





**PANNON EGYETEM**

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

**Alkáli aktivált, szervesetlen polimer bázisú**

**kötőanyagrendszer fejlesztése**

DOI:10.18136/PE.2018.674

**DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS**

**KÉSZÍTETTE:**

**Soósné Balczár Ida Anna**  
okleveles anyagmérnök

**TÉMAVEZETŐ:**

**dr. Korim Tamás**  
egyetemi docens

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Anyagmérnöki Intézet

2018

Alkáli aktivált, szervesetlen polimer bázisú kötőanyagrendszer fejlesztése

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Vegyészmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudomány tudományágban

Írta: **Soósné Balczár Ida Anna**

Témavezető: **Dr. Korim Tamás**

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....  
(témavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el,  
Veszprém,

.....  
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....  
(bíráló)

Bíráló neve:..... igen /nem

.....  
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....  
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....  
(az EDHT elnöke)

# Tartalomjegyzék

<b>Kivonat.....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Rövidítések .....</b>	<b>IX</b>
<b>BEVEZETÉS.....</b>	<b>1</b>
<b>I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>4</b>
1. Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája.....	4
1.1. Rövid áttekintés az alkáli-aktivált cementek történelméről.....	4
1.2. Alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok csoportosítása szerkezetük szerint .....	5
1.3. CaO-szegény alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok – (Na,K) <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	7
1.4. CaO-gazdag alkáli aktivált rendszerek – (Na,K) <sub>2</sub> O-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	12
2. Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők.....	15
2.1. Az aktiváló oldat összetétele.....	15
2.2. Tárolási körülmények .....	20
3. Alkáli aktivált cementek alapanyagai .....	23
3.1. CaO-szegény alkáli aktivált rendszerek alapanyagai.....	23
3.2. CaO-gazdag alkáli aktivált rendszerek alapanyagai .....	35
4. Mechanikai aktiválás.....	41
4.1. A mechanokémia alapfogalmai.....	41
4.2. A mechanikai aktiválás kivitelezése .....	43
4.3. Örlés fogalmai.....	44
4.4. Alkáli aktivált rendszerek alapanyagainak mechanikai aktiválása .....	47
5. Irodalmi rész összefoglalása .....	56
<b>II. KÍSÉRLETI RÉSZ.....</b>	<b>58</b>
1. Célkitűzés.....	58
2. Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek .....	60
2.1. Felhasznált alapanyagok .....	60
2.2. Egyéb felhasznált anyagok.....	67
2.3. A minták mechanokémiai és termikus aktiválása .....	68
2.4. Próbatetek előállítása.....	69
2.5. Vizsgálati módszerek .....	70

3. Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele.....	75
3.1. Nyersanyagok kiválasztásának szempontjai .....	75
3.2. Nyersanyagok mechanokémiai és termikus aktiválásának paraméterei ....	77
3.3. Alkáli aktivált cementek összetételének kiválasztási szempontjai .....	80
4. Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása .....	84
4.1. Kaolin agyagásvány szerkezetváltozásai termikus és mechanokémia kezelés hatására.....	84
4.2. Kaolin bázisú AAC-k szilárdsága .....	91
4.3. Kaolin agyagásvány morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására .....	95
4.4. Kaolin bázisú, megkötött AAC-k szerkezete .....	100
4.5. Kaolinit kísérő ásványainak szerepe .....	103
5. Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása .....	110
5.1. Agyagok szerkezetváltozásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására.....	110
5.2. Agyagok morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására.....	117
5.3. Alkáli aktivált cement minták szilárdsága mechanikailag és termikusan aktivált agyag alapanyagból .....	120
6. Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása.....	124
6.1. Kohókő szerkezetváltozásai mechanokémiai aktiválás hatására .....	125
6.2. Kohókő morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására.....	131
6.3. Mechanikailag aktivált kohókő alapanyagból nyert alkáli aktivált cement minták szilárdsága .....	135
6.4. Mechanokémiailag aktivált kohókőből és granulált kohósalakból készült AAC minták szerkezete .....	139
<b>ÖSSZEFOGLALÁS.....</b>	<b>143</b>
<b>IRODALOMJEGYZÉK .....</b>	<b>147</b>
<b>Tézispontok.....</b>	<b>X</b>
<b>Thesis Statements.....</b>	<b>XIII</b>
<b>A disszertáció témaköréhez tartozó közlemények .....</b>	<b>XVI</b>
<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>XIX</b>

# Kivonat

## Alkáli aktivált, szervesen polimer bázisú kötőanyagrendszer fejlesztése

Dolgozatomban alkáli aktivált cementek (AAC) előállításával és vizsgálatával foglalkoztam. Céloom eddig nem alkalmazott alapanyagok felhasználása, illetve új előállítási technológia kidolgozása volt. A mechanokémiai aktiválás ezen a területen új módszernek számít, ennek az alkalmazhatóságát vizsgáltam és hasonlítottam össze az eddig kizárólagosan használt termikus aktiválással. Kísérleteimben három különböző anyagrendszert, kaolint, agyagot és kohókövet aktiváltam mechanokémiai-, illetve a kaolin és agyag esetén termikus úton is. Az aktivált alapanyagok összetételét, szerkezetét, morfológiáját különböző technikákkal (XRD, FT-IR, TG, SEM, stb.) vizsgáltam. Habarcs mintákat is készítettem és tanulmányoztam az összefüggést a kiindulási komponensek releváns sajátságai és a habarcsok fizikai jellemzői (szilárdság) között, különös tekintettel a reaktivitás alakulására. Az alapanyagok jellemzésére egy speciális mérőszámot, az úgynevezett „amorfizációs fokot” (AMF) definiáltam, amellyel – kísérleteim alapján – becsülhető az alapanyagok reaktivitása.

A kaolinok termikus- és mechanokémiai aktiválása esetén több paraméter együttes hatását vizsgáltam, illetve tanulmányoztam a halloysit tartalom befolyását a keletkezett aktivált kaolin reaktivitására. A kapott eredmények alapján a mechanokémiaileg kezelt kaolinok jobb fizikai tulajdonsággal rendelkeznek (nagyobb halloysit tartalom esetén is) mint a termikusan nyert metakaolinok. Az agyagok vizsgálatakor szintén a mechanokémiaileg aktivált agyagminták fizikai tulajdonságai bizonyultak jobbnak, erre magyarázat, hogy nemcsak az agyagok kaolin tartalma, hanem más (termikus aktiválással aktív állapotba nem hozható) agyagásványok is reaktívvá váltak az őrlés hatására. Végül a mechanokémiaileg aktivált kohókő tulajdonságait hasonlítottam össze a kémiai összetételében igen hasonló granulált kohósalakkal. Újra igazoltam a mechanokémiai aktiválás nagyobb hatékonyságát, az őrlött kohókő esetén kedvezőbb mechanikai sajátságokat tapasztaltam, mint a granulált kohósalaknál.

# **Abstract**

## **Development of alkali-activated, inorganic polymer-based binding material system**

This dissertation is paid attention to the production and the examination of alkali-activated cement (AAC). The aim of this research was to investigate the utilisation of new raw materials and to develop a new production technology. Therefore, the applicability of the mechanochemical activation was studied, which is a new method in this research field. The results were compared with the exclusively used thermal activation. Three different material systems: kaolin, clay and air-cooled slag through mechanochemical activation (grinding), and in case of kaolin and clay also through thermal activation (calcination) were used. The composition, the structure and the morphology of the activated raw materials were analysed by different techniques such as XRD, FT-IR, TG, SEM. Mortar samples were also prepared and the correlation between the relevant characteristics of the starting materials and compressive strength of the mortar samples was investigated too. The so-called „degree of amorphisation” value (AMF in Hungarian) was defined to characterize the reactivity of the activated samples. Based on the previous experiments, AMF could estimate the reactivity of the starting materials.

In case of the thermal and the mechanochemical activation of kaolin the combined effect of several parameters was examined and the influence of the halloysite content on the reactivity of activated kaolin was studied as well. Based on the results, the mechanochemically treated kaolin had better physical properties - even in the case of higher halloysite content - than thermally obtained metakaolin. Also, the mechanochemically activated clay samples provided binder with better physical properties, than the calcinated clays. This could be explained by the fact, that calcinating clay only activated the kaolinite content, while mechanochemical activation also effects other clay minerals. Finally, the properties of the mechanochemically activated air-cooled slag were compared to a granulated slag, which was very similar in its chemical composition. Based on the experiments, the greater efficiency of the mechanochemical activation was confirmed again, and in case of the air-cooled slag the more favourable mechanical properties were found.

# Zusammenfassung

## Die Entwicklung eines alkali-aktivierten, anorganischen polymerbasierten Bindemittelsystems

Diese Dissertation befasst sich mit der Herstellung und der Untersuchung von Alkali-aktiviertem Zement (AAC). Das Ziel dieser Forschung war es, die Nutzung neuer Rohstoffe zu untersuchen und eine neue Produktionstechnologie zu entwickeln. Daher wurde die Anwendbarkeit der mechanisch-chemischen Aktivierung untersucht, die eine neue Methode in diesem Forschungsgebiet ist. Die Ergebnisse wurden mit der ausschließlich verwendeten thermischen Aktivierung verglichen. Drei verschiedene Materialsysteme wurden verwendet: Kaolin, Ton und luftgekühlte Schlacke durch mechano-chemische Aktivierung (Mahlen) und im Falle von Kaolin und Ton auch durch thermische Aktivierung (Kalzinierung). Die Zusammensetzung, die Struktur und die Morphologie der aktivierten Rohmaterialien wurden durch verschiedene Techniken wie XRD, FT-IR, TG, SEM analysiert. Es wurden auch Mörtelproben hergestellt und die Korrelation zwischen den relevanten Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und der Druckfestigkeit der Mörtelproben wurde ebenfalls untersucht. Der sogenannte „Grad der Amorphisierung“ (AMF in Ungarisch) definiert wurde, die Reaktivität der aktivierten Proben zu charakterisieren. Basierend auf den vorherigen Experimenten konnte AMF die Reaktivität der Ausgangsmaterialien schätzen.

Im Falle der thermischen und die mechano-chemische Aktivierung des Kaolins die kombinierte Wirkung von verschiedenen Parametern untersucht wurde und der Einfluss des Halloysit-Gehalts auf der Reaktivität von aktiviertem Kaolin wurde ebenfalls untersucht. Basierend auf den Ergebnissen hatte das mechano-chemische behandelte Kaolin bessere physikalische Eigenschaften als das thermische erhaltene Metakaolin. Die mechano-chemisch aktivierten Tonproben lieferten auch Bindemittel mit besseren physikalischen Eigenschaften als die kalzinierten Tone. Dies könnte durch die Tatsache erklärt werden, dass die calcinierender Ton nur den Kaolinit Gehalt aktiviert, während die mechano-chemische Aktivierung auch andere Tonminerale beeinflusst. Schließlich wurden die Eigenschaften der mechano-chemischen aktivierten Luftschlacke mit einer granulierten Schlacke verglichen, die in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich war. Basierend auf den Experimenten wurde die größere Effizienz der mechano-chemischen Aktivierung erneut bestätigt und im Falle der luftgekühlten Schlacke wurden die günstigeren mechanischen Eigenschaften gefunden.



## Rövidítések

### *Magyar rövidítések*

AAC	Alkáli aktivált cement
AMF	Amorfizációs fok
A(I.)	Bátaszéki agyag
A(II.)	RSG (referenc soil group) agyag
$\overline{C}$	karbonát ( $CO_3^{2-}$ ) csoport
C-A-S-H gél	kalcium-alumínium-szilikát-hidrát ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) gél
C-S-H gél	kalcium-szilikát-hidrát ( $CaO-SiO_2-H_2O$ ) gél
CHNS analizátor	szén, hidrogén, nitrogén, kén mennyiségi meghatározására alkalmas műszer
GS(I.) és GS(II.)	granulált kohósalak
MA	mechanokémiaailag aktivált
(N,K)-A-S-H gél	alkáli (nátrium, kálium) tartalmú alumínium-szilikát-hidrát ( $(Na_2O,K_2O)-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) gél
RRSB diagram	Rosin-Rammler-Sperling-Bennett diagram
SzK	szegi kaolin
TA	termikusan aktivált
UZK	új-zélandi kaolin
ZK	zettlitzi kaolin

### *Angol rövidítések*

ACS	Air cooled slag (kohókő)
BPR	ball-to-powder ratio (örlemény:örlőtest tömegarány)
(G)BFS	(granulated) blast furnace slag (granulált kohósalak)
OPC	ordinary Portland cement (hagyományos portlandcement)

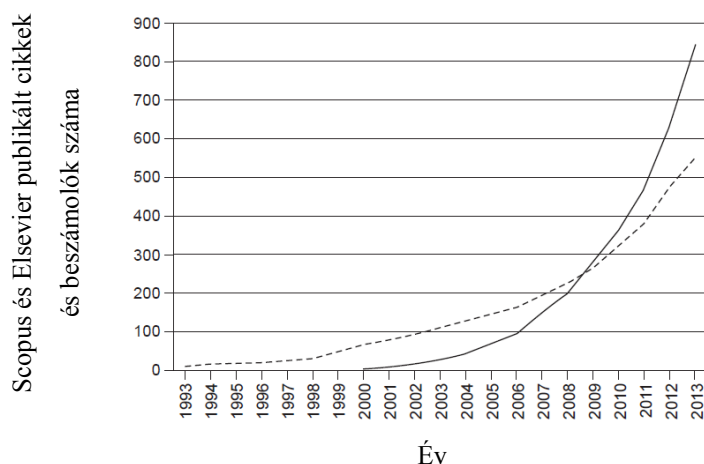
# BEVEZETÉS

A cement bázisú hidraulikus kötőanyagok felhasználása egészen a római korig (Kr. u. 27, Pollio Vitruvius) nyúlik vissza, ezért az egyetlen ismert, széles körben alkalmazott hidraulikus kötőanyag, amelyet már több mint 2000 éve használ az emberiség, bár ipari méretű előállítása csak a 19. század közepére valósult meg (1824 Aspdin – hagyományos portlandcement (OPC)). Napjainkra a világ éves cementfelhasználása eléri a 4,2 milliárd tonnát, ezért az intenzíven növekvő igényekkel párhuzamosan a cementipar az alábbi fő kihívásokkal küzd (*Habert, 2013*):

- a gyártás energiahatékonyabbá tétele (a cementipar éves szinten az ipari tüzelőanyagok 7%-át használja fel),
- a CO<sub>2</sub> emisszió csökkentése (jelenleg az antropogén CO<sub>2</sub> emisszió 5%-áért a cementgyártás felelős),
- az alapanyagok biztosítása megfelelő minőségben és mennyiségben (négy milliárd tonna cement előállításához hozzávetőlegesen hatmilliárd tonna mészkő kell).

A cementgyártás a felsorolt szempontok miatt a környezetvédők támadásainak középpontjába került. Ezért egyre határozottabb igény jelentkezik olyan kötőanyagok előállítására, amelyek más nyersanyagbázison épülnek fel, és eltérő módon képesek a kötésre, szilárdulásra, mint a „klasszikus cementek”, valamint a fent említett (környezetterhelő) problémák egyikére vagy mindegyikére megoldást nyújtanak (*Pacheco-Torgal, 2015*).

Ilyen alternatív cementhelyettesítő anyag az „alkáli aktivált cement” bázisú kötőanyag család (angolul: alkali activated cement (AAC) binder), amely jelenleg a legintenzívebben kutatott anyagrendszerek közé tartozik. Az **1. ábra** jól szemlélteti, milyen mértékben (csaknem exponenciálisan) nőtt az alkáli aktivált cement kötőanyagcsaláddal kapcsolatban született cikkek száma az utóbbi pár évben (*Pacheco-Torgal, 2015*).



**1. ábra** Az évek során publikált cikkek és beszámolók mennyisége a Scopus/Elsevier folyóiratokban az „alkali activated” (szaggatott vonal) és a „geopolymer” (folytonos vonal) kulcsszavakra rákeresve. (Pacheco-Torgal, 2015)

A publikációk gyors ütemben növekvő száma és a szerteágazó tématerületek ellenére az alkáli aktivált cementek terminológiája még a mai napig sem tisztázott. Az anyagrendszert teljes körűen lefedő kifejezés egyelőre nem létezik, ezért az irodalomban is számtalan néven jelenik meg (pár példa: geopolimerek, ásványi polimerek, szervesetlen polimer üvegek, alkáli-kötésű kerámiák, és így tovább), megnehezítve egységes kép kialakítását. Pacheco-Torgal (2015) szerint többek között ezért nem terjedtek még el széleskörűen az alkáli aktivált cementek.

Ennek az új kötőanyagcsaládnak a sikeres jövőjére nézve még három fő kérdés maradt megválaszolatlan:

- az időtállóság (Duxson és mtsai., 2007a), miszerint az alkáli aktivált cementek kiváló tulajdonságai a cementekével összemérhető időintervallumban (több száz év) is megmaradnak-e;
- az előállításuk során felmerülő költségek/problémák versenyképesek-e a már nagyüzemben gyártott portlandcementével;
- illetve a harmadik, Duxson és munkatársai (2007a) szerint talán legégetőbb kérdés, hogy az AAC-k alkalmazásával valóban radikálisan csökkenthető-e a CO<sub>2</sub> emisszió.

Davidovits (2002), francia kutató 1990-ben egy igen merész kijelentésével fordította először a kutatók figyelmét az alkáli aktivált cement család felé; állítása szerint ugyanis 1 tonna új típusú kötőanyag előállítása mindösszesen 0,184 tonna széndioxid kibocsátással jár, a cementek ~ 1 tonna CO<sub>2</sub> emissziójához képest. Az ő eredményeit azóta sem sikerült valós mérési adatokkal alátámasztani, viszont a

## BEVEZETÉS

---

későbbiekben megjelent tanulmányokban 60-80%-kal (*Provis és van Deventer, 2009; McLellan és mtsai., 2011*) kisebb CO<sub>2</sub> kibocsátást határoztak meg a klasszikus OPC-khez képest, még az alkáli aktivált cementekhez elengedhetetlen alkáli vegyületek (Na-, KOH és nátrium-, kálium-szilikát) költséges és környezetterhelő előállítására is. Turner és Collins (2013) figyelembe vette az AAC-k lúgos kioldódását már megkötött állapotban is, amely szintén környezetterhelő hatású, ez alapján pedig az új kötőanyagcsalád CO<sub>2</sub> lábnyoma alig 9%-kal kevesebb az OPC-kéhez képest. Mindezeket figyelembe véve Pacheco-Torgal (2015) három irányvonalat jelölt ki, amely területeken az alkáli-aktivált cementek hozzájárulhatnak a fenntartható fejlődéshez:

- bár a jelenlegi adatok még nem kecsegtetőek, de lehet abban bizakodni, hogy az intenzív kutatásnak köszönhetően a jövőben elő tudnak majd állítani olyan kis költségű alkáli aktivátorokat, amellyekkel az új kötőanyagcsalád CO<sub>2</sub> kibocsátása számottevően mérsékelhető,
- az épületek hőszigetelése jelentőséget kap az elkövetkező évtizedekben, ahol az AAC-k is szerepet vállalhatnak. A legfrissebb kutatások szerint az Európai Unió energiafelhasználásának 40%-áért az épületek felelősek (*Lechtenböhrer és Schüring, 2011*) és az újépítésű, illetve meglévő épületek energiahatékonyabbá tételében a hőszigetelő anyagok kapják a legnagyobb szerepet. A jelenleg használt hőszigetelőanyagok viszont vagy toxikus hatású (esetenként gyúlékony) alapanyagokból állíthatók elő (polisztirol), vagy az előállításuk energiaigényes (üvegyapot). Egyre több kutatás foglalkozik azzal, hogy energiaeffektívebb és kisebb toxicitású alapanyagokból állítson elő megfelelően kis hővezetésű hőszigetelő anyagokat, amely kritériumoknak az AAC kötőanyag család megfelelhet,
- az építési hulladékok újrahasznosításának területén – amelyek egyre nagyobb problémát jelentenek, főképp a dinamikusan fejlődő országokban – az AAC-k szintén teret nyerhetnek, ugyanis felhasználásukkal a hulladékanyag felhasználása mellett nagy hozzáadott értékű termék is keletkezik. Európában jelenleg az építési hulladék alig 47%-át hasznosítják újra, amelyet a legújabb irányelvek szerint 2020-ra 70%-ra kell növelni.

## I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 1. Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

#### 1.1. Rövid áttekintés az alkáli-aktivált cementek történelméről

Az első alkáli aktivált cementek megjelenése az 1930-as évekre vezethető vissza, amikor Kuhl (1930) először vizsgálta salak és hamuzsír oldat reakcióját. Később Chassevent (1937) szintén salak és hamuzsír, illetve lúg oldat reakcióját tanulmányozta. Az első részletes laboratóriumi vizsgálatok viszont Purdon (1940) nevéhez köthetők, aki klinkermentes cementek előállítására törekedve salakból és nátrium-hidroxidból állított elő lúggal és alkáli sóval alkáli aktivált cementeket.

A kalciumoxid-szegény alkáli aktivált cementek felfedezése Glukhovsky (1959) nevéhez köthető, aki aluminoszilikátok és alkálifémek oldatának elegyítésével hozott létre először AAC kötőanyagot. Az így kapott anyagokat „talajcementeknek” nevezte el. Ő írt fel elsőként két lehetséges szerkezetet is; egy csak alkáli tartalmú  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , illetve egy alkáli és alkáliföldfém tartalmú  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  anyagrendszert különített el, amely felosztás máig megállja a helyét. Davidovits (1991) kalcinált kaolinit, mészkő és dolomit keverékét alkáli oldattal aktiválva kitűnő tulajdonságokkal rendelkező kötőanyagot állított elő, amely szerkezete megfeleltethető a Glukhovsky által megállapított  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  rendszernek. Davidovits az új anyagot feltételezett polimer szerkezete miatt geopolimernek nevezte el, amelyet sok kutató (tévesen) gyakran az alkáli aktivált cementekkel azonosít, annak ellenére, hogy ez csak és kizárólag a Davidovits receptje alapján előállított kompozit megnevezése. Későbbiekben Malek és munkatársai (1986) radioaktív hulladékok alkáli aktiválásával állítottak elő alkáli cementeket. Krivenko (1994) állapította meg először, hogy valamennyi aktív szilícium-, alumínium- és kalcium tartalmú nyersanyag és megfelelő koncentrációjú alkáli oldat keveréke vízzel szemben ellenálló, szilárd kötőanyagként szilárdul meg.

Az AAC rendszerek történelmének mérföldköveit az **1. táblázat** foglalja össze.

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

### 1. táblázat Az alkáli aktivált cementek kialakulásának fontosabb állomásai.

(Shi és mtsai., 2006)

Év	Név	Ország	Munkásság
1930	Kuhl	Németország	Salak kötésének megfigyelése hamuzsír jelenlétében.
1937	Chassevent	nem ismert	Salak reaktivitásának felismerése hamuzsír és nátronlúg jelenlétében.
1940	Purdon	Belgium	Klinkermentes cementek vizsgálata salak bázison, lúgoldattal és alkáli sóval aktiválva.
1957	Glukhovskij	Szovjetunió	Kötőanyagok előállítása hidrolizált és nem hidrolizált aluminoszilikátok (üveges közetek, agyagok, salakok, stb.) és alkáliák segítségével.
1982	Davidovits	Franciaország	Alkáli aktivált kompozitrendszer előállítása kalcinált kaolinit, mészkő és dolomit felhasználásával, az így kapott kötőanyag neve „geopolimer”.
1986	Malek	USA	Radioaktív hulladékanyagok megkötése.
1994	Krivenko	Ukrajna	Aktív szilícium-, alumínium-, és kalcium tartalmú anyagok lúgos aktiválásával alkáli aktivált cement előállítása.

### 1.2. Alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok csoportosítása szerkezetük szerint

Az alkáli aktivált cementek olyan kötőanyagok, amelyek amorf vagy üveges állapotú (kalcium)-alumino-szilikátok lúgos kezelésével állíthatók elő. Az alkáli aktivált cementek talán legkiemelkedőbb jellemzője, hogy kiindulási anyagként mind természetes nyersanyagok (agyagok vagy földpátok), mind ipari hulladékanyagok (kohósalak és pernye) használhatók. A nyersanyagok jellemzői, illetve a felhasznált alkáli aktiváló oldat tulajdonságai jelentős szerepet játszanak a kötési folyamatban és a kialakuló szerkezetben. Sok esetben a kapott alkáli aktivált kötőanyag mechanikai szilárdsága meg is haladhatja a portlandcementét (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a).

A továbbiakban Garcia-Lodeiro és munkatársai (2015a) csoportosítási rendszerét mutatom be, akik az alkáli aktivált cementeket osztályokba sorolták az alapanyag kémiai összetétele alapján; kalciumoxid-szegény (1), kalciumoxid-gazdag (2), illetve az első és második csoport kombinációjaként létrejövő hibrid szerkezetre (3).

(1)  $(Na,K)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (kalciumoxid-szegény) rendszer: Az alapanyag túlnyomórészt szilíciumot és alumíniumot tartalmaz (a legtöbbször alkalmazott alapanyagok a metakaolinit és az F-típusú pernye), kalciumot pedig legfeljebb csak szennyezőként, kis mennyiségben. A reakció beindításához agresszív aktiválási körülmények szükségesek (erősen lúgos, > 8 M NaOH közeg és 60-200 °C-os hőmérséklet). A rendszer fő reakcióterméke háromdimenziós szervesetlen polimer

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

---

- hálózat, (N,K)-A-S-H gél (alkáli-alumino-szilikát-hidrát), amely szerkezetében sok hasonlóságot mutat a zeolitokkal. Ezt a rendszert az irodalmak gyakran geopolimernek vagy szervesetlen polimernek is nevezik (*Provis és van Deventer, 2009*).
- (2)  $(Na,K)_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (kalciumoxid-gazdag) rendszer: Si- és Ca- gazdag nyersanyagok ( $SiO_2 + CaO > 70\%$  (m/m)) és a kalciumoxid-szegény rendszerekhez képest kisebb koncentrációjú alkáli oldat szükséges az előállításukhoz. Ebben az esetben a reakció fő terméke az úgynevezett C-A-S-H gél (kalcium-alumínium-szilikát-hidrát), amely szerkezetében nagyon hasonló a cementek hidratációja során keletkező C-S-H gélhez, annyi különbséggel, hogy  $Al^{3+}$ -ionok is jelen vannak a géles fázisban (*Fernández-Jiménez és mtsai., 2003*).
- (3) *Hibrid alkáli cement rendszer*: Ebben az esetben több különböző összetételű kiindulási anyag keverékeként hibrid szerkezet alakul ki, ahol a rendszer még további alcsoportokra bontható. Az „A csoport” tagjai OPC és valamilyen AAC rendszer alapanyag (metakaolinit/pernye/salak) alkáli aktiválásának termékei, míg a „B csoport” az (1) és (2) rendszer alapanyagainak keverékéből előállított termékek (pl. salak + pernye). A hibrid csoport reakciótermékei igen változatosak lehetnek, illetve több reakciótermék is létezik egymás mellett: C-S-H gél, C-A-S-H gél (amely az alkáli ionokat is megköti a szerkezetében), és N-(C)-A-S-H gél (nagy Ca tartalmú (N)-A-S-H gél) is képződhet (*Palomo és mtsai., 2007*).

A következőkben az első két csoport kötésmechanizmusáról, és a képződött AAC rendszer szerkezetéről adok rövid áttekintést, majd a felhasznált alapanyagok tulajdonságait, és azok szerepét taglalom részletesebben az AAC rendszerek kialakításában.

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

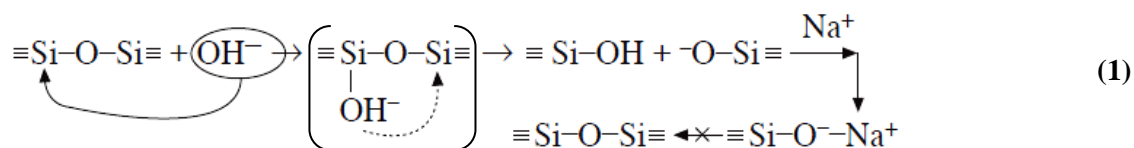
Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

### 1.3. CaO-szegény alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok – (Na,K)<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

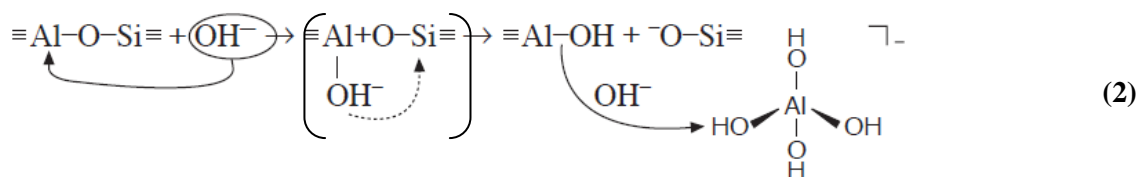
#### 1.3.1. Kötési mechanizmus

A CaO-szegény AAC-k viszonylag újdonságnak számítanak a kötőanyagok között, ezért a kötési mechanizmusuk még nem teljesen tisztázott. Először Glukhovsky (1994) különített el három önálló lépést a kötési folyamat során: (a) bomlás-koaguláció, (b) koaguláció-kondenzáció, (c) kondenzáció-kristályosodás.

Az első szakaszban (bomlás-koaguláció), a reakció kezdetekor (**1. egyenlet**) az OH<sup>-</sup> ionok felszakítják a Si-O-Si (sziloxán) kötéseket: az OH<sup>-</sup> ionok burokként veszik körbe a Si-O-Si kötéseket, amelyek a töltéeloszlás megváltozása miatt nagyobb eséllyel szakadnak fel, termékként pedig szilanol (-Si-OH) és szialát (-Si-O<sup>-</sup>) egységek képződnek. A jelenlévő pozitív töltésű alkáli kationok semlegesítik a negatív töltésű anionokat, és a Si-O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> összetett ionok képződése megakadályozza, hogy újra sziloxánok (Si-O-Si) képződjenek (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a).



Az OH<sup>-</sup> csoportok hasonlóképp támadják meg a Si-O-Al kötéseket is (**2. egyenlet**), amelynek következményeként főképp Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> tetraédes koordinációjú anionok keletkeznek (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a).



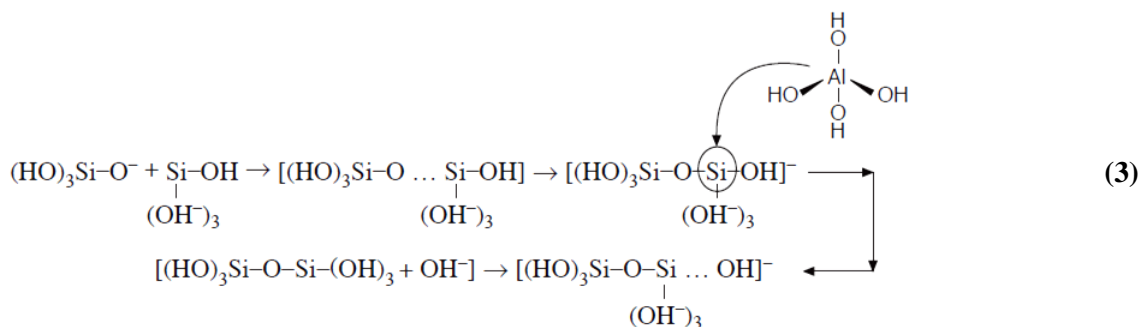
A második szakaszban (koaguláció-kondenzáció) az összetett ionok koncentrációjának növekedésével polikondenzáció játszódik le, kötések alakulnak ki a molekulák között. A kovásv monomerek Si-O-Si kötések kialakításával dimereket képeznek, majd polimerek alakulnak ki (**3. egyenlet**). A reakció fő katalizátora ismét az OH<sup>-</sup> ion, a kialakult sziloxán góccok a tér minden irányában növekedésnek indulnak a kolloid mérettartományig. Az alumínát anionok szintén részt vesznek a polikondenzációban és helyettesítik a szilícium tetraédereket. Az alkáli ionok, míg az



## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

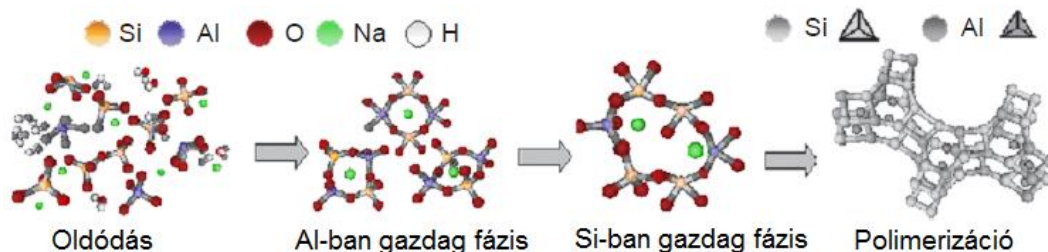
Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

első lépésben elsősorban katalizátorként vettek részt, itt már szerkezeti elemként jelennek meg (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a).



Végül a harmadik lépésben (kondenzáció-kristályosodás), a kiindulási anyag szilárd részecskéi további kristálygócokként segítik elő a hidratációs termék képződését. A kialakult termék szerkezete nagyban függ a kiindulási anyagtól (összetételétől, szerkezetétől és morfológiájától), az aktiváló oldat paramétereitől, illetve a kötés környezeti körülményeitől (hőmérséklet, páratartalom).

Glukhovskyy továbbfejlesztett modelljét a **2. ábra** foglalja össze (Fernández-Jiménez és mtsai., 2005; Duxson és mtsai., 2007b), ennek alapján amikor az alumino-szilikát alapanyag érintkezésbe kerül az alkáli oldattal, elsősorban szilícium- és alumínium tetraéder monomerek formájában kerül oldatba. Ezek a monomerek kapcsolódnak dimerekké, trimerekké és így tovább. Amikor az oldat telítetté válik, úgynevezett alkáli-alumino-szilikát-hidrát, (N,K)-A-S-H gél alakul ki. Ez a gél Al-dús (Gél 1, Fernandez-Jiménez és munkatársai (2005) elnevezése után – metastabil köztitermék), ami azzal magyarázható, hogy a kezdeti reakcióban az oldat is elsősorban  $\text{Al}^{3+}$ -ionokban gazdag (a reakció első pár percében–órájában), mivel az Al-O kötések gyengébbek a Si-O kötésekhez képest. A reakció előrehaladtával a kiindulási anyagból egyre több Si-O csoport is oldatba kerül, amivel a  $\text{Si}^{4+}$ -ionok koncentrációja megnő az oldatban, majd a géles (N,K)-A-S-H fázisban is (Gél 2), végül nagyobb mennyiségben lesz jelen, mint az  $\text{Al}^{3+}$ -ion; ezzel párhuzamosan a polimerizáció is megvalósul.



**2. ábra** Az (N)-A-S-H gél kialakulásának modellje. (módosított)

(Fernández-Jiménez és mtsai., 2005)

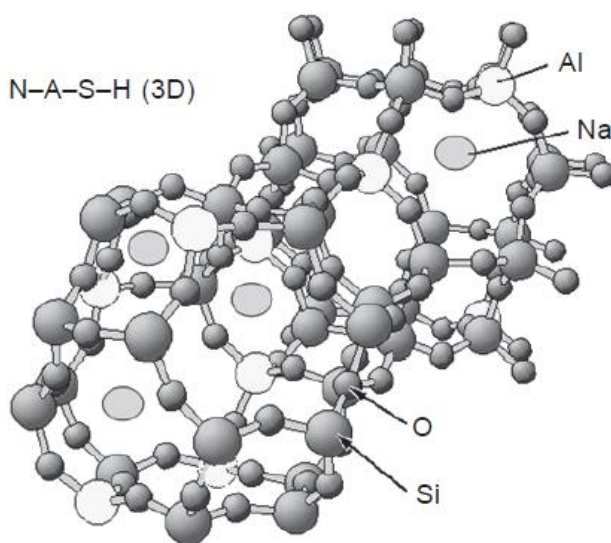
## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

---

### 1.3.2. Reakciótermékek

Az alumínium- és szilícium-gazdag alapanyagok (mint például metakaolinit és F-típusú pernye) alkáli aktiválásának fő végterméke a már említett, amorf szerkezetű alkáli-alumino-szilikát-hidrát, más néven (N,K)-A-S-H gél (**3. ábra**) (Palomo és mtsai., 2005). A szilícium- és alumínium tetraéderek véletlenszerű elrendeződésben kapcsolódnak össze hídállású oxigéneken keresztül, háromdimenziós vázat alkotva (Palomo és mtsai., 2004; Fernández-Jiménez és mtsai., 2006).



**3. ábra** (N)-A-S-H gél elképzelt 3 dimenziós szerkezete. (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a)

Másodlagos reakciótermékként zeolitok képződnek, mint pl. hidroxiszodalit, zeolitP, Na-chabazite és faujasite (Fernández-Jiménez és mtsai., 2006; Duxson és mtsai., 2007b).

Számos kutatásban bizonyították (Alonso és Palomo, 2001; Fernández-Jiménez és mtsai., 2003; Bakharev, 2005; Criado és mtsai., 2005; Palomo és mtsai., 2005; Panias és mtsai., 2007) hogy a reakciósebességet az aktiváló oldat összetétele, fajtája, illetve a hőkezelés hőmérséklete is érzékenyen befolyásolja. Szintén megállapították, hogy a kötési folyamatban elsősorban az aktiváló oldat szilícium tartalma (nátrium-szilikát oldatból) vesz aktívan részt, és a polikondenzáció mértékét is az oldat  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  aránya határozza meg, míg az alapanyag szilícium tartalma csak a kötés későbbi fázisában játszik szerepet (Criado és mtsai., 2007; Duxson és mtsai., 2007b).

A (N)-A-S-H gélek nanoszerkezetéről is egyre több információ érhető el, amelyeket leginkább háromdimenziós térhálónak kell elképzelni, ahol a  $\text{Si}^{4+}$ - és  $\text{Al}^{3+}$ -ionok oxigéneken keresztül kapcsolódnak össze, tehát a négyes koordinációjú  $\text{Si}^{4+}$ -ion

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

---

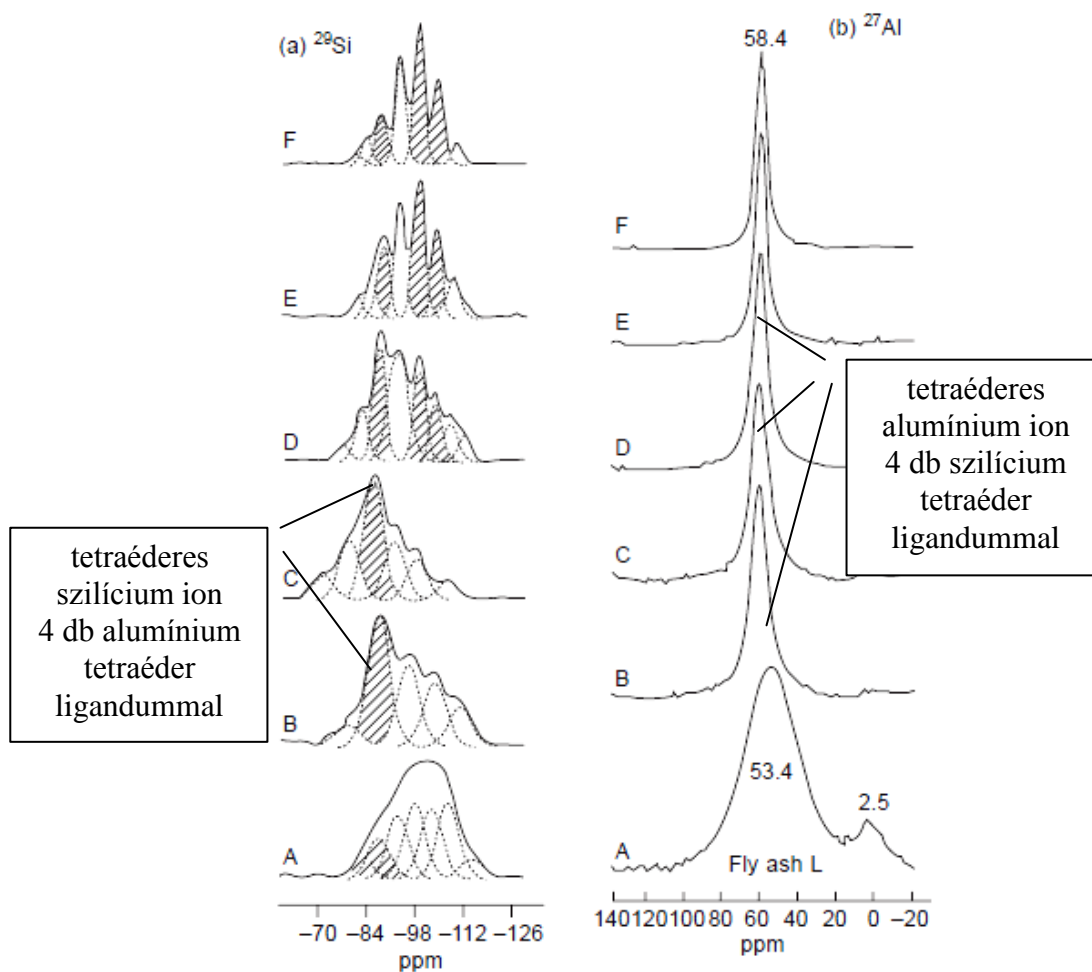
környezetében „n” darab tetraéderes  $\text{Al}^{3+}$ -ion van jelen, ahol „n” lehet 0, 1, 2, 3, 4. Az  $\text{AlO}_4^-$  negatív töltésének kiegyenlítésére az alkáli kationok szolgálnak ( $\text{Na}^+$  és  $\text{K}^+$ ). A kialakult géles szerkezettel kapcsolatban Provis és Deventer (2009) néhány általános szabályszerűséget állapított meg:

- a (N)-A-S-H gélen belül csak rövid távú rendezettség figyelhető meg,
- a Si/Al arány, illetve az aktiváló oldat kationjának minősége határozza meg a gél rövidtávú rendezettségét,
- az alumíniumion negatív töltését alkáli kationok ellensúlyozzák, de az alkáli kationok közelében nem alumíniumionok, hanem az azokat körülvevő oxigénatomok helyezkednek el, egyszerre akár több alumíniumionhoz tartozó oxigénion is,
- az  $M^+/\text{Al}^{3+} = 1$  ( $M^+$ : alkáli ion) molarányú (N)-A-S-H gél rendelkezik a legjobban polimerizált szerkezettel, ahol csak nagyon kevés nem hídállású oxigén található. A szükségesnél több alkáli iont tartalmazó gélekben megnövekszik a szilíciumionokhoz kapcsolódó nem hídállású oxigének száma, amelyek negatív töltését az alkáli kationok semlegesítik,
- az (N)-A-S-H és C-S-H gél között az alapvető különbség, hogy a kötés befejeztével az előbbiben a víz már nem kémiaiilag kötődik a gélhez, hanem a kialakuló mikro- és makró-pórusokban helyezkedik el, amelyek mérete és mennyisége az aktiváló oldat összetételétől, illetve a hőkezelés mikéntjétől függ,
- az (N)-A-S-H gél polimer szerkezetében az alumínium-tetraédereket csak szilícium-tetraéderek veszik körül, mert termodinamikailag nem kedvező két tetraéderes alumíniumion összekapcsolódása.

Fernandez-Jiménez és munkatársai (2006) bemutatták, hogy az alkáli aktiválás kezdeti, illetve későbbi fázisaiban miképp alakul a gél szerkezete, és a térhálósodás során hogyan változik a szilícium- és alumínium- tetraéderek környezete (**4. ábra**).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája



**4. ábra** MAS NMR spektrum (a)  $^{29}\text{Si}$  és (b)  $^{27}\text{Al}$  atomokról (A) a kiindulási pernyéről, illetve 8 M-os NaOH oldattal aktivált pernyéről 85 °C-on kezelve 2 óra (B), 5 óra (C), 8 óra (D), 20 óra (E) és hét nap (F) elteltével. (Fernández-Jiménez és mtsai., 2006)

Az aktiválást követő első két órában (B) a  $^{29}\text{Si}$  környezetében (4. ábra (a) része) legnagyobb valószínűséggel annak mind a négy kötési helyén négyes koordinációjú alumíniumion helyezkedik el (erre az  $\text{Al}^{3+}$ -gazdag Gél 1 a magyarázat), majd a reakció előrehaladtával megnő a kettő, egy, vagy épp nulla alumínium tetraéder ligandummal rendelkező szilíciumionok száma ( $\text{Si}^{4+}$ -gazdag Gél 2) ahogy a (N)-A-S-H gélben egyre nő a szilíciumionok koncentrációja is.

A kiindulási pernye  $^{27}\text{Al}$  spektrumán (4. ábra (b) része) látható két csúcs közül egyik az üvegfázisban megtalálható tetraéderez, a másik a mullitban jelenlévő oktaéderez alumíniumhoz tartozik. A reakció elindulása után az alumínium teljes mennyisége négyes koordinációt vesz fel, és csak egyféle állapotban, szilícium-tetraéderekkel körülvett környezetben található meg (Fernández-Jiménez és mtsai., 2006).

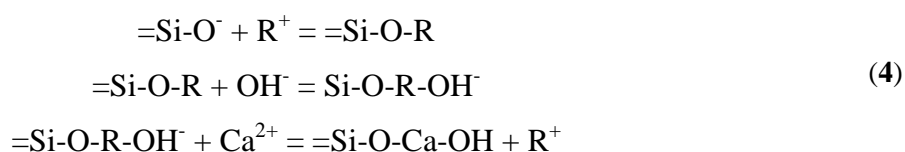
## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

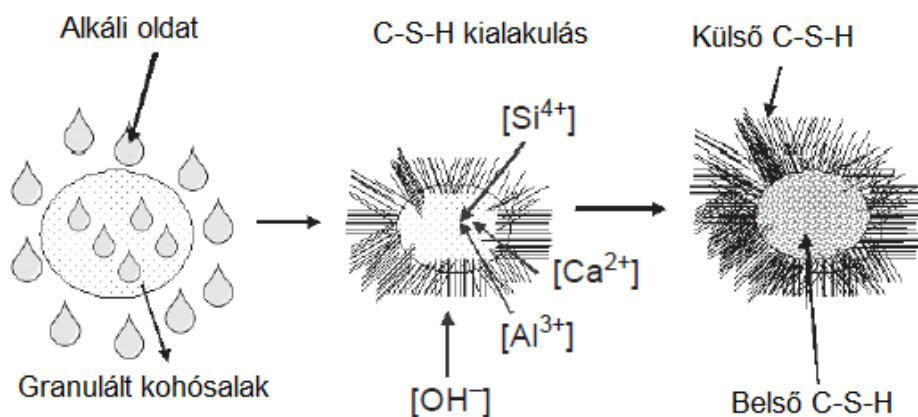
### 1.4. CaO-gazdag alkáli aktivált rendszerek – (Na,K)<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

#### 1.4.1. Reakció mechanizmus

Először Glukhovskiy (1959) és Krivenko (1994) írta le a CaO- és SiO<sub>2</sub>-gazdag rendszerek (mint pl. a granulált kohósalak) alkáli aktiválása során lejátszódó reakciót (4. egyenlet):



Az alkáli kation (R<sup>+</sup>) mint katalizátor vesz részt a hidratáció kezdeti szakaszában és kationcserével segíti a Ca<sup>2+</sup>-ion beépülését a polimer láncba. Fernández-Jiménez és munkatársai (2003) ezt annyival egészítették ki, hogy az anionok szintén szerkezetépítő szerepet töltenek be a hidratációs folyamatban, főképp a kötés kezdeti fázisában (5. ábra). A salak alkáli aktiválása hosszú, többlépcsős folyamat, amely első lépcsője a salak oldatba kerülése, majd a reakciótermékek polikondenzációja (Li és mtsai., 2010).



5. ábra A granulált kohósalak alkáli aktiválásának elméleti modellje.

(Fernández-Jiménez és mtsai., 2003)

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

---

### 1.4.2. Reakciótermékek

A CaO-gazdag AAC kötése után a fő reakciótermék szintén gél rendszer, amely összetétele és szerkezete sokban egyezik a portlandcement fő hidratációs termékével (C-S-H gél). A gél mellett melléktermékek is képződnek, amelyek minősége az aktiváló oldat típusától, koncentrációjától,  $p_H$ -jától, a hőkezeléstől és sok más egyéb tényezőtől is függ (Wang és Scrivener, 1995; Fernández-Jiménez és mtsai., 2003).

