratacji jest konieczny dla rozwoju reakcji rozpatrywanych dodatków w układzie w kierunku wytworzenia nowych produktów. W temperaturze niskiej (np. 6°C, 10°C), jak i podwyższonej (np. 40°C, 60°C) przemiany cementu dominują i efekt działania glinokrzemianów jest ograniczony przede wszystkim do roli mikrowypełniacza.

Wykazano, że znaczący udział zarówno odpadowego katalizatora, jak i metakaolinitu w tworzeniu nowych produktów hydratacji: głównie C_2ASH_8 , a także C-S-H i/lub C-A-S-H oraz $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ ($1,5 < x < 3$) dotyczy warunków, w których w analogicznym zaczynie cementu glinowego zachodzi w czasie konwersja (zgodnie ze skrótami chemii cementu: A = Al_2O_3 , C = CaO, S = SiO_2 , H = H_2O). Przyrost zawartości tych nowych hydratów następuje z czasem, kosztem hydratów metatrwałych i zamiast C_3AH_6 i AH_3 jako typowych produktów przemiany. Tworzenie takich hydratów powoduje polepszenie właściwości wytrzymałościowych. Większą aktywność obydwu rozpatrywanych glinokrzemianów odnotowano w zaczynach z cementu glinowego zwykłego niż białego, a także w próbkach o większym współczynniku w/s (woda/spoiwo) oraz w zaprawach kondycjonowanych w wodzie. Poprawę zdolności badanych dodatków mineralnych do tworzenia nowych hydratów, głównie C_2ASH_8 , osiągnięto wprowadzając do układu domieszkowe ilości soli sodu: $NaNO_3$ lub Na_2SO_4 . Dodatek glinokrzemianowy wraz z domieszką soli sodu ograniczyły stopień konwersji w znacznie większym stopniu niż dodatek mineralny stosowany bez domieszki. Większy wpływ badanych soli uzyskano w zaczynach z metakaolinitem niż z odpadowym katalizatorem oraz tych zawierających Na_2SO_4 niż $NaNO_3$. Większą aktywność odpadowego katalizatora niż metakaolinitu wykazano w warunkach samonagrzewania zaczynu.

Dowiedziono, że badane glinokrzemiany wykazują odmienny mechanizm oddziaływania w etapie indukcji, a ich wpływ na kinetykę procesu hydratacji różnicuje temperatura. Metakaolinit, bez względu na temperaturę, działa jak przyspieszacz, a odpadowy katalizator, w zależności od temperatury, jest opóźniaczem lub przyspieszaczem wiązania i twardnienia cementu glinowego. Obecność domieszki pozwala na regulowanie czasu wiązania. Wykazano, że obydwie badane dodatki zmniejszając samonagrzewanie zapobiegają tworzeniu C_3AH_6 już w trakcie wiązania i twardnienia. Stwierdzono także, że większa zawartość i jednorodność mikrostruktury charakteryzuje zaczyny zawierające metakaolinit niż odpadowy katalizator.

17.11.2015

Nowacka Małgorzata