A reakciótermékek összetétele még mindig a legjobban vitatott és leginkább kutatást igénylő tématerület, ennek ellenére néhány pontban valamennyi szerző egyetért (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015a):

- a fő reakciótermék kalcium-szilikát-hidrát, amelyben alumínium is jelen van (C-A-S-H gél). A gél az OPC hidratációs termékéhez képest ( $C/S = 1,2-1,7$ ) kisebb C/S aránnyal rendelkezik ( $C/S = 0,9-1,2$ ),
- a C-A-S-H gél összetétele, szerkezete, valamint a melléktermékek minősége függ az aktiváló oldat összetételétől, koncentrációjától, mennyiségétől, az alapanyag minőségétől, illetve a hőkezelési körülményektől.

A melléktermékekkel kapcsolatban általánosan elfogadott kijelentések az alábbiak:

- egyik leggyakrabban előforduló mellékfázis az úgynevezett hidrotalkit ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ), amelyet csak NaOH-os (Oh és mtsai., 2010; Haha és mtsai., 2012) vagy csak vízüveges (Cheng és mtsai., 1992; Oh és mtsai., 2010) aktiválás esetén is megfigyeltek. A hidrotalkitot egy, a természetben is előforduló ásvány, a brucit ( $Mg(OH)_2$ ) rétegei építik fel, amelyeket intersticiális víz és  $CO_3^{2-}$  molekulák kapcsolnak össze. Ezek a sokszor szubmikroszkopikus rétegek szétszórtan jelentkeznek a C-A-S-H gélben,
- $C_4AH_{11}$ -típusú rétegeket szintén megfigyeltek a salak NaOH-os aktiválása eredményeként. Ezek a fázisok 0,1-0,2  $\mu m$  vastag, 1,5  $\mu m$  kiterjedésű lemezekként jelentkeznek (Wang és Scrivener, 1995). Cheng és munkatársai (1992) karbonátos fázisokat is találtak, az alábbi összetételekkel:  $C_4A \overline{C} H_{11}$  és  $C_8A \overline{C} 2H_{24}$ .

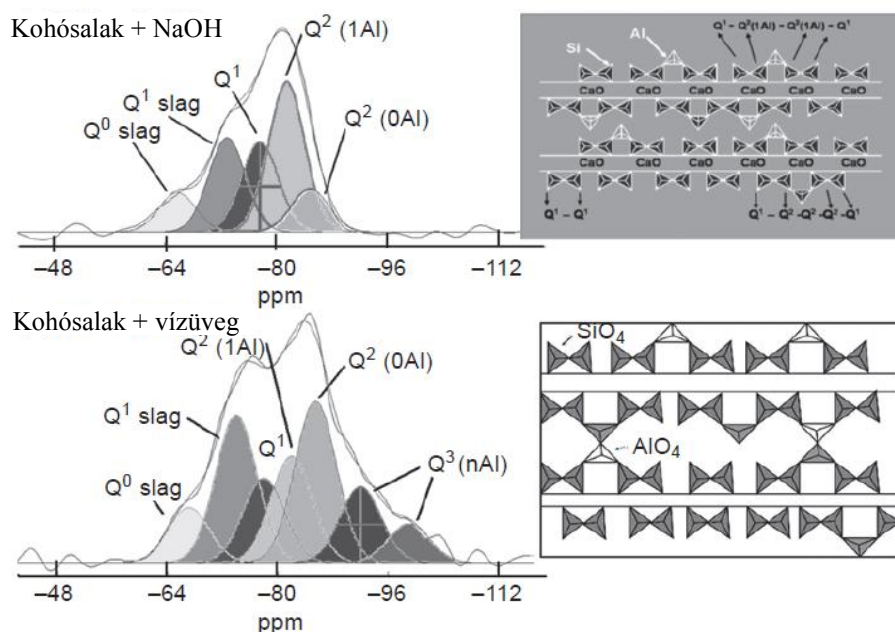
A C-A-S-H gél szerkezetéről általánosan elmondható, hogy azt nagyban befolyásolja az aktiváló oldat összetétele. Az aktiváló oldat összetétele alapján két nagy csoportot lehet elkülöníteni egymástól: alkáli aktiválás csak NaOH-dal, illetve alkáli aktiválás vízüveggel (esetleg együttesen NaOH-dal). Csak NaOH alkalmazásakor lemezes megjelenésű, kristályos szerkezetű C-A-S-H gél alakul ki, míg vízüveg

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alkáli aktivált cement-bázisú kötőanyagok kémiája

(és egyidejűleg NaOH) alkalmazása esetén a keletkezett gél amorf szerkezetű (Fernández-Jiménez és mtsai., 2003; Wang és Scrivener, 1995).

A CaO-gazdag AAC rendszerek nanoszerkezetével kapcsolatos kutatások kimutatták, hogy az  $\text{Al}^{3+}$ -ion elsősorban a  $\text{Si}^{4+}$ -iont helyettesíti, ugyanúgy tetraédres koordinációban, ennek gyakorisága megnő töményebb aktiváló oldat, illetve nagyobb hőmérséklet alkalmazásakor (Schilling és mtsai., 1994). Ezt a feltételezést Fernández-Jiménez és munkatársai (2003) kutatásai szintén alátámasztották. Az  $\text{Al}^{3+}$ -ion beépülése egy, a cementekben megtalálható C-S-H oligomer láncnál hosszabb polimer lánc kialakulását teszi lehetővé, illetve láncok közti kapcsolódást is okoz. Szintén bebizonyították, hogy NaOH helyett vízűveg alkalmazásával növelhető a polimerláncok közötti kapcsolatok száma (6. ábra).



6. ábra Al-tartalmú C-S-H gél szerkezete: (a) lineáris láncok, (b) lineáris láncok kereszt-kötésekkel. (Fernández-Jiménez és mtsai., 2003)

A C-A-S-H gélek kis mennyiségben szintén tartalmazhatnak alkáli ionokat (általában  $\text{Na}^+$ -iont), amelyek (akárcsak a CaO-szegény rendszerekben) az  $\text{Al}^{3+}$ -ion negatív töltésének kiegyenlítésére szolgálnak, így a gélek pontos összetétele C-(N)-A-S-H (Barbosa és mtsai., 2000; Bernal és mtsai., 2013).

## 2. Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők

Az alkáli aktivált rendszer kiemelkedő, 80-100 MPa nyomószilárdságra is képes, miközben térfogata nem változik, fagyálló és remekül ellenáll a savas, illetve lúgos közegeknek, függetlenül attól, hogy kalciumoxid-gazdag vagy épp kalciumoxid-szegény rendszerről beszélünk (*Singh és mtsai., 2015*). Az ideális, legjobb tulajdonságú szerkezet eléréséhez viszont az alábbi három tényezőt kell figyelembe venni:

- a kiindulási anyag minősége (amellyel a **3. fejezetben** fogok részletesebben foglalkozni),
- az aktiváló oldat összetétele ( $\text{OH}^-$  koncentrációja, oldott szilíciumion tartalma, az alkáli ion típusa),
- a próbatestek tárolási körülményei (hőmérséklet, páratartalom) (*Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015b*).

### 2.1. Az aktiváló oldat összetétele

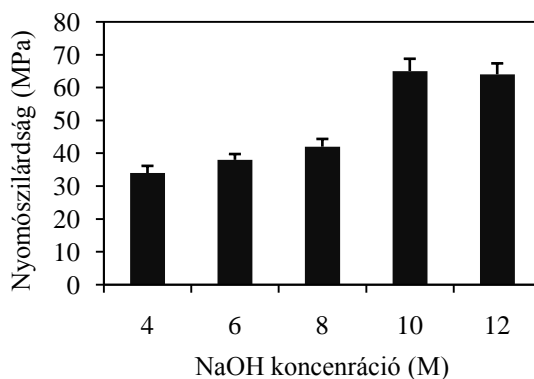
#### 2.1.1. Az $\text{OH}^-$ -ionok szerepe ( $p_{\text{H}}$ )

Az  $\text{OH}^-$ -ionok segítik elő az  $\text{Si}^{4+}$ - és  $\text{Al}^{3+}$ -ionok oldatba kerülését (*Glukhovsky, 1994*) (**1. egyenlet**). Mind a szilícium-, mind az alumíniumionok oldhatósága növekszik a  $p_{\text{H}}$  növekedésével, erősen bázikus környezetben pedig az alumíniumion már  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  tetraédereket alkot, amely elősegíti mind az (N)-A-S-H, mind a C-A-S-H gél kialakulását. Makroszkópikus tulajdonságokban ez úgy nyilvánul meg, hogy nagyobb alkáli koncentrációjú aktiváló oldat alkalmazásával nagyobb szilárdságú AAC rendszerek állíthatók elő (**7. ábra**) (*Barbosa és mtsai., 2000; Wang és mtsai., 2005*). Az elérhető maximális szilárdságot viszont már az alapanyag határozza meg, az  $\text{OH}^-$  koncentráció nincs befolyással a kiindulási anyag maximálisan kioldható Si- és Al-tartalmára (*Alonso és Palomo, 2001*).



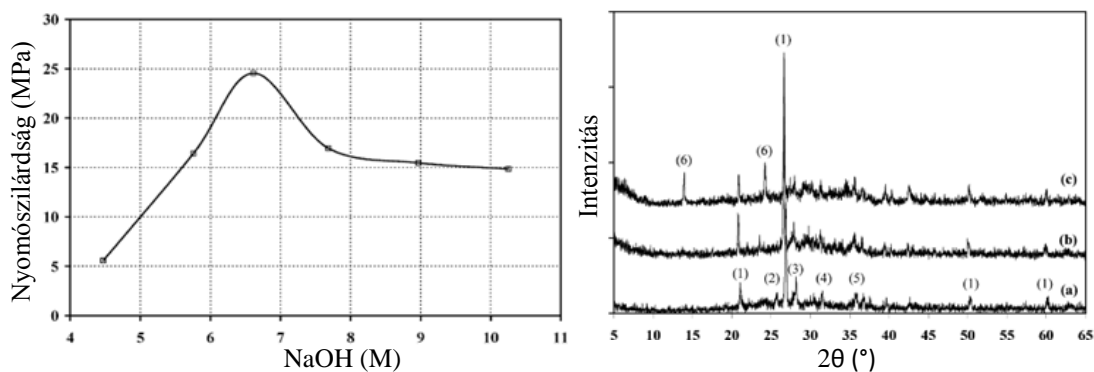
## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők



**7. ábra** Metakaolinit bázisú CaO-szegény AAC rendszerek nyomószilárdsága a NaOH koncentráció függvényében. (Wang és mtsai., 2005)

Panias és munkatársai (2007) eredményei némileg ellentmondanak az eddig leírtaknak. Szerintük a NaOH koncentráció növelésével a szilárdság nem egy maximális értékhez tart, helyette létezik egy optimális NaOH koncentráció (~ 6 M), amely felett szilárdság-visszaesés tapasztalható (**8. ábra, bal**). Megfigyeléseik alapján bár az OH<sup>-</sup> koncentráció növekedésével a Si<sup>4+</sup>- és Al<sup>3+</sup>-ionok oldhatósága nő, de töményebb lúgoldatban a Si<sup>4+</sup>- és Al<sup>3+</sup>-ionok oligomerek helyett inkább monomereket képeznek. Összehasonlítva a ~ 6 és ~ 10 M koncentrációjú NaOH oldattal készült termékek XRD felvételét (**8. ábra, jobb**), a töményebb lúgkoncentrációnál mint új fázis, n-szodalit is megjelent, amely arra enged következtetni, hogy bár a Si<sup>4+</sup>- és Al<sup>3+</sup>-ionok oldhatósága növekedett az alkáli ion koncentrációval, de az (N)-A-S-H gélen kívül új fázisok is megjelentek, amellyel magyarázni lehet a szilárdság-visszaesést.



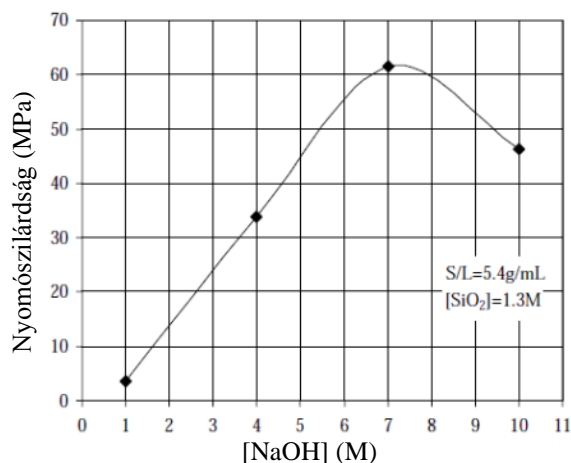
**8. ábra** Nyomószilárdság alakulása különböző NaOH koncentrációk esetén (bal), illetve XRD felvételek (jobb) pernye (a), illetve [NaOH] = 5,67 M (b), [NaOH] = 10,25 M (c) koncentrációjú NaOH oldattal készült mintákról (jobbra). (Panias és mtsai., 2007)

(1)  $\alpha$ -kvarc, (2) anhidrit, (3) földpát, (4) géhlenit, (5) maghemit, (6) hidroxí-szodalit

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők

A kalciumoxid-gazdag AAC rendszerek esetén megfigyelték (*Fernández-Jiménez és mtsai., 2003*), hogy a kalciumion oldhatósága bizonyos  $p_H$  érték felett csökken, emiatt CaO-gazdag alapanyagok alkáli aktiválásához jóval kisebb alkáli koncentrációjú aktiváló oldat szükséges, mint a CaO-gazdag rendszereknél. Nagyobb OH<sup>-</sup> érték esetén Maragkos és munkatársai (2009) is szilárdság visszaesést tapasztaltak, amelyet a NaOH felesleggel és így a kötés során lejátszódó polikondenzációs reakció hátráltatásával magyaráztak (**9. ábra**), e mellett a kivirágzás valószínűsége is megnőtt.



**9. ábra** Nyomószilárdság változása a NaOH koncentráció függvényében salak bázisú (CaO-gazdag) AAC rendszernél. (*Maragkos és mtsai., 2009*)

A leggyakrabban alkalmazott alkáli aktiválószer a NaOH, ára és oldatának kis viszkozitása miatt. Míg CaO-szegény rendszereknél az optimális  $p_H$  értéke megegyezik egy 8 M koncentrációjú NaOH oldat esetén mért értékkel (*Fernández-Jiménez és mtsai., 2005; Palomo és mtsai., 2005; Duxson és mtsai., 2007b*), addig CaO-gazdag rendszereknél már 2-4 M koncentrációjú NaOH oldat is elegendő lehet (*Fernández-Jiménez és mtsai., 2003*).

### 2.1.2. Az oldott szilícium tartalom szerepe (alkáli szilikát tartalom)

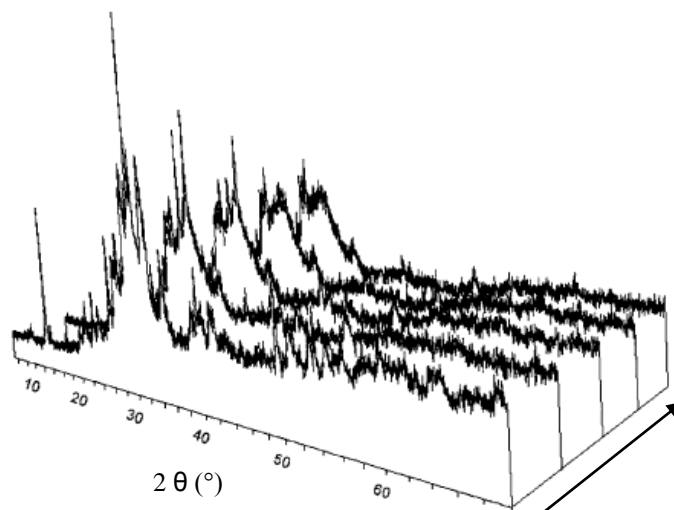
A másik leggyakrabban alkalmazott alkáli aktiváló ágens az alkáli-szilikát oldat, legtöbbször nátrium-szilikát (hétköznapi nevén vízüveg). Az AAC rendszerek kötésekor rendkívül fontos az oldott szilícium tartalom, amely közvetlenül hat a polimerizációs reakcióra és a végső reakciótermék szerkezetére. Alkáli szilikát oldat alkalmazásával mind a kötési idő, mind a bedolgozhatóság és a későbbi szilárdság is befolyásolható (*Garcia-Lodeiro és mtsai., 2005b*).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők

---

A nátrium-szilikát alkalmazásakor, ahogy már a **1.4.2. fejezetben** is említettem, a reakciótermék kevésbé hajlamos a kristályosodásra, röntgen amorf szerkezet alakul ki, mivel az aktiváló oldat oldott szilícium tartalma tökéletesebb polimerizációt valósít meg, viszont akadályozza a hosszútávú rendezettség kialakulását (**10. ábra**) (Duxson és mtsai., 2005c).



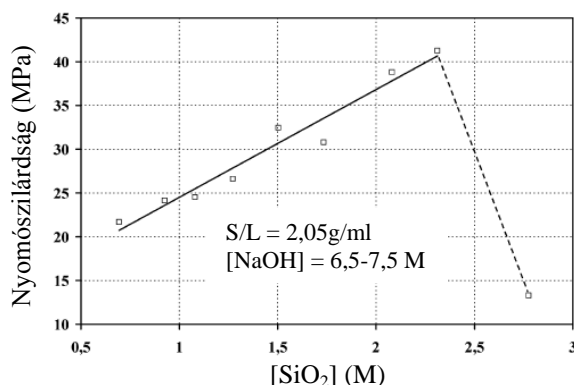
**10. ábra** Metakaolinit-bázisú CaO-szegény AAC rendszer XRD felvétele, 120 °C-on, 24 órán át hőkezelve. A minták aktiváló oldatának oldott szilícium-tartalma a nyíl irányában növekszik.

(Duxson és mtsai., 2005c)

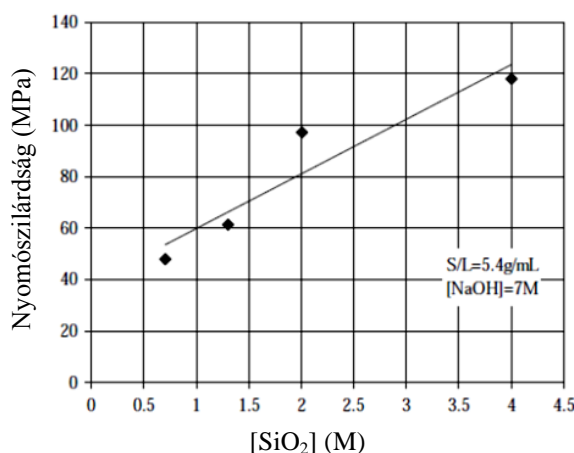
A kialakuló (N)-A-S-H (**11. ábra**), illetve C-A-S-H (**12. ábra**) gél szilíciumban gazdagabb lesz, amely kedvezően hat a szilárdságra is (Panias és mtsai., 2007; Maragkos és mtsai., 2009). Túl sok alkáli-szilikát oldat használatakor viszont az aktiváló oldat  $p_H$ -ja túlzottan lecsökkenhet, illetve az aktiváló oldat viszkozitása is megnő, így akadályozza a kiindulási anyag elreagálását, amely szilárdságcsökkenést idézi elő (Panias és mtsai., 2007; Duxson és mtsai., 2005b).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők



**11. ábra** A nyomószilárdság alakulása az aktiváló oldat különböző SiO<sub>2</sub> koncentrációjánál pernye bázisú AAC rendszerénél. (Panias és mtsai., 2007)



**12. ábra** Nyomószilárdság változása a SiO<sub>2</sub> koncentráció függvényében salak bázisú AAC rendszerénél. (Maragkos és mtsai., 2009)

### 2.1.3. Az alkáli kationok hatása

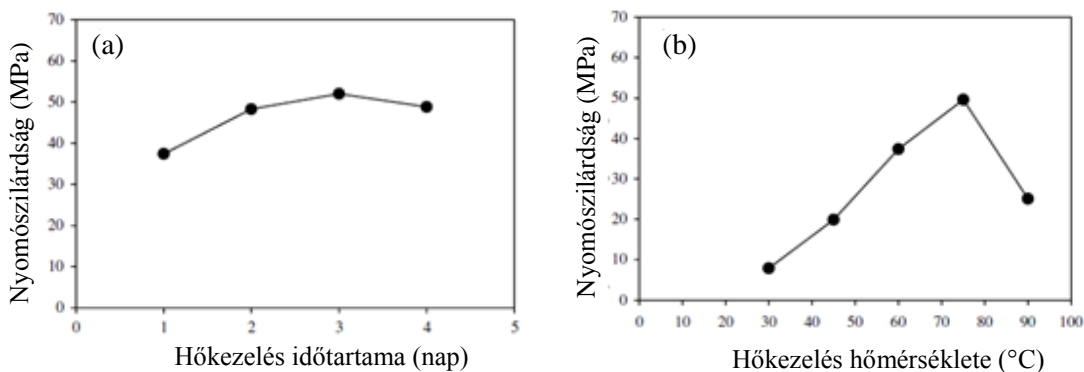
Az alkáli kationoknak a reakció első fázisában van szerepük (**2. egyenlet**), elősegítik az alapanyagok disszociációját kisméretű, reaktív részecskékké. Ebből logikusan arra lehetne következtetni, hogy a K<sup>+</sup>-kation használata előnyösebb, mint a Na<sup>+</sup>-kationé, mivel a káliumhidroxid bázis-erőssége nagyobb a nátrium-hidroxidénál, a gyakorlat mégsem ezt mutatja (Provis és mtsai., 2005). A NaOH oldat előnyösebb alkáli aktiváló, mivel a K<sup>+</sup>-kationok nagyobb méretük miatt a kötési folyamat előrehaladtával az egyre viszkózusabb gél-fázisban egyre nehezebben koordinálódnak az alumíniumionokhoz (Lukey és mtsai., 2006). A Na<sup>+</sup>-kationok mérete kisebb, így könnyebben közlekednek a gél-fázison belül és nagyobb a töltéssűrűségük is, ami előnyös tulajdonság a töltéskiegyenlítésnél (Provis és mtsai., 2005).

**2.2. Tárolási körülmények**

Az alkáli aktivált rendszerek kialakuló szerkezetére nemcsak a nyersanyag tulajdonságai, illetve az aktiváló oldat tulajdonságai vannak hatással, hanem a komponensek közvetlen összekeverése utáni körülményeik is, így pl. a környező hőmérséklet, illetve relatív páratartalom. Általánosságban elmondható, hogy a CaO-szegény rendszerek kényesebbek a tárolási körülményekre, nagyobb hőkezelési hőmérsékletet ( $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) igényelnek, illetve a relatív páratartalomra is sokkal érzékenyebbek (kis relatív páratartalom mellett kiszáradhatnak és megrepedezhetnek) (Garcia-Lodeiro és mtsai., 2005b).

**2.2.1. Hőmérséklet és hőntartás hatása**

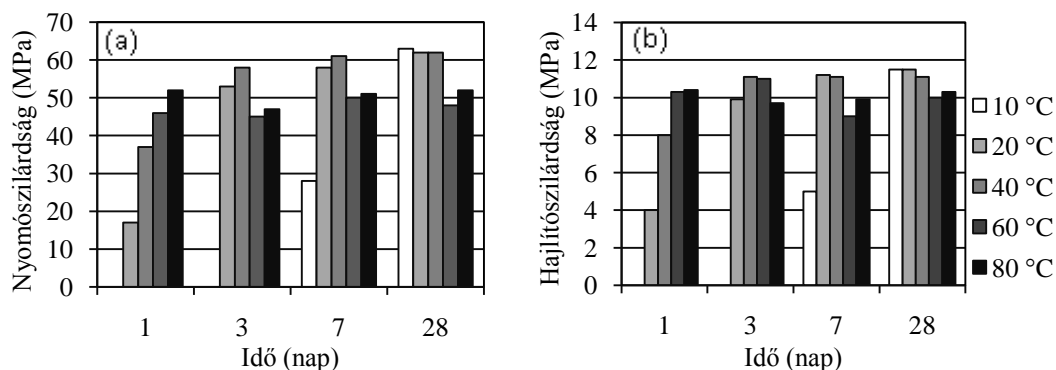
Még mindig nem tisztázott, hogy a hőkezelés hőmérséklete és időtartama pontosan milyen hatást gyakorol az AAC rendszerek szerkezetére, illetve fizikai tulajdonságaira. A vonatkozó irodalmak többsége alapján az alapanyagok összekeverése után alkalmazott hőkezelés (40-80  $^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet tartomány) kedvezően hat a szilárdságra (13. ábra) (Bakharev, 2005; Chindaprasirt és mtsai., 2007), de ugyanígy ellenpéldák is léteznek, ahol Rovnaník (2010) éppen a mérsékelt (10  $^{\circ}\text{C}$ ), állandó hőmérséklet alkalmazásával ért el jobb szilárdság-eredményeket (14. ábra). Szerinte a nagyobb hőmérséklet gyorsabb kötést, de emellett kevésbé kompakt szerkezetet is eredményez, így a végső szilárdság romlani fog. Wang és munkatársai (1994) leírták, hogy a hőkezelés hatása rengeteg tényezőtől függhet, kezdve az aktiváló oldat természetétől, egészen az alkalmazott alapanyag szemcseméret eloszlásáig, amelyek függvényében a nagyobb hőmérséklet kedvezően vagy épp kedvezőtlenül hat a fizikai tulajdonságokra, de ugyanígy semleges hatása is lehet.



**13. ábra** Szilárdság alakulása a 7. napon a hőkezelés időtartama (a) és a hőkezelés hőmérséklete (b) függvényében pernye-bázisú AAC rendszer esetén. (Chindaprasirt és mtsai., 2007)

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők



**14. ábra** Nyomó- (a) és hajlítószilárdság (b) alakulása különböző hőkezelési hőmérsékleteken metakaolinit-bázisú AAC rendszer esetén. (Rovnaník, 2010)

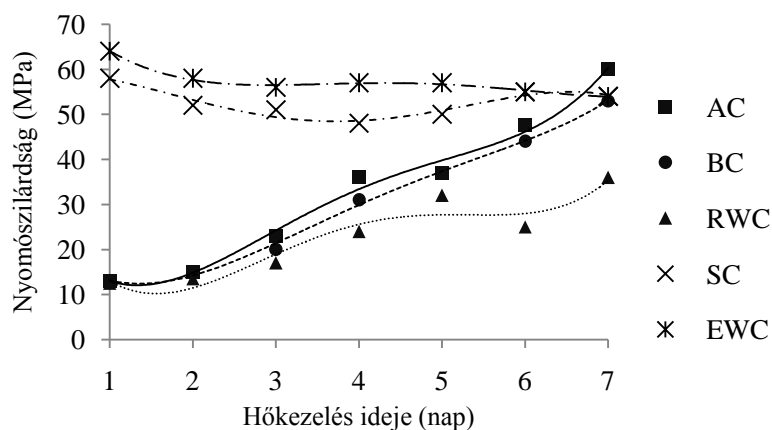
Szintén általánosan elmondható, hogy 80 °C értéket meghaladó hőmérséklet rontja a fizikai sajátságokat (**13. ábra**). A hosszú (> 12 h) és 80 °C-nál nagyobb hőmérsékletű hőkezelés során bekövetkező dehidratáció mikrorepedések kialakulásával és fokozott zsugorodással jár együtt (Van Jaarsveld és mtsai., 2002). A víz kulcsfontosságú komponens, főképp a reakció kezdeti szakaszában, ugyanis azon kívül, hogy megkönnyíti a komponensek keveredését, az iontranszportban is segít (Barbosa és mtsai., 2000). Az optimálisnál nagyobb víztartalom viszont ront a tulajdonságokon, mivel csökkenti az OH<sup>-</sup> és oldott szilícium koncentrációt, illetve a reakció végén visszamaradt víztartalom a későbbiekben eltávozva pórusokat hagy maga után (Provis és van Deventer, 2009).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cement-bázisú rendszerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők

### 2.2.2. Páratartalom hatása

A nagyobb relatív páratartalom minden esetben felgyorsítja a polimerizációs reakciót és kedvezőbb fizikai tulajdonságokat is eredményez (**15. ábra**), amelyre a magyarázatot az előző, **2.2.1. fejezetben** már bemutattam. Az alkáli aktivált cementek víz alatti szilárdulásra épp úgy képesek, mint a portlandcementek, de a kioldódás miatt víz alatti tárolásuk ronthatja a tulajdonságaikat (Zuhua és mtsai., 2009).



**15. ábra** Nyomószilárdság alakulása az idő függvényében különböző hőkezelési és tárolási körülmények mellett metakaolinit bázisú AAC cementek esetén.

(Zuhua és mtsai., 2009)

(AC: szobahőmérsékletű (20 °C) szárítás; BC: szobahőmérsékleten (20 °C) légmentes dobozban tárolás; RWC: szobahőmérsékletű vízben (20 °C) tárolás; SC: vízgőz atmoszférában (80 °C) tárolás; EWC: meleg vízben (80 °C) tárolás)

Láthatóan, a tárolási körülmények (hőntartás hőmérséklete, ideje, páratartalom) jelentősen befolyásolják a megkötött AAC-k fizikai tulajdonságait. Jelen kutatásomnak célja viszont elsősorban az volt, hogy a kiindulási alapanyagot minősítsem, és ne az utólagos kezelések hatékonyságát vizsgáljam, ezért én a próbatesteket szobahőmérsékleten, bármilyen extra tárolási paraméter befolyásolása (pl. páratér) nélkül tároltam a szükséges vizsgálatok napjáig.

### 3. Alkáli aktivált cementek alapanyagai

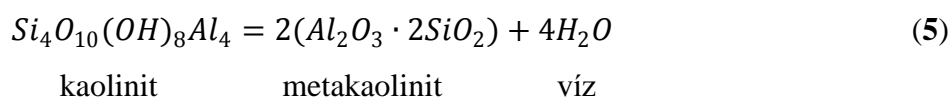
A továbbiakban az AAC rendszerek alkalmazott alapanyagait mutatom be, több figyelmet szentelve azoknak a rendszereknek, amelyekkel én is foglalkoztam a dolgozatomban. Látható lesz, hogy nem csak kizárólag olyan cikkeket mutatok be, amelyekben a kutatók AAC rendszereket állítottak elő, hanem részletezek olyan hivatkozásokat is, ahol a puccolános aktivitást vizsgálták. A puccolános aktivitás elsősorban egy alapanyag reakciókészségét jelenti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oldatban, azonban mivel itt is lúgos közegről van szó, a puccolános aktivitás, illetve alkáli aktiválhatóság között (feltételezésem szerint) párhuzam húzható.

#### 3.1. CaO-szegény alkáli aktivált rendszerek alapanyagai

A metakaolin és az F-típusú pernye a leggyakrabban használt nyersanyagai a CaO-szegény AAC rendszereknek, a metakaolinit viszonylag drága előállítása ellenére is.

##### 3.1.1. Kaolinit – metakaolinit

A kalcinált kaolinit (metakaolinit) a legnagyobb körben alkalmazott agyag-bázisú puccolános tulajdonságú alapanyag, amely a kaolinit agyagásványok hőkezelésével (kalcinációjával) állítható elő. A kaolinit agyagásvány 550-600 °C között veszíti el szerkezeti víztartalmát (Földvári, 2011) (5. egyenlet), a dehidroxilációs hőmérséklet függ a kaolin tisztaságától, illetve kristályosodottsági fokától.



A kialakult metakaolinit amorf szerkezetű, amelynek egyedülálló tulajdonsága, hogy a tetraédes szilíciumion mellett a hőkezelés során az eredetileg hatos koordináción kívül 5-ös, illetve 4-es koordinációjú alumíniumion is megjelenik, ami tovább növeli a metakaolin reaktivitását (Li és mtsai., 2010). Előnye a kaolinitnek továbbá, hogy TO agyagásvány, emiatt kisebb hőmérsékleten veszíti el szerkezeti víztartalmát, mint a TOT agyagásványok, ezért széles az a hőmérséklet-tartomány, amely az dehidroxiláció, illetve az inert kristályos fázisok (spinell, mullit: ~ 1000 °C) képződése között húzódik, ennek eredményeképp a késztermékben is kisebb eséllyel fordulhatnak elő ezek az AAC-k előállítása szempontjából kedvezőtlen fázisok (Habert és mtsai., 2009). A kaolinit agyagásvány alkalmazhatósága nagyban függ a kaolin



## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

---

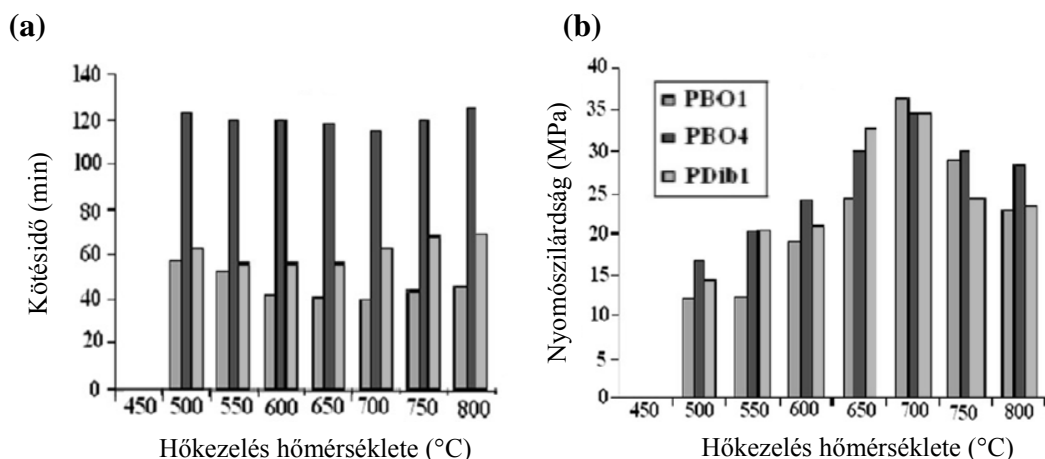
szemcseméretétől, tisztaságától és kristályosodottsági fokától. Általánosságban elmondható, hogy a metakaolinit átlagos szemcseméretének 5 µm-nél kisebbnek kell lennie, 20 nm-es primer szemcsékkel (*Li és mtsai., 2010*).

Bár a reakciókinetikát és a köztes termék kialakulását elsősorban az aktiváló oldat határozza meg (*Criado és mtsai., 2007; Duxson és mtsai., 2007b*), a (N)-A-S-H gél végső szerkezetét és így fizikai, illetve kémiai tulajdonságait a metakaolinit tulajdonságai definiálják, a metalkaolinit szerkezetét pedig az előállítási körülmények, így a hőkezelés *hőmérséklete, megvalósítási technikája és időtartama*, illetve a kaolin *szennyezői* befolyásolják. Fizikai és főképp mechanikai tulajdonságait tekintve a legjobb tulajdonságokkal, így szilárdsággal (a nyomószilárdság akár a 80-100 MPa-t is meghaladhatja), keménységgel, sav-, lúg- és hőállósággal elsősorban a kaolin-bázisú AAC-k rendelkeznek.

#### *Kalcinálás hőmérséklete és időtartama*

A kalcinálás hőmérséklete kiemelkedően nagy befolyással bír a metakaolin reakcióképességére, illetve a belőle nyert AAC szilárdságára (*Elimbi és mtsai., 2011*). Ennek ellenére még nincs tisztázva, hogy mi az az optimális hőmérséklet (illetve hőntartási idő), amellyel a legjobb tulajdonságú metakaolin nyerhető (*Rashad, 2013*). Irodalmak alapján a hőkezelés hőmérséklete 600-850 °C között változik, ugyanígy a hőkezelés ideje 1 h-tól akár extrém 24 h-s időtartamig is elnyúlhat.

Kísérletek alapján megállapítható, hogy a kalcinálási hőmérséklet növelése egy adott értékig (450-700 °C) nagyobb reaktivitást (gyorsabb kötésidőt), illetve jobb szilárdságot eredményez. Ennél nagyobb hőmérsékletet választva (700-800 °C) viszont a kaolin veszít a reakcióképességéből, tehát nő a kötésidő, csökken a szilárdság (*Elimbi és mtsai., 2011*) (**16. ábra**). 1000 °C feletti hőkezelési hőmérsékletet alkalmazva pedig már inert mullit, krisztobalit fázisok is kialakulhatnak (*Zuhua és mtsai., 2009*).

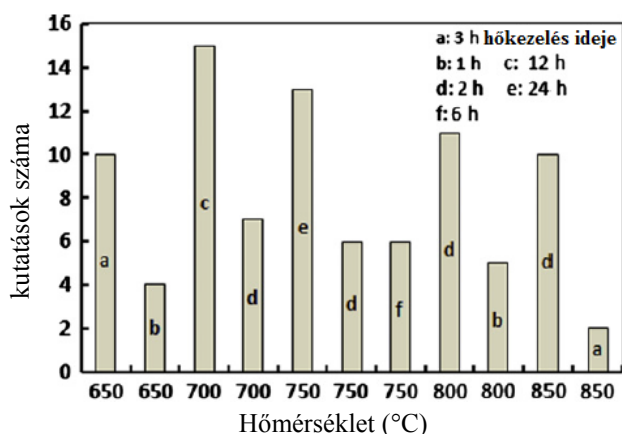


**16. ábra** Metakaolin-bázisú AAC-k kötéseideje (a) és nyomószilárdsága (b) különböző kaolinok (PBO1, PBO4, PDib1) esetén. (Elimbi és mtsai, 2011)

A kaolinok kalcinálásának hőntartási idejével kapcsolatban sokkal kevesebb tanulmány született, bár Cioffi és munkatársai (2003) DSC (differenciális pásztázó kalorimetria) mérések alapján megállapították, hogy a hőntartás időtartama kevés befolyással bír a késztermék reakcióképességére, inkább a hőmérsékletnek van meghatározó szerepe. Ezt alátámasztja Rashad (2013) összefoglaló tanulmánya, amelyben a szerző mintegy 200 irodalomban bemutatott hőmérsékletet, illetve hőntartási időt hasonlított össze. Az optimális hőmérsékletet a kutatók többsége 700 °C-nak állapította meg, a hőntartás időtartama viszont rendkívül széles tartományban (1-24 h) mozog és semmilyen összefüggést nem mutat a hőkezelés hőmérsékletével (**17. ábra**). Megítélésem szerint Rashad csak akkor kaphatott volna releváns eredményt, ha pontosan tudja valamennyi kalcinált minta bemérési tömegét (ezt viszont ritkán közlik a kutatók), a kaolin pontos összetételét és kristályosodottsági fokát, így lehetett volna a hőkezelési hőmérsékletet és hőntartási időt fajlagosítani és elvégezni az összehasonlító elemzést.

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai



**17. ábra** Gyakran alkalmazott hőkezelési hőmérsékletek a kutatások számának függvényében különböző hőntartási idők mellett. (*Rashad, 2013*)

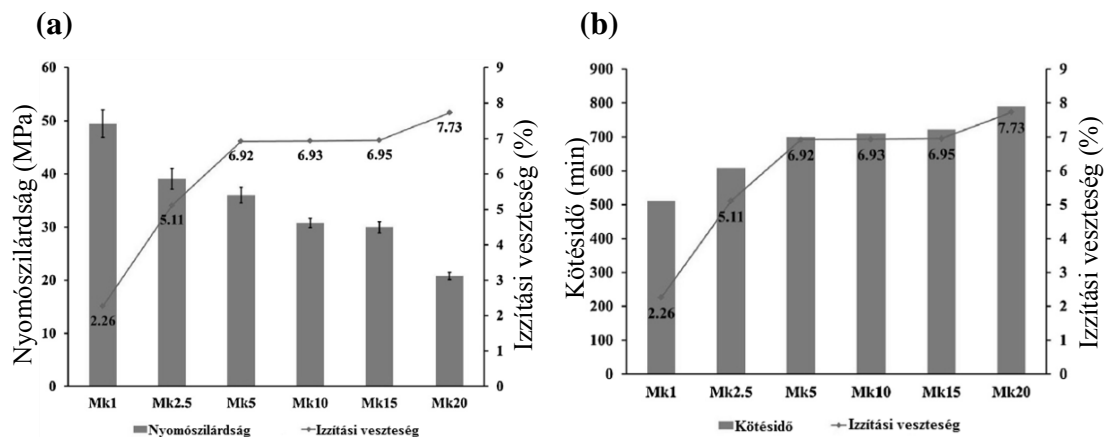
Bich és munkatársai (2009) kutatásai szerint a kaolinok megfelelő puzzolános aktivitásához nélkülözhetetlen, hogy a kaolinit legalább 95%-a elveszítse szerkezeti vizét, amelyhez már egy óra időtartamú 650 °C-os hőkezelés is elegendő. Szintén megállapították, hogy a szükségesnél hosszabb idejű hőkezelés csökkenti a puzzolános aktivitást.

#### *Kalcinálás sebessége*

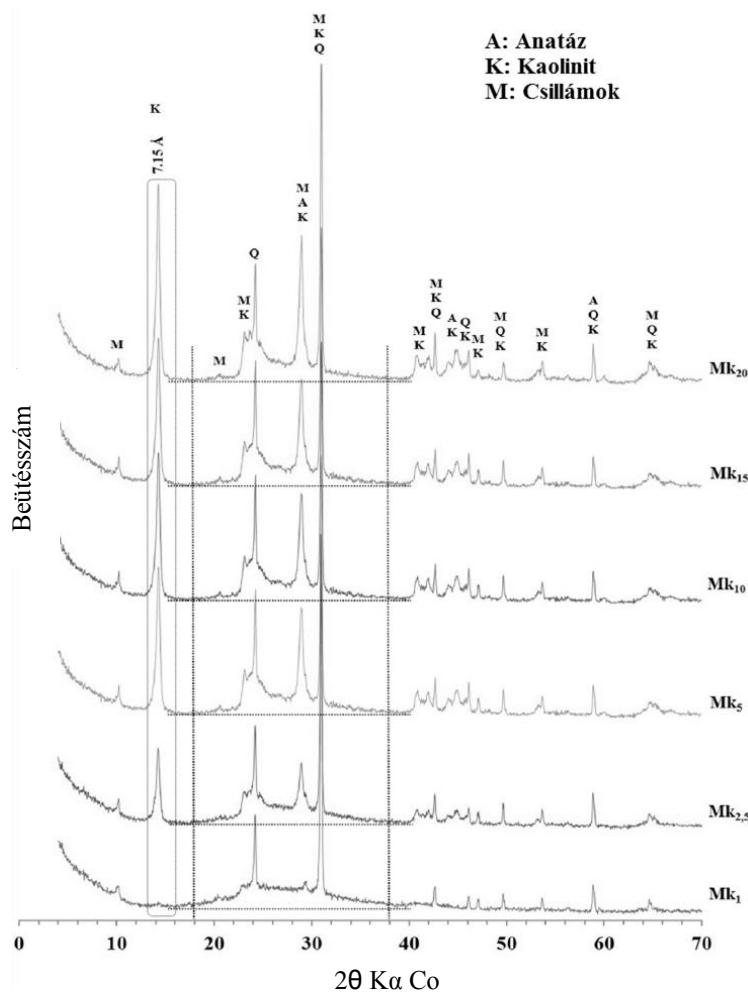
Diffo és munkatársai (2015) a kalcinálás sebességét vizsgálták (1-20 °C/min között) azonos hőntartási idő mellett, és arra következtetésre jutottak, hogy a nagyobb kalcinálási sebesség növeli az el nem bomlott kaolinit mennyiségét, amelyet az izzítási veszteség csökkenésével mutattak ki (**18. ábra**). Ugyanígy a visszamaradó kaolinitre jellemző XRD csúcsok (**19. ábra**), illetve –OH rezgési sávok is megmaradtak (FT-IR analízis). Ezzel a párhuzamosan az AAC minták veszítettek szilárdságukból a visszamaradó, el nem bomlott kaolin miatt, és a kötési idő szintén nőtt.

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Alkáli aktivált cementek alapanyagai



18. ábra Kapcsolat a kötésidő (a), nyomószilárdság (b) és az izzítási veszteség között a kalcinálás sebességének (°C/min) függvényében. (Diffó és mtsai., 2015)



19. ábra A metakaolinok XRD spektrumai a kalcinálás sebességének (°C/min) függvényében.

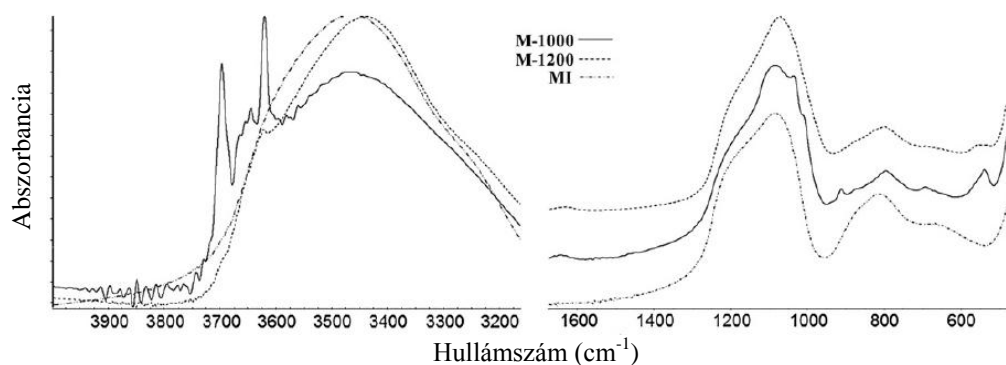
(Diffó és mtsai., 2015)

( $Mk_1 = 1$  °C/min,  $Mk_{2,5} = 2,5$  °C/min,  $Mk_5 = 5$  °C/min,  $Mk_{10} = 10$  °C/min,  $Mk_{15} = 15$  °C/min,

$Mk_{20} = 20$  °C/min)

*Kalcinálás módja*

Murat és Comel (1983) két különböző kalcinálási módszer hatékonyságát vizsgálták: laboratóriumi kemencés és forgókemencés égetést. Eredményeik alapján a forgókemencés kalcinálás bár időhatékonyabb módszer, viszont kevésbé amorf, így kevésbé reaktív anyagot eredményez, mint a statikus hőkezelés laboratóriumi kemencében. Ezt a forgókemencében előrehaladó anyag aggregációjával magyarázták, amittől az agyagásvány dehidroxilációja nem kellően hatékony. A megfigyeléseiket alátámasztják Autef és munkatársai (2013) eredményei is, akik a forgókemence és a laboratóriumi kemence mellett „flash oven”-t is használtak a kaolin kalcinálására. Mind az XRD, mind az FT-IR vizsgálatok alapján kiderült, hogy a forgókemencében még 750 °C-os égetés mellett sem bomlott el teljesen a kaolinit metakaolinná, ez jól látszik a **20. ábrán**, ahol az FT-IR felvételen továbbra is jól megfigyelhetők a kaolinit hidroxilcsoportjaira jellemző sávok a 3500-3800 cm<sup>-1</sup> tartományon.



**20. ábra** FT-IR felvétel három különböző metakaolinról (Imerys által forgalmazott M-1000, M-1200 és M1 metakaolinok) 750 °C-os hőkezelés hatására, a hidroxilcsoportra jellemző sávok tartományában. (Autef és mtsai., 2013)

*Kaolin kristályosodottsági foka és morfológiája*

Kakali és munkatársai (2001) szerint a nagyobb kristályosodottsági fokkal rendelkező kaolinit kalcinálás után kisebb reaktivitású metakaolinitet eredményez. Ez ellentétben áll Murat (1983) megfigyeléseivel, aki kalcinált minták és kalcium-hidroxid oldat keverékéből készített próbatesteket. Megfigyelései alapján a legnagyobb kristályosodottsági fokkal rendelkező kaolinokból készült mintákban képződött a legtöbb C-S-H gél, amely később a legnagyobb szilárdságot is eredményezte. Bich és munkatársai (2009) eredményei szintén Murat (1983a) megállapítását támasztották alá. A rendezett, nagyobb kristályosodottsági fokú kaolinit könnyebben kalcinálható, kisebb

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

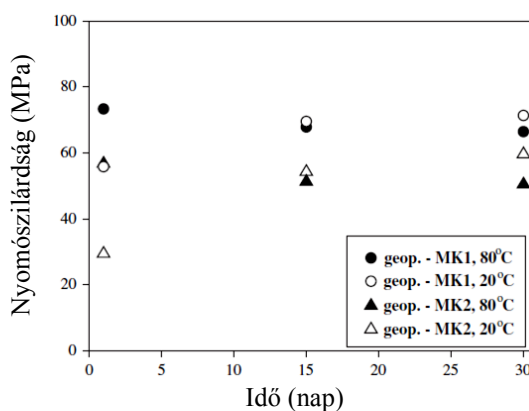
### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

hőmérséklet és rövidebb hőntartás is elegendő a kaolinit teljes mennyiségének metakaolinné alakulásához.

A kaolinok morfológiája szintén fontos tényező. Medri és munkatársai (2010) kutatása alapján azonos fajlagos felületű kaolinok esetén az AAC mikro-, illetve makroszerkezetét is befolyásolhatja a minták kiindulási morfológiája. Az izomorf szemcséket tartalmazó minta kisebb vízigénye mellett sokkal érzékenyebb a hőkezelés módjára, mint a lemezes metakaolinit szemcséket tartalmazó.

#### *Kaolinok kísérő ásványainak hatása*

A kaolinit agyagásvány gyakori kísérő ásványa a halloysit. Zhang és munkatársai (2012) egy halloysit-mentes, és egy 31%(m/m)-ban halloysitet tartalmazó kaolint hasonlítottak össze, a kalcinálás pedig 700 °C-on 1 órán át történt. Megfigyeléseik alapján a halloysit tartalmú kaolinok reaktívabbak, ugyanis lúgoldat hatására (6, 8, 10, 12 M NaOH) több  $Al^{3+}$ - és  $Si^{4+}$ -ion oldódott ki az alapanyagból az aktiválás során. A nyomószilárdság értékekre viszont a halloysit tartalom mégsem volt szignifikáns hatással (**21. ábra**).



**21. ábra** Kaolin-bázisú minták nyomószilárdsága az MK1 (halloysit tartalmú) és MK2 (halloysit-mentes) metakaolinit mintákból 20 °C-on levegőn és 80 °C-on gőzben tartva.

(Zhang és mtsai., 2012)

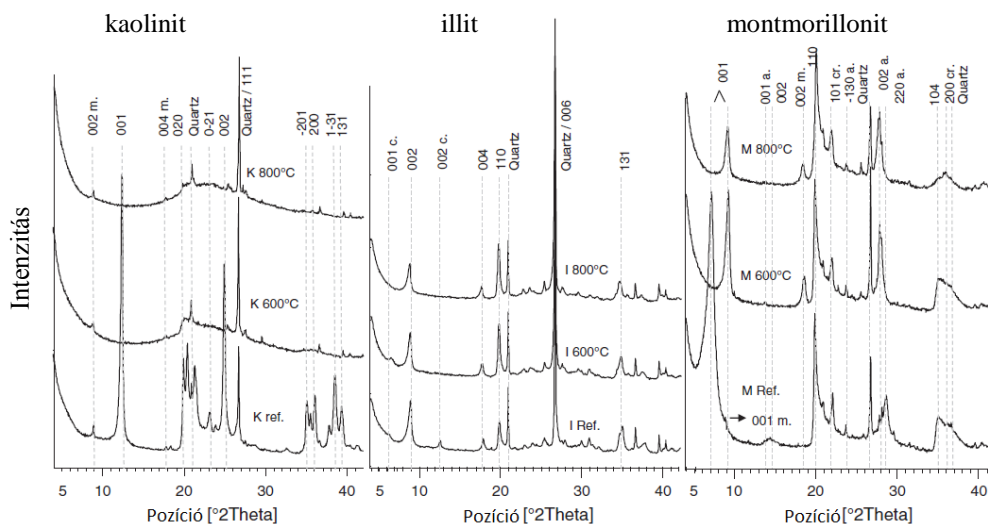
A kaolin tartalmú agyagokat számos egyéb szennyező is kísérheti (illit, kvarc), megfigyelések alapján viszont ezek 30%(m/m)-nyi mennyisége esetén is a kaolin még alkalmas AAC rendszerek előállítására megfelelő kalcinálási paraméterek (650 °C és 3 h) mellett (Zibouche és mtsai., 2009). Megállapították viszont, hogy az illit Al-tartalma kisebb eséllyel vesz részt a kötési folyamatban, tehát az illit fázis mennyiségének növekedésével gyengülnek az AAC fizikai tulajdonságai.

#### 3.1.2. *Egyéb alumino-szilikát ásványok*

Megfelelő aktiválás (kalcinálás) mellett más szilíciumban- és alumíniumban-gazdag (alumino-szilikát) ásványok is alapanyagul szolgálhatnak az AAC rendszerek előállításához. A továbbiakban illit, montmorillonit, pirofillit, földpátok, és más többkomponensű agyagok vizsgálati eredményeit mutatom be.

A *pirofillit* egy 2:1 szerkezetű (TOT) rétegszilikát, ahol az  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  hidrargillit oktaédereket két  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  tetraéderes réteg fogja közre. MacKenzie és munkatársai (2008) ilyen rétegszilikátot aktiváltak termikusan, illetve mechanikailag (amely eljárást a **4.4.1.1 fejezetben** mutatom be részletesen) CaO-szegény AAC előállítása céljából. A hőkezelés 800 °C-on és 24 h-n át történt. A kapott kalcinált alapanyag az aktiváló oldattal szemben inert maradt. Az XRD analízis alapján a pirofillitre jellemző csúcsok csökkentek a hőkezelés hatására, és egy úgynevezett amorf gyűrű alakult ki. Az NMR vizsgálatok viszont kimutatták, hogy az Al-tartalmú réteg nagyrészt megőrizte oktaéderes szerkezetét, amiből arra következettek, hogy az Al-tartalmú réteg továbbra is a két, tetraéderes Si-tartalmú réteg között maradt elzárva, ezzel magyarázható, hogy a dehidroxilált pirofillit nem mutatott reaktivitást.

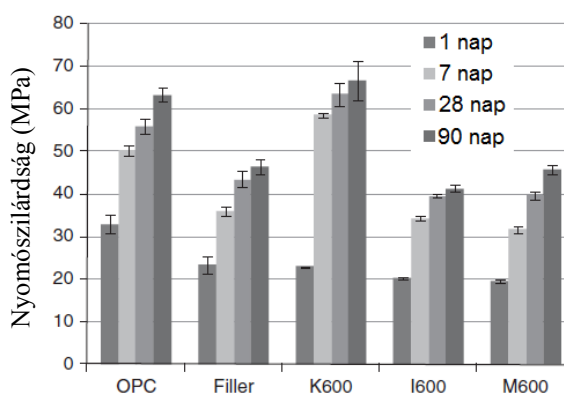
A *montmorillonit* és *illit* szintén a háromrétegű (TOT) agyagásványok csoportjába tartozik és hasonlóképp két  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  tetraéder réteg zár közre egy hidrargillit oktaéderes réteget. Fernandez és munkatársai (2011) e két agyagásvány puccolános aktivitását vizsgálták termikus aktiválást (600 °C és 800 °C) követően. A DTG és XRD felvételek alapján (**22. ábra**) a kaolinnal ellentétben az illitre csak kis hatást gyakorolt a kalcinálás, míg a montmorillonit esetén a bázislaptávolságok 12,3 Å-ről 9,6 Å-re csökkentek, amit a rétegek közti víz eltávozása okozott.



**22. ábra** A kiindulási és hőkezelt agyagásványok XRD felvételei (K: kaolinit, I: illit, M: montmorillonit, m: muszkovit, c: klinoklorit és cr: krisztobalit).

(Fernandez és mtsai., 2011)

Az aktivált alapanyagokat puccolános tulajdonságú segédanyagként adagolták OPC-hez, illetve készítettek egy referencia mintát is csak homok (Filler) felhasználásával. A kapott eredményeik MacKenzie és munkatársai (2008) megfigyeléseit támasztották alá, ugyanis a kalcinált illittel, illetve montmorillonittal adagolt cementek kisebb szilárdsággal rendelkeztek (**23. ábra**), mint a homokkal készült minták, gyakorlatilag inert töltőanyagként viselkedtek.



**23. ábra** Cement próbatest (OPC), habarcs (Filler) illetve 600 °C-on hőkezelt kaolinnal (K600), illittel (I600) és montmorillonittal (M600) adagolt minták nyomószilárdsága.

(Fernandez és mtsai., 2011)

Ambroise és munkatársai (1985) hasonlókat tapasztaltak a *montmorillonit* és *illit* vizsgálata során, mint Fernandezék (2011). He és munkatársai (1995) a TOT agyagásványok (*illit* (I), *Ca-* (C), *Na-montmorillonit* (N), *csillám/szmektit* (M), *szefiolit*

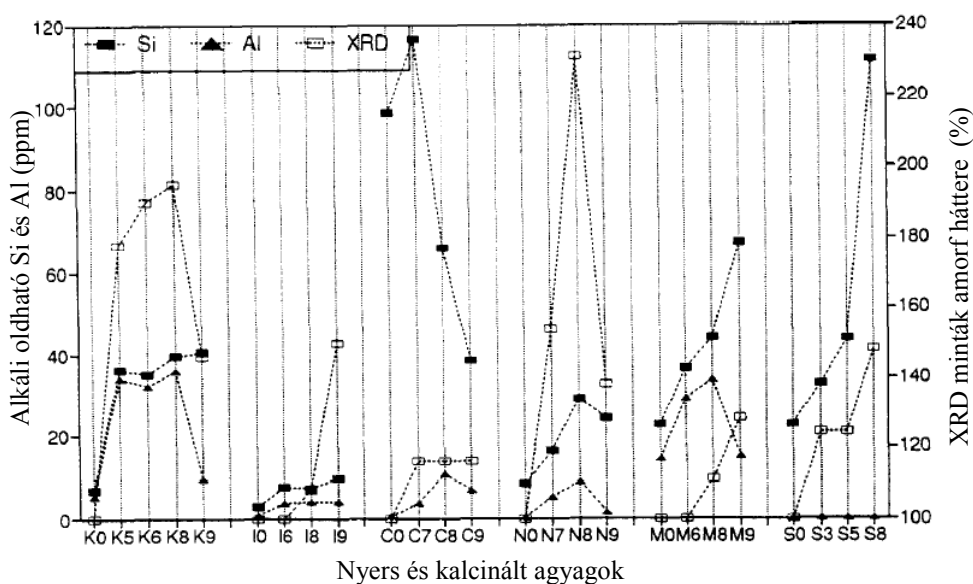


## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

(S) alkalmazásánál (24. ábra) hátrányos tényezőnek találták a montmorillonitok és csillám/szmektit agyagásványok duzzadási tulajdonságait. Mivel szerkezetükből fakadóan nagy mennyiségű víz megkötésére képesek, ezért puccolános tulajdonságú anyagként a cementek mellé adagolva megnövelik a cementhabarcsok vízigényét.

Si- és Al-tartalom kioldási vizsgálatai alapján szintén információt lehet kapni a minták reaktivitásáról (24. ábra), a nagyobb Si- és Al-kioldódás reaktívabb és így a kötés után jobb fizikai tulajdonságokkal rendelkező kötőanyagot eredményez.



24. ábra Alkáli oldható (0,5 N NaOH oldat) Si- és Al-tartalom és a minták amorf tartalmának növekedése nyers és kalcinált agyagok esetén (a nyers agyagok háttére 100%).

(He és mtsai., 1995)

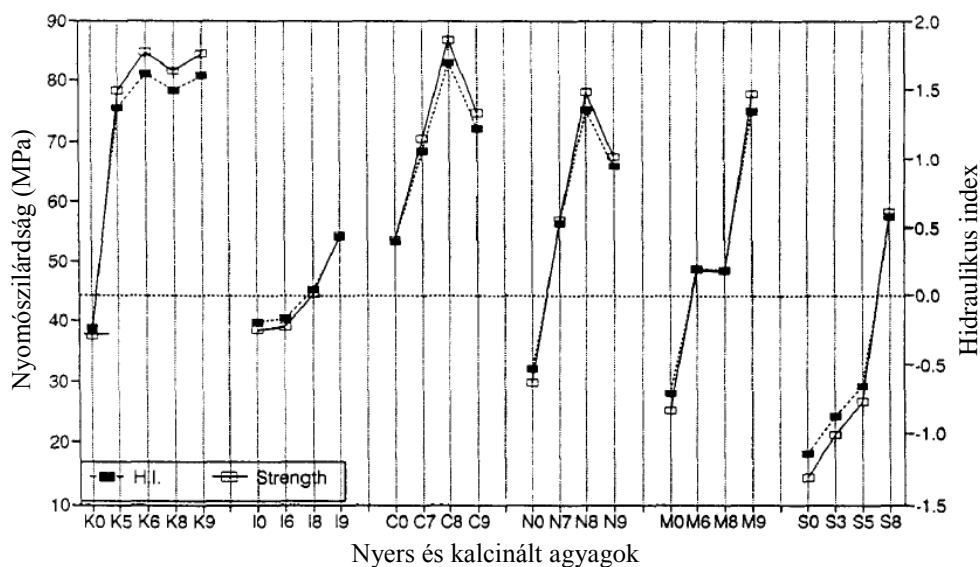
Jelen kutatás alapján a kalcinálási hőmérséklet növelésével minden esetben maximum görbe szerint változik a kioldódott Si- és Al-tartalom. Az alumínium-tartalom maximálisan kioldható mennyisége kisebb hőmérsékletre rendelhető, mint a szilíciumé, mivel alumínium-dús, stabil fázisok ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – mullit) alakulnak ki, ami miatt csökken a reaktív alumínium mennyisége.

Az alapanyagoktól függően a megfelelő bedolgozhatósághoz más-más víz/cement tényezőt kellett alkalmazni, így a kapott szilárdságeredményeket a bedolgozási víztartalom függvényében módosították (Ferret egyenlet (Neville, 1981)). Meglátásom szerint bár ez segít az összehasonlításban, de a gyakorlati alkalmazás oldaláról félrevezető lehet (hiába derül ki egy adott alapanyagról, hogy azonos víz/cement-tényező mellett jobb szilárdság érhető el vele, ha a gyakorlatban ilyen bedolgozási víztartalommal nem is készíthető próbatest). A kapott szilárdsági eredményeik

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

(25. ábra) ellentmondtak mind Fernandezék (2011), mind MacKenzie-ék (2008) megfigyeléseinek, ugyanis a kezelt agyagásványokkal készült minták jobb szilárdságot mutattak, mint a tisztán OPC habarcsok (az előző két kutatásban inert töltőanyagként viselkedtek). Figyelembe véve viszont a tényt, hogy a szilárdsági adatokat a bedolgozási víztartalommal súlyozták, a kutatások közötti eltérés már jobban érthető.



25. ábra Nyers és kalcinált agyag tartalmú OPC habarcsok nyomószilárdsága (28 napos korban). (He és mtsai., 1995)

Xu és van Deventer (2003) földpát, illetve kaolinit keverékéből állítottak elő AAC rendszert, amelyhez NaOH vagy KOH oldatot használtak. Megfigyeléseik alapján a kálium- és nátrium-földpátok feloldódnak alkáli közegben (5 M-os NaOH és KOH oldat), bár oldhatóságuk csökken töményebb lúgoldatok (7,5 M-os NaOH és KOH oldat) alkalmazásakor. Szintén megállapították, hogy kedvez a szilárdságnak, ha a földpát szerkezetében jelenlévő alkáli ion minősége eltér az aktiváló oldatétól, valamint megfigyelték, hogy a K-földpátokkal készült AAC-k jobb szilárdsággal (22-26 MPa) rendelkeztek, mint a Na-földpátok (10-20 MPa) felhasználásával készültek.

### 3.1.3. Pernye

A pernye a széntüzelésű hőerőművek működése során képződő melléktermék. Kémiai összetétele tág határok között változik, de alap komponensei a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  és el nem égett szén. Ezek mellett kisebb mennyiségben (5%(m/m) alatt),  $\text{MgO}$ -ot,  $\text{Na}_2\text{O}$ -ot,  $\text{K}_2\text{O}$ -ot,  $\text{SO}_3$ -ot illetve nyomokban titánt, vanádiumot, mangánt, foszfort,

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

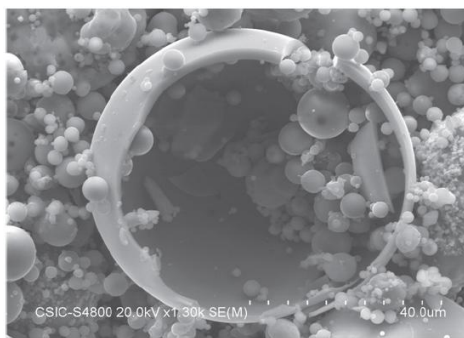
### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

---

germániumot és galliumot is tartalmazhat. Összetétele alapján két nagy csoportra osztható:

- **C-típusú pernye:** CaO-ban dús pernye (CaO tartalom > 10%(m/m), általában 10-15%(m/m) közötti, de nem ritka a 30-40%(m/m) sem), többnyire lignit és szub-bitumenes szén égetésekor képződik, puccolános tulajdonságokkal is rendelkezik,
- **F-típusú pernye:** CaO-ban szegény pernye (CaO tartalom < 10%(m/m)), antracit és bitumenes szén égetésekor képződik, felépítő oxidjai legnagyobb része SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Szintén puccolános tulajdonságokkal rendelkezik, és AAC rendszerek előállításához elsősorban ezt a típust használják.

A pernye általában gömb, vagy héj szerkezetű (**26. ábra**). Túlnyomórészt üveges fázisú, de mellette számos kristályos fázist is (leggyakrabban mullit, kvarc és vasoxidok) tartalmazhat. A szemcseméret eloszlás mediánja (D50) 30-40 µm, Blaine-féle fajlagos felülete 2500-5000 cm<sup>2</sup>/g, sűrűsége 2,2-2,8 g/cm<sup>3</sup> közé esik (*Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015b*).



**26. ábra** Pernye SEM felvétele. (*Garcia-Lodeiro és mtsai., 2015b*)

Mivel oxidos összetételének értékei széles határok között mozoghatnak, illetve változatos kristályos összetételű lehet, sok tényezőt kell figyelembe venni felhasználásakor. Fernández-Jiménez és Palomo (2003) összegyűjtötte azokat a legfontosabb kritériumokat, amelyeket a pernyének feltétlenül teljesítenie kell ahhoz, hogy megfelelő tulajdonságú AAC alapanyagként lehessen felhasználni:

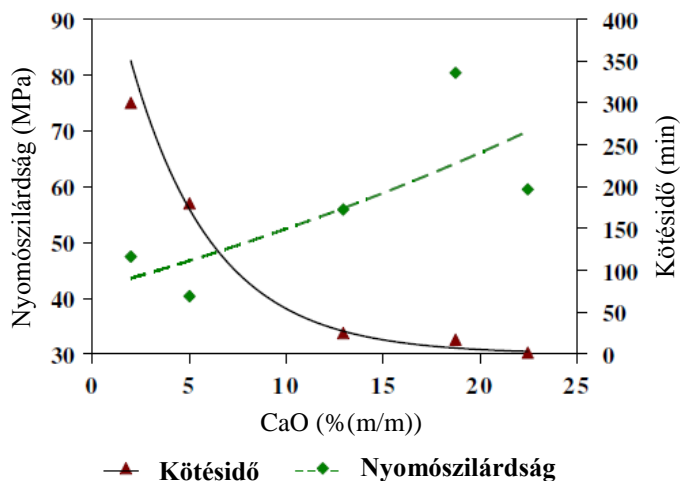
- az el nem égett anyagok mennyisége legyen 5%(m/m) alatt,
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mennyiség ne haladja meg a 10%(m/m)-ot,
- a reaktív szilícium-dioxid tartalom minimum 40-50%(m/m) közötti legyen,
- a részecskék 80-90%-a legyen kisebb 45 µm-nél,
- lehetőleg minél nagyobb legyen az üveges fázis aránya.

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

Diaz és munkatársai (2010) kutatása alapján a pernye kémiai összetétele és kristályos fázisainak tulajdonságai az alábbiak alapján befolyásolják az AAC rendszer sajátságait:

- a kötési idő exponenciálisan növekszik, ha a pernye CaO tartalma 20% (m/m) alá csökken (27. ábra), emiatt 5-15% (m/m) közötti CaO tartalom tűnik optimálisnak,



27. ábra A CaO-tartalom, a nyomószilárdság és a kötési idő közötti összefüggés AAC rendszerek esetén. (Diaz és mtsai, 2010)

- akárcsak Fernández-Jiménez és Palomo (2003), ők is úgy találták, hogy a pernye nagyobb üveges tartalma az AAC rendszer esetén javuló fizikai tulajdonságokat eredményez,
- a pernye kisebb szemcsemérete (nagyobb fajlagos felülete) jobb fizikai tulajdonságokat okoz, és az utószilárdulás mértékére szintén kedvező hatást gyakorol (Jang és Li, 2016),
- már kevés visszamaradó széntartalom ( $\leq 1\%$ ) esetén is a pernye nagyobb aktiváló oldat koncentrációt igényel, ami rosszabb szilárdságot és hosszú távon nagyobb környezeti terhelést jelent.

### 3.2. CaO-gazdag alkáli aktivált rendszerek alapanyagai

Kalciumoxid-gazdag alkáli aktivált rendszerek előállítására a C típusú pernye mellett főként a vasgyártás melléktermékeként képződő kohósalakot (blast furnace slag – BFS) alkalmazzák.

**3.2.1. Kohósalak**

A granulált kohósalak (granulated blast furnace slag – GBFS) a vas- és acélgégyártás melléktermékeként képződő, nagy üveges fázis tartalmú alapanyag. A vasérccek  $\text{SiO}_2$ - és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, illetve a salakképzők  $\text{CaO}$ -,  $\text{MgO}$ -tartalmú, 1600 °C-os olvadékát hirtelen szobahőmérsékletűre hűtve alakul ki. Kémiai összetételét felépítő fő oxidok az alábbiak:  $\text{CaO}$  (35-40%(m/m)),  $\text{SiO}_2$  (25-35%(m/m)),  $\text{MgO}$  (5-10%(m/m)) és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-15%(m/m)), ezeken kívül kisebb mennyiségben  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  és  $\text{K}_2\text{O}$  (< 1%(m/m)) is előfordulhat bennük (*Shi és mtsai., 2006*).

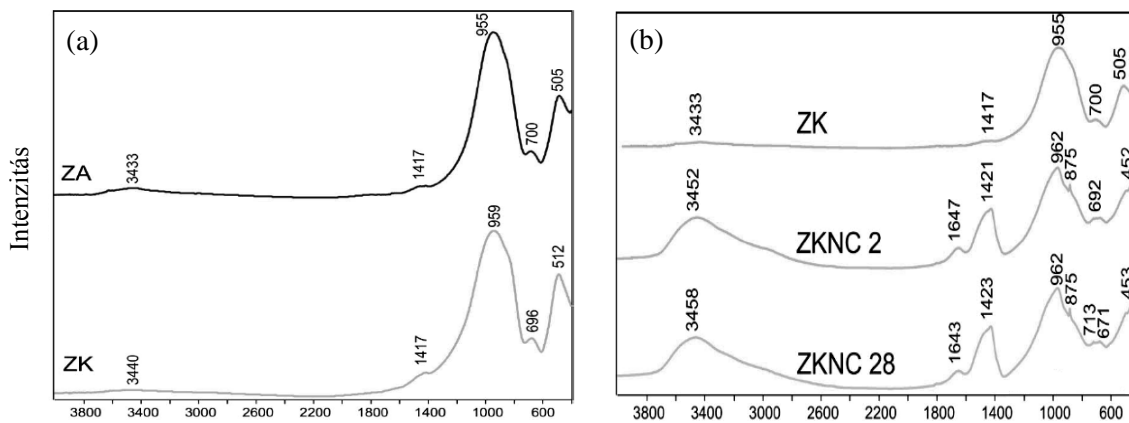
Az üveges tartalom általában meghaladja a 90%(m/m)-ot, míg kristályos összetevőként a melilit csoport kristályai lehetnek jelen: akermanit és géhlenit szilárd oldata, illetve merwinit képződhet (*Provis és van Deventer, 2009*).

FT-IR spektrumon (**28. ábra**) a víztartalomhoz köthető O–H rezgéseken kívül (2500-3300  $\text{cm}^{-1}$  hullámhossztartományon) általában négy sáv figyelhető meg. A ~ 950, ~ 700 és ~ 510  $\text{cm}^{-1}$  körüli sávok két, hídállású oxigénnel összekapcsolt, négyes koordinációjú szilíciumion (vagy egyik szilícium helyén alumínium) jelenlétére utalnak, a ~ 950  $\text{cm}^{-1}$  sáv a Si(Al)-O-Si aszimmetrikus, ~ a ~ 700  $\text{cm}^{-1}$  sáv a szimmetrikus vegyértékrezgéséhez köthető, míg az ~ 510  $\text{cm}^{-1}$  az O-Si-O deformáló rezgéséhez. Ezen sávok jelenléte jellemző a melilit típusú szilikátokra. Minél több Al-tetraéder helyettesíti a szilícium tetraédereket, annál inkább eltolódnak a sávok a kisebb hullámhossztartományok felé (a tiszta kvarc Si-O-Si aszimmetrikus rezgése 1100  $\text{cm}^{-1}$ -nál található). Az 1400  $\text{cm}^{-1}$  körül jelentkező sávok karbonát csoportokra utalnak (*Mozgawa és Deja, 2009*).

Az alkáli aktivált (ebben az esetben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -al aktivált) minták FT-IR spektrumain (**28. ábra**) legfőképp a karbonátokra jellemző sávok ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  és  $\text{CaCO}_3$  karbonát) jelennek meg, mint ~ 690, ~ 710 (főképp  $\text{CaCO}_3$ -ra jellemző), ~ 875, ~ 1470 és ~ 1795  $\text{cm}^{-1}$  sávok. A víztartalomra jellemző ~ 1645 és ~ 3400  $\text{cm}^{-1}$  rezgések szintén felerősödnek az aktiváló oldat víztartalma miatt. A kötés előrehaladtával (2 és 28 nap) az O-Si-O deformációs rezgés eltolódása, illetve széthasadása egy rendezettebb C-(A)-S-H gél szerkezet kialakulására utal (*Mozgawa és Deja, 2009*).

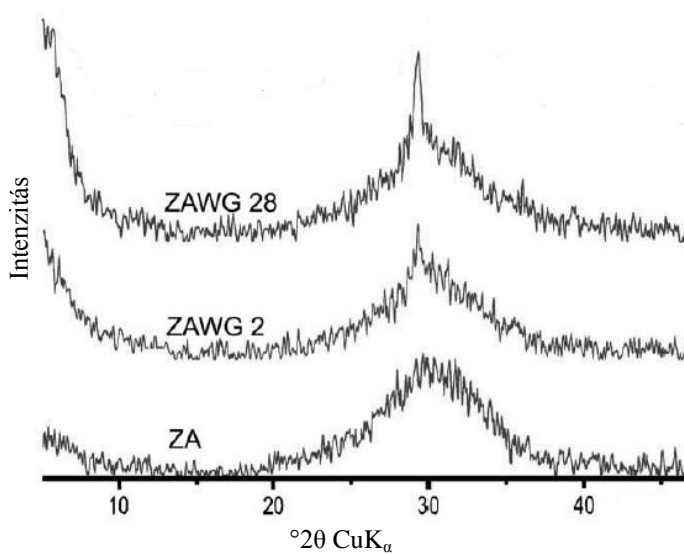
## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai



**28. ábra** Két különböző kohászati üzemből származó granulált kohósalak FT-IR spektrumai (a): ZA (Katowice Kohászati Üzem, Lengyelország) és ZK (Scunthorpe Kohászati Üzem, Nagy-Britannia) és a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -al (NC jelölés) aktivált granulált kohósalak (ZK) minta FT-IR felvételei (b) 2 és 28 napos korban. (Mozgawa és Deja, 2009)

A C-A-S-H gél jelenlétére utaló kisebb amorf gyűrűt az XRD felvételeken is meg lehet figyelni, amely általában  $28\text{-}30^\circ$  körül jelentkezik (**29. ábra**) (Mozgawa és Deja, 2009).



**29. ábra** Vízüveggel (WG) aktivált granulált kohósalak minta (ZA) XRD felvételei 2 és 28 napos korban (Mozgawa és Deja, 2009).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

---

Általánosságban elmondható, hogy a kohósalaknak az alábbi kritériumokat kell teljesítenie egy kedvező tulajdonságú AAC rendszer kialakításához (*Shi és mtsai., 2006*):

- granulált vagy pelletezett formában kell lennie, üveges tartalmának meg kell haladnia a 85%(m/m)-ot,
- az üveges fázisnak minél nagyobb rendezetlenségűnek kell lennie. Az üveges fázis rendezettségét a DP értékkel (degree of depolymerisation) jellemzik, ez a szám legtöbbször 1,3-1,5 közé esik. Minél nagyobb a DP érték, annál nagyobb az üveges fázison belüli rendezetlenség, amely egyben jobb hidraulikus tulajdonságokat is jelent. Az üveges fázis rendezetlensége elsősorban a  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéderek mennyiségétől, és az  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok koordinációjától függ.
- A kohósalaknak bázikusnak kell lennie, vagyis a  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$  aránynak 1-nél nagyobb értéket kell elérnie. A bázikus salakok jobb hidraulikus tulajdonságokkal rendelkeznek, bár a savas karakterű salakokat is lehet alkáli aktiválni.
- a fajlagos felületnek 400-600  $\text{m}^2/\text{kg}$  érték közé kell esnie. A salakok szemcsemérete, illetve fajlagos felülete rendkívül fontos a reakciókinetika szempontjából, ezzel a **4.4.2 fejezetben** foglalkozom majd.

Egyéb salakfajták szintén alkalmasak lehetnek AAC előállítására, ilyenek például különböző acélmű salakok: ívkemence (EAF) salakok, oxigénbefúvásos konverterek (BOF) salakjai, üst és konverter salakok, illetve egyre nagyobb figyelmet kapnak az ún. foszfor-salakok is, amelyek oxidos összetételének 95%(m/m)-át a CaO és  $\text{SiO}_2$  teszi ki (*Shi és mtsai., 2006*).

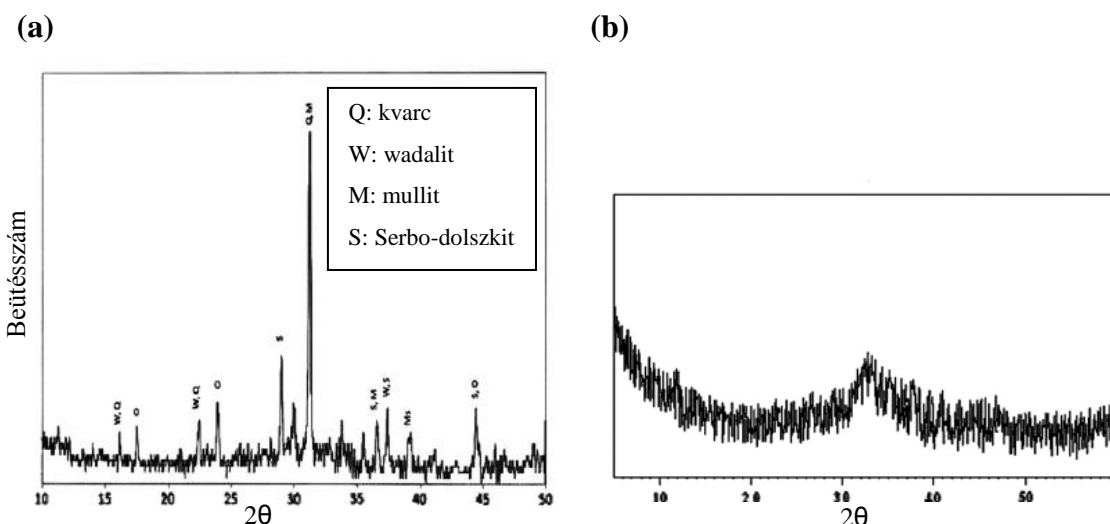
#### *Kristályos kohósalak (kohókő)*

Az AAC rendszerekkel foglalkozó irodalmak csak érintőlegesen említik, holott szintén nagy mennyiségben képződő vasgyártási melléktermék a kohókő (air cooled slag – ACS). A kohókő képződésnél, ellentétben a granulált kohósalakkal, hirtelen hűtés helyett az olvadék lassan, levegőn hűl le szobahőmérsékletűre, amely így főképp kristályos fázisokat tartalmazó alapanyagot eredményez. Fő kristályos fázisai a melilit csoport szilikátjai (akermanit-géhlenit szilárd oldata), illetve a merwinit. Mivel stabil kristályos fázisok alkotják, gyakorlatilag nem rendelkezik hidraulikus sajátságokkal. Csak Magyarországon több mint egy millió tonna kohókő áll rendelkezésre

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Alkáli aktivált cementek alapanyagai

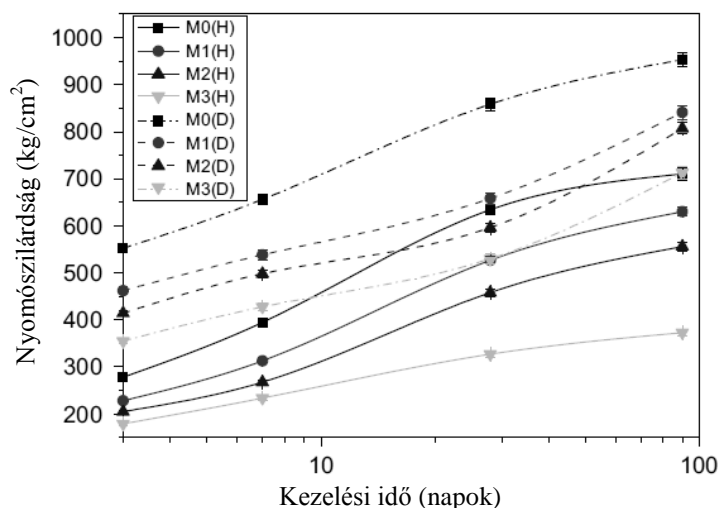
(Hevesi-Kővári és mtsai., 2010), amelynek egy részét eddig csak útalapban tudták újra felhasználni (Sadek, 2014). Az AAC-vel kapcsolatos kutatások is legfőképp erre a felhasználásra korlátozódnak. El-Didamony és munkatársai (2013) granulált kohósalakot kristályos kohósalakkal (kohókővel) helyettesítettek. A granulált kohósalak szinte teljes egészében üveges fázisú volt, míg a levegőn lehűtött kristályos salak nem rendelkezett üveges tartalommal. A kohókőben wadalitot (nezo-szilikát), kvarcot és mullitot azonosítottak (30. ábra), bár véleményem szerint a minta nagyobb valószínűséggel akermantitot, géhlenitet, és kis mennyiségben merwinitet tartalmazott. A kohókő és a granulált kohósalak is fő fázisként ezeket a kristályos komponenseket tartalmazza (lásd Provis és van Deventer (2009), illetve saját vizsgálati eredményeim, lásd Kísérleti rész, 2.1.3. fejezet). Ezen kívül a wadalit 12,92%(m/m) klórt is tartalmaz, a szerzők kohókő mintája viszont nem tartalmazott klórt.



30. ábra XRD felvétel a kristályos salakról (a) és a granulált kohósalakról (b). (El-Didamony és mtsai., 2013)

A keverék kristályos kohósalak mennyiségének növelésével egyre rosszabb szilárdság eredményeket kaptak (31. ábra), amelyből egyértelműen következik, hogy a kristályos kohósalak inert anyagként viselkedik.





**31. ábra** Granulált kohósalak (GBFS) és kristályos salak (ACS) keverékek (M0: 100% GBFS, M1: 80% GBFS, M2: 60% GBFS, M3: 40% GBFS) nyomószilárdsága az idő függvényében 100%-os relatív páratartalomban (H), illetve 105 °C-on tartva (D).

(El-Didamony és mtsai., 2013)

A granulált kohósalak helyettesítésén túl más irodalmi hivatkozást nem találtam, ahol a kohókövet alkáli aktivált cementek előállítására használták volna fel. Bár El-Didamony és munkatársai (2013) kutatásai is bizonyították, hogy a kohókő kiindulási állapotában inert, és AAC-k előállítására nem alkalmas, viszont oxidos összetétele alapján hasonlóan megfelelő alapanyag lehetne, mint a granulált kohósalak, amelyből kiváló fizikai tulajdonságokkal rendelkező CaO-gazdag AAC kötőanyagokat lehet előállítani.

Dolgozatom egyik fő célja is az volt, hogy ebből az eddig kiaknázatlan hulladékanyagforrásból értékes kiindulási anyagot készítsek, amelyhez viszont elengedhetetlen volt, hogy a kiindulási állapotában inert kohókő reaktivitását fokozzam. Az irodalmi összefoglaló következő és egyben utolsó fejezete egy olyan alapanyag-aktiválási módszerrel foglalkozik, amellyel akár a kohókőből is értékes CaO-gazdag AAC alapanyag nyerhető.

## **4. Mechanikai aktiválás**

Az őrlés hagyományos értelemben finom szemcsézetű termékek ( $< 0,5$  mm, akár  $< 100$   $\mu\text{m}$ ) előállítását jelenti, nagyobb szemcseméretből kiindulva ( $> 5$  mm) (Mucsi, 2009). A valóságban viszont számtalan kísérleti eredmény bizonyította már, hogy őrléskor – főleg annak finomabb fokozatában – az aprózódáson kívül számtalan fizikai-kémiai jelenség is lejátszódik az őrleményben, amelyek az anyagi tulajdonságok mélyreható, önmagában a szemcseméret csökkenésével nem magyarázható változásait eredményezik (Juhász és Opoczky, 1990).

### **4.1. A mechanokémia alapfogalmai**

Mechanokémia alatt mindazon anyagszerkezeti, fizikai-kémiai és kémiai változásokat értjük, amelyek a szilárd anyagokban mechanikai energia hatására létrejött deformáció, törés és diszpergálás alatt vagy ezek következtében mennek végbe (Juhász és Opoczky, 1990). A mechanikai aktiválás Smekal (1942) szerint olyan folyamatot jelöl, ahol a rendszer reakcióképessége nő, miközben vegyi összetételében változatlan marad. A mechanikai aktiválás többlépcsős folyamat, amelyben az alábbi jelenségek kísérik egymást: kristályrácshibák felhalmozódása, amorfizáció, metastabil polimorf fázisok kialakulása és kémiai reakciók (Boldyrev és Tkáčová, 2000).

Juhász és Opoczky (1990) szerint a szilárd anyagokban őrlés következtében végbemenő átalakulásokat elsődleges (primer), illetve másodlagos (szekunder) mechanokémiai folyamatokra lehet osztani:

- **az elsődleges folyamatok** a rendszer szabadenergiájának növekedését okozzák, és az őrlemény reakcióképességét, aktivitását növelik. Elsődleges folyamatnak tekintjük a diszperz rendszer részecskéinek a mechanikai igénybevétel okozta deformációját és eltörését, valamint a töréskor megjelenő lökésszerű belső felmelegedéseket,
- **a másodlagos folyamatok** az őrlemény szabadenergiájának csökkentésére irányuló változások. Részint már őrlés alatt végbemennek az őrleményben (a deformáció periódusában vagy a mechanikai erőhatások pillanatnyi szünetében), részint őrlés után, ha a rendszer az ilyen átalakulásokra nézve kedvező körülmények közé kerül. Másodlagos folyamat a diszperz rendszer durvulása, más anyagokkal való felületi és belső, atomos kölcsönhatása (kémiai reakciója), a rácshibák számának

csökkenése, esetleg még a képlékeny alakváltozás is, ha az a szabadenergia csökkenését, a belső feszültségek levezetését eredményezi.

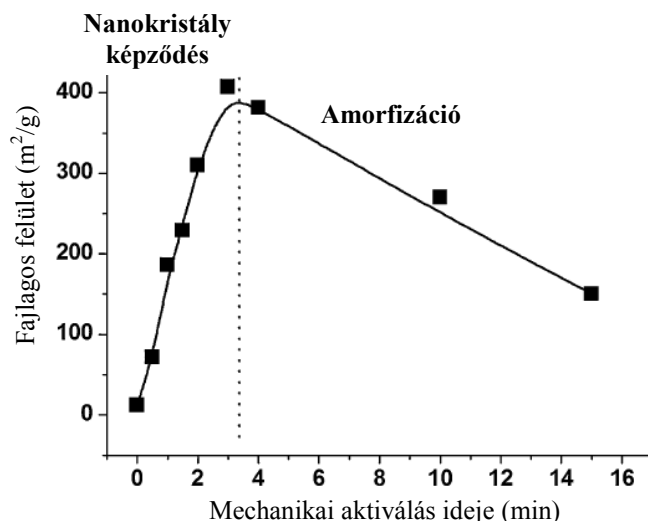
Miután az őrléssel, illetve mechanikai aktiválással az a célunk, hogy az anyagot minél aktívabb állapotba hozzuk, és mivel éppen ennek az aktív állapotnak szükségszerű következményeként lépnek fel a másodlagos folyamatok, ezért az egyik legfontosabb őrléstechnikai feladatnak az őrlés alatti másodlagos folyamatok minél teljesebb visszazorítását tekinthetjük.

#### **4.1.1. Amorfizáció**

A szemcseméret csökkenésével, illetve a fajlagos felület növekedésével együtt jár a ponthibák és rácshibák sűrűsödése is (*Baláz és mtsai., 2013*). Ha az alakváltozást előidéző erő megszűnése után a belső atomos rend olyan mértékig csökken, hogy az anyag szerkezetére már inkább az amorf anyagok rendezetlensége, mint a kristályok rendezettsége jellemző, akkor a jelenséget a kristályos anyag mechanokémiai amorfizációjának nevezzük (*Juhász és Opoczky, 1990*).

Juhász és Opoczky (*1990*) megjegyzi, hogy az „amorf” szerkezet fogalma gyakran valamilyen vizsgálati eljáráshoz kapcsolódik, így például bizonyos anyagok a mechanikai aktiválás után már röntgenamorf szerkezetűek (röntgendiffrakciót nem mutatnak) viszont infravörös spektroszkópia vagy elektrondiffrakciós módszerekkel még kristályos anyagnak minősülnek. Tehát az „amorf” állapotnak fokozatai vannak.

Streletskii és munkatársai (*2009*) szerint az őrlés folyamata két szakaszra osztható; kezdetben a mechanikai aktiválás idejével nő a fajlagos felület, majd az elérhető maximális fajlagos felületet meghaladó őrlési idővel az anyag egyre amorfabbá válik, ezzel párhuzamosan pedig a fajlagos felület is csökkenhet (**32. ábra**). Az amorf réteg legtöbbször a szemcsék felületén helyezkedik el (héjszerkezet).



**32. ábra** A mechanikai aktiválás két szakasza egyfázisú rendszer őrlésekor.

(*Streletskii és mtsai., 2009*)

#### **4.2. A mechanikai aktiválás kivitelezése**

Az őrlés folyamatát számtalan tényező befolyásolhatja, kezdve a malom típusától, az őrlőtest anyagától, méretétől, az őrlőtestek és a por tömegarányától, az őrlőkamra térfogati kitöltöttségétől, az őrlés atmoszférájától, az őrlés sebességétől egészen az őrlés idejéig (*Baláz, 2008*). A mechanikai aktiválás ideális berendezése nagy energiát képes rövid idő alatt átadni a kezelendő anyagnak. Ez a bevitt energia lesz később felelős a kristályrács hibák kialakulásáért, amely rendkívül befolyásolja az anyag kémiai aktivitását is (*Baláz és mtsai., 2013*).

A mechanikai aktiváláshoz leggyakrabban alkalmazott malomberendezések a **bolygómalmok**, köszönhetően nagy energiasűrűségüknek, egyszerű felépítésüknek, könnyű kezelhetőségüknek és tisztíthatóságuknak. A malmok energiasűrűsége 100-1000-szer is nagyobb lehet, mint a hagyományosan alkalmazott őrlőberendezéseknek (*Baláz és mtsai., 2013*). Hátrányuk viszont a csekély kapacitásuk, illetve hogy a feladható anyag szemcsemérete nem haladhatja meg az 5-7 mm-t, és az őrlemény rendkívül erősen felmelegszik az őrlés folyamán (a malom hűtése nehézkes) (*Juhász és Opoczky, 1990*)

A tégelyek és őrlőtestek különböző anyagokból készülhetnek, achátból (SiO<sub>2</sub>), szilícium-nitridből, szinterelt korundból, ittriummal stabilizált cirkónium-dioxidból (t-ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), króm-acélból, króm-nikkel-acélból, volfrám-karbidból vagy poliamidból. A malom leggyakrabban változtatott paramétere az őrlemény-őrlőtest tömegarány (ball-to-powder ratio, BPR), 1:1 aránytól egészen 200:1-ig is

változtathatják, de a leggyakrabban alkalmazott tömegarány a 10:1-hez. Ezen kívül még az őrlőtestek és tégely anyaga, a malom fordulatszáma és az őrlés atmoszférája is fontos paraméter lehet (*Baláz és mtsai., 2013*).

Kutatásaim során én is bolygómalmos mechanikai aktiválást alkalmaztam.

Mechanikai aktiválás esetén mindig számolni kell a feladott őrlemény szennyeződésével, mivel az őrlés velejárója (főleg ilyen nagy energiasűrűségű őrlésnél) az őrlőtestek és tégelyek kopása. A szennyeződés mértékét szintén több faktor is befolyásolhatja: többek között a porminta és őrlőtestek keménységének különbsége, az őrlés időtartama és az őrlemény kémiai természete. A szennyeződés csökkenthető az őrlési idő csökkentésével, illetve megfelelően nagy keménységű őrlőközeg megválasztásával. Másik megközelítés szerint az őrleménynek és őrlőtesteknek azonos, vagy legalább egy komponensében azonos anyagból kell lenniük, ez viszont korlátozza az őrlhető anyagok fajtáit, illetve bár ezzel a módszerrel nem szennyeződik el a minta, viszont a por sztöchiometriai arányai így is eltolódhatnak a kiindulási anyagaihoz képest (*Suryanarayana, 2001*).

### 4.3. Őrlés fogalmai

#### 4.3.1 Őrölhetőség fogalma

Az anyag őrölhetősége olyan mérőszám (anyagminőségi jellemző), amely azt mutatja meg, hogy mennyi energia szükséges ahhoz, hogy egy meghatározott kiindulási szemcseméret összetételű, egységnyi tömegű anyagot malomban egy meghatározott őrlési finomságra megőröljünk. Az őrlési eredményt általánosan a fajlagos felület vagy a diszperzitásfok növekedésével jellemzik (*Juhász és Opoczky, 1990; Mucsi, 2009*)

**(6. egyenlet):**

$$\Delta S = kW_z \quad (6)$$

ahol  $\Delta S$  a képződő új felület,  $W_z$  a mechanikai diszpergáláshoz használt energia,  $k$  az arányossági tényező. Ez az arányosság nem fogadható el az őrlési folyamat egészére, mivel az új felület képzésére eső fajlagos energiaszükséglet a szemcseméret csökkenésével (hibahelyek számának csökkenésével) egyre növekszik, sőt bizonyos finomsági határon túl a további energiaközlés már felületcsökkenést is eredményezhet.

A gyakorlatban három őrlhetőségi vizsgálat terjedt el:

- Bond
- Hardgrove
- Zeisel

Az anyagok őrlhetőségét számos tulajdonságuk befolyásolja, de legfőképp a *szövetszerkezet* a meghatározó, ezért ha az anyag kristályai egymás mellett elmozdíthatók és heterodiszperz a méreteloszlásúak, az anyag jó kezdeti őrlhetőségű (Beke, 1981).

Ebből következik Beke (1981) megfigyelése is, hogy az őrlemény *szemcseméret eloszlásának szórása* fontos tényező, amely a Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (RRSB) diagrammok egyenletességi tényezőjeként jelenik meg. Kisebb szórás, vagyis nagyobb egyenletességi tényező egyben energiaigényesebb őrlést eredményez.

Opoczky (1968) szerint pl. különböző cementek őrlhetőségét a klinkerásványok *aggregációra való hajlama* befolyásolja. A nagyobb  $C_3S$  (alit) tartalmúak könnyebben (kisebb energiaráfordítással, finomabbra), míg a nagyobb  $\beta$ - $C_2S$  (belit) tartalmú cementek nehezebben (nagyobb energia bevitellel, kisebb finomságúra) őrlhetők.

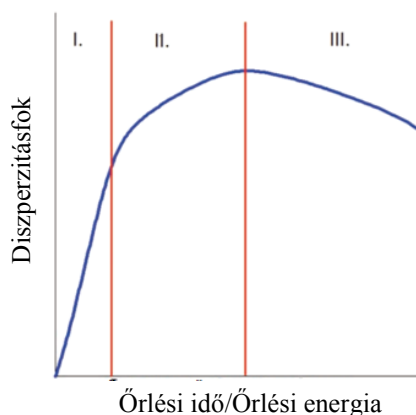
Szintén fontos őrlhetőségi paraméterként jelenik meg a *porozitás*, amellyel kapcsolatban eltérők a vélemények. Ackmann (1956) cement, és Götte (1952) mészkő őrlésénél nem tapasztalt összefüggést a porozitás és őrlhetőség között. Ugyanakkor Gille és Ruhland (1963) egyértelmű kapcsolatot figyelt meg a klinkerek porozitása és őrlhetősége között. Deckers (1972) szerint főképp az őrlés durva tartományában van jelentősége a porozitásnak, míg Butt és munkatársai (1974) szerint az őrlés összes szakaszában növeli a porozitás az őrlhetőséget.

Az *anyag jellemzők* szintén befolyásolhatják adott anyag őrlhetőségét, például a nagyobb rugalmasság (rugalmassági modulusz), szilárdság és keménység rosszabb őrlhetőséget eredményez (Juhász és Opoczky, 1990)

#### 4.3.2 *Őrlés szakaszai, szemcsék közötti kölcsönhatás*

A gyakorlat azt mutatja, hogy a diszperzításfoknak elérhető minimuma van (amely függ az őrlés körülményeitől), ennek megközelítésekor az anyag finomodása lelassul, sőt, további őrléssel a szemcseméret újranövekedése, azaz a diszperz rendszer durvulása következik be (33. ábra). Juhász és Opoczky (1990) az őrlt anyag diszperzításfokát

ábrázolta az idő függvényében, amely alapján az őrlés folyamatának három szakaszát különítette el:



**33. ábra** Az őrlés fokozatainak sematikus ábrája. (Mucsi, 2016)

- *Rittinger-szakasz (I.):* az aprításra felhasznált munka közelítőleg arányos a keletkezett felülettel, és a részecskék kölcsönhatása még elhanyagolhatóan kicsi. Ebben a szakaszban az őrlhetőséget majdnem kizárólag az őrlendő anyag egyedi tulajdonságai befolyásolják,
- *Aggregációs szakasz (II.):* az őrlésre fordított munka és a keletkezett felülettöbblet közötti arányosság – elsősorban a részecskék kölcsönhatása következtében – megszűnik, de a diszperzitásfok további növekedése ennek ellenére még mindig jelentős,
- *Agglomerációs szakasz (III.):* a diszperzitásfok növekedése minimumra csökken, majd teljesen megszűnik, sőt egyes anyagok esetén a diszperzitásfok csökkenése következik be. Többnyire ebbe a tartományba esnek az anyag kristályszerkezeti, mechanokémiai változásai is. A diszperzitásfok változása ebben a szakaszban elveszti jelentőségét.

A részecske-kölcsönhatás összefüggésében szintén három jelenséget különböztethetünk meg (Opoczky, 1977):

- *tapadás:* a diszperz rendszerek részecskéi felhalmozódnak az aprítóberendezés falán és az őrlőtesteken, ez a diszpergálási folyamatot kedvezőtlenül befolyásolja,
- *aggregáció:* a diszperz rendszerek részecskéi adhéziós (főleg van der Waals-féle) erők hatására gyengén, reverzibilisen összetapadnak, amely részecskeméret-növekedéssel jár, és a diszpergálási folyamatot kedvezőtlenül befolyásolja, de nincs lényeges hatással az őrlemény minőségére,

- *agglomeráció*: a diszperz rendszerek részecskéi finomórlés, illetve mechanikai aktiválás során, kémiai kötésekkel irreverzibilisen összetapadnak, tömör – a részecskeméret növekedésével járó – agglomerátumokat képezve, ami az őrlemény aktivitását, illetve minőségét is általában kedvezőtlenül befolyásolja.

#### **4.4 Alkáli aktivált rendszerek alapanyagainak mechanikai aktiválása**

##### **4.4.1 CaO-szegény alkáli aktivált rendszerek**

###### *4.4.1.1 Kaolinok mechanikai aktiválása*

Számtalan irodalom született már a kaolinok mechanikai aktiválásával kapcsolatban, ezért egy alapvetően már jól körbejárt területről beszélhetünk. Látható lesz a továbbiakban, hogy mind a kaolinit szerkezetének (Aglietti és mtsai., 1986a, 1986b; Makó és mtsai., 1993, 2001, 2006; Sánchez és mtsai., 1999; Frost és mtsai., 2001, 2002), mind puccolános aktivitásának (Vizcayno és mtsai., 2010; Mitrović és Zdujić, 2013, 2014; Fitos és mtsai., 2015) változásával is foglalkoztak már a kutatók (például az így kapott anyagot cementek adalékszereként alkalmazták). Mégis mindösszesen két irodalmat találtam (Heah és mtsai., 2012, 2013), amelyben beszámolnak arról, hogy a mechanikailag aktivált kaolinokat akár alkáli aktivált rendszerek előállítására is fel lehet használni; a későbbiekben viszont látható lesz, hogy a kapott AAC mechanikai tulajdonságai még korántsem kielégítőek. A kaolinok mechanikai aktiválása túlnyomórészt a már említett bolygómalmokban történik, de ezen kívül a rezgőmalmok is fontos szerepet kapnak.

A kaolinok mechanikai aktivitásához köthető első kutatások közé tartoznak Aglietti és munkatársai (1986a, 1986b) eredményei, akik a kísérleteiket rezgőmalmom segítségével végezték. Megfigyeléseik alapján az őrlési idő előrehaladtával a D50 érték növekszik (a kiindulási 1 µm-es D50 érték, 750 s őrlés után 40 µm-re nőtt), a fajlagos felület (BET-féle) viszont maximum görbét ír le, mindkettőt az anyag agglomerációjával magyarázta. Elsőként ő figyelte meg, hogy a kaolinit hidroxilcsoportja veszít a stabilitásából az őrlési idő növelésével. A TG felvételek alapján az őrlési idő növelésével egyre kisebb termikus energiára volt szükség a szerkezeti víz elvesztéséhez (Aglietti és mtsai., 1986a). Későbbi vizsgálatainál megállapította, hogy ez a szerkezeti átalakulás XRD és IR felvételeken szintén megjelenik a csúcsok csökkenésével, amelyet ők még a kaolinit rétegei közötti H-híd

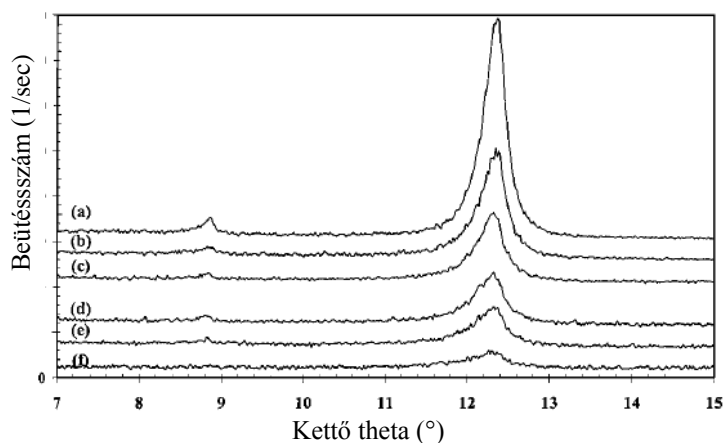


## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

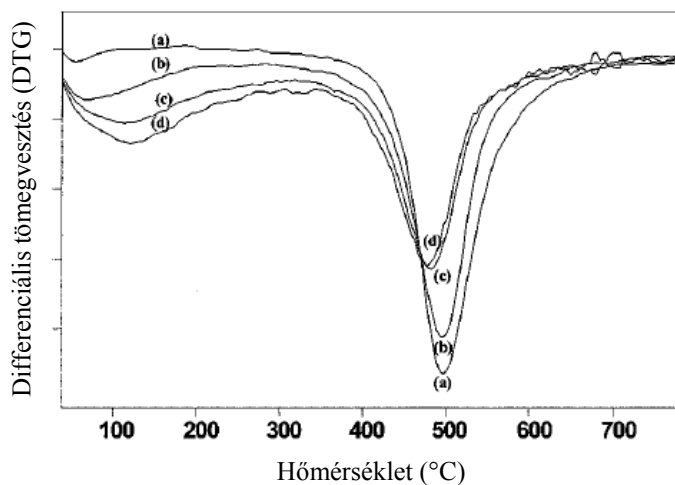
### Mechanikai aktiválás

kötések felszakadásával és a rétegek eltolódásával magyaráztak (Aglietti és mtsai., 1986b).

A kaolinit mechanikai energia közlésére történő szerkezeti változásainak pontos feljegyzése Frost és munkatársai (2001, 2002), Sánchez és munkatársai (1999) és Makó és munkatársai (1993, 2001, 2006) nevéhez köthető. Kísérleteiket valamennyien bolygómalomban végezték. Frost és munkatársai (2001) megállapították, hogy 10 óra kezelés után a kaolinit már gyakorlatilag röntgenamorffá válik, vagyis XRD segítségével már nem detektálható diffrakciós csúcsa (34. ábra). A DTG-n látható szerkezeti víz mennyiségéhez köthető csúcs csökkenését pedig azzal magyarázta, hogy a kaolinit hidroxilcsoportjai a kaolinit felületén adszorbált vízzé alakulnak át (35. ábra).



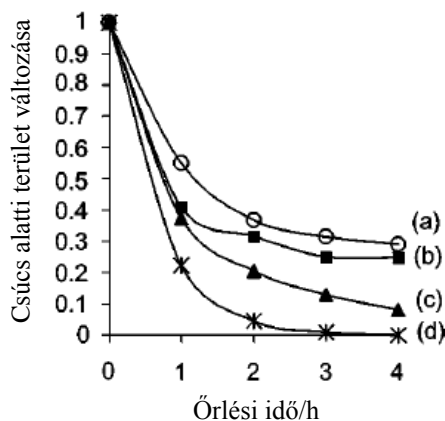
34. ábra Kaolinit hkl(001) csúcsának XRD görbéi 1 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d), 8 (e), 10 óra (f) örlés után. (Frost és mtsai., 2001)



35. ábra Kaolin termogravimetriás analízise 0 (a), 1 (b), 3 (c) és 4 óra (d) örlés után. (Frost és mtsai., 2001)

Sánchez és munkatársai (1999) szerint a kaolinit Al-tartalma koordinációs szám változáson is átesik, amely nagyon hasonlít a termikus aktiválás során tapasztaltakhoz. Termikus aktiválás esetén ugyanis az oktaéder réteg Al<sup>[6]</sup> koordinációjából a szerkezeti vízvesztés során rengeteg rácshibát tartalmazó, erősen torzult tetraéderez Al<sup>[4]</sup>-réteggé válik, amely 900-980 °C között alakul át  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vagy Si-tartalmú spinell szerkezetűvé. Sőánchez megfigyelte, hogy az Al<sup>[6]</sup>→Al<sup>[4]</sup> átalakulás a mechanikailag aktivált kaolinok esetén is lejátszódik, valamint hogy legfőképp a kaolin szemcsék felülete dúsul az Al-tetraéderekben.

Makó és munkatársai (1993) vizsgálatai már túlmutatnak a kaolinit szerkezeti változásain és az őrléstechnikára, illetve a kaolinitek kémiai reakcióképességének változására is kitérnek. Megfigyelték, hogy a mechanikailag előkezelt kaolinit kisebb hőmérsékleten alakul mullittá mint a termikusan kezelt, amelyet a rendezetlenség miatt felgyorsuló diffúziós folyamatokkal magyaráztak. Szintén kísérleteztek az őrlés időhatékonyabbá tételével (Makó és mtsai., 2001). Egy, az őrlés szempontjából keményebb fázist, kvarcot keverték a kaolin mellé, amely az őrlés folyamán maga is, mint őrlő fázis vett részt. Az őrlés hatékonyságát a kaolinit legnagyobb intenzitású csúcsának területcsökkenésével jellemezték. Megfigyeléseik alapján 75%(m/m) kvarccal már 4 óra őrléssel tökéletesen röntgen amorffá tehető a kaolinit, Frost 10 órás őrléséhez képest (36. ábra).



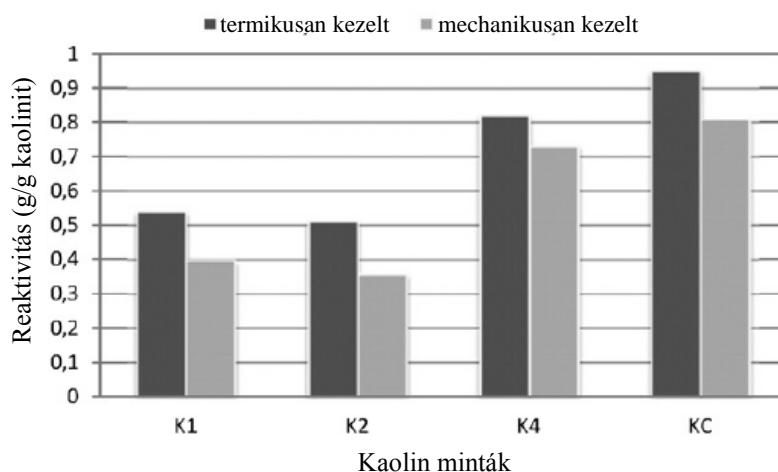
**36. ábra** A kaolinit hkl(001) csúcsának területváltozása az őrlési idő függvényében tiszta (a), 25%(m/m) kvarc (b), 50%(m/m) kvarc (c), és 75%(m/m) kvarc (d) tartalmú minta esetén. (Makó és mtsai., 2001)

Szintén megfigyelte, hogy őrlés hatására a kaolinit kémiaailag aktívabbá vált, savas kioldás hatására könnyebben szabadult meg Al-tartalmától, egy porózus szilika szerkezetet hagyva hátra (Makó és mtsai., 2006).

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Mechanikai aktiválás

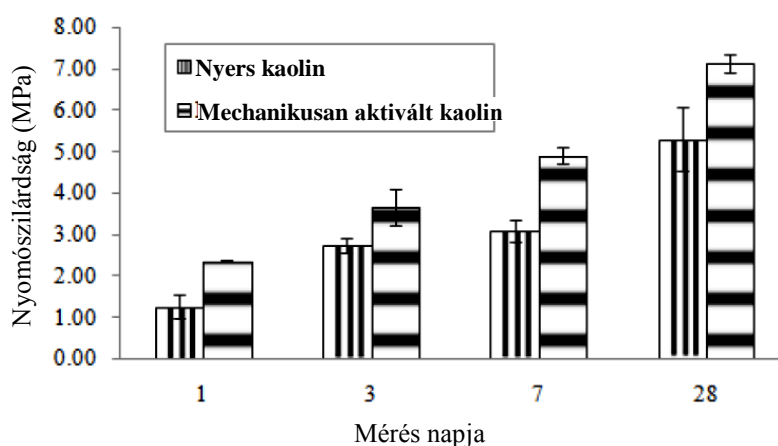
A puccolános aktivitást Fitos és munkatársai (2015) vizsgálták. A Chapelle-féle puccolánossági teszt alapján, mechanikai energia hatására puccolános tulajdonságú anyagot kaptak a kaolinból, amelynek puccolános aktivitása nagyon hasonló volt a termikusan aktivált metakaolinéhoz (37. ábra). Szintén megállapították, hogy a kaolinit kristályosodottsági foka a mechanikailag aktivált anyag kémiai tulajdonságait is befolyásolja. Az ő eredményeik alapján a kevésbé jól kristályosodott kaolinit bizonyult később a jobb tulajdonságúnak (tehát Kakali és munkatársai (2001) megfigyeléseit támasztották alá, lásd 3.1.1. fejezet).



**37. ábra** Termikusan és mechanikailag aktivált kaolin minták  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  felvétele a Chapelle-teszt során, a minta tömegére vonatkoztatva. (Fitos és mtsai., 2015)

Vizcyano és munkatársai (2010), illetve Mitrovic és Zdujic (2013, 2014) is igazolták, hogy a mechanikailag aktivált kaolinit puccolános tulajdonságai vetekednek a termikusan aktivált metakaolinitével, illetve szintén tapasztalták, hogy a kvarcban gazdagabb kaolinok mechanikai erő hatására gyorsabban aktiválhatók. Vizcyano és munkatársai (2010) szerint a mechanikailag aktivált kaolinit nagyobb reaktivitással rendelkezik a termikusan aktiválthoz képest, a nagyobb fajlagos felület miatt, mivel a metakaolinit szemcséi többnyire jobban aggregálódnak. Megfigyelte, hogy a mechanikailag aktivált kaolinból készült cementhabarcsok nagyobb porozitással rendelkeztek, amelyet szintén a nagyobb fajlagos felülettel, így a szemcséken adszorbált több levegővel magyarázott. Mitrovic és Zdujic (2014) az eredményeket azzal egészítette ki, hogy az őrlés során fellépő szennyezők (a malom és őrlőtestek anyaga) hatását is megvizsgálta. Az őrlést acél- és  $\text{ZrO}_2$ -anyagú malommal is elvégezte, és megállapította, hogy a fémszennyezés hatása gyakorlatilag elhanyagolható.

A fent felsorolt irodalmak tükrében szinte már bevett gyakorlatnak számít a kaolinok puccolános tulajdonságainak mechanikai aktiválással történő növelése, mégis irodalomkutatásom során mindössze egyetlen olyan kutatócsoporttal találkoztam, ahol ezt a módszert alkáli aktivált rendszerek előállításához is felhasználták. Heah és munkatársai (2012) kezeletlen kaolinból, illetve bolygómalomban mechanikailag aktivált kaolinból alkáli aktiválással készült próbatesteket hasonlítottak össze. Bár a minták mechanikai szilárdsága nőtt, csak relatíve kis szilárdság-értékeket értek el a mechanikailag aktivált mintáknál (38. ábra).



**38. ábra** Nyers kaolinból és mechanikailag aktivált kaolinból alkáli aktiválással készült minták szilárdsága az idő függvényében. (Heah és mtsai., 2012)

Bár a tanulmányban nem tértek ki rá, de véleményem szerint a minták kötését elsősorban a kísérlethez felhasznált nátrium-szilikát és levegő széndioxid tartalmának reakciója okozhatta. Tapasztalataim alapján a kezeletlen (nyers) kaolin természetes állapotában nem reaktív lúgos kémhatású oldatokkal szemben, ellenben a vízüveg a levegő széndioxid tartalmának hatására megszilárdulhat, függetlenül attól, hogy a kaolin elreagál-e vagy sem az alkáli-szilikát oldattal.

Kísérleteik során szintén megállapították, hogy a mechanikai aktiválás hatására a kaolin minták szemcsemérete csökkent, fajlagos felülete nőtt, ami a megkötött AAC minták esetén tömörebb szerkezetet eredményezett (Heah és mtsai., 2013).

Rajtuk kívül MacKenzie és munkatársai (2008) kísérleteztek még más agyagásvány, egész pontosan pirofillit mechanikai aktiválásával. A **3.1.2 fejezetben** már bemutattam, hogy az ő eredményeik szerint a TOT agyagásványokat termikusan nem lehet aktiválni, mert az oktaédes Al(O,OH)<sub>6</sub>-réteg a hőkezelés után is bezárva marad a két tetraédes [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>-réteg között, így a minta az alkáli oldattal szemben nem mutat

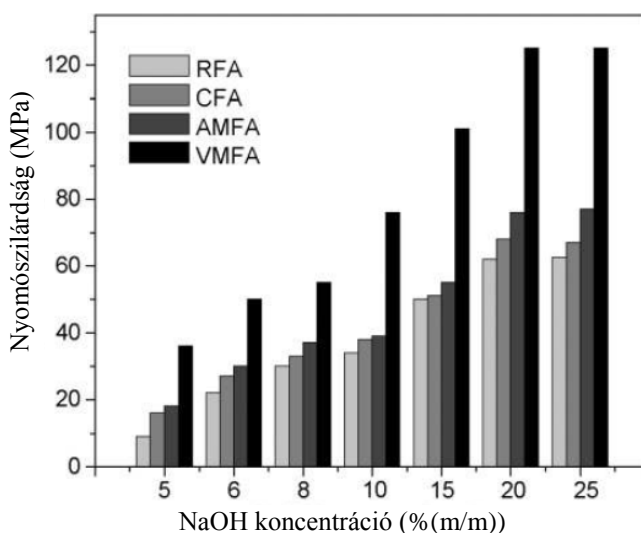
## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Mechanikai aktiválás

reaktivitást. Ezzel szemben a mechanikai aktiválás (rezgőmalomban 15 perc, dobmalomban 60 óra után) már eléggé eltorzítja a TOT szerkezetet ahhoz, hogy az Al-tartalmú réteg is felszabaduljon, így a pirofillit már el tud reagálni az alkáli oldattal, és „értékelhető” szilárdsággal rendelkező kötőanyagot képez.

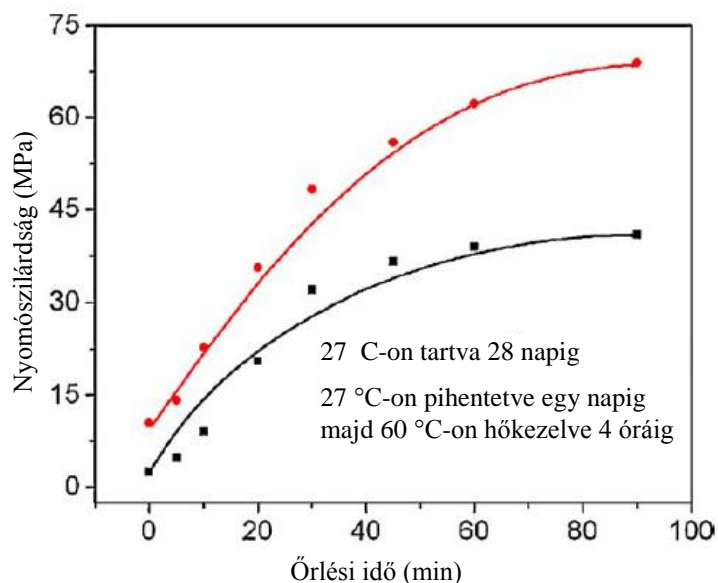
#### 4.4.1.2 Pernye mechanikai aktiválása

Elsőként Kumar és munkatársai (2007) foglalkoztak a pernyék mechanikai aktiválásával, kezdettől fogva azt a célt kitűzve maguk elé, hogy így fokozzák a pernyék reaktivitását, illetve javítsák az alkáli aktivált rendszerek szilárdságát. Kitüntetett szerepet kapott a pernyék előosztályozása, első kísérleteik során nyers pernye, osztályozott pernye, illetve attritorral vagy rezgőmalommal mechanikailag aktivált pernyék tulajdonságait hasonlították össze. Már kezdeti megfigyeléseik során kimutatták, hogy a mechanikai aktiválás sokkal nagyobb befolyást gyakorol az AAC szilárdságára, mint az osztályozással kapott kisebb szemcseméret és nagyobb üveges fázis tartalom. Szintén bemutatták, hogy a mechanikai aktiválás hatékonysága malomtípus függő, míg az attritor malommal nem értek el látványos szilárdságnövekedést, addig rezgőmalommal közel másfélszeres szilárdságot produkáltak (39. ábra).



**39. ábra** Nyers (RFA), osztályozott (CFA), attritor malomban (AMFA) és rezgőmalomban (VMFA) őrlött pernye-bázisú AAC-k nyomószilárdsága 28 napos korban a nátrium-hidroxid koncentráció függvényében. (Kumar és mtsai, 2007)

Későbbi tanulmányukban (*Kumar és Kumar, 2011*) jellemző szemcseméretet is megállapítottak (5-7  $\mu\text{m}$ ), amely alatt a pernye reaktivitása ugrásszerűen megnőtt, ami az AAC-k kötéseidejének szintén ugrásszerű csökkenésében nyilvánult meg. A minták szobahőmérsékleten is képesek voltak megkötni, amit eddig csak 60 °C-os hőkezeléssel tudtak elérni. A minták reaktivitásában bekövetkező változás a nyomószilárdságukon is meglátszott, így 90 percnyi őrlés után szobahőmérsékletű hőkezeléssel ~ 35 MPa, 60 °C-os hőkezeléssel pedig ~ 70 MPa körüli szilárdságot tudtak elérni (**40. ábra**).



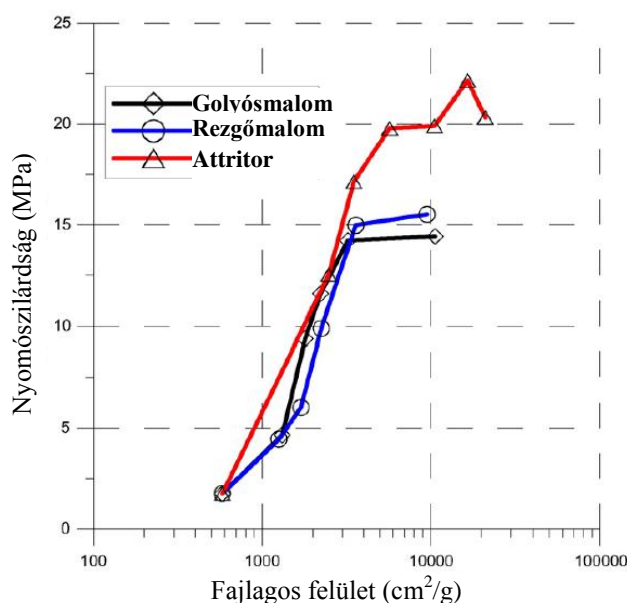
**40. ábra** Pernye bázisú mechanikailag aktivált AAC minták szilárdsága 28 napos korban az őrlési idő függvényében 27 °C-on és 60 °C-on hőkezelve. (*Kumar és Kumar, 2011*)

Marjanović és munkatársai (*2014*) bolygómalommal hoztak létre mechanikailag aktivált pernyét. A megnövekedett reaktivitáson kívül megfigyelték, hogy a mechanikailag aktivált pernye sokkal kisebb vízigénnyel rendelkezett a kiindulási anyaghoz képest még a lecsökkent szemcseméret ellenére is. A kristályfázisok mennyisége szintén csökkent az őrlés hatására, 15 perc őrlés után is már csaknem röntgenamorffá vált a minta. A szilárdságértékek ebben az esetben a kiindulási pár MPa-os értékről 15 perc őrlés után 50-70 MPa-ra nőttek. Granulált kohósalak hozzáadagolásával ezt az értéket 70-80 MPa-ra is meg tudták növelni (*Marjanović és mtsai., 2015*).

Mucsi és munkatársai (*2015*) három különböző malom (dobmalom, rezgőmalom és attritor) hatását vizsgálták. A legnagyobb szemcsefinomságú pernye mintájuk  $x_{50} = 5,2 \mu\text{m}$ , SSA (fajlagos felület) = 21 166  $\text{cm}^2/\text{g}$  értékekkel rendelkezett.

Energiafelhasználás szempontjából az attritor bizonyult a legenergiahatékonyabbnak. A pernye szemcseméretén kívül annak felületi morfológiája is jelentősen változott, viszont az XRD és IR felvételek nem mutattak jelentős szerkezeti változást, így *elsősorban* a megnövekedett fajlagos felülettel magyarázták a tízszeres szilárdságnövekedést (2 MPa-ról 22 MPa-ra) (**41. ábra**).

A szilárdságnövekedést három jelenség együttes hatásaként értelmezték: egyrészt a nagyobb fajlagos felület és kis szemcseméret miatt a pernye Si- és Al-tartalma jobban oldódott az alkáli oldatban, ezen felül a minta el nem reagált, legfinomabb frakciója ( $< 1 \mu\text{m}$ ) kitölthette a kötőanyag pórusait (a nagy szilárdságú cementeket is heterodiszperz rendszerekből állítják elő), míg a durvább részek (200-300  $\mu\text{m}$ ) aggregátumként vehettek részt, szintén fokozva a szilárdságot.



**41. ábra** Pernye-bázisú AAC nyomószilárdsága a pernye fajlagos felületének függvényében.

(Mucsi és mtsai., 2015)

#### 4.4.2 CaO-gazdag alkáli aktivált rendszerek

##### 4.4.2.1 Kohósalak mechanikai aktiválása

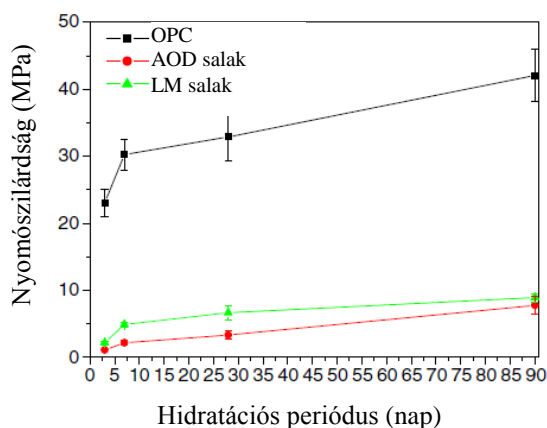
A kohósalakok mechanikai aktiválását is elsősorban puccolános tulajdonságai fokozása érdekében hajtották végre. Az első eredmények ismét Kumar és munkatársai (2004) nevéhez köthetők, akik már első vizsgálataik során is megállapították, hogy a mechanikailag aktivált salakból többet lehet adagolni a cement mellé, anélkül, hogy a cement szilárdsága romlana. Későbbi vizsgálataikban (Kumar és mtsai., 2008) azt is kimutatták, hogy a mechanikailag aktivált kohósalak és cement keverékek kezdő

## IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### Mechanikai aktiválás

szilárdsága nagyobb, mint a bármilyen előkezelés nélküli kohósalak-cement keveréké, illetve, hogy az 1 és 28 napos értékek között nincs jelentős szilárdságnövekedés. Megállapították továbbá, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható 40%(m/m)-ban kohósalakot tartalmazó cementek kohósalak tartalmát akár 85%(m/m)-ra is meg lehet növelni szilárdságrómlás nélkül, ha előzetesen a kohósalakot mechanikai aktiválásnak vetik alá.

Kriskova és munkatársai (2012) attritor malom segítségével olyan mechanikailag aktivált granulált kohósalakot állítottak elő, amely már önálló szilárdulásra is képes volt cement nélkül, víz jelenlétében. A hidratációs termék C-S-H gél és portlandit volt, akárcsak a cement és víz reakciója során, viszont a kapott kötőanyag szilárdsága csak alig 10-20%-át érte el a portlandcementének (42. ábra). Tehát, bár a mechanikai aktiválás hatására a kohósalak már hidraulikus tulajdonsággal is rendelkezett, a kapott kötőanyag szilárdsága nem volt megfelelő, a kohósalak önálló kötőanyagként továbbra sem állta meg a helyét.



42. ábra Salak (AOD (Argon Oxygen Decarburization) és LM (Ladle Metallurgy)) illetve portlandcement (OPC) habarcsok nyomószilárdsága az idő függvényében.

(Kriskova és mtsai., 2012)

Irodalom-kutatásom során olyan tanulmánnyal nem találkoztam, ahol a kohósalakokat AAC-k előállítására céljából aktiváltak volna mechanokémiai módszerrel. Erre valószínűleg az a magyarázat, hogy a legújabb trendek szerint a granulált kohósalak túl „értékes”, és nem is valós hulladékanyag, mivel a cementipar gyakorlatilag teljes mennyiségében felhasználja, így a pernyével ellentétben az újrafelhasználása már megoldott. Másrészt pedig a granulált kohósalakból nyert kötőanyagok eleve kiváló és jól szabályozható mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyeket nem érdemes már tovább fokozni.



## **5 Irodalmi rész összefoglalása**

A vonatkozó szakirodalom feldolgozása alapján látható, hogy az alkáli aktivált cementek szerkezete és kötésmechanizmusa már viszonylag jól definiált terület. Az AAC-k három kitüntetett alapanyagával (metakaolin, pernye, granulált kohósalak) kapcsolatban szintén jelentős ismeretanyagot halmoztak fel, vagyis a kész kötőanyag fizikai és kémiai tulajdonságai többé-kevésbé jól tervezhetők, ismerve az alapanyagok kémiai, szerkezeti összetételét és morfológiáját. Egymással ütköző vélemények, vagy még kutatásra váró területek azonban továbbra is adódnak. Speciálisan az általam tanulmányozott területeket illetően az alábbi megállapítások tehetők:

- Még a legtöbbet kutatott kaolin-metakaolin rendszernél sem született egyértelmű vélemény arról, hogy a kaolinit kristályosodottsági foka, vagy más kísérő ásványok mennyisége miképp befolyásolja a késztermék tulajdonságait.
- Szintén nem egyértelmű, hogy a kaolin hőkezelésénél milyen hőtartási idő eredményezi a legnagyobb reaktivitással bíró metakaolint és így a legnagyobb szilárdságot adó terméket.
- Nem tisztázott, hogy a halloysit tartalom pontosan milyen befolyással bír a metakaolin reaktivására, és hogy van-e olyan halloysit koncentráció, amely már hatással van a kialakuló tulajdonságokra.
- Más alapanyagforrások, például kaolintól eltérő alumino-szilikátok (agyagok) alkalmazásakor sok a bizonytalanság. A **3.1.2 fejezetben** bemutattam, hogy néhány kutató szerint a TOT szerkezetű agyagásványokat képtelenség termikusan aktiválni, mert az oktaéderes  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -réteg továbbra is elzárva marad a két tetraéderes  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -réteg között, míg más tanulmányokban leírják, hogy TOT vagy akár TOTO szerkezetű agyagásványokból is elő lehet állítani puccolános tulajdonságú anyagot, vagy épp AAC-t.
- Ipari hulladékanyagok terén csak és kizárólag a megfelelően reaktív (vagyis kellően nagy üveges fázissal rendelkező) alapanyagokkal (pernye, granulált kohósalak) kapcsolatban folytak kutatások, így például nem történtek kísérletek kristályos állapotú hulladékanyagok alkalmazására.

A mechanokémia az utóbbi pár évtizedben került újra az érdeklődés középpontjába. A **4.4. fejezetben** bemutattam, hogy mindhárom, az AAC-k előállításához szükséges alapanyag (kaolin, pernye, kohósalak) reaktivitása őrléssel fokozható, de ezek a kísérletek elsősorban a puccolános aktivitás növelésére irányultak.

- Egyedül a pernye esetén alkalmaztak mechanikai aktiválást AAC előállítása céljából és tapasztaltak jelentős szilárdságnövekedést. Az eredmények viszont meggyőzőek voltak, mert valamennyi tanulmány esetén tízszeres szilárdságnövekedését érték el.
- Egyedül a kaolinnál tettek kísérletet arra a kutatók, hogy mechanikai aktiválással állítsanak elő AAC-t, a tanulmány viszont nem tér ki a kaolin szerkezeti változásaira, és a kapott kötőanyag fizikai tulajdonságai (nyomószilárdsága) sem felelnek meg az AAC anyagrendszereknél elvárt értéknek.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a fent említett cikken kívül nem találok olyan kutatással, ahol a felhasznált nyersanyag ne rendelkezett volna már kiindulási állapotában is megfelelő reaktivitással. Ez alapján kiténik, hogy a kutatók az őrlést alapvetően mechanikai kezelésre használták, vagyis a céljuk az volt, hogy az alapanyag már meglévő reaktivitását a fajlagos felület növelésével és szemcseméret csökkentésével fokozzák vagy szabályozzák. Mechanokémiai aktiválás esetén viszont teljesen más mechanizmus alapján válik reaktívabbá a kiindulási anyag, például a kaolin vagy éppen a nagy mennyiségben képződő, és kiindulási állapotában inertnek tekinthető rendszert, a kohókő.

Dolgozatom kísérleti részében bemutatom, hogy a mechanokémiában az AAC előállítása terén sokkal több lehetőség rejlik. Látható lesz, hogy a mechanokémiai aktiválás segítségével olyan kiindulási anyagok is bevonhatók az AAC-k előállításába, amelyeknél kezdeti reaktivitásról nem beszélhetünk. Az anyagok aktiválása csak és kizárólag mechanikai energia közlésével történik, az aktivált anyagokból nyert AAC-k pedig megközelítik, sőt, több esetben meg is haladják a termikusan aktivált alapanyagokból készült AAC-k fizikai tulajdonságait.

**II. KÍSÉRLETI RÉSZ****1. Célkitűzés**

Az irodalmi összefoglaló alapján is látható, hogy az alkáli aktivált cementek mára szerteágazó kötőanyagcsaláddá nőttek ki magukat, amelynek velejárója a hasonlóképp sokszínű nyersanyagpaletta. Új típusú kötőanyagrendszereket az agyagásványoktól kezdve, a földpátokon át a hulladékanyagokig, gyakorlatilag bármilyen alapanyagból kiindulva elő lehet állítani, csak az alapanyagok oxidos összetétele és persze ára vethet gátat a felhasználásuknak.

Viszont a legtöbb felhasználni kívánt alapanyag eredeti állapotában (ez kiváltképp a természetes nyersanyagokra jellemző) alkalmatlan alkáli aktivált cementek előállítására, valamiképpen aktív állapotba kell azokat hozni, hogy a megfelelő oxidok ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{CaO}$ ) valamely bázikus oldat hatására képesek legyenek ionok formájában feloldódni, majd a kívánt géles alakban újra kicsapódni, így létrehozva az AAC-kre jellemző polimer szerkezetet. A vonatkozó irodalmak alapján elmondható, hogy a természetes nyersanyagok aktiválására, egy-két ritka esettől eltekintve, kizárólagosan hőkezelést alkalmaznak, és ha szigorúan vesszük, ez a megállapítás az ipari hulladékanyagokra is vonatkozik, ahol mind a pernye, mind a kohósalak esetén nagy hőmérsékletű olvadék (a pernye esetén gőz) hirtelen lehűtésével, egy főképp üveges fázis tartalmú alapanyag keletkezik.

Kísérleteim során bizonyítani kívánom, hogy az alapanyagok aktiválására létezik még egy járható út, az úgynevezett mechanokémiai aktiválás, ahol termikus helyett mechanikai energia befektetésével érhető el hasonló eredmény, vagyis nagy energiasűrűségű őrlés hatására a nyersanyagok szintén aktív állapotba hozhatók. Bár egyéb kutatási területeken, például a cementek nyersanyagai puccolános tulajdonságainak növelésénél előszeretettel alkalmazott módszer, célzottan alkáli aktivált cementek előállítására nem terjedt el. Ha bebizonyosodna, hogy a mechanokémiai aktiválás segítségével akár kiindulási állapotukban inert és jól kristályosodott anyagok is felhasználhatók AAC-k előállítására, akkor az ablakot nyitna a kevésbé jó minőségű alapanyagok (pl. kisebb kaolinit tartalmú agyagok) vagy akár nemcsak az ipari- (pl. kohókő), hanem az építőipari hulladékanyagok felé is.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Célkitűzés

---

Elméletemet az alábbiak alapján szeretném bizonyítani, miszerint:

- mind kaolinból, mint tiszta, CaO-szegény alapanyagból,
- mind agyagból, mint szennyezett CaO-szegény alapanyagból,
- illetve kohókőből, mint nagy mennyiségben keletkező, kiindulási állapotában inert, és egyelőre csak töltőanyagként használt, de oxidos összetétele alapján CaO-gazdag alapanyagból

mechanokémiai aktiválás segítségével megfelelő fizikai tulajdonságokkal rendelkező alkáli aktivált cementek nyerhetők. Bizonyítani kívánom, hogy a mechanokémiai aktiválás hatékonyságára létezik olyan mérőszám, amely már az őrlés folyamatában adatot szolgáltat az alapanyag reaktivitásáról, és így a kötőanyag végső fizikai tulajdonságait (nyomószilárdságát) előre jósolhatja.

## 2. Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

### 2.1. Felhasznált alapanyagok

Kísérleteim során a következő *komponenseket* használtam fel:

*Alapanyagként:*

- zettlitzzi kaolin
- új-zélandi kaolin (halloysit)
- szegi kaolin
- bátaszéki agyag
- RSG (Reference Soil Group) vörös agyag
- dunaújvárosi granulált kohósalak
- dunaújvárosi kohókő (kristályos kohósalak)

*Az aktiváló oldathoz:*

- analitikai tisztaságú, szemcsés NaOH
- nátrium-szilikát (vízüveg) oldat

*Töltőanyagként pedig:*

- szabványhomok

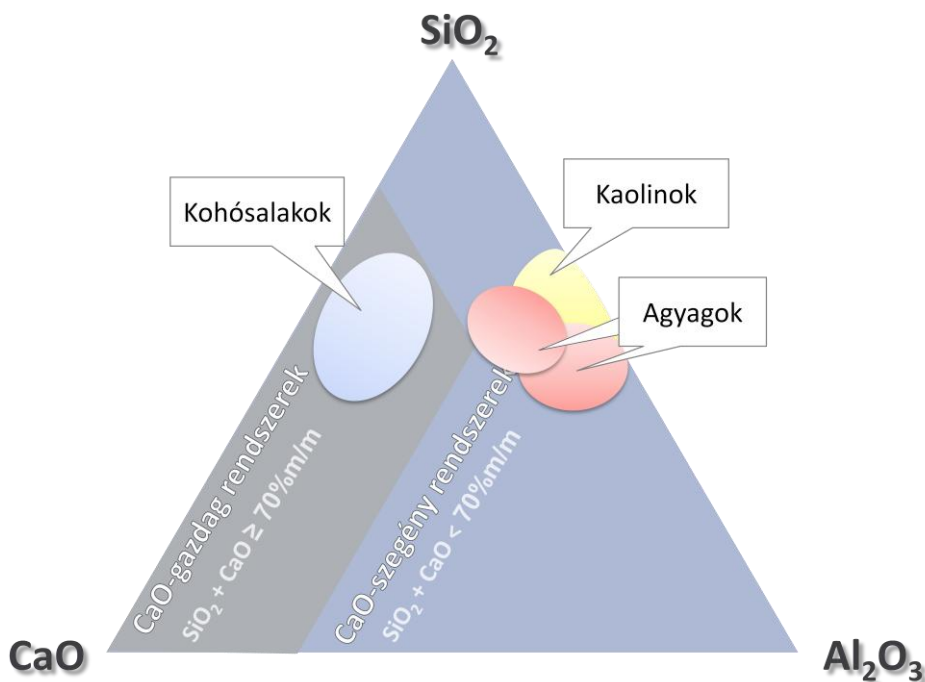
A kísérleteim során alkalmazott alapanyagokat a továbbiakban részletesen is bemutatom.

Az oxidos és ásványi összetételek szempontjából három nagy csoportra lehet felosztani a felhasznált alapanyagokat: kaolinok, agyagok és kohósalakok. A **43. ábra** szemlélteti a felhasznált alapanyagok AAC előállítás szempontjából három legfontosabb oxidjának arányát, ezek alapján megállapítható, hogy a kaolin és részben az agyag is a CaO-szegény nyersanyagok csoportjába tartozik, míg a kohósalakok a CaO-gazdagba.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---



43. ábra Felhasznált alapanyagok oxidos összetétele

### 2.1.1. Kaolinok

Három különböző kaolint használtam, amelyek főképp halloysit tartalmukban tértek el (Zsirka és mtsai, 2016). Oxidos összetételüket XRFS (röntgen fluoreszcens spektrofotométer) vizsgálattal (2. táblázat) határoztam meg, míg ásványi összetételüket XRD és Rietveld analízis segítségével állapítottam meg (3. táblázat és 44. ábra). Az alábbi jelölésekkel hivatkozok rájuk a továbbiakban:

- ZK – zettlitzi kaolin
- SzK – szegi kaolin
- ÚZK – új-zélandi kaolin

A termikusan aktivált kaolinok jelölése egy M taggal (metakaolin) is kiegészül:

- ZMK – zettlitzi metakaolin
- SzMK – szegi metakaolin
- ÚZMK – új-zélandi metakaolin

## KÍSÉRLETI RÉSZ

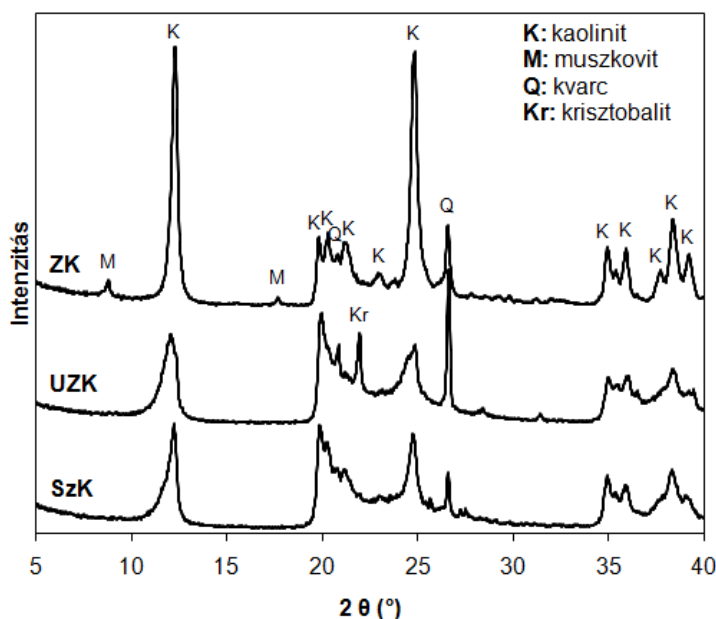
Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

2. táblázat Felhasznált kaolinok oxidos összetétele.

	Oxidok összetétel, %(m/m)								Izz. veszt.
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
ZK	46,23	36,74	0,88	0,80	0,28	0,66	-	0,05	13,36
SzK	46,73	33,94	3,21	0,55	0,15	0,22	0,10	0,06	14,12
UZK	49,22	33,27	0,77	0,47	0,41	0,83	0,37	0,15	14,41

3. táblázat Felhasznált kaolinok ásványi összetétele.

	Kristályfázisok mennyisége, %(m/m)				
	kaolinit	halloysit	kvarc	krisztobalit	muszkovit
ZK	91	0	2	-	7
SzK	47	50	3	-	-
UZK	10	81	6	3	-



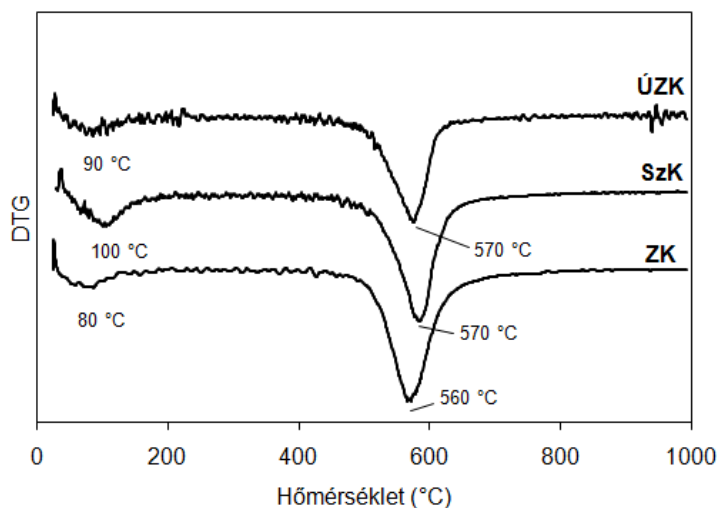
44. ábra Felhasznált kaolinok XRD görbéi.

A halloysit és a kaolinit valamennyi röntgendiffrakciós csúcsa egybeesik, ezért nem jelöltem őket külön. A kaolinit és halloysit mennyiségét Churchman és munkatársai (1984) módszerével határoztam meg.

A kaolinok DTG görbéjén (45. ábra) két tömegvesztési csúcs figyelhető meg, az első az adszorpciós víz (90 °C körül) távozását mutatja, míg a második ~ 570 °C-nál a kaolinit, illetve a halloysit szerkezeti vízének elvesztéséhez köthető.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek



45. ábra Felhasznált kaolinok DTG görbéi.

### 2.1.2. Agyagok

Két különböző agyagot használtam, bátaszéki agyagot (A(I.) jelöléssel hivatkozom rá) és RSG agyagot (A(II.) jelöléssel hivatkozom rá). Mindkettőt a Budapest Kerámia Kft. bocsátotta rendelkezésemre. Az agyagok oxidos összetételét XRFS vizsgálattal (4. táblázat), kristályos fázisainak minőségi és mennyiségi összetételét pedig XRD felvétel és Rietveld analízis segítségével állapítottam meg (46. ábra, 5. táblázat).

4. táblázat Felhasznált agyagok oxidos összetétele.

Oxidok összetétel, %(m/m)														Izz veszt.
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	ZnO		
A(I.)	46,46	14,41	5,38	10,56	3,65	0,03	2,66	0,68	0,63	0,13	0,13	0,03	0,06	15,19
A(II.)	57,84	17,45	4,78	5,03	0,66	0,04	2,08	0,42	0,96	0,05	0,05	0,01	0,05	10,59

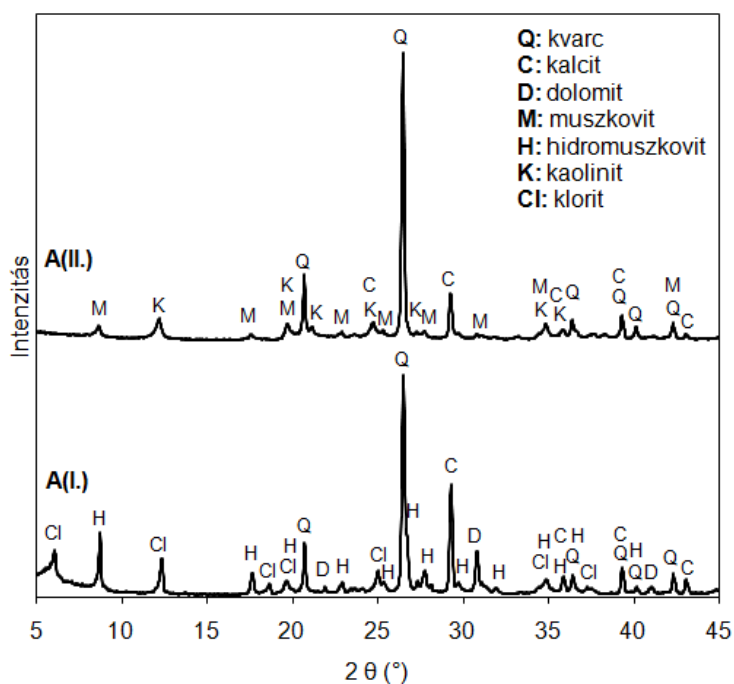
5. táblázat Felhasznált agyagok ásványi összetétele.

Kristályfázisok mennyisége, %(m/m)								
	kaolinit	klorit	hidromuszkovit	muszkovit	kvarc	kalcit	dolomit	amorf
A(I.)	2	5	26	-	23	13	4	27
A(II.)	19	-	-	25	33	7	-	16



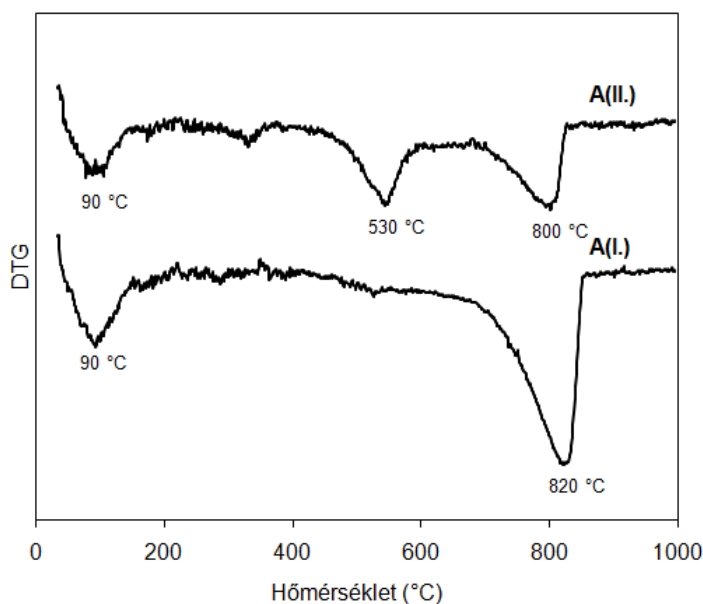
## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek



46. ábra Felhasznált agyagok XRD görbéi.

A 47. ábra az agyagok DTG görbéit mutatja. Az A(I.) agyag esetén a nagy adszorpciós víztartalomra utaló tömegváltozás (~ 90 °C) mellett egyetlen csúcs látható 820 °C körül, amely a kalcit, dolomit karbonátos bomlásának, illetve a klorit szerkezetivíz-vesztésének is megfelelő hőmérséklet. Az A(II.) agyag esetén az adszorpciós víz (~ 90 °C körül) csúcsa mellett, 530 °C-nál a kaolinit szerkezetivíz-vesztése miatti tömegcsökkenés figyelhető meg, míg 800 °C körül szintén a kalcit bomlására jellemző csúcs látható.



47. ábra Felhasznált agyagok DTG görbéje.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

### 2.1.3. Ipari hulladékanyagok

#### 2.1.3.1. Kohókő

A dunaújvárosi kohókő (KS) oxidos összetételét XRFS vizsgálattal (**6. táblázat**), kristályos fázisainak minőségi és mennyiségi összetételét pedig XRD analízis és Rietveld módszer segítségével (**7. táblázat** és **48. ábra**) határoztam meg. A levegőn kihűlt kohósalak túlnyomórészt melilit csoportba tartozó szoroszilikátokat tartalmaz (~78%(m/m)), pontosabban az akermanit (Ak) ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) és a géhlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ) szilárd oldatát, oxidos összetételük alapján 5:1 (akermanit:géhlenit) molarányban. A kohókő minta jelentős mennyiségben tartalmaz még merwinitet (Me) ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), pszeuwollasztonitot (Psz) ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) (a wollasztonit nagyhőmérsékletű módosulatát) és kvarcot (Q).

**6. táblázat** Dunaújvárosi kohókő oxidos összetétele.

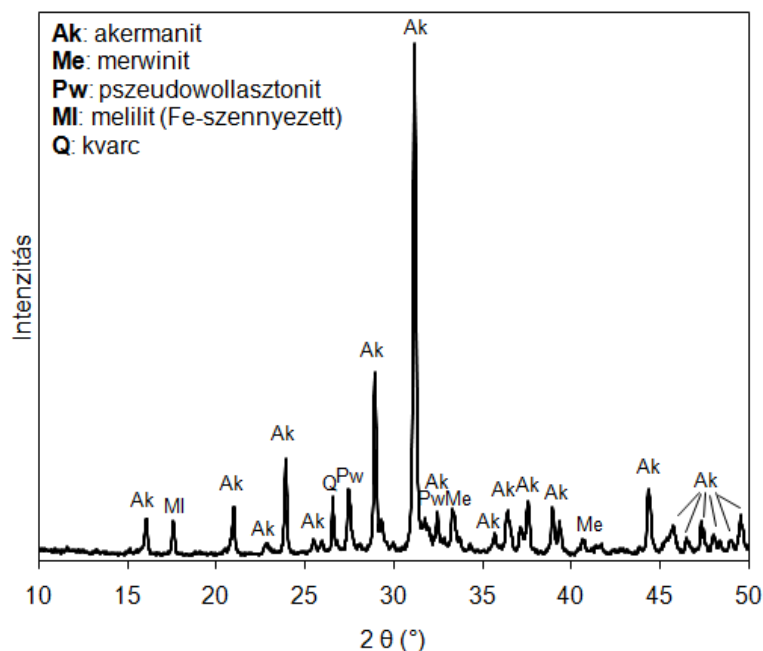
Oxidok összetétel, %(m/m)														
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	ZnO	Izz. vesz.
KS	38,38	6,96	1,45	39,06	7,88	1,47	0,48	0,39	0,27	1,18	0,03	0,04	0,05	2,34

**7. táblázat** Dunaújvárosi kohókő ásványi összetétele.

Kristályfázisok mennyisége, %(m/m)						
	akermanit	merwinit	pszeudo-wollasztonit	melilit (Fe-szennyezett)	kvarc	amorf
KS	77	10	10	1	2	-

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek



48. ábra Dunaújvárosi kristályos kohósalak XRD felvétele.

### 2.1.3.2. Granulált kohósalak

Két, a DUNAFERR Zrt.-től származó, más-más időpontban előállított, főképp üveges fázis tartalmukban eltérő granulált kohósalak mintát használtam fel (később GS(I.) és GS(II.)-ként hivatkozom rájuk), amelyek oxidos összetételét XRFS vizsgálattal (8. táblázat) állapítottam meg, kristályos fázisainak minőségi és mennyiségi elemzését pedig XRD analízis és Rietveld módszer segítségével végeztem (9. táblázat és 49. ábra).

8. táblázat Dunaújvárosi granulált kohósalakok oxidos összetétele.

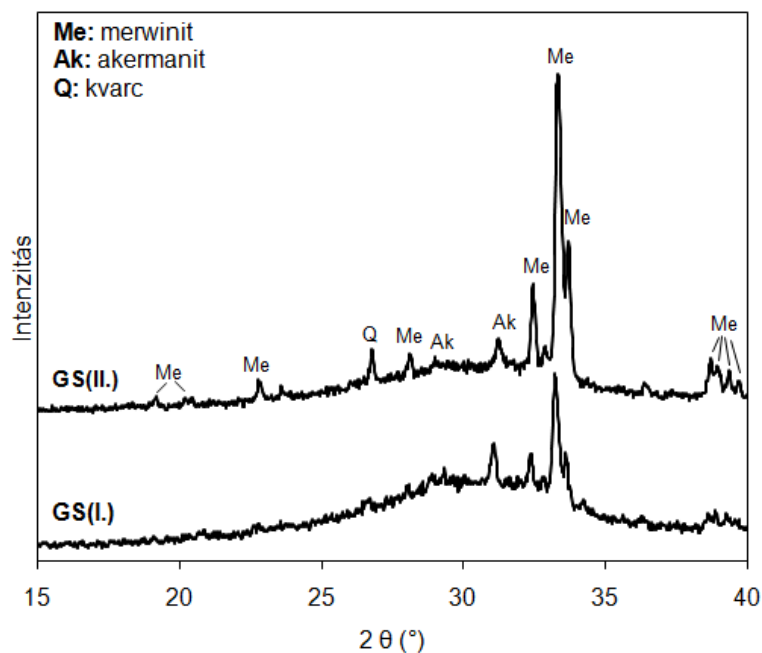
	Oxidus összetétel, %(m/m)												Izz. veszt.	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO		ZnO
GS(I.)	38,96	6,70	0,41	41,19	8,29	1,56	0,50	0,46	0,28	1,38	0,02	0,04	0,05	0,15
GS(II.)	34,64	10,20	0,40	39,55	9,00	3,44	0,81	0,58	0,36	0,61	0,02	0,04	0,04	0,3

9. táblázat Dunaújvárosi granulált kohósalakok ásványi összetétele.

	Kristályfázisok mennyisége, %(m/m)		
	akermanit	merwinit	amorf
GS(I.)	1	8	91
GS(II.)	1	28	71

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek



49. ábra Dunaújvárosi granulált kohósalakok XRD felvételei.

## 2.2. Egyéb felhasznált anyagok

### 2.2.1. Nátrium-szilikát oldat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

A kísérletekhez kereskedelmi forgalomban kapható (Kemikál Építőanyagipari Zrt., Be°: 35,7-38,0) nátrium-szilikát oldatot ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) használtam.  $\text{SiO}_2$  tartalmát klasszikus kémiai analízissel,  $\text{Na}_2\text{O}$  tartalmát lángfotométerrel határoztam meg. Az elemzési adatok alapján, a  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kémiai összetétele a **10. táblázatban** látható.

10. táblázat A vízüveg kémiai összetétele

	Oxidos összetétel %(m/m)		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
Vízüveg	28,6	6,8	64,5

### 2.2.2. Nátrium-hidroxid ( $\text{NaOH}$ )

Analitikai tisztaságú, szilárd  $\text{NaOH}$  pelletet (Scharlab) használtam fel az aktiváló oldat  $\text{Na}^+$ -ion koncentrációjának és  $\text{pH}$ -jának beállításához.

### 2.2.3. Szabványhomok ( $\text{SiO}_2$ )

A habarcs minták készítéséhez töltőanyagként szabványhomokot (Lasselsberger-Knauf Kft.) használtam fel, ami megfelel az MSZ EN 196-1 szabvány előírásainak.

### 2.3. A minták mechanokémiai és termikus aktiválása

Ahogy az a **4.1. fejezetben** részletesebben is kifejtettem, a szakirodalom a mechanikai erő hatására bekövetkező kémiai, fizikai-kémiai jelenségeket összefoglaló néven mechanokémiai folyamatoknak hívja. Épp emiatt terminológiailag nem tesz különbséget közöttük, hogy a kezelés pusztán adott anyag fajlagos felületének növelésére és szemcseméretének csökkentésére törekszik, vagy pedig a mechanikai erő az anyag kristályosból amorf szerkezetűvé alakítását célozza. Mivel első esetben az anyag reaktivitása „csupán” fokozódik, míg a második esetben egy inert anyagból akár reaktív anyag is keletkezhet, én két különböző kifejezést használok, hogy a két folyamatot megkülönböztessem egymástól:

- **Mechanikai aktiválás:** a mechanikai erő hatására a rendszernek elsősorban a fajlagos felülete nő és szemcsemérete csökken, kristályos fázisainak mennyisége számottevően nem változik.
- **Mechanokémiai aktiválás:** a mechanikai erő hatására nem feltétlenül csak a fajlagos felület és szemcseméret változik (legtöbbször épp fordított folyamatok játszódnak le, mint mechanikai aktiválás esetén), hanem a kristályos fázisok mennyisége is számottevően csökken, és röntgenamorf fázisok keletkeznek.

A minták **mechanikai** és **mechanokémiai aktiválását** Fritsch Pulverisette 6 típusú bolygómalommal végeztem. Az őrlésekhez 500 cm<sup>3</sup> térfogatú ittriummal stabilizált cirkónium-dioxid tégelyt, és 10 mm átmérőjű cirkónium-dioxid golyókat használtam. Az őrléseket az alapanyagok típusai függvényében bizonyos időközönként megszakítottam a tégely felmelegedése miatt. Alapvetően három paramétert változtattam:

- őrlemény:őrlőtest tömegarányt (g/g),
- malom fordulatszámát (rpm),
- őrlési időt (min).

A paraméterek - szintén az alapanyag minősége függvényében - széles határok között mozogtak. Általános megfigyelés volt, hogy a kisebb sűrűségű, illetve tapadásra kevésbé hajlamos alapanyagokat (kaolinok) nagyobb fordulatszámon tudtam őrleni.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

A *termikus aktiválást* programozható laboratóriumi kemencében végeztem, a hőkezeléshez korund tégelyt használtam, a felfűtési sebesség minden esetben 300 °C/min volt. A változtatott paraméterek a következők:

- hőkezelés hőmérséklete (°C),
- hőkezelés ideje (min).

### 2.4. *Próbatestek előállítása*

Az általam készített próbatestek két nagy csoportra oszthatók a vizsgálatok természete (szerkezeti, morfológiai) szerint: a csak AAC kötőanyagot (töltőanyagot nem) tartalmazó próbatestek és a szabványhomokot is tartalmazó habarcsok.

A kiindulási anyagok mechanokémiai vagy termikus kezelése és alkáli aktiválása után a kialakult szerkezet vizsgálatához olyan próbatesteket készítettem, amelyek csak az alapanyagból és az aktiváló oldatból álltak. Ezekre a későbbiekben mindig, mint „AAC” mintákra fogok hivatkozni.

A kötőanyag minősítésekor annak a legfontosabb tulajdonságát, a szilárdságot is meghatároztam, ehhez a cementszabványban (MSZ EN 196-1) meghatározott töltőanyag összetételű habarcs mintákat is készítettem, amelyek szabvány homokot tartalmaztak, ezekre a későbbiekben mindig, mint „AACH” (habarcs) mintákra hivatkozom majd.

A próbatestek előállításánál alkalmazott aktiváló oldat összetételére a későbbiekben térek ki. Valamennyi AAC minta készítésénél első lépésként a szilárd NaOH-ot feloldottam a vízüveg (és desztillált víz) oldatban, majd a felmelegedett oldatot szobahőmérsékletűre hűtöttem vissza. Tapasztalataim alapján az aktiváló oldat hőmérséklete érzékenyen befolyásolta az AAC minták kötéseidjét (a hőmérséklet növelésével felgyorsul), amely kihat a szilárdságra, ezért a reprodukálhatóság miatt valamennyi minta szobahőmérsékletű aktiváló oldatból készült. Ezután az aktiváló oldathoz hozzáadtam az alapanyagot, majd az így kapott keveréket 1 percig homogenizáltam elektromos kézi keverővel, 800-900 1/min fordulatszámon, 1 l térfogatú műanyag tálban. Habarcs próbatestek készítésekor ezután szabványhomokot adtam töltőanyagként a keverékhez (1:3, illetve a kaolinok esetén 1:2 alapanyag:homok tömegarányban – erre a különbségre a magyarázat a **3.3. fejezetben** kerül bemutatásra) és további 1 percig folytattam azonos keverési sebesség mellett a homogenizálást. Ezt követően mind az AAC, mind az AACH mintákat Ø30x30 mm-es műanyag hengerekbe töltöttem.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

Ahogy az irodalmi részben is olvasható volt, az alkáli aktivált rendszerek épp úgy érzékenyek a tárolási körülményekre, mint a portlandcementek, viszont mivel elsősorban az aktiválási módszer hatékonyságát kívántam vizsgálni, ezért a próbatesteket szobahőmérsékleten tároltam: erre utaltam az Irodalmi áttekintés **2.2. fejezetének** végén. Egyedül a kaolin-alapú AAC és AACH minták esetén alkalmaztam hőkezelést (65 °C-on, 2 órán át) 45 percnyi szobahőmérsékleten történő pihentetés után, amely jóval rövidebb volt, mint az irodalmakban alkalmazott hőkezelések. Mind az AAC mind az AACH mintákat 1 napos korokban zsaluztam ki, majd a szükséges vizsgálatokat 28 napos korokban végeztem el.

### **2.5. Vizsgálati módszerek**

#### **2.5.1. Vízpróba**

A vízüveg használata mindig csapdát is rejt magában, főleg amikor teljesen új, eddig nem alkalmazott alapanyaggal kísérletezünk. A vízüveget öntödékben is alkalmazzák, homok öntőforma kötőanyagaként, ahol a homokhoz pár százaléknyi vízüveget adagolnak, majd szén-dioxid gázt fuvatnak át rajta. A szén-dioxid gáz hatására vízdoldható, szilikagél-háló jön létre, így a homokforma már meg tudja tartani az alakját. Mivel az alkáli aktivált rendszerek készítéséhez sokszor nagy mennyiségű vízüveg, illetve koncentrált NaOH oldat szükséges, féltő, hogy az aktiváló oldat megköti a levegő CO<sub>2</sub> tartalmát, és a „szilárdulás” – amit elsőre AAC kötésnek vélünk – valójában a vízüveg és szén-dioxid reakciójának köszönhető. Ennek eldöntésére minden egyes új alapanyag esetén kötés- és vízpróbát végeztem. Ehhez 3:1 vízüveg:NaOH tömegarányú aktiváló oldatot használtam fel. Ilyen aktiváló oldat összetétel mellett pusztán kvarchomokból is alaktartó próbatestet lehet készíteni csak a labor atmoszféráját felhasználva, viszont forró vízbe helyezve a homok próbatest pár perc leforgása alatt újra szemcséire esik szét.

A megkötött mintákon az alábbi vizsgálatokat végeztem:

*Kötésidő:* Empirikus tapasztalatok alapján az AAC rendszerek általában rövid kötésidővel rendelkeznek (legfeljebb 1-2 óra) és a kötés kezdete után maximum 10 perc leforgása alatt teljes térfogatukban megkötnek. Ezzel szemben a vízüveg–szén-dioxid kötés mindig a minták felületén kezdődik, a bekeveréstől számítva ~ 1 óra elteltével kemény kéreg keletkezik, amely alatt a minta még mindig plasztikus.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

*Vízpróba:* A vízüveg–szén-dioxid kötés vízoldható, így valamennyi mintát 1 napos korban meleg vízbe (> 50 °C) helyeztem, és abban hagytam pár órán keresztül. Amennyiben a minták megőrizték alakjukat a vízben tárolás után is, nagy biztonsággal lehetett állítani, hogy nem a vízüveg és szén-dioxid reakciója eredményezte a megszilárdulásukat.

### 2.5.2. Ásványi összetétel meghatározása és az amorfizációs fok

A kiindulási és kezelt alapanyagok kristályos fázisainak meghatározásához röntgen-diffrakciós módszert használtam. Mivel nemcsak a kristályos fázisok összetétele, hanem azok mennyisége is fontos, ezért annak meghatározására sorra belső standard-es módszert alkalmaztam. A módszer során a porított mintához ismert mennyiségű ZnO-ot adagoltam. A spektrum felvétele után Rietveld analízis segítségével, a belső standard pontos mennyiségének ismeretében nemcsak a kristályos fázisok minőségét, hanem azok tömegszázalékos eloszlását is meg tudtam határozni. Másik nagy előnye a belső standard-es módszernek, hogy a minta amorf hányadának mennyiségéről is információ kapható.

Vizsgálatom fontos részeként egy mérőszámot, az úgynevezett „Amorfizációs fokot” (*AMF*) vezettem be, ugyanis szükségem volt olyan adatra, amellyel számszerűsíthetem, hogy a mechanokémiailag vagy termikusan kezelt minták kristályos fázisainak mekkora hányada került röntgenamorf állapotba. Az *AMF* meghatározásához szükségem volt a kiindulási alapanyag megfelelően nagy intenzitású csúcsának (általában a 100% relatív intenzitású csúcsnak) görbe alatti területére, illetve a kezelt minta azonos csúcsának görbe alatti területére. A csúcs kiválasztásakor elsődleges szempont volt, hogy más fázis csúcsával (lehetőleg) ne legyen a vizsgált csúcs átfedésben. Az így kapott *AMF* megadja, adott kristályos fázis hány százaléka válik röntgenamorffá a kezelés során (**7. egyenlet**):

$$\text{Amorfizációs fok (AMF) \%} = \left(1 - \frac{A_{\text{kezelt minta}}}{A_{\text{kiindulási minta}}}\right) \cdot 100 \quad (7)$$

ahol,  $A_{\text{kezelt minta}}$  – a termikusan vagy mechanokémiailag aktivált minta kiválasztott csúcsának görbe alatti területe

$A_{\text{kiindulási minta}}$  – a kiindulási minta kiválasztott csúcsának görbe alatti területe



## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

A röntgendiffrakciós mérések Philips PW 3710 típusú pordiffraktométerrel,  $\text{CuK}\alpha$  (50 kV, 40 mA) sugárzással,  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$  sebességgel készültek. A monokromatikus röntgensugár előállításához grafit monokromátort használtam. A készülék vezérlése, az adatok gyűjtése X'Pert Data Collector programmal történt. Az adatok kiértékeléséhez, a csúcs görbe alatti terület meghatározásához és a Rietveld analízis elvégzéséhez az X'Pert Highscore Plus programot használtam.

### 2.5.3. Morfológiai vizsgálat

A pásztázó elektronmikroszkópi (SEM) felvételeket Philips XL30 ESEM mikroszkóppal és számítógép által vezérelt képalkotó rendszerrel készítettem. Porminták esetén a vizsgálatokat megelőzően a mintákból vizes szuszpenziót készítettem, majd 45 s ultrahangos kezelés után felcseppenttem azokat a mintatartóra és hagytam megszáradni, így mérsékelve a szemcsék közötti aggregációt. Ezután mind a termikusan vagy mechanokémiailag kezelt por, mind a megkötött, 28 napos AAC minták felületét katódporlasztással nanométeres vastagságú arany-platina réteggel vontam be (BALZERS SCD020 készülék segítségével), elkerülve a minták szigetelő jellege miatti feltöltődést. A morfológiai vizsgálatot nagy vákuum üzemmódban, szekunder elektron (SE), illetve visszaszórt elektron (BSE) technikával végeztem.

### 2.5.4. Nyomószilárdság

A habarcs próbatestek nyomószilárdságát 28 napos korban határoztam meg. A vizsgálat előtt valamennyi próbatest felületét síkra és párhuzamosra csiszoltam, a terhelési erő az MSZ EN 196-1 alapján 2400 N/s volt, a minták mérete viszont eltért a szabványtól ( $\text{Ø}30 \times 30$  mm-es hengereket vizsgáltam).

A méréshez CONTROLS Automax5 berendezést használtam. Három párhuzamos próbatest átlaga adta a nyomószilárdságot, az alábbi képlet alapján **(8. egyenlet)**:

$$\sigma_{ny} = \frac{F}{A} = \frac{4 \cdot F}{d^2} \quad (8)$$

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

$F$  – a törőerő, N

$A$  – a nyomott felület,  $\text{mm}^2$

$d$  – a próbatest átmérője, mm

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

### 2.5.5. Szemcseméret eloszlás és fajlagos felület vizsgálat

A porminták szemcseméret eloszlását és annak mediánját (D50) Fritsch Laser Particle Sizer "Analysette 22" típusú lézeres granulométerrel határoztam meg. Minden vizsgálat előtt a berendezés 60 s-ig vizes fürdőben ultrahanggal és propelleres keverővel is kezelte a mintákat, megszüntetve a szemcsék közötti aggregációt.

A fajlagos felületet BET módszerrel, N<sub>2</sub> gáz adszorpciójával, szobahőmérsékleten határoztam meg, Micromeritics ASAP 2000 típusú készülékkel. A kohókő és granulált kohósalakok esetén a fajlagos felületet a lézeres granulométer szoftvere számította ki, az értéket cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>-ben megadva, amelyet az anyag sűrűségének tudatában átszámoltam m<sup>2</sup>/g-ba.

### 2.5.6. Termogravimetriai analízis

A termogravimetriás analízis során minden esetben 400 mg-nyi mintát vizsgáltam. A TG görbéket Derivatograph Q 1500D készülékkel vettem fel, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett, levegő atmoszférában, korund referencia mintával. A méréseket 20-1000 °C között végeztem.

### 2.5.7. Fourier-transzformációs Infravörös Spektroszkópia (FT-IR)

A minták FT-IR vizsgálata Perkin Elmer Two készülék segítségével történt. A mérés során 512 spektrum átlagolásával vettem fel a reflektancia spektrumot (hullámszám a Kubelka-Munk egység függvényében), platina ATR adapter segítségével.

### 2.5.8. Sűrűség

Az anyagok sűrűségét (g/cm<sup>3</sup>) piknométeres vizsgálattal határoztam meg. A mérés előtt a mintákat 100 µm-es szitán szitáltam át, a mérés pedig vízben, 25 °C-on történt, a

**9. egyenlet** szerint:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 + m_2 - m_1 - m_3} \cdot \rho_v \quad (9)$$

ahol,  $m_1$  – a piknométer száraz tömege

$m_2$  – a piknométer és bemért por együttes tömege

$m_3$  – a piknométer, bemért por és víz együttes tömege

$m_4$  – vízzel feltöltött piknométer tömege

$\rho_v$  – víz sűrűsége 25 °C-on, (0,997 g/cm<sup>3</sup>)

## **KÍSÉRLETI RÉSZ**

Felhasznált alapanyagok és vizsgálati módszerek

---

### ***2.5.9. Fajlagos energiabevitel***

A berendezések energiafelvételét *Home EM 02* fogyasztásmérő segítségével határoztam meg. A kapott kWh mennyiséget a bemért minta tömegére vonatkoztatva kaptam meg a fajlagos energiabevitelt MJ/kg-ban.

### 3. Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

Az új mechanikai aktiválási módszer körültekintő vizsgálatához, illetve a termikus módszerrel való összehasonlításához tulajdonságaikban (pl. összetételükben) eltérő nyersanyagokat használtam fel, a kiválasztási szempontokat az alábbiakban tárgyalom részletesebben. A nyersanyagok különbözősége miatt az aktiválási módszerek paraméterei eltértek, valamint az azok felhasználásával nyert AAC-k is más és más aktiváló oldatot igényeltek (lásd az Irodalmi áttekintés *2.1. fejezetét*), amelyek összetétele szintén ismertetésre kerül a továbbiakban.

#### 3.1. Nyersanyagok kiválasztásának szempontjai

##### 3.1.1 CaO-szegény alapanyagok

Az új módszer vizsgálatokor először kalcium-oxid-szegény rendszerből, ez esetben *kaolinból* indultam ki. Erre több okom volt:

- A kalciumoxid-szegény AAC kötőanyagok szerkezete az egyik legjobban kutatott tématerület (Irodalmi áttekintés, *1.4. fejezet*), illetve könnyen elérhető, relatíve tiszta nyersanyagok állnak rendelkezésre.
- A kaolin-bázisú AAC-k kiemelkedően jó tulajdonságokkal rendelkeznek (Irodalmi áttekintés, *3.1.1. fejezet*), viszont önmagukban, előkezelés nélkül nem reaktívak, a lúgos aktiválást mindenképpen hőkezelésnek (termikus aktiválásnak) kell megelőznie, logikus volt az új módszert először olyan anyagrendszerrel alkalmazni, ahol a termikus aktiválás elkerülhetetlen.
- A kaolinokat a cementek puccolánosságát fokozó adalékanyagként is használhatják, ahol termikus aktiváláson kívül mechanokémiai aktiválást is alkalmaznak (Irodalmi áttekintés, *4.4.1.1 fejezet*). Ebből következtettem arra, hogy a kaolinok valószínűleg mechanikai erő hatására is aktiválhatók. Céлом volt ezt a feltevést bizonyítani.
- Az általam használt „tisztá” kaolinok a kvarcon kívül csak halloysitet tartalmaztak különböző mennyiségben. A halloysit oxidos összetétele igen hasonló a kaolinitéhez de szerkezete eltérő, így azt terveztem megvizsgálni, hogy a termikus, illetve mechanokémiai aktiválás hatékonyságát miképpen befolyásolja egy ilyen típusú komponens jelenléte.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### 3.1.2. *CaO szegény, szennyezett alapanyagok*

A nyersanyagok ismertetésénél látható volt, hogy oxidos összetételük alapján (**4. táblázat**) az *agyagok* is megfelelő CaO-szegény AAC alapanyagok lehetnek, de hasonlóan a kaolinokhoz, természetes formájukban nem használhatók fel, valamilyen módon aktív állapotba kell azokat hozni. Ahogyan a kaolinoknál, itt is direkt módon lehetett összehasonlítani a termikus és mechanokémiai módszert.

- Nagy különbség a kaolinokhoz képest, hogy az agyagok akár több agyagásvány keverékéből is állhatnak, és ahogy az **5. táblázatban** is látszik, a plaszticitást adó fázis nem feltétlen TO szerkezetű kaolinit. Szakirodalmakban is (*MacKenzie és mtsai., 2008*) beszámolnak arról, hogy a TOT (hidromuszkovit, muszkovit) vagy TOTO (klorit) szerkezetű agyagásványok termikus aktiválása problémákba ütközhet (Irodalmi áttekintés, **3.1.2. fejezet**). Az már viszont bizonyított, hogy kettőnél több rétegű agyagásványok esetén a  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -réteg közé zárt oktaédes Al(O,OH)<sub>6</sub>-réteg könnyebben hozható aktív állapotba mechanokémiai aktiválás hatására. Ezt részletesebben az agyagok aktiválásával kapcsolatos részben (**5. fejezetben**) fejtem majd ki.
- Az agyagok az agyagásványokon kívül nagy mennyiségben tartalmaznak kvarcot, kalcitot és dolomitot is, amelyek keményebb, nehezebben őrlhető fázisok, ez azonban nem feltétlen jelent hátrányt a mechanokémiai aktiválásnál. A kaolinit kristályos fázis mellett jelen lévő kvarc jótékony hatást gyakorolhat a mechanokémiai aktiválás hatékonyságára, mert maga is, mint őrlő közeg van jelen (*Makó és mtsai., 2001*).

### 3.1.3. *CaO-gazdag alapanyagok*

Addig nem tekinthettem kerek egésznek a kutatásaimat, amíg nem vizsgáltam meg a kalciumoxidban-gazdag nyersanyagokat is. Az irodalmi részben is kitűnt, hogy bármilyen kedvező és tervezhető tulajdonságokkal bírnak a kalciumoxid-szegény AAC rendszerek, előállításuk meglehetősen drága, kezdve az alapanyagtól (kaolin) egészen az aktiváló oldatig (ami a rendszer sajátossága miatt nagy alkáli és alkáli-szilika koncentrációt igényel). Épp emiatt a kutatások is inkább a kalciumoxid-gazdag rendszerekre irányulnak, egyrészt az olcsó nyersanyagbázisok (túlnyomórészt ipari hulladékanyagok) miatt, másrészt mert a kalciumoxid-gazdag AAC rendszerek sokkal kisebb alkáli koncentrációjú oldatot igényelnek (Irodalmi áttekintés, **2.1.1. fejezet**).

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

---

Így kutatásaim harmadik részében a kohósalakokkal foglalkoztam. A kohósalakok előkészítése némileg eltért a kaolinok- és agyagokétól. Az előző két alapanyag esetén laboratóriumi körülmények között termikusan és mechanokémiailag is én aktiváltam a kiindulási anyagokat, a kohósalaknál viszont a „termikusan aktivált” alapanyag – granulált kohósalak formájában – már rendelkezésemre állt. A levegőn lehűtött, jól kristályosodott kohókő szintén ugyanazon üzemnél halmozódott fel, és eddig útalapba értékesítették. A **6.** és **8. táblázatban** látható, hogy a felhasznált salakok oxidos összetétele között nincs szignifikáns különbség. Mivel ipari hulladékanyagról van szó, különböző időpontban keletkező granulált kohósalakok között is lehet ekkora eltérés.

A kohókő kiválasztásánál mindenképp fontos tényező volt, hogy alapvetően alacsony értékű termék, legfőképp mint töltőanyagot használják, mindemellett csak Magyarországon több mint 1 millió tonna áll rendelkezésre (*Hevesi-Kővári és mtsai., 2010*). Nagyon előnyös lenne a felhasználása, mert így nagyobb hozzáadott értékű termékek, például AAC-k előállítása válna lehetővé, ehhez viszont először valamiképpen aktiválni kell, mert eredeti, jól kristályosodott formájában inert anyag.

Összehasonlítva mind az agyag, mind a kaolin rendszerekkel, a kohókő nagyobb keménységű, nagyobb szilárdságú kristályos fázisokból áll, ami kihathat az őrlhetőségre is. Ilyen szempontból szintén érdemes megvizsgálni, alkalmazható-e a mechanokémiai aktiválás módszere egy (valószínűleg) nehezebben őrlhető nyersanyagnál is.

### **3.2. Nyersanyagok mechanokémiai és termikus aktiválásának paraméterei**

#### **3.2.1. Kaolinok mechanokémiai és termikus aktiválásának paraméterei**

A kaolinok termikus aktiválása során a kaolinit agyagásványok elveszítik kémiaiilag kötött szerkezeti vizüket, és úgynevezett metakaolinná alakulnak át. A kiválasztott kaolinok nagy tisztaságú, oxidos összetételben igen hasonló kiindulási anyagok, egyetlen számottevő különbség közöttük a kaolinit-halloysit agyagásványok arányában jelentkezik (**3. táblázat**). A legrészletesebb vizsgálatokat a zettlitzi kaolinnal végeztem, mert az volt a legtisztább kiindulási anyag, és így „modell” alapanyagként lehetett felhasználni. A szegi és új-zélandi kaolinok aktiválásánál már a zettlitzi kaolin vizsgálata során megállapított optimális paramétereket használtam.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

A kaolinitek 500-600 °C között veszítik el szerkezeti víztartalmukat (**45. ábra**), emiatt a *termikus aktiválás* során 500 °C, 550 °C, 600 °C és 700 °C-os hőmérsékleteket alkalmaztam, hogy a szerkezeti vízvesztés hőmérsékleténél kisebb, azzal azonos, illetve nagyobb hőmérsékleten is történjen hőkezelés. Két különböző, 1 és 3 órán át tartó hőkezelést is használtam.

*Mechanokémiai aktiválás* során a kaolinit agyagásvány kristályszerkezete torzul, amely (feltételezésem szerint) a lúgos oldattal szemben már hasonlóképpen reaktív, mint a termikusan kezelt minta. Így elsődleges célom az volt, hogy minél hatékonyabban, minél inkább deformált szerkezetű (amorf) kaolint hozzak létre, amelyhez a **2.3. fejezetben** is leírt őrlési paramétereket használtam.

Az összes alkalmazott aktiválási paramétert a **11. táblázat** foglalja össze.

**11. táblázat** A termikusan és mechanokémiailag aktivált kaolin minták kalcinálási és őrlési paraméterei (a vastagon szedettékből készültek habarcsminták is).

Hőmérséklet (°C)	Hőntartás (h)
500	<b>1<sup>a,b</sup>, 3<sup>a,b</sup></b>
550	<b>1<sup>a,b</sup>, 3<sup>a,b</sup></b>
600	<b>1<sup>a,b</sup></b>
700	<b>1<sup>a,b</sup>, 3<sup>a,b</sup></b>

Őrlemény:őrlőtest tömegarány (g:g)	Malom fordulatszáma (rpm) (min <sup>-1</sup> )	Őrlési idő (min)
1:8	500	15
1:14	500	15
1:11	400	<b>60<sup>a</sup>, 120<sup>a</sup>, 180<sup>a</sup>, 240<sup>a,b</sup></b>
	500	<b>15, 45, 60, 75, 105</b>
	600	<b>15, 30, 50, 80</b>

<sup>a</sup> új-zélandi kaolin-bázisú AAC minták is készültek

<sup>b</sup> szegi kaolin-bázisú AAC minták is készültek

### 3.2.2. Agyakok mechanokémiai és termikus aktiválásának paraméterei

A kaolinoknál a termikus aktiválás kézenfekvő megoldás, mivel túlnyomórészt (> 90%) TO szerkezetű kaolinit agyagásványt tartalmaznak, amely megfelelő hőmérsékleten amorf szerkezetű metakaolinné alakul át. Az *agyagok* esetén viszont már összetettebb rendszerekről van szó, egyrészt nem csak kétrétegű (kaolinit) agyagásványokat

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

---

tartalmaznak, hanem (ahogyan az **5. táblázatban** is látható) az általam használt agyagok muszkovitban, hidromuszkovitban (TOT agyagásványok), illetve kloritban (TOTO agyagásvány) is gazdagok. Ezért megkérdőjelezhető a termikus aktiválás hatékonysága (Irodalmi áttekintés, **3.1.2. fejezet**), azaz kérdéses, hogy a tetraédes  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -réteg közé zárt oktaédes  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  réteg mennyire képes aktív állapotba kerülni termikus aktiválás hatására (*MacKenzie és mtsai., 2008*). A nagy mennyiségű kalcit, dolomit, illetve kvarc szintén befolyásoló tényező, ahogy azt a későbbi vizsgálataimban is bemutatom.

A **termikus aktiválás** hőmérsékleteit (egy óra hőntartás mellett) az alábbi szempontok szerint választottam ki:

- 700 °C: ezen a hőmérsékleten befejeződik a kaolinit szerkezeti vízvesztése, kaolinitet pedig mindkét agyag tartalmaz,
- 850 °C: mindkét agyag DTG görbéjén (**47. ábra**) a legnagyobb tömegvesztés 800-820 °C körül történik, illetve 850 °C környékén fejeződik be.

**Mechanokémiai aktiváláshoz** a kaolinnál megállapított 1:11 órlemény:őrlőtest tömegarányt használtam (**4.1.2. fejezetben** mutatom be ennek magyarázatát), a fordulatszámot viszont kisebbnek választottam az ott alkalmazottnál (400 rpm), mivel számoltam azzal, hogy a nagy mennyiségű kvarc tartalom mindkét agyag esetén jótékonyan hat majd az őrlés hatásfokára.

Az alkalmazott aktiválási paramétereket a **12. táblázat** foglalja össze.

**12. táblázat** A termikusan és mechanokémiaiilag aktivált agyagminták kalcinálási és őrlési paraméterei (a vastagon szedettből készültek habarcsminták is).

Hőmérséklet (°C)	Hőntartás (h)
700	<b>1</b>
850	<b>1</b>

Órlemény:őrlőtest tömegarány (g:g)	Malom fordulatszáma (rpm) ( $\text{min}^{-1}$ )	Őrlési idő (min)
1:11	400	10, 20, <b>30, 60, 90, 120</b>



## KÍSÉRLETI RÉSZ

Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

---

### 3.2.3. *Granulált kohósalak és kohókő mechanokémiai és termikus aktiválásának paraméterei*

CaO-gazdag alapanyagként *granulált kohósalakot* és *kohókövet* használtam. A granulált kohósalakból két különböző üveges fázis tartalmú állt rendelkezésemre (**9. táblázat**). Mindkét kohósalak mintát bolygómalomban előzetesen őröltem (1:1 tömegarány, 400 rpm mellett és 120 min ideig), hogy a mechanokémiaailag aktivált kohókő mintákhoz hasonló szemcseméretet érjek el, így összehasonlíthassam a két különböző alapanyag reaktivitását.

A *kohókő* mechanokémiai aktiválását szintén részletesebben jártam körül, akárcsak a zettlitzzi kaolinét, vagyis több őrlési paraméter hatását vizsgáltam (**13. táblázat**) a kaolinokhoz és agyaghoz képest eltérő oxidos összetétele és kristályszerkezete miatt.

**13. táblázat** A mechanokémiaailag aktivált kohókő minták őrlési paraméterei (a vastagon szedetttekből készültek habarcsminták is).

Örlemény:őrölttest tömegarány (g:g)	Malom fordulatszáma (rpm) (min <sup>-1</sup> )	Őrlési idő (min)
1:5	400	30, 60 90, 120
1:8	400	30, 60, 90, 120
1:11	350	<b>60, 120, 180</b>
	400	30, <b>60, 90, 120, 180</b>
	450	<b>60, 120, 180, 240</b>
1:14	400	30, 60, 90, 120

### 3.3. *Alkáli aktivált cementek összetételének kiválasztási szempontjai*

Az AAC rendszerek összetételének megadására általánosan bevett gyakorlat máig sem létezik. A CaO-szegény AAC rendszereknél például sokszor a készítenő próbatestek összetételét mólarányok értékeivel jellemzik, ilyenek a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, illetve Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arány, amely magában foglalja az alapanyag oxidjait is. A CaO-gazdag rendszerekben viszont legtöbbször csupán az aktiváló oldat összetételét adják meg Na<sub>2</sub>O-ra és SiO<sub>2</sub>-ra vonatkoztatva. A két jellemzés közötti különbségre a magyarázat az alapanyagokban keresendő.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

---

*CaO-szegény rendszerek* esetén a metakaolinit az egyik leggyakoribb alapanyag, az összetétel megadásakor pedig a kutatók feltételezve, hogy a metakaolinit oxidjainak teljes mennyisége részt vesz a polimerizációban, a végtermék AAC molarányait adják meg. A kísérleti eredmények legtöbbször alá is támasztották ezt a hipotézist, így alakult ki optimális összetételre a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$  és a  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$  arány (*Duxson és mtsai., 2005b, 2007b; Shi és mtsai., 2006; Garcia Lodeiro és mtsai., 2015a*). Pernye bázisú rendszerek esetén már kérdéses, hogy az alapanyag oxidjainak mekkora hányada lesz képes az üvegfázisból a kötési folyamat során kioldódni és részt venni a reakcióban, ezért ebben az esetben inkább az aktiváló oldat összetételével jellemzik az AAC mintákat.

*CaO-gazdag rendszerek* szinte kizárólagosan kohósalakból készülnek, így a pernyéhez hasonlóan, a kiindulási anyag reaktivitásának bizonytalansága miatt kizárólagosan az aktiváló oldat koncentráció-viszonyaival jellemzik az AAC-k összetételét.

A dolgozatban az AAC-k összetételét a CaO-gazdag rendszerekre jellemző módon adom meg; vagyis komponenseinek tömegaránya mellett az aktiváló oldat koncentrációit (mmol/g) mutatom be  $\text{SiO}_2$ - és  $\text{Na}_2\text{O}$ -ra vonatkoztatva.

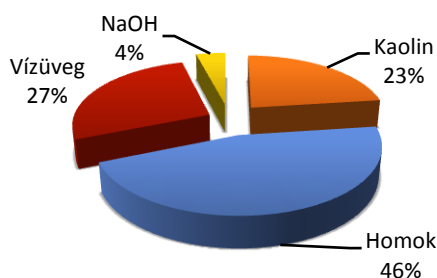
#### **3.3.1. Kaolin- és metakaolin-bázisú AAC-k összetétele**

A **kaolin** bázisú AAC- és AACH minták előállításához az alábbi komponens arányok és alkáli oldat koncentrációk alkalmazásával készítettem próbatesteket (**14. táblázat**). A táblázat némi kiegészítő magyarázatra szorul: mivel két különböző aktiválást használtam, az eltérő módon kezelt kaolinok összetétele nem egyezhetett meg: míg termikus aktiválás során a minta jelentős vízmennyiséget veszít, addig a mechanokémiai aktiválásnál a szerkezeti víztartalom a rendszerben marad. Emiatt a próbatestek készítésénél számításba vettem a szerkezeti víz mennyiségét is és a termikusan aktivált metakaolinok kvázi hiányzó víztartalmát desztillált vízzel pótoltam. A habarcs mintákhoz 1:2 tömegarányban adagoltam homokot, amely eltér az MSZ EN 196-1 cementszabványban használt homok mennyiségtől. Ennek oka a kaolin-bázisú AAC-k nagy vízigénye, amely a kaolinit réteges szerkezetének velejárója, így az aktiváló oldat/kötőanyag tömegarány (**ao/ka**), amely megfeleltethető a cementek víz/cement tényezőjének, a kaolin-bázisú AAC-k esetén a vártnak megfelelően nagy érték.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

**14. táblázat** Kaolin bázisú AAC és AACH minták komponenseinek tömegaránya és aktiváló oldatának összetétele.

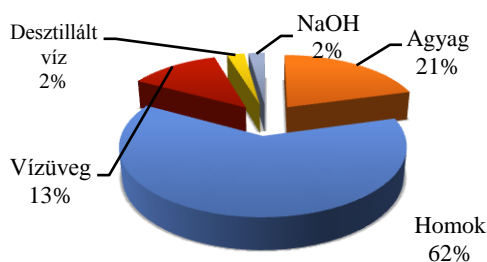


Oxidos összetétel	mmol/g
SiO <sub>2</sub>	4,1
Na <sub>2</sub> O	2,6
<b>ao/ka (g/g)</b>	<b>1,4</b>

### 3.3.2. Agyag-bázisú AAC-k összetétele

Az **agyag** bázisú minták oxidos összetételük alapján szintén a CaO-gazdag rendszerek közé sorolhatók, ezért az aktiváló oldat koncentrációviszonyait is a kaolinokéhoz hasonlóan választottam meg. A komponensek tömegarányai, illetve az aktiváló oldat összetétele a **15. táblázatban** megadottak szerint alakult. Az összetétel mindkét agyagminta esetén és mindkét aktiválási módszernél azonos volt, mert túl sok paraméter változott ahhoz, hogy a kaolinokhoz hasonlóan a termikus minták kisebb víztartalmát is figyelembe vehessem. Szintén különbség a kaolin mintákhoz képest, hogy a habarcsminták már 1:3 kötőanyag:homok tömegarányval készültek, köszönhetően az agyagok kisebb vízigényének.

**15. táblázat** Agyag bázisú AAC és AACH minták komponenseinek tömegaránya és aktiváló oldatának összetétele.



Oxidos összetétel	mmol/g
SiO <sub>2</sub>	3,5
Na <sub>2</sub> O	2,5
<b>ao/ka (g/g)</b>	<b>0,8</b>

## KÍSÉRLETI RÉSZ

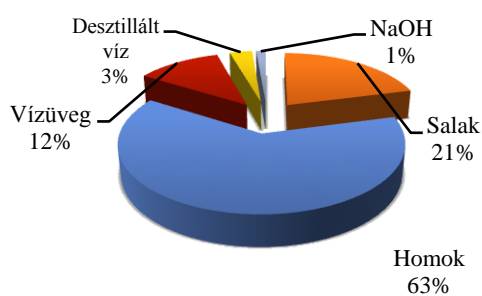
Nyersanyagok és alkáli aktivált cementek összetétele

---

### 3.3.3. Granulált kohósalak- és kohókő-bázisú AAC-k összetétele

A *granulált kohósalak* és *kohókő* bázisú minták esetén a CaO-gazdag rendszerekre jellemzően kisebb Na<sub>2</sub>O koncentrációval dolgoztam, és az agyagokhoz hasonlóan 1:3 kötőanyag:homok aránnyal készítettem próbatesteket, amely összetételeket a **16. táblázat** foglalja össze.

**16. táblázat** Kohósalak bázisú AAC és AACH minták komponenseinek tömegaránya és aktiváló oldatának összetétele.



Oxidos összetétel	mmol/g
SiO <sub>2</sub>	3,4
Na <sub>2</sub> O	1,8
<b>ao/ka (g/g)</b>	<b>0,8</b>

### 4. Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

Az új aktiválási módszer alkalmazhatóságát először a kaolinoknál vizsgáltam, ugyanis (ahogyan már látható volt az Irodalmi áttekintésben) a kiválasztott alapanyagaim közül a legbehatóbban eddig a kaolinit szerkezeti változásait vizsgálták termikus és mechanokémiai kezelés hatására. Emellett itt kíséreltek meg először előállítani alkáli aktivált cementeket kizárólag mechanokémiaileg aktivált alapanyagból (kaolinból) (*Heah és mtsai., 2012, 2013*), bár nem értek el értékelhető eredményeket.

#### 4.1. Kaolin agyagásvány szerkezetváltozásai termikus és mechanokémia kezelés hatására

A vizsgálataim célja elsősorban az volt, hogy kiderítsem, lehetséges-e egyáltalán AAC rendszereket mechanokémiai aktiválással előkezelt kaolinból előállítani. A következő lépésként pedig összehasonlítottam a termikus aktiválással nyert metakaolinit és a mechanokémiaileg kezelt kaolinok szerkezetét és az abból készült AAC-k jellemzőit. A termikus aktiválás alapvetően hőkezelést jelent, amely során a kaolinit agyagásványokból felszabadul a kémiaileg kötött (szerkezeti) víztartalmuk, és úgynevezett metakaolinná alakulnak át, míg a mechanokémiaileg aktivált kaolinok szerkezeti víztartalma úgynevezett géles vízzé alakul (Irodalmi áttekintés, *4.4.1.1 fejezet*).

##### 4.1.1. Amorfizációs fok

Az aktivált alapanyag reaktivitásának növekedése fizikai tulajdonságainak változásában nyilvánul meg: ebben az esetben ezt úgy kell értelmezni, hogy minél reaktívabb alapanyagot állítunk elő, annál jobb fizikai jellemzőkkel (jelen esetben nyomószilárdsággal) rendelkező habarcs próbatetek készíthetők. A reaktivitás fogalma azt is jelenti, hogy a kezelt alapanyag könnyen reagál el az aktiváló oldattal, és a késztermékben nem, vagy csak kis mértékben maradnak vissza feloldatlan szemcsék. Emiatt a reaktivitás egy összetett fogalom, amely az alapanyag több tulajdonságától is függ, így például a szemcsemérettől, a szemcsék morfológiájától és a kristályszerkezettől is.

A nyomószilárdság nem olyan mérőszám, amelyet azonnal, akár az aktiválási procedúra folyamatában is meg lehet határozni (cement szabvány szerint 28 napos

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

korban kell mérni, de az első értékelhető szilárdságeredményre is legalább 24 órát várni kell). Szükségem volt tehát egy olyan mérőszámra, amellyel azonnal jellemezhettem a termikusan vagy mechanokémiailag kezelt minta reaktivitását, anélkül, hogy valamennyi örölt vagy hőkezelt mintánál 28 napot kellett volna várnom az eredményre.

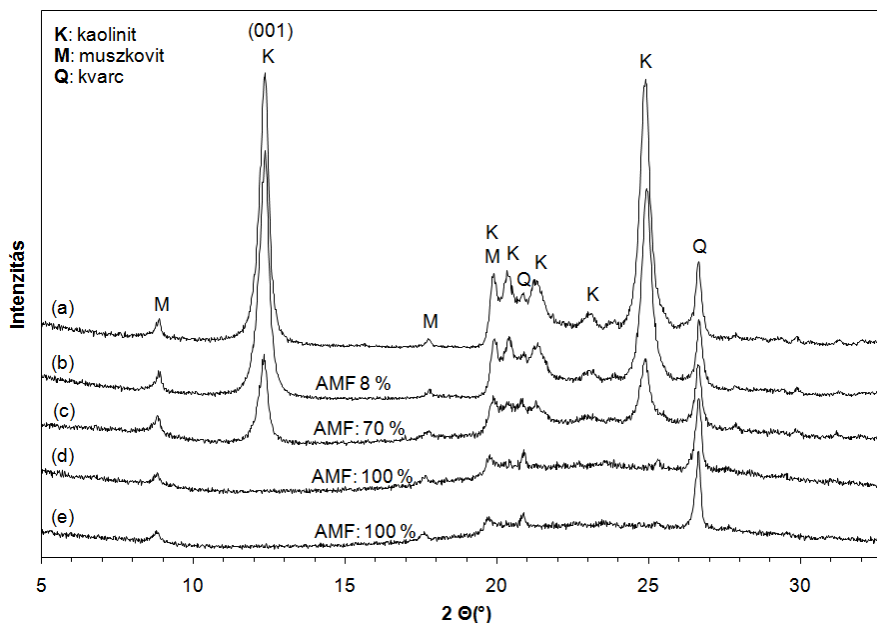
Mérőszámként a *2.5.2. fejezetben* bemutatott *amorfizációs fokot* (AMF) definiáltam (**7. egyenlet**), amely megadja, hogy a kezelés hatására az adott alapanyag kristályos fázisainak mekkora hányada alakul át röntgenamorffá. Ehhez abból a hipotézisből indultam ki, hogy az amorf (ebben az esetben röntgenamorf) szerkezetek nagyobb energiájú, így reakcióra képes rendszerek a jól kristályosodott anyagokhoz képest, emiatt a lúgoldattal szemben is reaktívak. A kristályosból amorf szerkezetbe átalakulás XRD technika segítségével könnyen nyomon követhető. Szintén érvként szolgált amellet, hogy az alapanyagok reaktivitását a röntgenamorf fázisok mennyiségével jellemezsem, hogy a termikus aktiválásnál a metakaolinit:kaolinit arány alapvetően meghatározza a keletkezett alapanyag reaktivitását és ennek következtében az AAC fizikai tulajdonságait is.

#### 4.1.2. XRD vizsgálatok

A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján (**50. ábra**) a hőkezelés hatására a kaolinit (K) kristályos fázis mennyisége csökken (**b** és **c görbe**), illetve a rá jellemző csúcsok el is tűnnek (**d** és **e görbe**), helyettük egy széles amorf gyűrű jelenik meg 15-30° 2 $\theta$  között. A kaolinit fázis csúcsainak intenzitás csökkenéséből egy szerkezetileg rendezetlen metakaolinit fázis kialakulására lehet következtetni, amely a kémiaailag kötött hidroxilcsoportok távozásával alakul ki. Az eredmények tükrében már a dehidroxiláció hőmérsékleténél (560 °C – **45. ábra**) kisebb hőmérséklet (500 °C) használata is elégséges a kaolinit részleges szerkezeti vízvesztéséhez (**b görbe**), illetve a hőkezelés idejének növelésével a dehidroxiláció mértéke tovább fokozható (**c görbe**). Egy óra időtartamú, 700 °C-os hőkezelés pedig már elég ahhoz, hogy a kaolinit teljesen metakaolinit fázissá alakuljon át (**d görbe**). Szintén látható, hogy sem a muszkovit, sem a kvarc fázis intenzitásértékei nem változnak számottevően, ami nem meglepő, figyelembe véve, hogy a muszkovit bomlása jóval nagyobb hőmérsékleten (820-920 °C (*Földvári, 2011*)) történik.

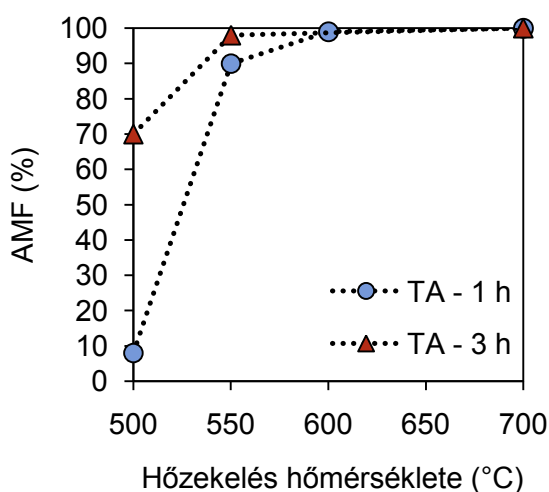
## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása



**50. ábra** A kiindulási kaolin (a) és a termikusan aktivált minták XRD görbéi; a kezelés 500 °C-on 1 h-n át (b), 500 °C-on 3 h-n át (c), 700 °C-on 1 h-n át (d) és 700 °C-on 3 h-n át (e) történt.

Az **51. ábrán** a kaolinit (001) hkl indexű, legnagyobb relatív intenzitású csúcsának amorfizációs fok változása (AMF) látható az alkalmazott hőmérséklet függvényében. Az átalakulás arányát igen érzékenyen befolyásolja az alkalmazott hőntartási idő. A metakaolinit mennyisége hétszeresére növelhető háromszor hosszabb hőntartást használva, vagyis kimutattam, hogy elegendő a kaolinokat a dehidroxilációs folyamat kezdetével egybeeső hőmérsékleten, hosszabb ideig hőkezelné, így elkerülhető a kaolin továbbalakulása inert spinellekké (*Habert és mtsai., 2009*).



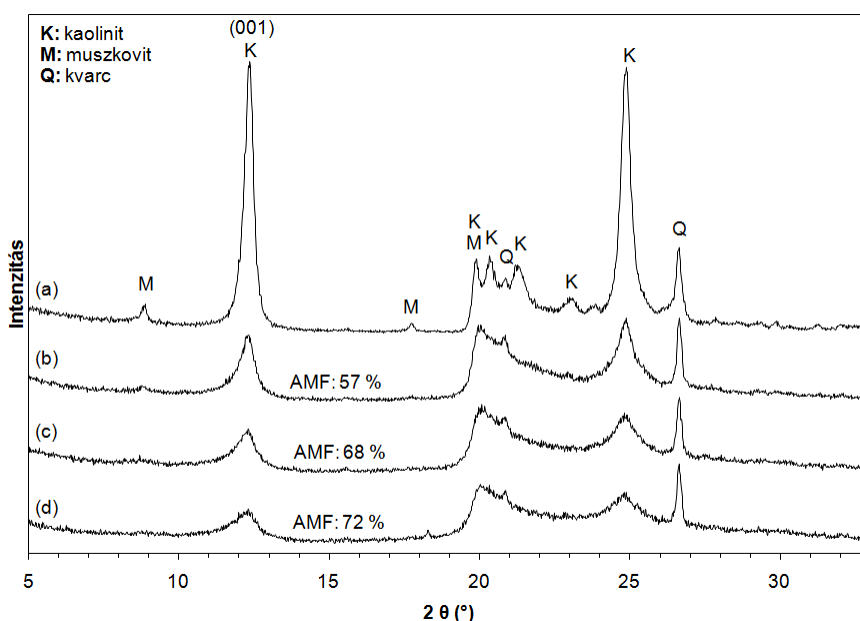
**51. ábra** Termikusan aktivált (TA) kaolin minták amorfizációs foka (AMF) 1 és 3 óra hőkezelés alkalmazásakor.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

A termikus aktiválás paramétereinek meghatározása mellett a mechanokémiai aktiválás megvalósítási körülményeit is optimaltam. Az „örlés optimalása” alatt jelen esetben azt kell érteni, hogy milyen paraméterek alkalmazása mellett lehet az alapanyagot az elérhető legrövidebb idő alatt megfelelően reaktív állapotba hozni. Egy bolygómalom esetén ezek a paraméterek az anyag/örlőtest aránya, a bolygómalom fordulatszáma, vagyis az örlés intenzitása és az örlési idő. Emiatt, a mechanokémiai aktiválás során alapvető célom az volt, hogy a legkedvezőbb örlési paraméterek mellett a kaolin minél nagyobb fokú amorfizációját érjem el. Ehhez a már felsorolt három fő paraméter közül először az *örlemény:örlőtest tömegarány* hatását vizsgáltam.

Az **52. ábra** szerint, eltérően a termikusan kezelt mintáktól, a kaolinit (K) csúcsai nemcsak veszítenek intenzitásukból, hanem ki is szélesednek (félértékszélességük megnő) (**b, c és d görbe**), amely szintén egy rendezetlenebb szerkezet kialakulására utal, illetve a termikus aktiváláshoz hasonlóan megjelenik az amorf gyűrű a 15-30° 2 $\theta$  szögterületen. Mindezen jelenségek szoros kapcsolatban állnak a kaolinit fázis kristályrácsának deformációjával és amorf fázissá alakulásával. Szintén eltérés a termikus aktiváláshoz képest, hogy a muszkovit (M) csúcsainak is jelentősen csökkent az intenzitása, amelyből arra lehet következtetni, hogy a mechanokémiai aktiválás erre a fázisra is hatást gyakorol. Mindeközben a kvarc (Q) fázis intenzitásértékei nem csökkentek, ez nagy valószínűséggel a kvarc nagy keménységének és stabil szerkezetének köszönhető.



**52. ábra** A kiindulási kaolin (a) és 500 rpm fordulaton, 15 min-ig mechanokémiaiilag aktivált minták XRD görbéi; 1:8 (b), 1:11 (c) és 1:14 (d) örlemény:örlőtest alkalmazásával.

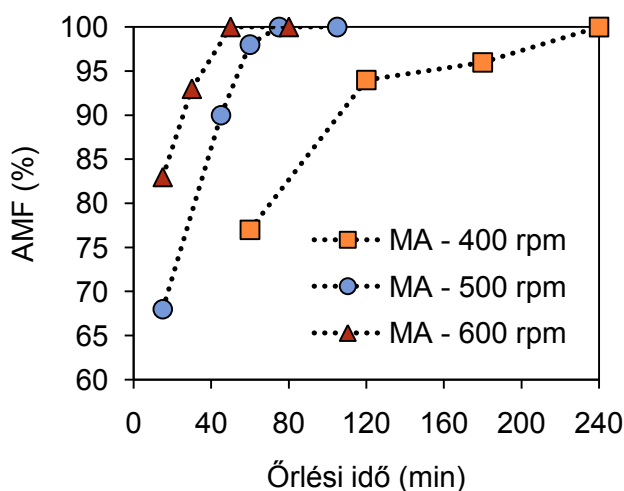


## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

Figyelembe véve az eredményeket, végül az **1:11 tömegarányt** választottam, ugyanis az AMF érték nem nőtt szignifikánsan az 1:11 és 1:14 arány esetén, illetve kisebb aránynál több anyagot lehet őrölni és a malom terhelése is kisebb.

A fordulatszám növelése igen jelentősen felgyorsította a kaolinit fázis degradációját (**53. ábra**), így mechanokémiai aktiválással már a hőkezeléssel egy nagyságrendbe eső idő alatt azonos AMF értéket értem el: 500 rpm fordulaton 75 percnyi őrléssel 100%-os AMF érték érhető el (a termikus aktiválás esetén 700 °C-on egy óra alatt 100%-os az amorfizáció).



**53. ábra** Mechanokémiaailag aktivált (MA) kaolin minták amorfizációs foka (AMF) különböző fordulatszámok alkalmazása esetén.

A fordulatszám növelésével még tovább lehet csökkenteni a 100%-os amorfizációhoz elegendő időt, de 600 rpm fordulatszám alkalmazásakor már olyan mértékben melegedett a malom, hogy tízpercenként meg kellett szakítani az őrlést.

#### 4.1.3. TG analízis

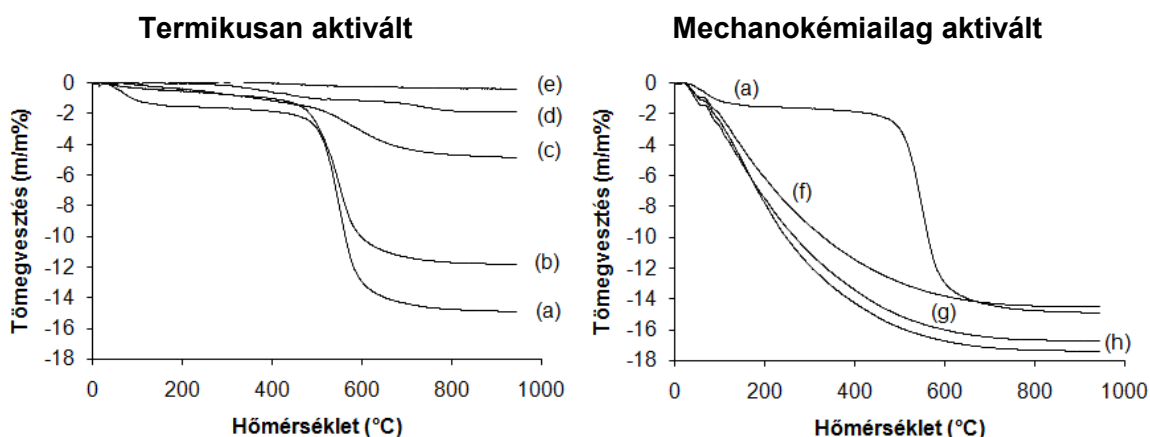
A termikus gravimetria ott is további hasznos információt adhat a kaolinok szerkezeti víztartalmáról, ahol már az XRD felvételeken nem látszik különbség. A TG analízishez négy termikusan aktivált mintát választottam (500 °C-on 1 h-n, 550 °C-on, 1 h-n, 700 °C-on, 1 h-n és 700 °C-on, 3 h-n át aktivált), illetve három mechanokémiaailag aktiváltat (400 rpm-en 240 min-ig, 500 rpm-en 75 min-ig és 600 rpm-en 80 min-ig őröltet), a kiválasztás szempontja pedig az volt, hogy a minta AMF értéke épp elérje a 100%-ot, illetve a legnagyobb 28 napos nyomószilárdságot adják a habarcs minták. A kezeletlen kaolin TG felvételén (**54. ábra, a görbe**) két jól definiált tömegvesztési

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

lépcső figyelhető meg, ahol az első az adszorbált víz távozásához (~ 70 °C), míg a második a kaolinit szerkezeti víztartalmának elvesztéséhez (~ 550 °C) köthető. Egy órás hőkezelés alkalmazásával a második tömegvesztési lépcső megmarad, de a hőmérséklet növelésével a szerkezeti víz mennyisége egyértelműen csökken (**b, c és d görbék**). A szerkezeti víz mennyiségének csökkenése, illetve az XRD felvételeknél tapasztalt kaolinit fázis intenzitás csökkenése összefügg, mindkettőből a kristályos kaolinit fázis mennyiségének fogyására lehet következtetni. Az XRD felvételek alapján látszólag már 700 °C és 1 h hőkezelés elegendő a kaolinit szerkezeti vízének eltávozásához, viszont a TG vizsgálatok alapján (**d és e görbe**) látható, hogy a kaolinit szerkezeti vize még jelen van a rendszerben, csak 3 órás hőkezelés elegendő ahhoz, hogy a teljes mennyiség távozzon.

Mechanokémiai aktiválás hatására (**f, g és h görbék**) a szerkezeti vízvesztésre jellemző éles tömegvesztési lépcső egy kevésbé intenzív tömegvesztéssé alakul át a 25-600 °C-os hőmérséklet intervallumon. A tömegvesztési lépcső alakjának megváltozása összefüggésben áll a kémiailag kötött víztartalom felszabadulásával, ami úgynevezett gélvízként továbbra is a rendszerben marad.



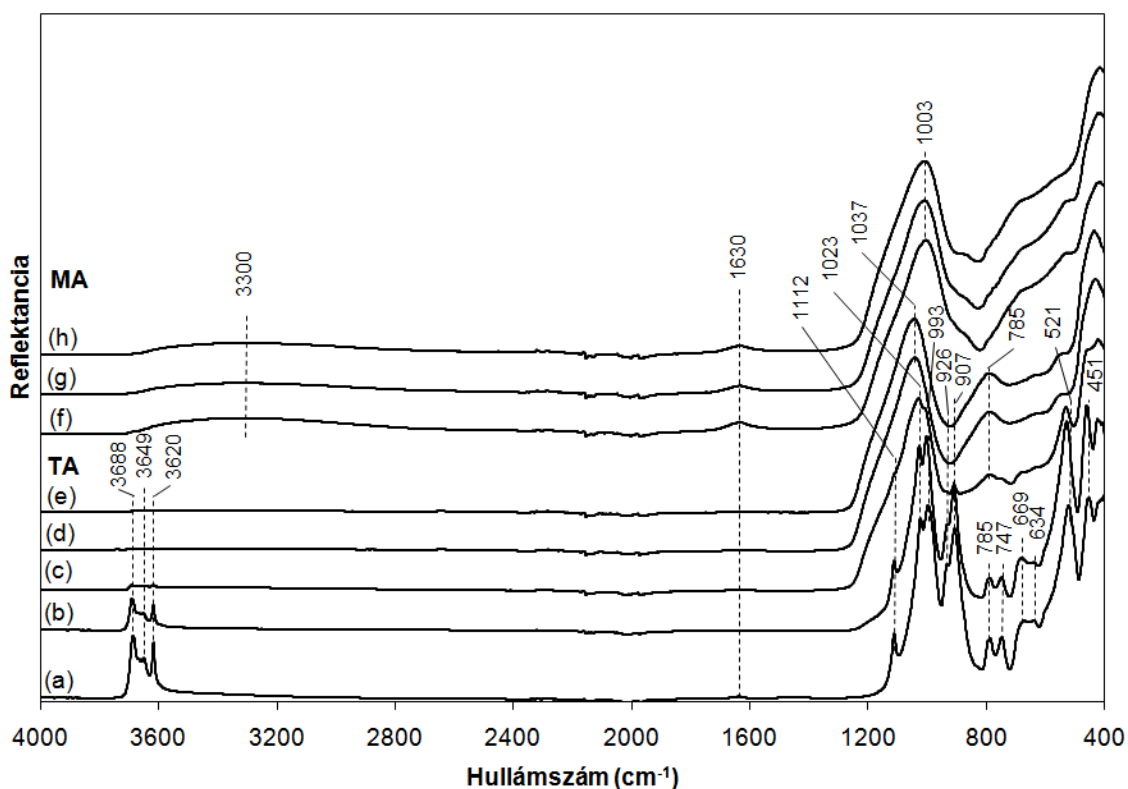
**54. ábra** TG görbék kiindulási kaolinról (a), termikusan aktivált mintákról 500 °C-on 1 h-n át (b), 550 °C-on 1 h-n át (c), 700 °C-on 1 h-n át (d) és 700 °C-on 3 h-n át (e) hőkezelve, illetve mechanokémiaailag aktivált mintákról 400 rpm-en 240 min-ig (f), 500 rpm-en 75 min-ig (g) és 600 rpm-en 80 min-ig (h) aktiválva.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

#### 4.1.4. FT-IR analízis

A termikus és mechanokémiai aktiválás hatása az FT-IR felvételeken is megmutatkozik (**55. ábra**). A kiindulási kaolin minta spektrumán (**a görbe**) az alábbi kaolinit agyagásványra jellemző sávok figyelhetők meg:  $3688$ ,  $3670$ ,  $3653$  és  $3620$   $\text{cm}^{-1}$  (O–H vegyértékrezgések);  $1112$  és  $1023$   $\text{cm}^{-1}$  (Si–O vegyértékrezgések);  $993$  és  $451$   $\text{cm}^{-1}$  (Si–O deformáló rezgések);  $926$  és  $907$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ –OH deformáló rezgések); és  $521$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ –O–Si deformáló rezgések) (Makó és mtsai., 2006).



**55. ábra** FT-IR felvételek kiindulási kaolinról (a), termikusan aktivált mintákról 500 °C-on 1 h-n át (b), 550 °C-on 1 h-n át (c), 700 °C-on 1 h-n át (d) és 700 °C-on 3 h-n át (e) hőkezelt, illetve mechanokémiailag aktivált mintákról 400 rpm-en 240 min-ig (f), 500 rpm-en 75 min-ig (g) és 600 rpm-en 80 min-ig (h) aktiválva.

A termikusan aktivált minták esetén az O–H vegyértékrezgéséhez tartozó sávok relatív intenzitása csökken (**b és c görbe**) a hőmérséklet növelésével a  $2700$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$  tartományon, illetve  $700$  °C-os hőmérsékletű hőkezelést alkalmazva el is tűnik az energiasáv (**e görbe**), ami újfent alátámasztja az XRD, illetve TG vizsgálatoknál tapasztaltakat, hogy a termikus aktiválás hatására a szerkezeti víz a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb mértékben távozik a rendszerből.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

Az FT-IR spektrumok alapján megállapítható, hogy a mechanokémiai aktiválás valóban jelentősen torzítja a kaolinit kristályos szerkezetét, ami az O–H, Al–OH, Al–O–Si és Si–O kötések felszakadásában nyilvánul meg. A mechanokémiailag aktivált mintáknál (**f**, **g** és **h görbék**) egyik O–H vegyértékrezgésre jellemző sáv (3688, 3670, 3649 és 3620  $\text{cm}^{-1}$ ) sem látható már a felvételeken, helyettük két széles sáv jelenik meg 3300  $\text{cm}^{-1}$  (víz O–H vegyértékrezgése) és 1630  $\text{cm}^{-1}$  (víz H–O–H deformációs rezgése) körül. Ez a két széles sáv az adszorbált, illetve őrlés során szerkezeti vízből géles vízzé átalakult O–H csoportok rezgéseinek felel meg.

Az 1250-450  $\text{cm}^{-1}$  tartományon szintén változások és különbségek figyelhetők meg a kétféleképpen kezelt mintáknál. Az Al–OH deformációs rezgéseikhez (belső hidroxilcsoportok, illetve belső felületi hidroxilcsoportok) köthető 906 és 926  $\text{cm}^{-1}$  sávok, illetve az 521  $\text{cm}^{-1}$  körüli sávok (Al<sup>VI</sup>–O–Si rezgés) mindkét aktiválási eljárás során eltűnnek. Helyettük csak a termikus aktiválás esetén jelenik meg egy új sáv 785  $\text{cm}^{-1}$  értéknél, és annak relatív intenzitása növekszik a hőmérséklet növelésével (**c**, **d** és **e görbe**), ami az Al<sup>IV</sup>–O rezgéséhez köthető (Makó és mtsai., 2006), bizonyítva, hogy a metakaolinitben az eredetileg hatos koordinációjú alumíniumionok egy része négyes koordinációjúvá alakul át. A Si–O rezgéshez köthető sávok szélesedése, illetve a nagyobb hullámszám felé eltolódása mindkét aktiválás esetén a tetraédes rétegek torzulását jelzi. Ez különösképpen jól megfigyelhető a termikusan aktivált mintáknál (**b** és **c görbe**), ahol a hőmérséklet növelésével a Si–O rezgések egyre hasonlóbba válnak a 700 °C-on hőkezelt mintákéihoz.

#### 4.2. Kaolin bázisú AAC-k szilárdsága

Az XRD, TG és FT-IR felvételek alapján a mechanokémiailag kezelt minták „ígéretesnek” tűntek, vagyis a kapott alapanyag kristályos fázisainak amorfizációja, szerkezeti víztartalmának elvesztése, illetve a tetraédes és oktaédes rétegeken belüli kötések felszakadása arra utalt, hogy a termikus kezeléshez hasonló szerkezetű, így valószínűleg reaktivitásában is hasonló alapanyagot nyertem.

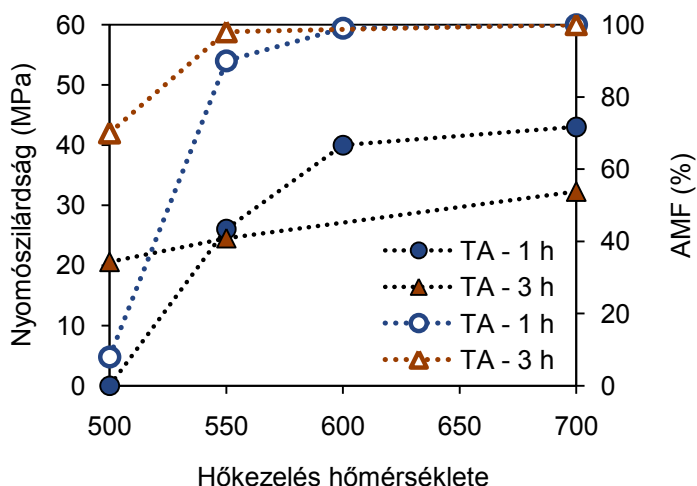
Az első mechanokémiailag kezelt kaolin mintát (1:11 tömegarány, 400 rpm fordulatszám, 120 min őrlési idő) gyors próbának vettem alá a **2.5.1. fejezetben** leírtak alapján. A keverék igen gyorsan, alig fél óra leforgása alatt alaktartó és értékelhető szilárdsággal rendelkező habarccsá kötött meg és forró vízben is megtartotta alakját.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

Tehát az őrlt minta reaktivitása bizonyítást nyert. A kísérleteket elvégeztem a kezeletlen kaolinnal is, de még 24 óra elteltével sem tapasztaltam kötésre utaló jeleket.

Csak azokból a kaolin mintákból készültek próbatestek, amelyek AMF értéke meghaladta a 80%-ot. A diagramokon a szórásértékeket azért nem tüntettem fel, mert az értékük összemérhető nagyságú a jelölőszimbólumok méretével. A termikusan (56. ábra) és mechanokémiailag (57. ábra) aktivált minták között a különbség már a habarcsok készítése közben is megnyilvánult: a mechanokémiailag aktivált kaolinból készült masszák sokkal könnyebben bedolgozhatók voltak, mint a metakaolin-bázisúak, illetve sokkal rövidebb kötési idővel is rendelkeztek, így előre jósolható volt, hogy a reaktivitásukban is lesznek különbségek.



**56. ábra** Termikusan aktivált (TA) kaolinok amorfizációs foka (üres szimbólumjel) és a habarcsok nyomószilárdsága (teli szimbólumjel) 1 és 3 h hosszúságú hőkezelés alkalmazásakor a hőmérséklet függvényében.

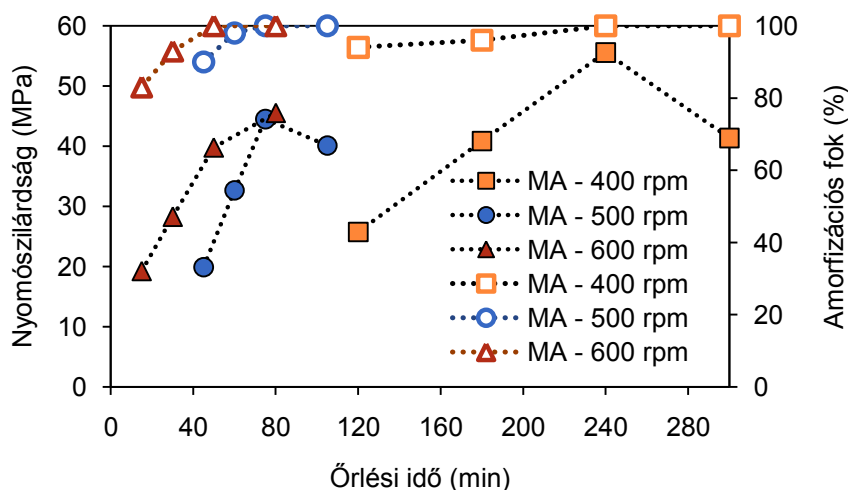
A termikusan aktivált mintákból készült habarcsoknál szoros összefüggést fedeztem fel a nyomószilárdság ( $\sigma_{ny}$ ) és az AMF értékek között (56. ábra), az AMF érték növekedésével a szilárdság is egyre nagyobb lett. A kaolinit XRD technikával vizsgált adott diffrakciós csúcsának eltűnésével (100%-os AMF) egy időben a szilárdság is maximumot ért el. Megfigyelhető az is, hogy igen kis, pár százaléknyi visszamaradó kristályos kaolinit is jelentősen rontotta az AACH minta szilárdságát. A dehidroxilációs folyamat felső hőmérsékletét (700 °C) (45. ábra) alkalmazva értem el a legnagyobb szilárdságot ( $\sigma_{ny} = 43,0$  MPa). A hőkezelés idejének növelésével kisebb hőmérsékleten (500 °C) nagyobb AMF mellett egyben nagyobb szilárdságot is elértem. Viszont nagyobb hőmérsékleten, 700 °C-on, hosszabb hőtartást már nem előnyös

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

alkalmazni, a szilárdság jelentősen visszaesett ( $\sigma_{ny} = 32,3$  MPa) a hasonló hőmérsékleten, de csak egy órán át hőkezelthez képest.

A mechanikailag aktivált kaolinoknál is a 80% feletti AMF értékkel rendelkező mintákból állítottam elő próbatesteket, illetve minden fordulatszámnál készült olyan őrlési idővel rendelkező mintából is próbatest, ahol az amorfizációs fok már kisebb őrlési időnél is elérte a 100%-os amorfizációs fokot (**57. ábra**).



**57. ábra** Mechanikailag aktivált (MA) kaolinok amorfizációs foka (üres szimbólumjel) és a habarcsok nyomószilárdsága (teli szimbólumjel) 400, 500 és 600 rpm fordulatszámot illetve 1:11 őrlemény:őrlőtest tömegarányt alkalmazva az őrlési idő függvényében.

Minden fordulatszámnál a nyomószilárdság együtt nőtt az amorfizációs fokkal, egészen a kaolinit agyagásvány teljes deformációjáig (AMF = 100%). Az amorfizációs fok maximális értékének eléréséhez szükséges legrövidebb idő és a maximális szilárdság a legtöbb esetben egybeesett. Túllépve viszont a 100%-os AMF eléréséhez szükséges őrlési időt a szilárdságértékek csökkentek. Erre magyarázat a kaolinit szemcsék aggregációja és agglomerációja, amellyel együtt jár a reaktivitás csökkenése is, ahogyan azt a **4.3. fejezetben** be is mutatom. A **4.1.2. fejezetben** is megállapítottam, hogy az őrlés intenzitásának (a malom fordulatszámának) növelésével az amorfizációs folyamat jelentősen felgyorsítható, ugyanazon amorfizációs fok sokkal rövidebb idő alatt elérhető. Viszont a szilárdságértékek alapján megállapítható, hogy bár nagyobb fordulatszám alkalmazásával rövidebb idő alatt nagyobb amorfizációs fok érhető el és így a szilárdság is nő, de az adott fordulatszám mellett nyerhető legnagyobb szilárdság értéke is csökken. Láthatóan a legnagyobb szilárdságot 400 rpm mellett értem el

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

(55,6 MPa), míg 500 és 600 rpm-nél már csaknem 20%-os szilárdságviszsaesést tapasztaltam. Ennek magyarázatát a későbbiekben (**4.3. fejezet**) részletezem.

A legnagyobb szilárdságértéket ( $\sigma_{ny} = 55,6$  MPa) 400 rpm fordulatszám, és 240 min őrlési idő alkalmazásával értem el, 1:11 őrlemény:őrlőtest tömegarány alkalmazása mellett, amely érték jelentősen nagyobb, mint a termikus aktiválással elérhető legnagyobb szilárdság (43,0 MPa) (**17. táblázat**). Más őrlési paraméterek mellett, amelyek körülbelül ugyanakkora időt igényelnek, mint a termikus aktiválás, a legnagyobb szilárdság szintén a termikus aktiválással elérhető szilárdsági értékek nagyságrendjébe esik (500 rpm és 75 min esetén 44,5 MPa, 600 rpm és 80 min mellett 45,5 MPa).

**17. táblázat** Maximálisan elérhető nyomószilárdságértékek termikus és mechanokémiai aktiválásnál.

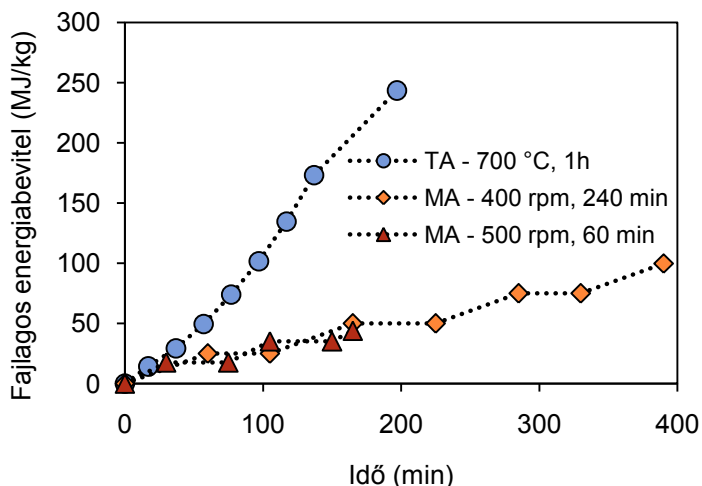
Termikus aktiválás (TA)		Mechanokémiai aktiválás (MA)	
Aktiválás paraméterei	Nyomószilárdság ( $\sigma_{ny}$ )	Aktiválás paraméterei	Nyomószilárdság ( $\sigma_{ny}$ )
600 °C és 1 h	<b>40,0</b>	400 rpm és 240 min	<b>55,6</b>
700 °C és 1 h	<b>43,0</b>	500 rpm és 75 min	<b>44,5</b>
700 °C és 3 h	<b>32,3</b>	600 rpm és 80 min	<b>45,5</b>

Meghatároztam a legnagyobb szilárdságot elért, termikusan aktivált (700 °C, 1 h) illetve két mechanokémiailag aktivált kaolin (400 rpm fordulatszám, 240 min őrlési idő (legnagyobb szilárdság), 500 rpm fordulatszám és 75 min (legrövidebb aktiválási idő)) előállításához szükséges fajlagos energiabevitelt is MJ/kg-ban. Ezt ábrázoltam a ténylegesen eltelt idő függvényében (**58. ábra**).

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---



**58. ábra** Termikusan aktivált (TA) és mechanokémiailag aktivált (MA) kaolinok előállításához szükséges fajlagos energiabevitel az aktiválás tényleges idejének függvényében.

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy laboratóriumi körülmények között még a legidőigényesebb mechanokémiai aktiválás fajlagos energiabeviteléhez képest is két és félszer több energia szükséges a termikus aktiváláshoz. Meg kell jegyezni továbbá, hogy az MA minták nyomószilárdság értékei egyértelműen meghaladják a TA mintákéit. Továbbá kísérleteim során a habarcs próbatestek előállításánál mindössze két órás hőkezelést alkalmaztam és nem tároltam a mintákat szabályozott páratérben a vizsgálat napjáig, amely technikailag nem követi az irodalmakban megadott és nagy szilárdságot eredményező utókezelési eljárásokat (Irodalmi áttekintés **2.2. fejezete**).

### **4.3. Kaolin agyagásvány morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására**

#### **4.3.1. Szemcseméret és BET fajlagos felület**

A szemcseméret eloszlást, illetve fajlagos felületet is azon mintáknál határoztam meg, amelyeknek az AMF érték elérte a 100%-ot. A vizsgálattal az volt a célom, hogy meggyőződjem arról, mechanokémiai aktiválásánál valóban a kristályos szerkezet teljes degradációja okozza-e a nagyobb reaktivitást (így nagyobb szilárdságot) és kizárjam azt a lehetőséget, miszerint a kialakult kisebb szemcseméretnek, így nagyobb fajlagos felületnek köszönhetőek a nyert jobb eredmények a termikusan aktiváltakhoz képest. A **18. táblázatban** a minták BET-féle fajlagos felületét, illetve D50 értékeit gyűjtöttem össze, míg az **59. ábra** a minták szemcseméret eloszlását ábrázolja.

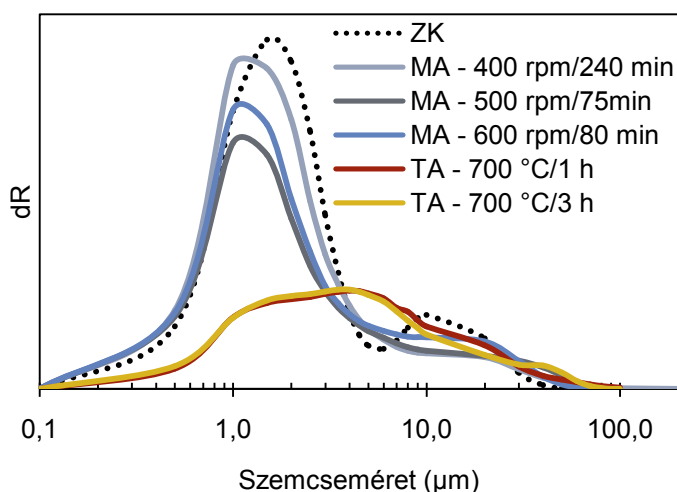


## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

**18. táblázat** A kiindulási kaolin, illetve termikusan (TA) és mechanokémiailag (MA) kezelt minták BET fajlagos felülete (FF) és szemcseméret eloszlásának mediánja (D50).

Minták	BET Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	D50 (µm)
Kiindulási kaolin	19,4	6,6
TA – 700 °C/1 h	15,6	12,5
TA – 700 °C/3 h	18,0	13,8
MA – 400 rpm/240 min	13,6	8,3
MA – 500 rpm/75 min	12,3	9,6
MA – 600 rpm/80 min	10,0	10,0



**59. ábra** A kiindulási kaolin (ZK), illetve a mechanokémiailag (MA) és termikusan (TA) aktivált kaolin minták szemcseméret eloszlása a szitamaradék deriváltja függvényében.

A **18. táblázat** alapján megfigyelhető, hogy valamennyi aktivált minta *fajlagos felülete* kisebb, mint a kiindulási kaoliné (19,4 m<sup>2</sup>/g). Látható, hogy termikus aktiválás kisebb hatást gyakorolt a fajlagos felületre, mint a mechanokémiai aktiválás, ezért a TA minták fajlagos felülete nagyobb, mint az MA mintáké, amellyel ki lehet zárni azt a lehetőséget, hogy az MA minták az őrlés miatti megnövekedett szemcsefelületek miatt értek el nagyobb szilárdságot. Az eredmények alapján az is kitűnik, hogy az MA minták esetén az alkalmazott fordulatszám befolyással van a fajlagos felületre: intenzívebb őrlés (nagyobb fordulatszám) esetén csökken a fajlagos felület és emiatt a reaktivitás is. Ez magyarázat lehet arra a megállapításomra, hogy a maximálisan elérhető szilárdság az alkalmazott fordulatszám növelésével csökken (**57. ábra**).

A minták D50 értéke a hőkezelési idő növelés hatására szignifikánsan nem változik, míg az őrlési fordulatszám emelés hatására jelentősen megnő. Szintén

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

megfigyelhető, hogy valamennyi kezelt kaolin minta D50 értéke nagyobb a kiindulási kaolinéhoz (6,6  $\mu\text{m}$ ) képest, illetve összehasonlítva a termikusan és mechanokémiaileg kezelt mintákat, elmondható, hogy a TA minták szemcsemérete nagyobb, mint az MA mintáké. A szemcseméret eloszlás görbéken (**59. ábra**) látható, hogy a mechanokémiaileg kezelt minták a kiindulási kaolinhoz képest kisebb szemcseméret frakcióval is rendelkeznek, amelynek viszont a relatív gyakorisága csökken a fordulatszám növelésével. A kiindulási kaolinhoz képest nagyobb szemcseméret frakció keletkezése szintén megfigyelhető, amelyből, illetve a D50 érték megnövekedéséből arra lehet következtetni, hogy az őrlés már az aggregációs szakaszban tart (*Juhász és Opoczky, 1990*) Szintén megfigyelhető, hogy a termikusan kezelt minták szemcseméret eloszlása a nagyobb szemcseméret-tartomány felé tolódott el, amellyel magyarázni lehet, miért nagyobb a D50 értéke a termikusan kezelt mintáknak.

Összehasonlítva a termikusan és mechanokémiaileg kezelt mintákat, elmondható, hogy a TA minták szemcsemérete nagyobb, mint az MA mintáké, annak ellenére, hogy a fajlagos felületük szintén nagyobb, ami némiképp ellent mond egymásnak. Erre a nehezen értelmezhető jelenségre nyújt magyarázatot az elektronmikroszkópos vizsgálat.

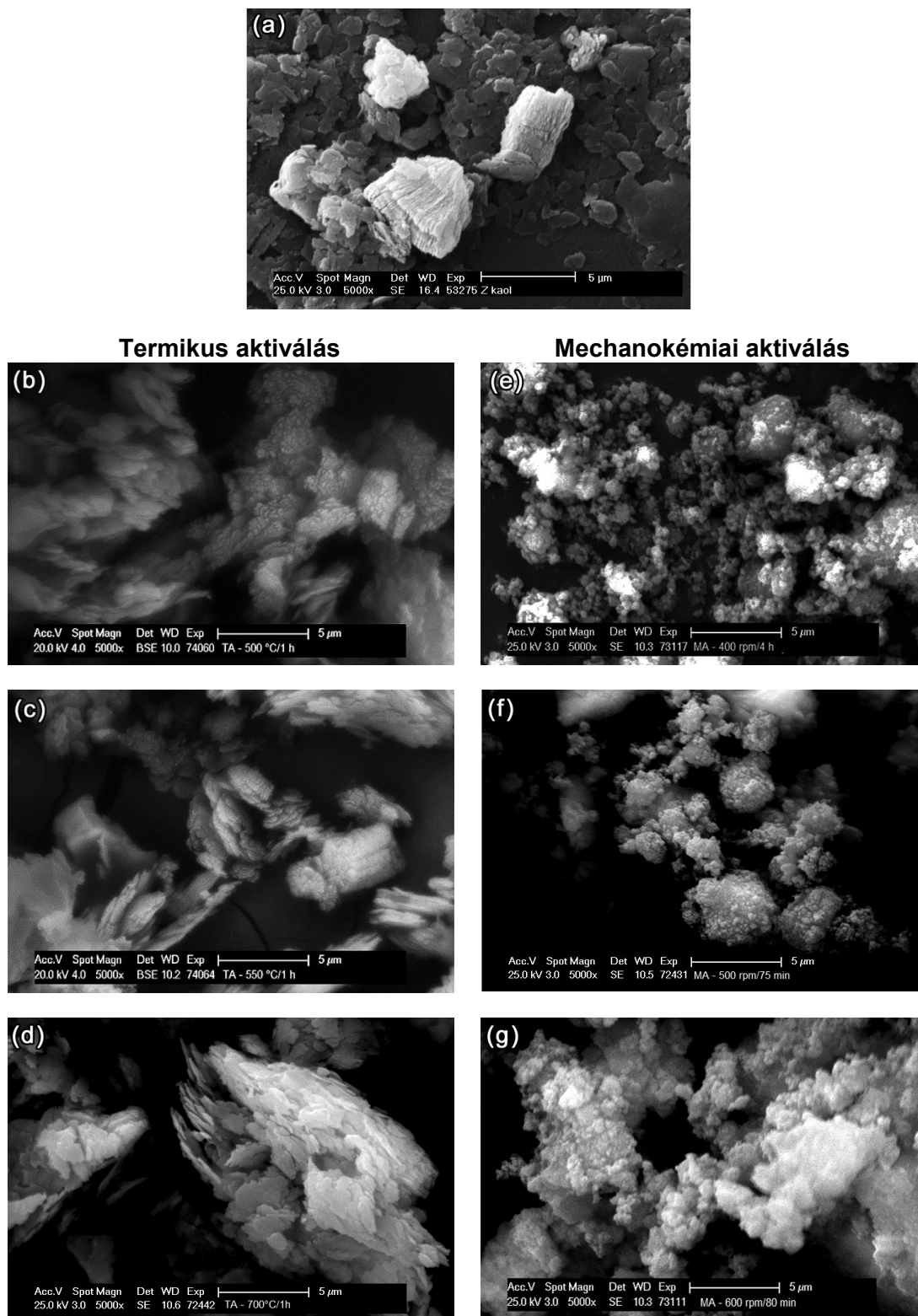
### **4.3.2. Morfológiai vizsgálatok**

Az elektronmikroszkópos morfológiai vizsgálat elsődleges célja az volt, hogy tisztázzam a különböző módon kezelt minták fajlagos felülete, valamint szemcsemérete között kialakult ellentmondást. A SEM felvételek bizonyítják (**60. ábra**), hogy az azonos módon kezelt minták azonos morfológiával is rendelkeznek. A kaolinra jellemző lemezes szerkezet a termikus kezelés hatására továbbra is megmarad, annak ellenére, hogy a minták röntgenamorffá válnak (**b, c és d ábra**), ami magyarázza a nagyobb fajlagos felületet a mechanokémiaileg aktivált mintákhoz képest.

Az őrlés hatására a kaolinit kristályok alakja torzul, a szemcsék morfológiája jelentősen megváltozik, illetve a lemezes szerkezet többé már nem fedezhető fel (**e, f és g ábra**). A szemcseméret eloszlás vizsgálata során már feltételezett agglomerációs jelenséget a SEM felvételek egyértelműen igazolják: a kapott szemcsék sok, nanométeres méretű, gömb alakú, primer részecske agglomerációjával jönnek létre. Így a formátlan agglomerátumok nagyobb D50 értéket, illetve kisebb fajlagos felületet eredményeznek a TA minták szemcséihez képest.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása



**60. ábra** SEM felvételek kiindulási kaolinról (a), termikusan aktivált mintákról: 500 °C-on, 1 h-n át (b), 550 °C-on 1 h-n át (c), 700 °C-on 1 h-n át (d) hőkezelt; mechanokémiaailag aktivált mintákról: 400 rpm-en 240 min-ig (e), 500 rpm-en 75 min-ig (f), 600 rpm-en 80 min-ig (g) őrölt.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

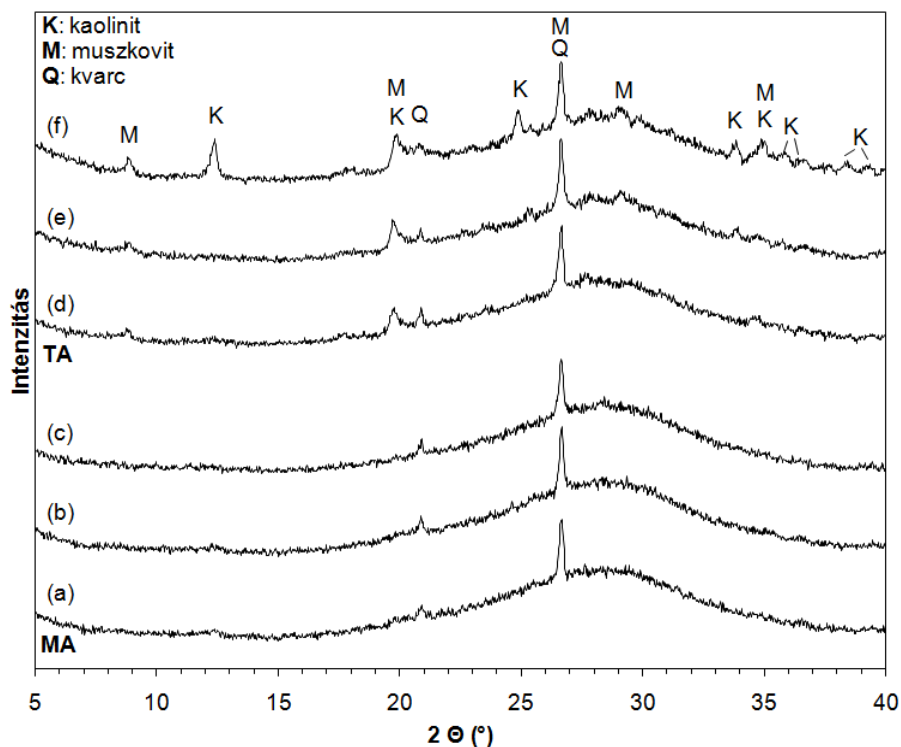
Figyelembe véve az XRD, TG, FT-IR illetve SEM eredményeket megállapítható, hogy a mechanokémiai aktiválás sikere elsősorban a kaolin kristályos szerkezetének deformálásában áll, ami egyben az O–H, Al–OH, Al–O–Si, és Si–O kötések felszakításával is jár, aminek eredményeként megnövekszik a szemcse felületi energiája, illetve kémiai reaktivitása. Az **(e)**, **(f)** és **(g) ábrák** és a szemcseméret eloszlás vizsgálat eredményei alapján az agglomerátumok mérete 8-10  $\mu\text{m}$  között változik, míg a primer szemcsék mérete pár száz nanométeres. Látna a SEM felvételeket (illetve D50 értékeket) még inkább nyilvánvalóvá válik, hogy az őrlési intenzitás növelésével az agglomerátumok mérete növekszik. Vizsgálva az 500 rpm **(f)**, és 600 rpm **(g)** fordulatszámmal készült mintákat, látható, hogy az agglomerátumok sokkal tömörebbek, mint a kisebb fordulatszámmal (400 rpm) őrlött minta **(e)** esetén. Az 500 és 600 rpm fordulatszám alkalmazásával nyert alapanyagok kémiai reaktivitása csökken, így egyértelműen magyarázni lehet az AACH minták romló szilárdsági tulajdonságait **(57. ábra)**.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

### 4.4. Kaolin bázisú, megkötött AAC-k szerkezete

Az AAC mintákról XRD (61. ábra) és FT-IR (62. ábra) felvételek is készültek 28 napos korukban, természetesen ebben az esetben töltőanyagot (homokot) nem tartalmaztak, hogy az ne zavarja az elemzést.



**61. ábra** Termikusan (TA) és mechanokémiailag (MA) kezelt kaolinból készült AAC minták XRD görbéi 28 naposan; a kezelés 400 rpm fordulaton 240 min-át (a), 500 rpm fordulaton 75 min-át (b), 600 rpm fordulaton 80 min-át (c), 700 °C-on 3 h-n át (d), 700 °C-on 1 h-n át (e) és 550 °C-on 1 h-n át (f) történt.

A kiindulási kaolin XRD felvétele a **44. ábrán** látható.

Az XRD felvételeken látható, hogy a kvarc (Q) fázishoz tartozó csúcs relatív intenzitása csökkent, illetve egy sokkal szélesebb ( $\sim 20\text{-}40^\circ 2\theta$ ) amorf gyűrű jelent meg a kiindulási anyagokhoz képest (**50.** és **52. ábra**). Mindkét jelenségre a megnövekedett amorf tartalom a magyarázat, ugyanis az alapanyag és az aktiváló oldat reakciója eredményeként amorf szerkezetű (N)-A-S-H gél keletkezik, amely megnöveli a megkötött minták amorf tartalmát: a kristályos fázisok (muszkovit és kvarc) csúcs alatti területe átlagosan fele akkora értéknek adódott az alapanyagokhoz képest, ami megfelel az aktiváló oldat és porminta 1:1 tömegarányának. Új csúcsok nem jelentek meg, amely újfent azt a feltevést támasztja alá, hogy a megkötött AAC-t elsősorban amorf

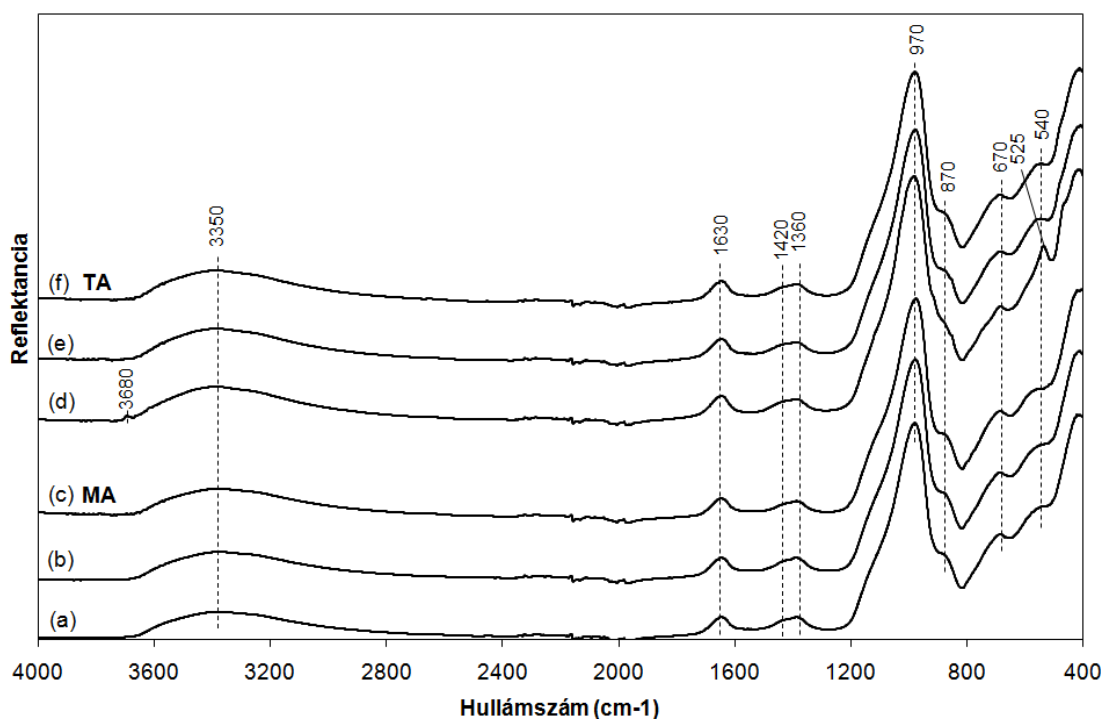
## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

szerkezetű (N)-A-S-H gél alkotja. Ez várható volt, ugyanis a kristályos, zeolit-szerű fázisok megjelenése leginkább a csak NaOH-dal kezelt mintáknál, vagy nagy hőmérsékletű hőkezelés hatására fordul elő (Irodalmi áttekintés **1.3.2. fejezete**). A termikusan aktivált minták muszkovit (M) és kvarc (Q) tartalma az alkáli aktiválás ellenére sem reagált el (**d, e és f görbe**), továbbra is felfedezhetők a 28 napos AAC mintákban; az intenzitás értékeik csökkenése az előbb részletezett okok miatt következett be.

A mechanokémiailag aktivált minták (**a, b és c görbe**) igen hasonlóak a termikusan aktiváltakhoz, a különbség továbbra is a muszkovit fázis hiánya, amely a mechanokémiai aktiválás hatására épp úgy röntgen-amorf lett, mint a kaolinit.

Az FT-IR felvételeken (**62. ábra**) a vizsgálat szempontjából három hullámhossz tartomány érdekes: a  $3300\text{ cm}^{-1}$  körüli rész, az  $1700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  tartomány, és az  $1200\text{ cm}^{-1}$  alatti sávok.



**62. ábra** AAC minták FT-IR spektruma 28 napos korban termikusan (TA) és mechanokémiailag (MA) kezelt kaolinnál; a kezelés 400 rpm fordulaton 240 min-át (a), 500 rpm fordulaton 75 min-át (b), 600 rpm fordulaton 80 min-át (c), 700 °C-on 3 h-n át (d), 700 °C-on 1 h-n át (e) és 550 °C-on 1 h-n át (f) történt.

*A kiindulási kaolin FT-IR felvétele az 55. ábrán látható.*

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

A széles sáv  $3300\text{ cm}^{-1}$  körül (O–H vegyértékrezgés) víz jelenlétére utal, illetve ehhez köthető az  $1630\text{ cm}^{-1}$ -nél (H–O–H deformációs rezgés) található sáv is. Az  $1420$  és  $1360\text{ cm}^{-1}$ -nél látható sávok karbonátok jelenlétére utalnak, valószínűsíthető a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  képződése, ami elkerülhetetlen a lúgos közeg miatt; a minták adszorbeált levegőjének  $\text{CO}_2$  tartalma reagál el az aktiváló oldat NaOH tartalmának egy részével.

Az  $1200\text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb hullámszámok már elsősorban a kialakult polimer szerkezetet jellemzik. A kiindulási alapanyagok alapvetően két nagyobb sávja figyelhető meg  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  (Si–O vegyértékrezgés), illetve a termikusan kezelt mintáknál  $780\text{ cm}^{-1}$  körül, amely az  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{–O}$  kötések jelenlétére utal.

A kapott felvételek elemezhetőségét kicsit nehezíti az AAC-khez felhasznált vízüveg. A nátrium-szilikátra alapvetően egy nagy intenzitású csúcs ( $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ) jellemző egy vállal  $890\text{ cm}^{-1}$  értéknél, illetve két kisebb intenzitású sáv  $615\text{ cm}^{-1}$  és  $455\text{ cm}^{-1}$  értéknél (*Bodrowski és mtsai., 2012*). Az  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ -es sáv a Si–O kötés szimmetrikus vegyértékrezgéséhez köthető és ha a  $\text{Si}^{4+}$ -ionok több másik  $\text{Si}^{4+}$ -ionnal kapcsolódnak össze hídállású oxigéneken keresztül, akkor az a nagyobb hullámszám-tartomány felé tolódik el. Az  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  érték már legalább három szomszédos szilícium-tetraéder jelenlétére utal (például a kvarcban). Az AAC mintában viszont a legnagyobb intenzitású sáv  $970\text{ cm}^{-1}$ -nél figyelhető meg, amely kisebb hullámhossz értékű, mint bármely kiindulási minta Si–O vegyértékrezgése, ebből két dologra is lehet következtetni. Egyrésztől valószínűleg a vízüveg legnagyobb része elreagált (különbön a Si–O-ra jellemző sáv nagyobb hullámszám értékeknél jelenne meg), másrésztől a hullámhossz eltolódás a kisebb energiák felé a  $\text{Si}^{4+}$ -inok részleges  $\text{Al}^{3+}$ -ionok cserélődésével magyarázható, ez gyengíti a kötőerőt, így a Si–O–Al szimmetrikus vegyértékrezgésére jellemző sáv már a kisebb hullámszámnál jelentkezik. A kapott,  $970\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv tehát (N)-A-S-H gél jelenlétére utal, amelyből azt a következtetést is lehet vonni, hogy függetlenül az aktiválás módszerétől (miszerint a kaolint termikusan vagy mechanokémiailag aktiváljuk) a keletkező AAC-t elsősorban amorf szerkezetű, (N)-A-S-H gél, a CaO-szegény AAC-kre legjellemzőbb fázis alkotja.

### **4.5. Kaolinit kísérő ásványainak szerepe**

Ahogy már bemutattam az Irodalmi áttekintés **3.1.1. fejezetében**, a kaolin későbbi aktivitását a jelenlévő egyéb fázisok is befolyásolhatják, kiváltképp az oxidos összetételében és szerkezetében nagyon hasonló halloysit. Kísérleteim során három különböző, nagy tisztaságú kaolinból indultam ki, amelyek összetétele közötti legnagyobb különbség a halloysit tartalmuk volt (**3. táblázat**). Termikus aktiválás során a kaolin szennyezői, illetve kristályosodottsági foka is rendkívüli módon befolyásolja a keletkező metakaolin reaktivitását, így további vizsgálataim célja az volt, hogy meghatározzam, a mechanokémiai aktiválásra is hasonlóképp hatással vannak-e a nyersanyagokban fellelhető, kaolinitől eltérő komponensek mikroszerkezeti eltérései.

A három minta zettlitzai (halloysit tartalom ~ 0%(m/m)), szegi (halloysit tartalom ~ 45%(m/m)) és új-zélandi (halloysit tartalom ~ 81%(m/m)) kaolin volt, a **11. táblázat** tartalmazza a termikus és mechanokémiai aktiválások paramétereit. A mechanokémiai aktiválás során a zettlitzai kaolin vizsgálatokor nyert eredményeket használtam fel, azokat az aktiválási paramétereket alkalmaztam, ahol a legjobb szilárdságot értem el. Ez 400 rpm fordulatszámot és 1:11 tömegarányt jelentett.

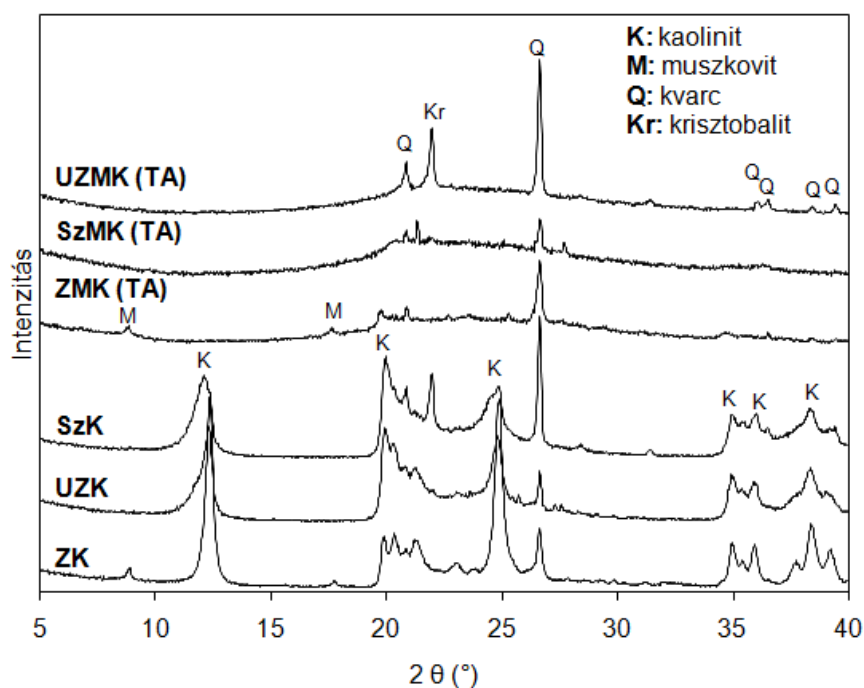


## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

### 4.5.1. *Különböző halloysit tartalmú kaolinok viselkedése termikus és mechanokémiai aktiválás hatására*

A különböző halloysit tartalmú kaolin minták nagyon hasonlóképpen reagáltak a hőkezelésre (**63. ábra**). Már 700 °C hőkezelési hőmérséklet és 1 h hőntartási idő alkalmazásával a kaolinitre és/vagy halloysitre (K) jellemző csúcsok intenzitása jelentősen csökkent, a zettlitzi- és szegi kaolin esetén csak a legnagyobb intenzitású csúcs maradt meg, az újzélandi kaolinnál pedig valamennyi kaolinit csúcs eltűnt. A kaolinok termikusan stabilabb szennyezői: kvarc (Q), krisztobalit (Kr) és muszkovit (M) csúcsainak intenzitása nem változott.



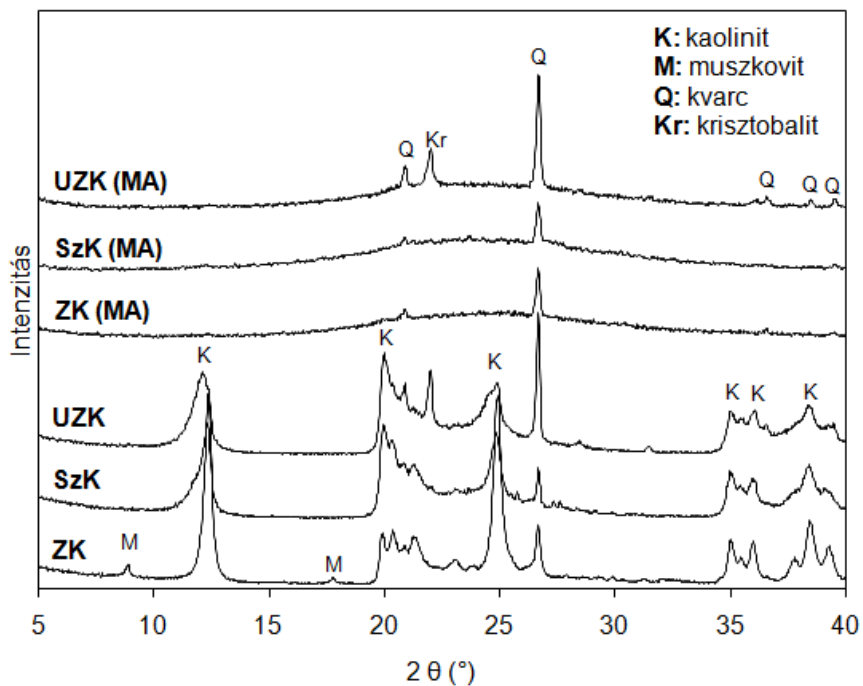
**63. ábra** Kiindulási és termikusan (700 °C és 1 h) kezelt kaolinok XRD görbéi.

(UZK: új-zélandi kaolin, UZMK (TA): új-zélandi metakaolin, SzK: szegi kaolin, SzMK (TA): szegi metakaolin, ZK: zettlitzi kaolin, ZMK (TA): zettlitzi metakaolin)

Mechanokémiai aktiválás során (**64. ábra**) szintén hasonlók voltak a tapasztalatok: a kaolinit (és zettlitzi kaolin esetén a muszkovit) fázis mechanikai erőbefektetés hatására teljes egészében röntgenamorffá vált, és csak az ellenállóbb fázisok, mint a kvarc és krisztobalit maradtak kristályos állapotban.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása



**64. ábra** Mechanokémiaailag (400 rpm, 1:11 tömegarány, 240 min) kezelt kaolinok XRD görbéi.

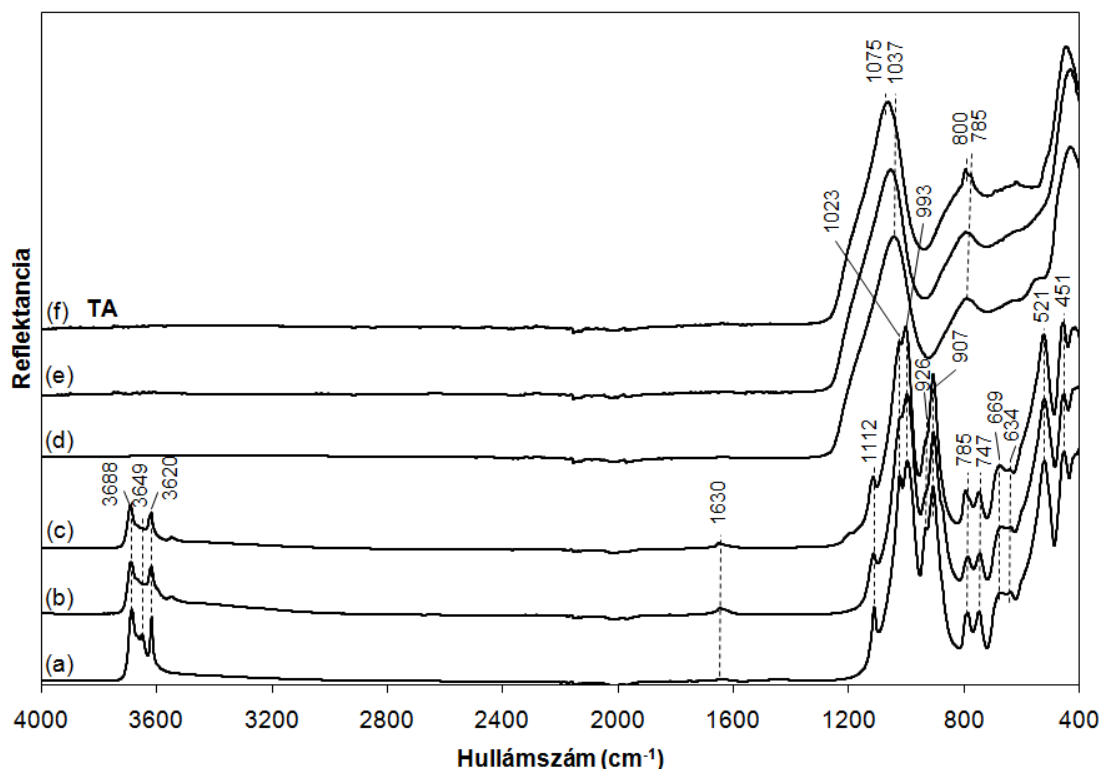
(UZK: új-zélandi kaolin, UZK (MA): őrlött új-zélandi kaolin, SzK: szegi kaolin,

SzK (MA): őrlött szegi kaolin, ZK: zettlitzi kaolin, ZK (MA): őrlött zettlitzi kaolin)

A szegi és új-zélandi kaolinok FT-IR spektrumán (**65. ábra b és c görbe**) hasonló sávok fedezhetők fel, mint a zettlitzi kaolinnál, a legnagyobb különbség az O–H csoportokra jellemző vegyértékrezgéseknél mutatkozik meg (3688, 3649, 3620  $\text{cm}^{-1}$ ), ahol a nagyobb halloysit tartalmú új-zélandi kaolin rendezetlenebb szerkezete miatt a sávok sokkal szélesebbek.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása



**65. ábra** FT-IR felvételek a kiindulási zettlitzi (a), szegi (b), új-zélandi (c) kaolinokról, és a termikusan 700 °C-on (TA) mintákról zettlitzi (d), szegi (e) és új-zélandi (f) kaolinok esetén.

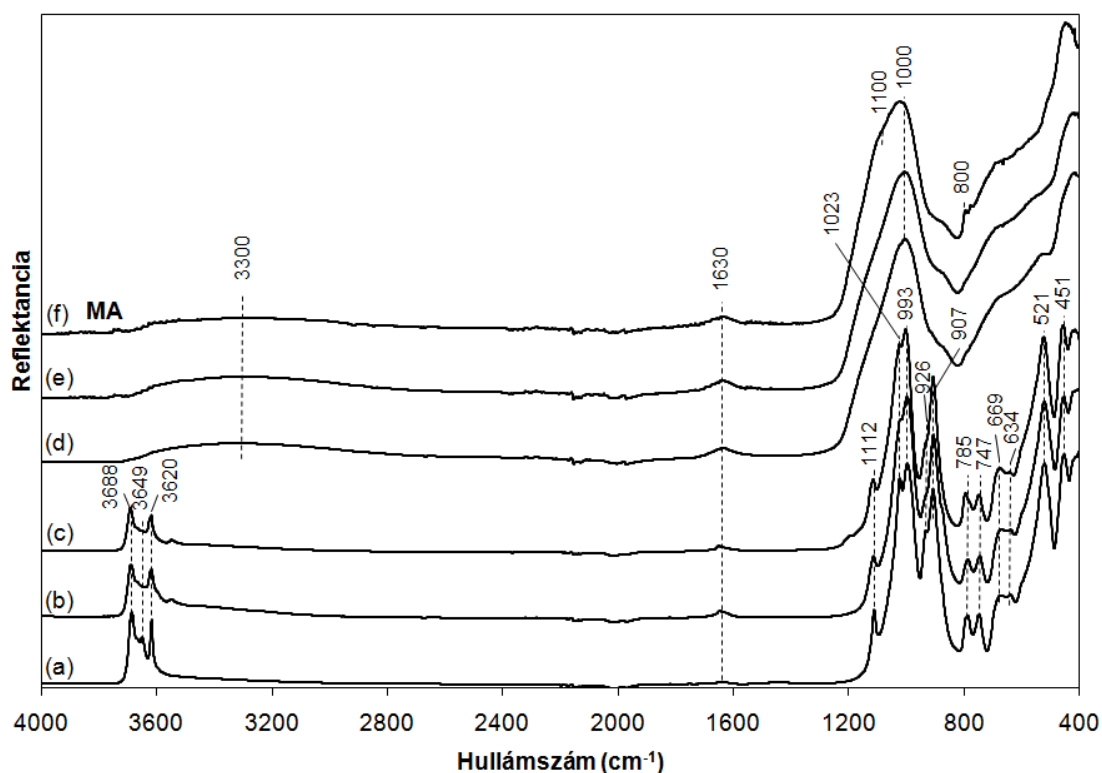
A termikus aktiválás hatására mind a szegi, (**e görbe**) mind az újzélandi (**f görbe**) kaolin esetén is a kaolinit szerkezeti vizének távozásával az O–H csoportra jellemző sávok eltűnnek, illetve a Si–O és Al–O vegyérték- és deformációs rezgések (mint a zettlitzi kaolinnál is) szélesebb sávokká alakulnak át, a Si–O szimmetrikus vegyértékrezgése pedig a nagyobb hullámszám-tartomány felé tolódik el. Az eltolódás mértéke láthatóan függ a halloysit tartalomtól, a legnagyobb hullámszám-eltolódást ( $993\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1075\text{ cm}^{-1}$ ) az új-zélandi kaolinnál tapasztaltam. Ezen kívül ismét megjelenik az  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$  vegyértékrezgésre utaló széles sáv  $785\text{ cm}^{-1}$ -nél (Makó és mtsai., 2006).

Az új-zélandi kaolin termikus aktiválásánál (**f görbe**) látszólag új sáv is megjelent ( $800\text{ cm}^{-1}$ ), de ez valószínűleg a kaolin kristobalit tartalmához köthető, amelyet a kristályos kaolinithez köthető rezgéssávok eddig elfedtek, de az amorf metakaolinit fázis mellett már láthatóvá vált.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

A mechanokémiai aktiválás is hasonló változásokat indukált a szennyezett kaolinok spektrumában, mint a zettlitz kaolinnál (**66. ábra**). Az intenzív őrlés hatására a hidroxilcsoportokra jellemző diszkrét sávokból egy széles sáv alakult ki  $3300\text{ cm}^{-1}$  körül, illetve az  $1630\text{ cm}^{-1}$ -es sáv relatív intenzitása is megnőtt. A Si–O szimmetrikus vegyértékrezgésre jellemző csúcs nem tolódott el olyan mértékben a nagyobb hullámhossz felé (**d, e** és **f görbe**), mint a termikus aktiválás esetén. Az új-zélandi kaolin mintánál (**f görbe**) a kaolinit agyagásvány amorffá alakulása miatt a krisztobalit Si–O kötésére jellemző rezgéssávok ismét megjelentek az IR spektrumon  $1100$  és  $800\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál. Láthatóan egyik mintánál sem fedezhető fel a termikusan aktivált mintákra jellemző széles sáv  $785\text{ cm}^{-1}$ -nél, vagyis feltételezhetően nincs négyes koordinációjú  $\text{Al}^{3+}$ -ion a mintákban (Makó és mtsai., 2006), ennek kialakulása az aktiválás módszerétől függ.



**66. ábra** FT-IR felvételek a kiindulási zettlitz (a), szegi (b), új-zélandi (c) kaolinokról, és a mechanokémiaileg aktivált (MA) mintákról,  $400\text{ rpm}$  fordulatszámon  $240\text{ min}$  ideig őrlve,  $1:11$  őrlemény:őrölttest tömegarányánál, zettlitz (d), szegi (e) és új-zélandi (f) kaolinok esetén.

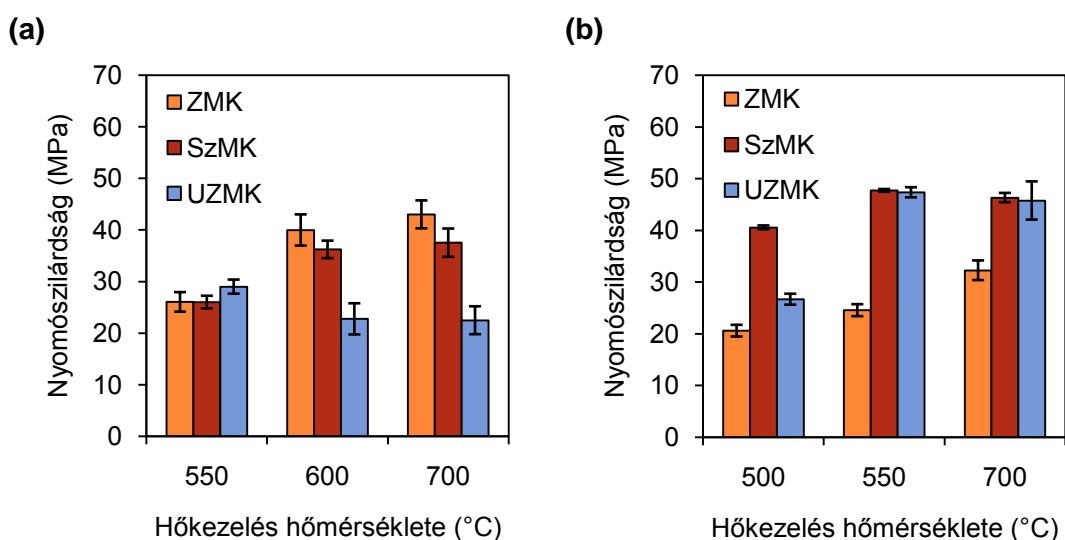
## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

A vizsgálatok alapján elmondható, hogy a halloysit tartalmú kaolinok a termikus és mechanokémiai aktiválás után sem XRD sem FT-IR elemzésnél nem mutatnak lényeges szerkezeti különbséget a tiszta zettlitzi kaolinhoz képest.

#### 4.5.2. Halloysit tartalmú kaolin bázisú AAC-k szilárdsága

A 28 napos nyomószilárdság eredményeknél eltérések fedezhetők fel a különböző halloysit tartalmú kaolinokból készült, termikusan aktivált AAC minták között. A **67. ábra** a metakaolin bázisú AAC-k szilárdságvizsgálatakor nyert eredményeket mutatja.



**67. ábra** Termikusan aktivált, metakaolin bázisú AAC minták nyomószilárdsága 28 napos korban 1 h (a) és 3 h (b) hőntartást alkalmazva a hőkezelés hőmérsékletének függvényében.

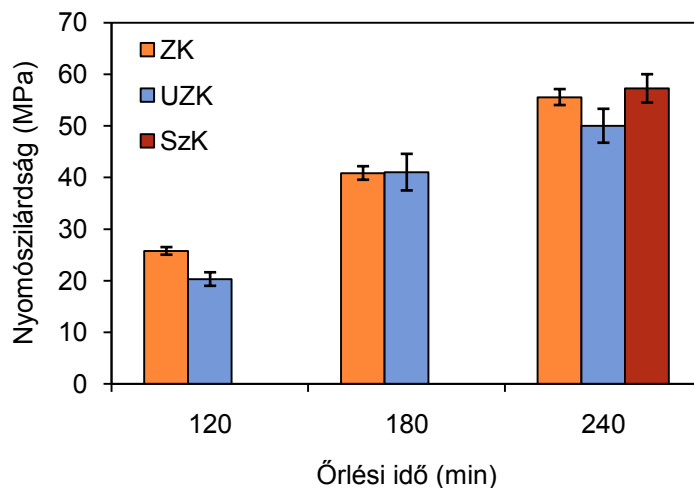
Egy órás hőkezelés alkalmazásakor (**67.(a) ábra**) a ZMK (zettlitzi metakaolin) mintáknál a szilárdság növekedett a hőmérséklet emelésével. Halloysit tartalmú minták esetén viszont ez az összefüggés nem egyértelmű: a szegi kaolin 45%-ban tartalmaz halloysitet, ezért hasonlóképp is viselkedett, mint a zettlitzi kaolin; nagyobb hőmérsékleten egyben nagyobb szilárdságot is kaptam, ezzel szemben a legnagyobb halloysit tartalmú új-zélandi kaolin szilárdsága elmaradt a többiéhez képest. Három óra hőkezelés (**67.(b) ábra**) a zettlitzi kaolin esetén már rontotta a szilárdságot, ezzel szemben a halloysit tartalmú mintáknál kedvezően hatott. Ez ellentmond az eddigiekben publikált eredményeknek (*Zhang és mtsai., 2012*), ahol a kutatások szerint a halloysit tartalom nem befolyásolja jelentősen a szilárdságot.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-szegény alapanyagok aktiválása

---

Mechanokémiai aktiválás alkalmazása során viszont azt tapasztaltam, hogy a különböző kaolin minták reaktivitása és így nyomószilárdsága közötti különbség gyakorlatilag elhanyagolható (**68. ábra**). Függetlenül attól, hogy mekkora halloysit tartalommal rendelkeztek, a nyomószilárdságuk közel azonosnak adódott, csak az aktiválás őrlési ideje befolyásolta az eredményt.



**68. ábra** Mechanokémiaailag aktivált, kaolin bázisú AACH minták nyomószilárdsága 28 napos korban az őrlési idő függvényében.

### 5. Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

Az előző fejezetben bizonyítottam, hogy kaolinokból könnyen és hatékonyan lehet mechanokémiai aktiválással AAC alapanyagot előállítani. Kutatásaim következő részében a tulajdonságaiban hasonló, de több (szennyezőnek is tekinthető) komponenst tartalmazó rendszerekkel foglalkoztam, az agyagokkal. Az agyagok számos kristályos anyag társulásából kialakult rendszerek, amelyek a **4. táblázat** alapján, oxidos összetételük szempontjából szintén CaO-szegény AAC alapanyagok. Azonban hasonlóan a kaolinhoz, természetes formájukban nem használhatók fel, aktív állapotba kell hozni azokat.

A kaolinoknál a termikus aktiválás kézenfekvő megoldás, mivel túlnyomórészt (> 80%(m/m)) kaolinitet, TO szerkezetű agyagásványt tartalmaznak, amely megfelelő hőmérséklet hatására átalakul amorf szerkezetű, így az alkáli aktiválás szempontjából reaktív metakaolinné. Az agyagok esetén viszont már bonyolultabb a helyzet, hiszen nem feltétlen kétrétegű (kaolinit) agyagásványokat tartalmaznak. Az **5. táblázat** alapján az általam használt agyagok muszkovitban, hidromuszkovitban (TOT agyagásványok), illetve kloritban (TOTO agyagásvány) gazdagok, ami egyrészt nagy termikus stabilitást jelent (**47. ábra**), másrészt megkérdőjelezhető a termikus aktiválás hatékonysága; kérdéses, hogy hőkezelés hatására a tetraédes  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -réteg közé zárt oktaédes  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -réteg képes-e aktív állapotba kerülni.

#### 5.1. Agyagok szerkezetváltozásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására

##### 5.1.1. XRD vizsgálatok

Az agyagminták termikus aktiválása során lejátszódó folyamatok összetettek, adott hőmérsékleten párhuzamosan több kémiai reakció is lejátszódhat. Ahogyan már bemutattam, az agyagminták elsősorban agyagásványokat, kalcitot, dolomitot és kvarcot tartalmaznak. Az amorfizációs fok megállapításához felhasznált röntgendiffrakciós csúcsok adatait a **19. táblázat** tartalmazza.

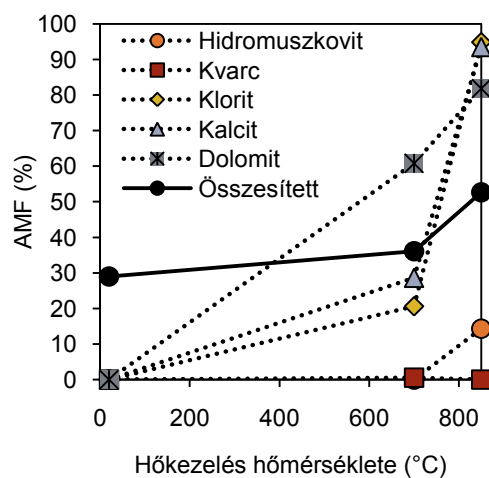
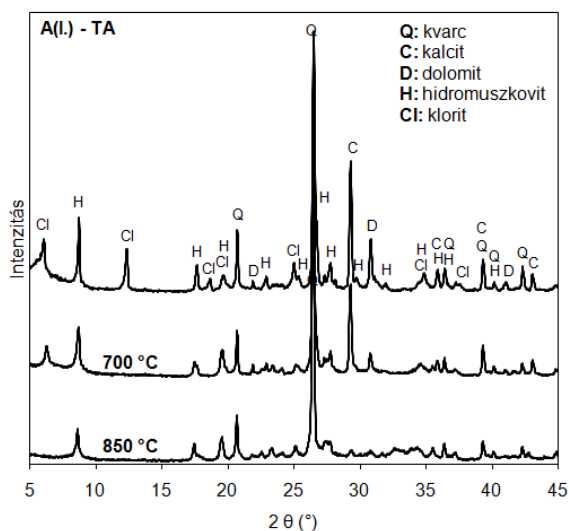
## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

**19. táblázat** Agyakok kristályos fázisai amorfizációs fokához felhasznált csúcsok adatai.

Kristályos fázis	AMF számításhoz	
	felhasznált csúcs d értéke és Miller-indexe	Röntgenkártya azonosítója
Kaolinit	7,17 [0 0 1]	00-014-0164
Kvarc	3,34 [0 1 1]	01-075-6052
Kalcit	3,04 [1 0 4]	01-072-1214
Dolomit	2,89 [1 0 4]	00-036-0426
Klorit	14,2 [0 0 1]	01-072-1234
Hidromuszkovit	10,0 [0 0 2]	00-026-0911
Muszkovit	10,0 [0 0 2]	01-072-1503

A termikus aktiválás 700 és 850 °C-on történt mind a két agyag esetén. Mindkét mintánál megfigyelhető (**69. és 70. ábra**), hogy a kvarc mennyisége nem változik a hőkezelés hatására (sem 700, sem 850 °C-on), ami érthető, mivel a kvarcra ilyen kis hőmérsékleten csak egy polimorf módosulátváltozás jellemző ( $\alpha$ -kvarc  $\rightarrow$   $\beta$ -kvarc, 573 °C). Viszont mind a kalcit, dolomit, mind az agyagásványok hő hatására részben vagy egészben elbomlanak. Az agyagásványok rendszerint elveszítik szerkezeti víztartalmukat, míg a karbonátok szén-dioxid távozás révén oxidokká alakulnak.

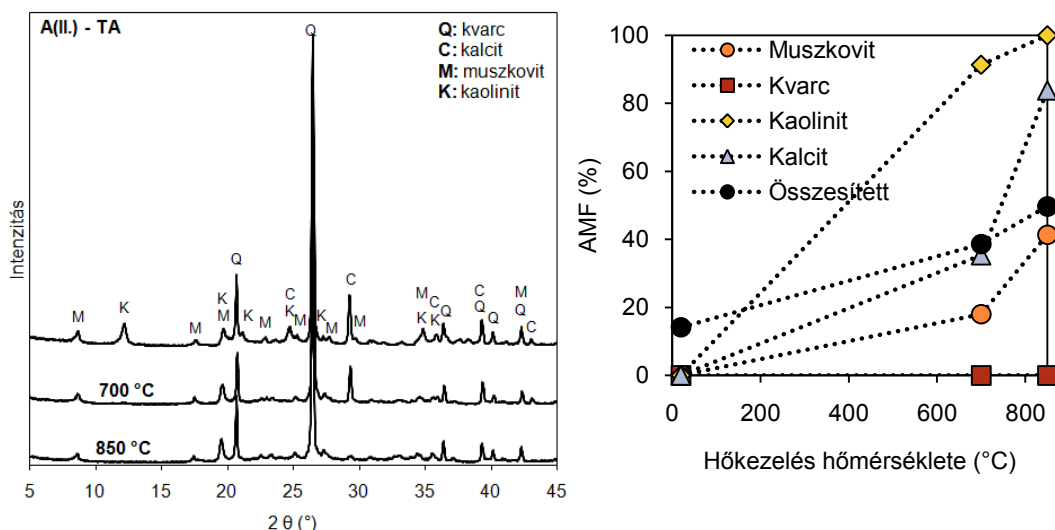


**69. ábra** Termikusan aktivált A(I.) agyagminta röntgendiffraktogramjai és amorfizációs fokai.



## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása



70. ábra Termikusan aktivált A(II.) agyagminta röntgendiffraktogramjai és amorfizációs fokai.

A hőkezelés hatására képződő CaO és MgO reaktív anyagok, emiatt sokáig nem is maradnak meg ilyen alakban, hanem már a tárolási idő alatt is elreagálhatnak a levegő CO<sub>2</sub>- és/vagy nedvesség-tartalmával, karbonátokat és/vagy hidroxidokat képezve. Az XRD felvételek szerint mind az A(I.), mind az A(II.) agyag kalcit és/vagy dolomit tartalma csökkent, új diffrakciós csúcsok viszont nem jelentek meg, tehát nagy valószínűséggel amorf szerkezetű Ca- és Mg-oxidok képződtek.

Az agyagásványok, függetlenül a szerkezetüktől, hő hatására elveszítik szerkezeti víztartalmukat, és kristály-hibahelyeket tartalmazó, röntgenamorf fázis keletkezik belőlük. Amorfizációs fok ebben az esetben is számolható, viszont a keletkező anyag reakciókészsége megkérdőjelezhető. Újfént felvetődik a kérdés, hogy egy TOT típusú agyagásvány Al-tartalma is aktív állapotba kerül-e, ha továbbra is bezárva marad két [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>-réteg között.

Az A(I.) minta (69. ábra) hidromuszkovit és klorit tartalma 700 °C hőmérséklet és 1 h hőntartási idő hatására jelentősen csökkent. Mivel a minta klorit mellett kis mennyiségben kaolinitet (2%(m/m)) is tartalmazott, ez magyarázza a 12,5° 2θ csúcs eltűnését. 850 °C-os hőkezelés hatására a klorit teljes egészében (a klorit fő tömegvesztései ~ 650 °C-on és 750 °C-on történnek (Földvári, 2011), míg a hidromuszkovit csak kis mértékben (AMF: ~ 14%) bomlott el. A kalcit és dolomit tartalom a hőmérséklet növelésével nagyobb mértékben csökkent. A DTG görbe alapján a minta legnagyobb tömegvesztése feletti hőmérsékleten (850 °C) már mind a kalcit, mind a dolomit több mint 80%-a elbomlott. A maximálisan elérhető, összesített AMF érték 53%.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

---

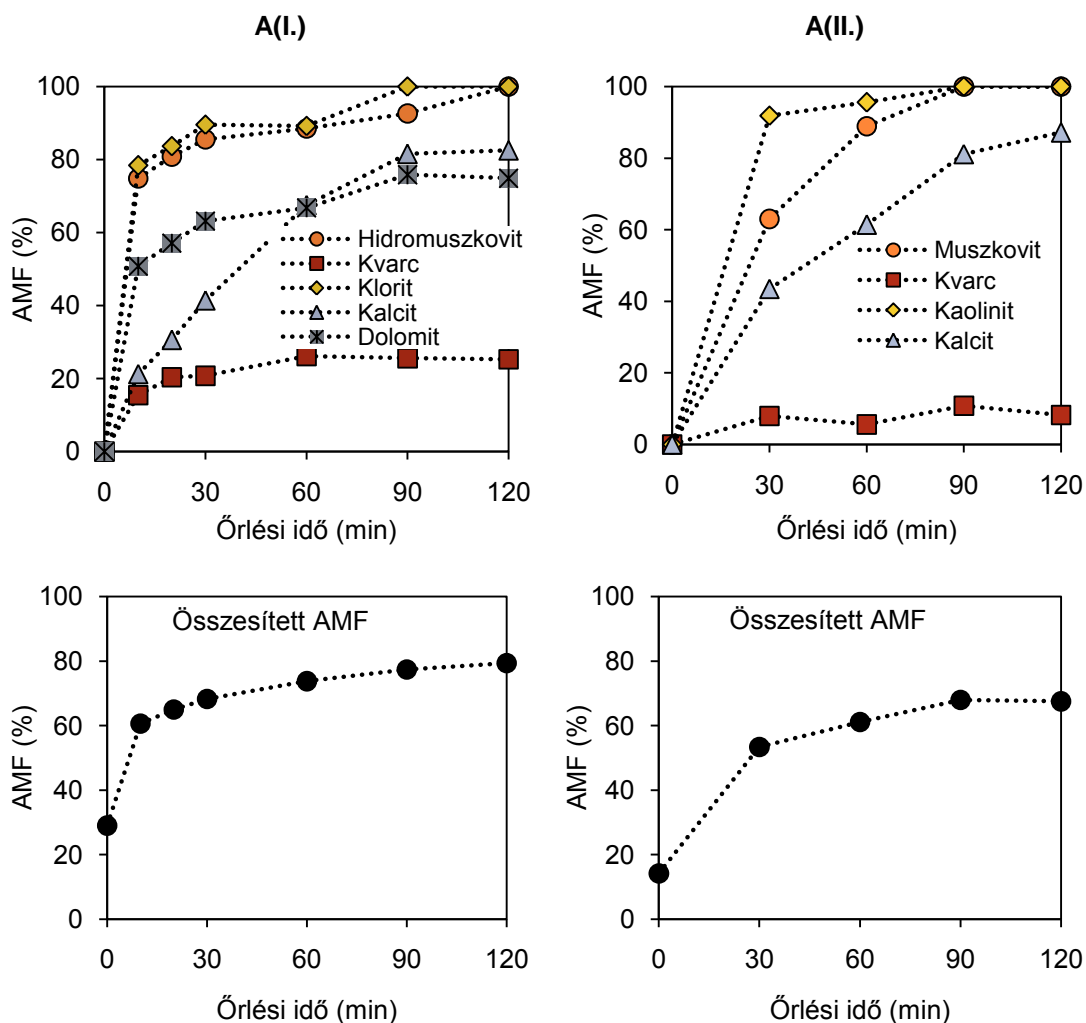
Az *A(II.) minta (70. ábra)* kaolinit tartalma már 700 °C hőmérséklet és 1 h hőkezelés után elveszítette szerkezeti víztartalmát, míg a termikusan stabilabb muszkovit (esetleg ismét mellékfázisként megjelenő hidromuszkovit) még 850 °C-os hőkezelés esetén is stabil maradt (a muszkovit fő tömegvesztése ~ 820-920 °C körül van (*Földvári, 2011*)). A kalcitra jellemző csúcsok az *A(II.)* agyagnál is a hőmérséklet növelésével egyre csökkentek, amelyből arra lehet következtetni, hogy 850 °C hőkezelés hatására azoknak már több mint 80%-a elbomlott. A maximálisan elérhető, összesített AMF érték 50%.

Az agyagok esetén is elvégeztem a mechanokémiai aktiválást, a **12. táblázatban** részletezett paraméterek alapján. Csak egy fordulatszámot, 400 rpm-et alkalmaztam. Ennek oka, hogy a kaolin mechanokémiai aktiválásánál már bemutattam, nagyobb fordulatszámnál az alapanyag aggregációra és agglomerációra hajlamosabb. Másrészt pedig feltételeztem, hogy az agyagok nagy kvarc tartalma hatékonyabbá teszi az őrlést, és gyorsabb aktiválást tesz lehetővé (*Makó és mtsai., 2001*).

A **71. ábra** tanúsága szerint a kvarc valóban egyfajta őrlőfázis funkciót tölt be. A hidromuszkovit és klorit (*A(I.)*), illetve muszkovit és kaolinit (*A(II.)*) agyagásványok alig 90 min alatt 90% feletti AMF értéket értek el (a zettlitzi kaolinnál 400 rpm mellett hasonló AMF értékekhez 180 min őrlési idő kellett). A kapott AMF értékek alapján szintén megállapítható, hogy a különböző kristályos fázisok mechanokémiai aktiválhatósága között különbség van, amelyet jelentősen befolyásolnak az anyagi tulajdonságaik. Példának okáért a kalcit és dolomit Mohs skála szerinti 3-4-es keménységével 80%-os AMF-ot produkált, míg a legkeményebb fázis, a kvarc, alig 20%-ot. Mindkét mintánál megfigyelhető, hogy 90 és 120 min őrlési idő között az AMF értékek (főleg az összesített AMF) már szignifikánsan nem változnak, ezért nem is növeltem az őrlési időt 120 min fölé.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása



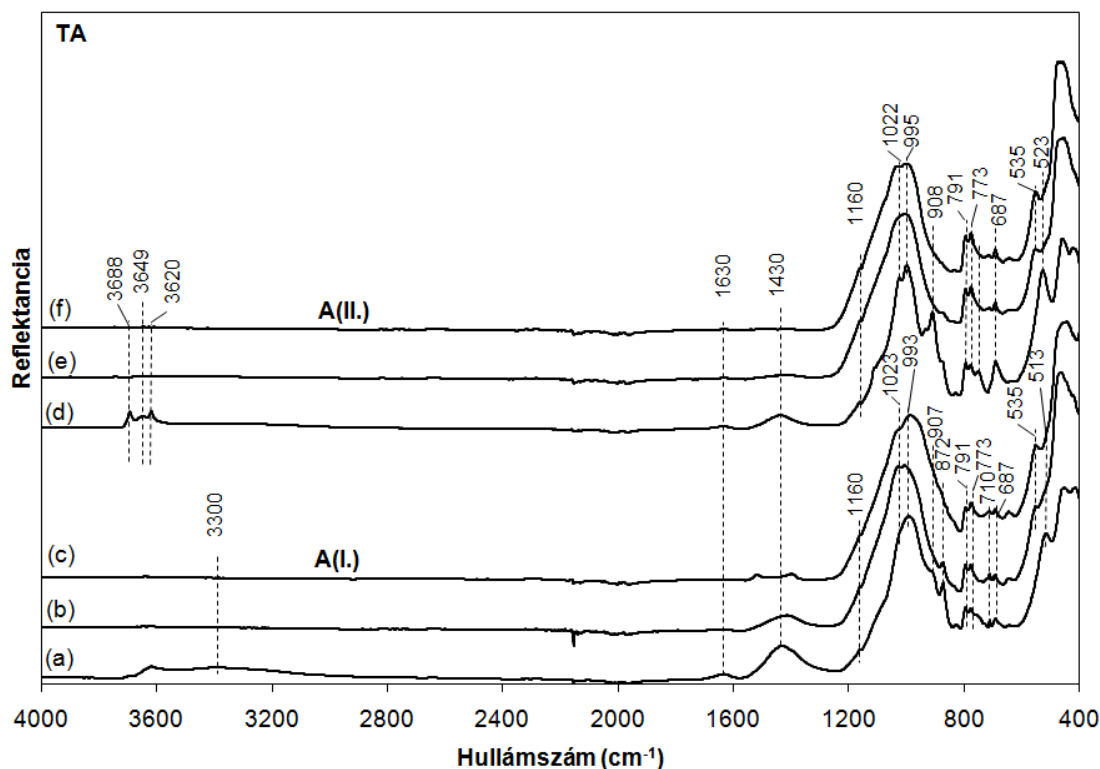
**71. ábra** A két különböző agyag AMF értékei, illetve az összesített AMF az őrlési idő függvényében, 400 rpm és 1:11 őrlőtest tömegarány alkalmazása mellett.

### 5.1.2. FT-IR analízis

Az A(I)-es és A(II)-es kiindulási mintáknál az adszorbált víztartalomtól kívül ( $3300\text{ cm}^{-1}$  és  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) elsősorban a kalcit és dolomit karbonát-csoportjára, a muszkovitra, a kaolinitre és a kvarcra jellemző sávok figyelhetők meg (Chukanov és Chervonnyi, 2016). A 72. ábrán a  $700$  és  $850\text{ °C}$ -on aktivált agyagok spektrumait mutatom be.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása



72. ábra FT-IR felvételek a kiindulási agyagokról, A(I.) (a) és A(II.) (d), és a termikusan aktivált (TA) mintákról 700 °C (b), (e) és 850 °C (c), (f) hőmérsékleten 1 h-s hőkezelés után.

Az **A(I.)-es minta** FT-IR spektrumán a muszkovit szerkezeti vízére jellemző O–H rezgések 3620  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentkeznek, ezen kívül még a 993  $\text{cm}^{-1}$  körüli Si–O vegyértékrezgések és a 907  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező váll (Al–OH vegyértékrezgések) köthetők az agyagásványhoz. A kalcium-karbonát spektrumára a jelentős relatív intenzitású sáv 1430  $\text{cm}^{-1}$ -nél ( $\text{CO}_3^{2-}$  vegyértékrezgés), illetve a 872  $\text{cm}^{-1}$  és 710  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv jellemző. A kvarc rezgési sávjai 1160, 1023, 791, 773, 687 és 535  $\text{cm}^{-1}$ -nél láthatók (Chukanov és Chervonnyi, 2016). Megfigyelhető, hogy a termikus aktiválás hatására mind a muszkovitra, mind a kalcitra jellemző sávok relatív intenzitása csökken, míg a kvarc rezgési sávjai változatlanok maradnak.

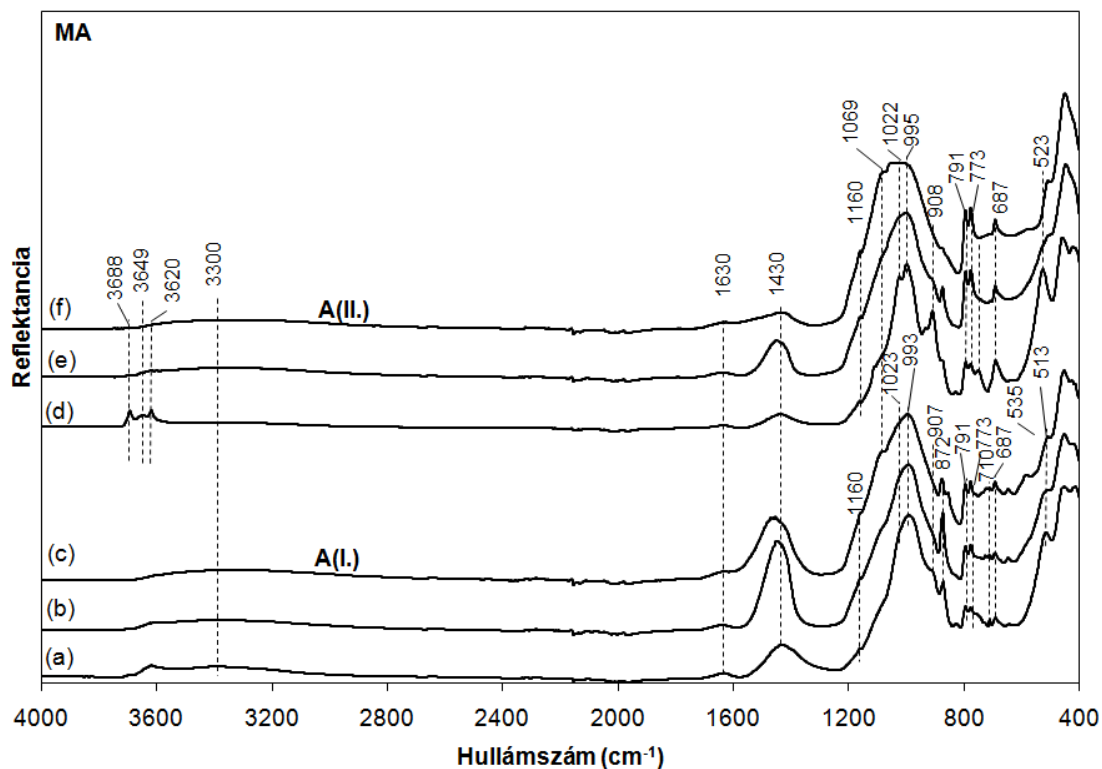
Az **A(II.)-es minta** spektruma a kaolinit agyagásványra jellemző sávokkal egészül ki, amely főképp az O–H rezgések tartományában (3620, 3649, 3688  $\text{cm}^{-1}$ ) szembetűnő. A hőkezelés hatására ebben az esetben is a kaolinitre és karbonátokra jellemző sávok eltűnnek, míg a kvarcra jellemző sávok relatív intenzitása megnő. Mindkettő agyag FT-IR spektrumánál erre az a magyarázat, hogy az amorf fázisok szélesebb, kisebb relatív intenzitású sávokat adnak, így a kvarcra jellemző (továbbra is változatlan alakú sávok) jobban érzékelhetők.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

Az FT-IR felvételek alapján tehát a termikus aktiválás hatására a kristályos formában lévő agyagásványok mennyisége csökkent, illetve a karbonátok egy része is elbomlott, miközben széles Si–O vegyértékrezgés sávok keletkeztek  $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$  körül.

A mechanokémiaailag kezelt minták esetén (73. ábra) az agyagásványok hasonlóképp reagáltak a mechanokémiai aktiválásra, mint a kaolinit, szerkezeti víztartalmuk fizikailag kötött, géles-vízzé alakult át.



73. ábra FT-IR felvételek a kiindulási agyagokról, A(I.) (a) és A(II.) (d), és a mechanokémiaailag aktivált (MA) mintákról 400 rpm fordulatszámon 30 (b), (e) és 120 min (c), (f) órési idővel.

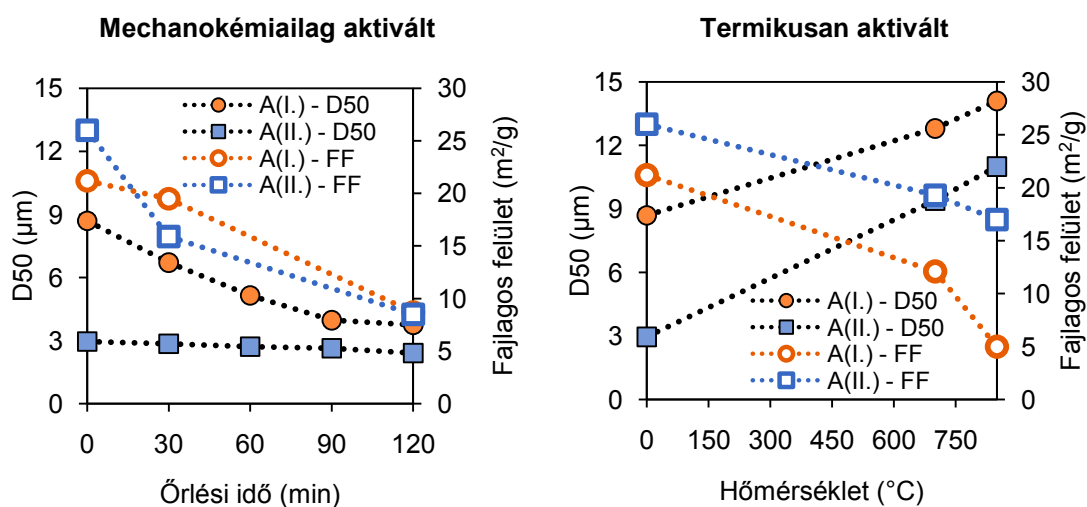
## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

### 5.2. Agyakok morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására

#### 5.2.1. Szemcseméret és BET fajlagos felület

Általánosan elmondható, hogy az A(I.) agyag nagyobb kiindulási szemcsemérettel és kisebb fajlagos felülettel rendelkezik, mint az A(II.) jelű és a termikus vagy mechanokémiai kezelés hatására is a szemcsemérete minden esetben meghaladja az A(II.) mintáét (74. ábra).

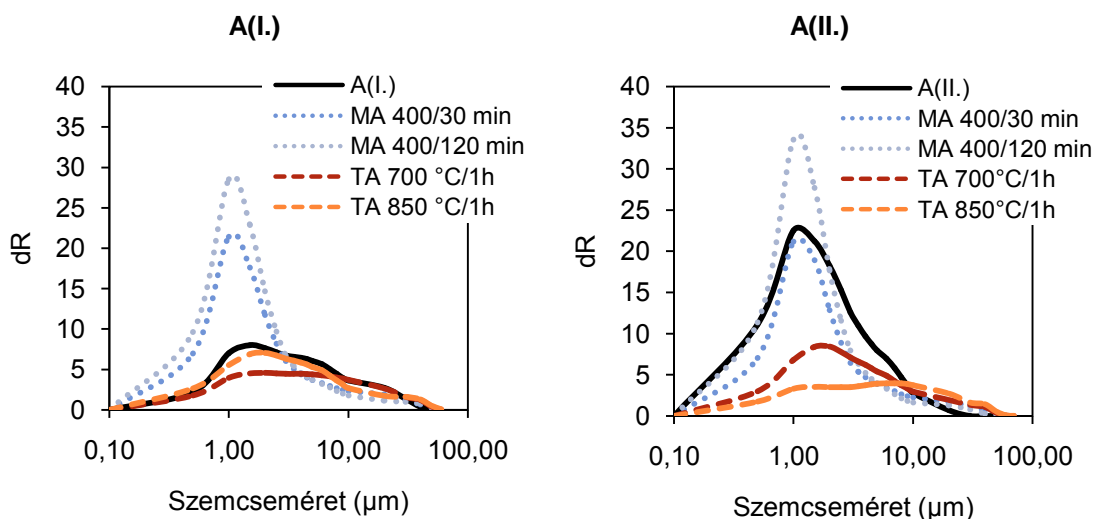


74. ábra Agyakok átlagos szemcseméretének (D50) és fajlagos felületének (FF) változása a mechanokémiai aktiválás és termikus aktiválás hatására.

A két agyag D50 értéke a termikus kezelés hatására hasonlóképpen változik, mint a kaolin mintáknál. A 74. ábrán is látható, hogy a hőmérséklet növelésével hozzávetőlegesen lineárisan növekedik a két agyagminta D50 értéke, illetve a szemcseméret eloszlás is a nagyobb szemcseméret-tartomány felé tolódik el (75. ábra). Ezzel szemben a mechanokémiai aktiválás nem okozza a szemcsék aggregációját és/vagy agglomerációját, az A(I.) minta esetén mintegy a felére csökken a D50 érték, míg az A(II.) minta szemcseméretére gyakorlatilag nincs hatással, és a szemcseméret eloszlás görbén látható, kisebb méretű szemcsék relatív gyakorisága sem csökken számottevően az őrlési idővel (75. ábra). A magyarázatot valószínűleg a minták különböző ásványi összetétele, az agyakok szennyező komponensei adják, hiszen például a kvarc és a mészkő aggregálódásra kevésbé hajlamos anyagok.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása



75. **ábra** A kiindulási agyagok (A(I.) és A(II.)), illetve a mechanokémiaailag (MA) és termikusan (TA) aktivált agyag minták szemcseméret eloszlása.

A fajlagos felület és D50 értékek között hasonló kapcsolat fedezhető fel, mint a zettlitzai kaolinnál. A termikus aktiválás hatására mindkét agyag szemcsemérete nőtt és fajlagos felülete csökkent. Ezzel szemben a mechanokémiai aktiválás hatására bár a szemcseméret csökkent (vagy az A(II.) esetén nem változott), a fajlagos felület nem nőtt, hanem szintén csökkenést mutatott. Láthatóan 120 min őrlés után a két agyag szemcsemérete (2,4 és 3,8 µm) és fajlagos felülete (8,7 és 8,5 m<sup>2</sup>/g) között nincs szignifikáns különbség. Erre a magyarázatot a mikroszerkezet vizsgálata adja meg (5.2.2. fejezet).

### 5.2.2. Mechanokémiaailag és termikusan aktivált agyagok mikroszerkezete

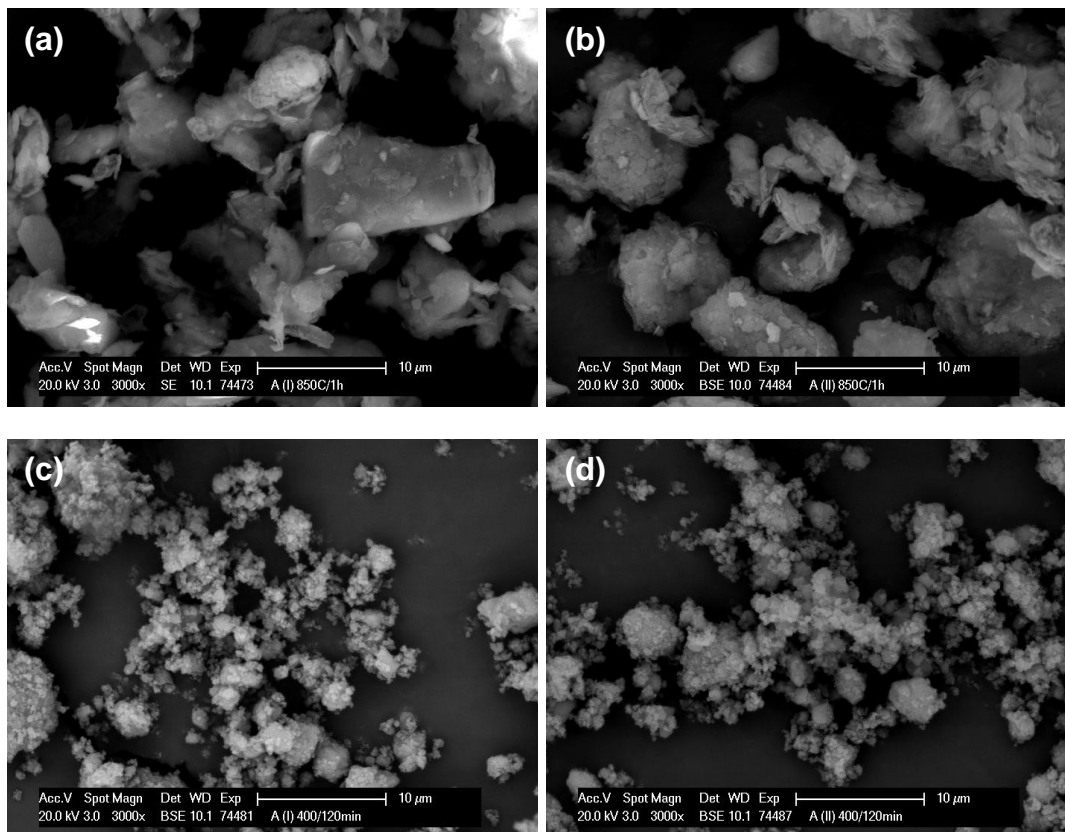
Az agyagokról készült SEM felvételek (76. **ábra**) megerősítik a szemcseméret elemzésnél kapott eredményeket. A felvételek a legnagyobb hőmérsékleten (850 °C-on) hőkezelt, és legtovább őrlött (400 rpm fordulatszámon, 120 min-ig) mintákról készültek. A termikusan kezelt mintáknál (a és b **ábra**) az agyagásványokra jellemző lemezes szerkezet, illetve a kvarcra és kalcitra jellemző tömbös szerkezet is jól megfigyelhető. A mechanokémiai kezelés hatására (c és d **ábra**) viszont ez a heterogén morfológia eltűnik, helyette újfent pár száz nanométeres, legömbölyödött szemcsék jelennek meg, amelyek között nem fedezhető fel olyan erős aggregálódásra vagy agglomerációra való hajlam, mint a kaolinnál, amely a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken jól megfigyelhető. Ezt a tényt támasztják alá a 74. **ábra** D50 értékei is, amelyek még 120 min őrlés hatására sem növekedtek. A fajlagos felület csökkenését a kaolinhoz

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

---

hasonlóan az agyagok morfológiájának megváltozása okozta. A nagyobb átmérőjű, de lemezes szerkezetű agyagásványok nagyobb fajlagos felülettel is bírnak, mint a kisebb méretű, de gömbszerű morfológiájú agglomerátumok.



**76. ábra** SEM felvételek a termikusan aktivált agyag mintákról: A(I.) 850 °C-on, 1 h-n át (a), A(II.) 850 °C-on 1 h-n át (b) hőkezelt, és a mechanokémiaailag aktivált mintákról: A(I.) 400 rpm-en 120 min (c), A(II.) 400 rpm-en 120 min (d).



## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

---

### **5.3. Alkáli aktivált cement minták szilárdsága mechanikailag és termikusan aktivált agyag alapanyagból**

Valamennyi termikusan és mechanokémiaileg aktivált agyag mintából készült habarcs próbatest is (itt kell megjegyezni, hogy a kiindulási, kezeletlen agyagok újfent nem bírtak akkora reaktivitással, hogy mérhető szilárdságú habarcs próbatesteket lehessen készíteni belőlük). Gyakorlati szempontból fontos, hogy a mechanokémiaileg aktivált minták megváltozott morfológiájuk miatt kisebb megmunkálási víztartalmat igényeltek a termikusan aktiváltakhoz képest, és ez nagyban javította a bedolgozhatóságukat.

Először a mechanokémiaileg aktivált mintákból készítettem AACH próbatesteket, ahol a habarcs massa bedolgozhatóságával nem adódott problémám. Ezzel ellentétben a termikusan aktivált minták esetén a habarcs minták előállítása során kénytelen voltam tovább növelni az aktiváló oldat/kötőanyag tömegarányt mindkét agyag esetén (**20. táblázat**) további desztillált víz adagolásával. Az A(II.) agyag, bár átlagosan nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, viszont nagyobb kvarctartalma miatt „soványabb”, ezért kevesebb megmunkálási vizet igényelt, mint az A(I.) minta.

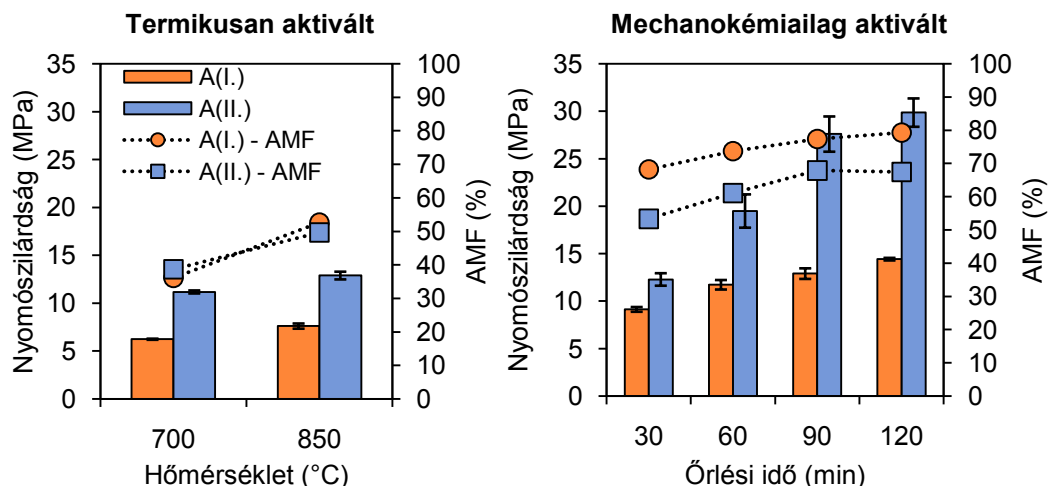
**20. táblázat** Termikusan aktivált agyagokból készült AACH minták hozzáadott víztartalma.

Minta	Hozzáadott víztartalom a massa tömegére vonatkoztatva, %(m/m)
A(I.) 700 °C/1h	+ 5,6
A(I.) 850 °C/1h	+ 6,7
A(II.) 700 °C/1h	+ 1,3
A(II.) 850 °C/1h	+ 3,4

Az AMF és nyomószilárdság közötti kapcsolat nemcsak a kaolin-, hanem az agyag bázisú AACH mintáknál is megfigyelhető (**77. ábra**); nagyobb AMF értékkel rendelkező anyag egyben nagyobb szilárdságot is ért el. Viszont az AMF értékeket csak egy adott rendszeren belül lehet összevetni, látható, hogy azonos AMF értékkel rendelkező kaolin- vagy agyagminta nem feltétlenül rendelkezik azonos szilárdsággal, sőt, még két különböző összetételű agyagminta hasonló AMF értéke sem vezet hasonló szilárdsághoz. Az A(I.) jelű minták hiába rendelkeznek nagyobb AMF értékkel (főleg a mechanokémiaileg aktivált mintáknál), mégis a szilárdságuk csak közel felének adódott az A(II.) mintákéihoz képest.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása



77. ábra Mechanokémiaailag és termikusan aktivált, agyag bázisú AACH minták nyomószilárdsága 28 napos korban.

A két különböző agyagból nyert minták szilárdsága között tehát szembeötlő a különbség; az A(II.) jelűé közel duplája az A(I.) jelűének mindkét aktiválási módszernél, annak ellenére, hogy az agyagok inert fázis tartalma megegyezik, illetve D50 értékük (és fajlagos felületük) között 120 min örlés után már nincs szignifikáns különbség (A(I.): 3,8  $\mu\text{m}$ , A(II.): 2,4  $\mu\text{m}$ ).

Szintén megfigyelhető, hogy a *termikus aktiválás hőmérséklete* csekély mértékben befolyásolja a habarcs minta szilárdságát. Erre legvalószínűbb magyarázat, hogy az agyagokból készült AAC-k vízigénye nőtt az égetési hőmérséklet növelésével (20. táblázat), a nagyobb víztartalom miatti porozitás növekedés eredményeként pedig nem nőtt olyan mértékben a szilárdság, mint az amorfizációs fok.

A két minta szilárdsága közötti különbségre lehetséges magyarázat az összetételbeli eltérés is: mindkét minta tartalmaz kaolinit fázist, de míg az A(I.) agyag alig 2%(m/m)-ot, addig az A(II.) agyag kristályos fázisainak közel 20%(m/m)-a kaolinit. A kaolinit, ahogy bemutattam az előző fejezetben, mind termikus, mind mechanokémiai aktiválás hatására reaktív fázissá válik (nagy szilárdságú AACH-k állíthatók elő alkalmazásukkal), így valószínűsíthetően a kaolinit fázis járul hozzá a legnagyobb mértékben a megkötött habarcs minta szilárdságához.

A termikusan és mechanokémiaailag aktivált minták szilárdsága között még szembeötlőbb a különbség. A termikusan aktivált minták nagyobb hozzáadott víztartalommal készültek, a felesleges víztartalom pedig mindig csökkenti a habarcsok szilárdságát (a kötés végén távozva pórusokat hagy maga után, amelyek gyengítik a szerkezetet). Viszont az A(II.)-es minta esetén a hozzáadott víztartalom mindössze

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

---

1-2%(m/m) volt, ami nem feltétlenül magyarázza, miért lett a mechanokémiaileg kezelt minták szilárdsága több mint kétszerese a termikusaknak. Erre a jelenségre több lehetséges magyarázat létezik:

- A mechanokémiaileg aktivált anyagok reaktívabbak, mint a termikusan aktiváltak, ezt már a kaolinitből készült AACH-k nyomószilárdságának vizsgálatakor is bemutattam (termikus: ~ 43 MPa, mechanokémiai: ~ 56 MPa).
- A TOT és TOTO agyagásványok szilárdsághoz történő hozzájárulása továbbra is kérdéses. Ahidromuszkovit, muszkovit és klorit kettőnél több rétegű agyagásvány, és ahogy MacKenzie és munkatársai (2008) is leírták, termikus aktiválás során nem nyerhető belőlük megfelelő reaktivitással rendelkező alapanyag. Az agyagok termikus aktiválásának hatására ezeknek az agyagásványoknak nagy része el sem bomlik tökéletesen (maradnak muszkovit és hidromuszkovit csúcsok), míg mechanokémiai aktiválás során 120 min őrlés után valamennyi agyagásvány fázis AMF értéke meghaladja a 95%-ot, így azok szintén hozzájárulhattak a szilárdsághoz. Ha feltételezzük, hogy a mechanokémiai aktiválással nyert agyagásványok mind reaktívak, függetlenül a rétegek számától, akkor az amorf (röntgenamorf) rész Al-tartalma nagyobb lesz, mint a termikus mintáknál, amelyekben főképp a karbonátok bomlása járul hozzá az amorf rész növekedéséhez. Az Al-tartalom pedig elengedhetetlen a CaO-szegény rendszerek reakcióterméke ((N)-A-S-H gél) kialakulásához, amely mennyiségének növekedésével nő a szilárdság.
- Nem tisztázott még, hogy a mechanokémilag aktivált kalcit és dolomit milyen reaktivitással rendelkezik, vagy éppen milyen formában van jelen. Az általam elvégzett CHNS analízis alapján az A(I.) minta össz(szerves és szervesetlen)-széntartalma csökken 120 min őrlés után (kiindulási: 5,05%(m/m) széntartalom, 120 min őrlés után: 3,75%(m/m) széntartalom). Ebből arra lehet következtetni, hogy nem feltétlen amorf karbonátok keletkeznek, hanem kevert fázisban röntgenamorf  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO})_3$ , illetve CaO és MgO oxidok, amelyek lúgoldattal szembeni reaktivitása kérdéses, de szintén hozzájárulhatnak a szilárdsághoz, vagyis akár CaO-gazdag rendszerekre jellemző C-A-S-H gél is képződhet.

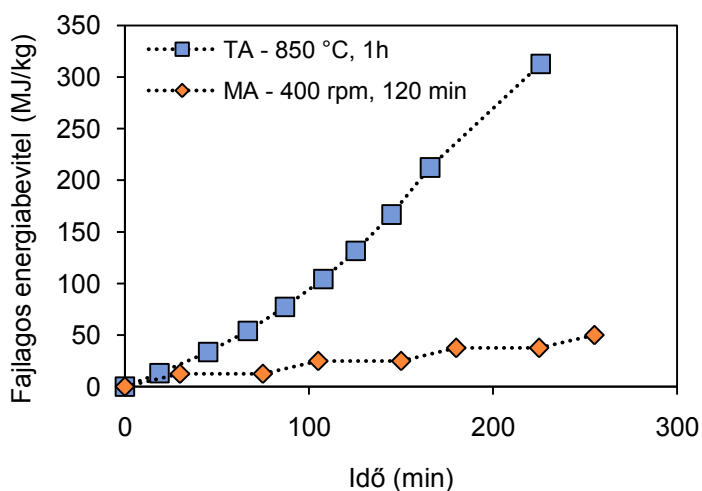
## KÍSÉRLETI RÉSZ

Szennyezett, kalciumoxid-szegény alapanyag termikus és mechanokémiai aktiválása

---

Az eredmények tükrében megállapítható, hogy erősen szennyezett CaO-szegény alapanyagból is elő lehet állítani megfelelő szilárdsággal rendelkező habarcs mintákat. Bár egyetlen próbatest nyomószilárdsága sem érte el a kaolin-bázisú AAC-k értékeit (~ 45 MPa), az A(II.)-es, 120 min-ig őrölt minta viszont értékelhető szilárdsággal rendelkezett (29,9 MPa).

A **78. ábrán** jól látható, hogy az agyagok termikus aktiválása – laboratóriumi körülmények között – körülbelül hatszor akkora energiát igényel, mint a mechanokémiai aktiválás. Ez azért is figyelemre méltó, mert a kapott termikusan aktivált AACH minták szilárdsága megközelítően a fele a mechanokémiai úton aktiváltakénak és az aktiválási idők között sincs szignifikáns különbség.



**78. ábra** Termikusan aktivált (TA) és mechanokémiaailag aktivált (MA) agyagok előállításához szükséges fajlagos energiabevitel az aktiválás tényleges idejének függvényében.

### **6. Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása**

Dolgozatom első felében már bizonyítottam, hogy kalciumoxid-szegény AAC alapanyagokat mechanokémiai aktiválással is létre lehet hozni és a kapott termékek fizikai tulajdonságai versenytársai lehetnek a termikus aktiválással nyert alapanyagokból készült kötőanyagokénak, sőt, a legtöbb esetben kedvezőbb tulajdonságokkal is rendelkeznek.

Azonban bármilyen kedvező és tervezhető tulajdonságokkal bírnak a kalciumoxid-szegény AAC rendszerek, előállításuk meglehetősen drága. Kezdve az alapanyagtól (kaolin) egészen az aktiváló oldatig, ami a rendszer sajátossága miatt nagy alkáli- és alkáli-szilikát koncentrációt igényel. Épp emiatt a kutatások is egyre inkább a kalciumoxid-gazdag rendszerek felé irányulnak, egyrészt az olcsó nyersanyagbázis (túlnyomórészt ipari hulladékanyagok) miatt, másrészt mert a kalciumoxid-gazdag AAC rendszerek sokkal kisebb alkáli koncentrációjú oldatot igényelnek.

A kalciumoxid-gazdag AAC rendszerek legközismertebb alapanyagai a vaskohászati salakok, ezen belül is a granulált kohósalak, amely a salakolvadék gyors hűtésével, illetve granulálásával képződik. Nagyrészt üveges állapotú alapanyag, emiatt rejtett hidraulikus tulajdonságokkal is rendelkezik. Ebből következik, hogy bár elvileg hulladékanyag, a cementipar előszeretettel alkalmazza.

Oxidos összetételében azonos, de szerkezetében merőben eltérő a kristályos kohósalak (más néven kohókő), ami szintén a nyersvas-gyártás során keletkezik, de ellentétben a granulált kohósalakkal, az olvadékot lassan, levegőn hagyják kihűlni, ezért nincs üveges/amorf fázisa és így például a cementipar számára értéktelen alapanyag. Nagy mennyiségben áll rendelkezésre és jelenleg legfeljebb útalapban vagy beton adalékanyagként tudják hasznosítani. A kohókő kiindulási formájában AAC előállítására szintén nem alkalmas, viszont kísérleteimmel bizonyítani kívánom, hogy hasonlóan a kaolinhoz – ami természetes (aktiválatlan) állapotában szintén nem reagál az alkáli oldattal – mechanokémiai aktiválással a termikus úton nyert metakaolinét (illetve ebben az esetben granulált kohósalakét) meghaladó reaktivitással rendelkező nyersanyag nyerhető belőle. Ennek alapján elképzelhető, hogy megfelelő mechanikai munka befektetésével akár egy inert ipari hulladékanyagból is olyan alapanyag nyerhető, amely alkalmas alkáli aktivált cement előállítására. Épp ezért a kísérleteim

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

utolsó fázisában ilyen mechanokémiaileg aktivált kohókövet használtam fel, amelyet eddig (irodalomkutatásom alapján) sohasem alkalmaztak AAC-k előállítására.

A kohókő mechanokémiai aktiválásával nyert eredményeket összevettem a granulált kohósalak hasonló adataival, így ebben az esetben is meg tudtam vizsgálni a „termikus” és mechanokémiai aktiválás hatását, jelen esetben egy CaO-gazdag alapanyagban.

#### 6.1. Kohókő szerkezetváltozásai mechanokémiai aktiválás hatására

##### 6.1.1. XRD vizsgálatok

A kohókő (ellentétben az agyagokkal) kemény, nehezen őrlhető kristályos fázisok keveréke (**7. táblázat**). Legnagyobb mennyiségben a melilit-csoportba tartozó akermanit és géhlenit szilárd oldata található benne (~ 78%(m/m)), 5:1 molarányban, ezért a későbbiekben a szilárd oldat fázisra mindig akermanitként hivatkozom majd. Az amorfizációs fokok számításához felhasznált XRD csúcsok adatai a **21. táblázatban** láthatók.

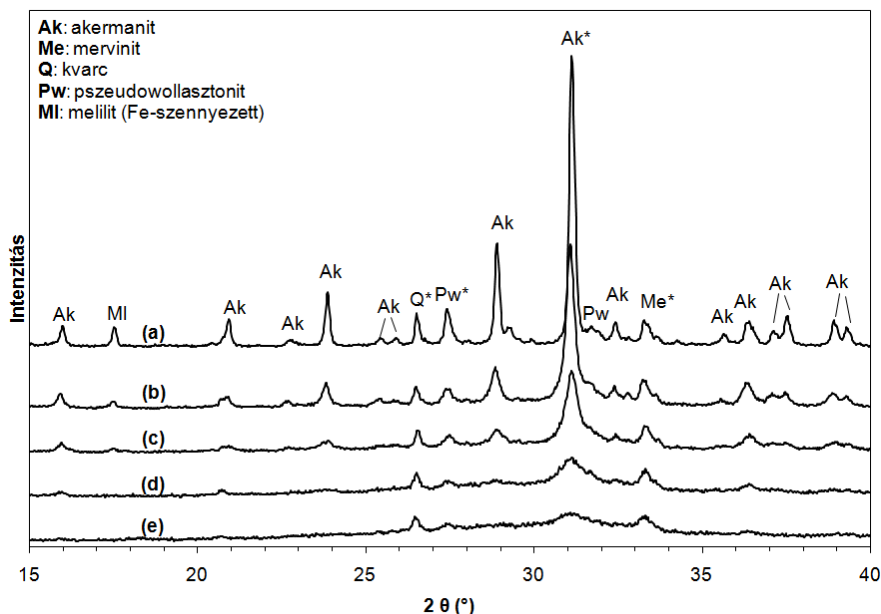
**21. táblázat** Kohókő kristályos fázisai amorfizációs fokának számításához felhasznált csúcsok adatai.

Kristályos fázis	AMF számításához	
	felhasznált csúcs d értéke és Miller-indexe	Röntgenkártya azonosítója
Akermanit	2,87 [2 1 1]	01-088-0778
Merwinit	2,68 [0 1 3]	01-074-0382
Pszudowollasztionit	3,24 [1 -3 2]	01-074-0874
Melilit (Fe-szennyezett)	-	01-075-7913
Kvarc	3,34 [0 1 1]	01-075-6052

A vizsgálataimat ismét az őrlemény:őrlőtest tömegarány optimalizálásával kezdtem, mivel a kohókő nemcsak oxidos, hanem kristályos összetételében is eltért az eddig vizsgált agyagoktól. Az első vizsgálatnál 400 rpm fordulatszámot, illetve négy különböző anyag:golyótöltet tömegarányt (1:5, 1:8, 1:11 és 1:14) alkalmaztam (**79. ábra**).

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása



**79. ábra** Kiindulási kohókő (a) és 400 rpm fordulaton, 120 min-ig mechanokémiaailag aktivált minták XRD görbéi; 1:5 (b), 1:8 (c), 1:11 (d) és 1:14 (e) őrlemény:őrlőtest tömegarány alkalmazásával.

(a \*-al jelölt csúcsokat használtam fel az AMF értékek meghatározásához)

Hasonlóan a kaolinhoz és a két agyaghoz, a mechanokémiai aktiválás a kohókő valamennyi kristályos fázisára hatást gyakorol; az akermanit (Ak), a merwinit (Me) és a pszeudowollasztionit (Pw) fázisoknál is a diffrakciós csúcsok intenzitása csökken, félértékszélességük pedig nő, valamint újfent megjelenik a széles amorf gyűrű 15-30° 2θ környékén. A kvarc (Q) fázis csúcsai ismét csak kis mértékben csökkennek, ebből arra lehet következtetni, hogy a röntgenamorf fázis legfőképp az akermanit, a merwinit és a pszeudowollasztionit amorfizációjából alakul ki.

A kohókövet több, különböző kristályos fázis építi fel, amelyek anyagi jellemzői (összetétel, kristályszerkezet és így az őrlhetőség is) eltérnek, ezért a mechanokémiai aktiválás is különböző mértékben hatott rájuk. A következő ábra (**80. ábra**) azt szemlélteti, hogy adott kristályfázisok kiválasztott diffrakciós csúcsai hogyan csökkennek (AMF érték) a mechanokémiai aktiválás hatására.

- Az akermanit és pszeudowollasztionit fázisnál az AMF mind az őrlemény:őrlőtest tömegarány, mind az őrlési idő növelésével nőtt.
- A merwinit és kvarc fázisnál az AMF konstans értékre állt be (30% a merwinit, 60% a kvarc esetén).

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

- Az összegzett AMF értékek (súlyozva a kristályos fázisok tömegszázalékos mennyiségével) görbéi nagyon hasonlóak az akermanit fázisnál nyertekhez, amire az az egyszerű magyarázat, hogy az akermanit a legnagyobb mennyiségben jelenlévő kristályos fázis a mintában (78%(m/m)).

A mechanokémiai aktiválás hatékonysága az anyagok őrlhetőségétől függ. Az őrlhetőséget az adott anyag kristályszerkezete, keménysége, szilárdsága, rugalmassága, illetve porozitása is befolyásolja (**4.3.1. fejezet**). A kohókőben a kristályos fázisok egymás mellett, homogén keverékként vannak jelen, amely tovább bonyolítja az őrlhetőség meghatározását, mert itt a különböző fázisok is hatást gyakorolhatnak egymásra (az agyagoknál is látható volt, hogy egy sokkal ellenállóbb (kvarc) fázis felgyorsíthatja más, könnyebben őrlhető fázisok (agyagok) amorfizációját). Az agyagok és kohókő mechanokémiai aktiválásának eredményei alapján legnagyobb valószínűséggel több kristályos fázis keverékénél a kristályos fázisok anyagi tulajdonságai (keménység, szilárdság, rugalmasság) a mérvadóak, ezek befolyásolják elsősorban a mechanokémiai aktiválhatóságot. Jelen esetben az akermanit és pszeudowollasztont a Mohs skála szerinti 5-ös keménységgel bír, míg a merwinit és kvarc 6, illetve 7-es értékkel. Mivel a legnagyobb AMF értéket az akermanit fázisnál kaptam (**80. ábra**), valószínűleg az akermanit fázist annak relatíve kis keménysége és szilárdsága (a többi jelenlévő fázishoz képest) kevésbé teszi ellenállóvá az alkalmazott mechanikai erővel szemben.

Emellett megjegyzendő, hogy a kis mennyiségben jelenlévő fázisoknál (mint ebben az esetben a kvarc fázis) bizonytalan az AMF érték meghatározása, amely megmagyarázza, hogy az alig 2%(m/m) mennyiségű, de őrlésnek ellenállóbb kvarcnál miért értem el nagyobb AMF értéket (60%) a 10%(m/m) mennyiségű merwinit AMF értékéhez (30%) képest.

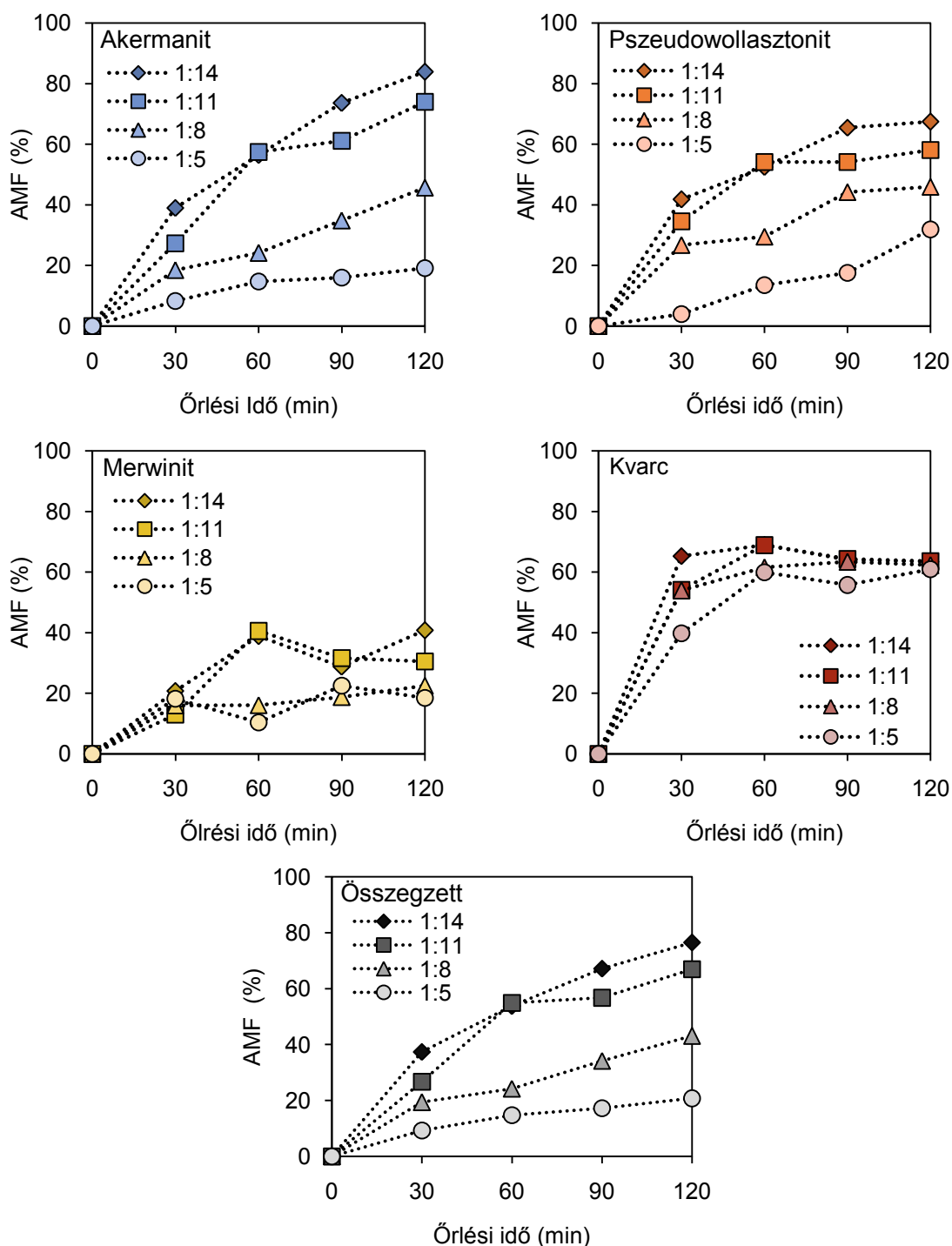
Látva az összesített AMF értékeket, újfent az 1:11-es arány bizonyult a legkedvezőbbnek, az 1:14-es érték alkalmazása nem vezetett lényegesen nagyobb AMF értékhez, viszont az őrlhető minta mennyisége az őrlőtestek mennyiségének növelésével csökken, illetve a malom is sokkal jobban melegszik. Ebből is következik az az általános megállapítás, hogy bolygómalommal történő őrlésnél az alapanyagtól függetlenül az eredményes mechanokémiai aktiváláshoz az őrlőtest tömegének közel tízszer akkorának kell lennie, mint az őrlendő anyagnak. Ennél kisebb őrlőtest mennyiség alkalmazásakor nem elég hatékony a mechanokémiai aktiválás, míg nagyobb



## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

mennyiségű örlőgolyó használatával már nem érhető el szignifikánsan jobb amorfizációs fok.

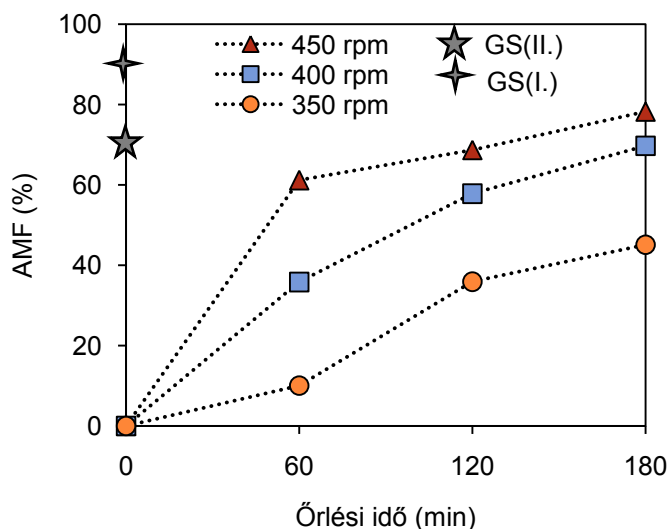


**80. ábra** Akermanit, pseudowollasztonit, merwinit és kvarc fázisok AMF-a a kohókő mechanokémiai aktiválása esetén, illetve az összesített AMF az örlési idő függvényében, 400 rpm és különböző örlemény:örlőtest tömegarány (1:5, 1:8, 1:11, 1:14) alkalmazása mellett.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

A fordulatszám hatását szintén vizsgáltam. Eddigi tapasztalataim szerint a fordulatszám növelésével a mechanokémiai aktiválás felgyorsítható, viszont az alapanyag (kaolin) aggregációs és agglomerációs hajlama is megnő, így az elérhető maximális szilárdság csökken. A kohókő esetén három különböző, 350, 400 és 450 rpm fordulatszám hatását vizsgáltam (**81. ábra**). Összehasonlításként az ábrán feltüntettem a granulált kohósalakok üveges fázis tartalmát is, ebben az esetben amorf tartalomként.



**81. ábra** A mechanokémiaailag aktivált kohókő minták összesített AMF értéke különböző (350, 400, 450 rpm) fordulatszám mellett, illetve a két GS (granulált kohósalak) minta üveges fázisának mennyisége.

A fordulatszám növelése ismételten meggyorsította az amorfizációs folyamatot. Összehasonlítva a kohókő aktiválásakor kapott AMF értékeket a granulált kohósalak minták üveges fázis tartalmával, megállapítható, hogy 450 rpm és 1:11 arány mellett a kohókő minták röntgenamorf fázisa már 120 min után megközelítette (68%) a GS(II.) salak üveges fázisának mennyiségét (71%(m/m)), további két órás őrléssel pedig (240 min – 87%) már a nagyobb üveges fázis tartalmú GS(I.) minta üveges fázis mennyiségét is elérte (91%(m/m)). 450 rpm-nél nagyobb fordulatszám alkalmazása már nem volt lehetséges, a kohókő sűrűsége ( $\sim 3,0 \text{ g/cm}^3$ ) nagyobb a kaolinénál ( $\sim 2,6 \text{ g/cm}^3$ ), ezért ugyanakkora tömegű anyag térfogata kisebb, amely kevésbé vette körbe az őrlőtesteket, ezért jelentősen megnőtt a malom igénybevétele is. Továbbá empirikus megfigyelés alapján a kohókő aggregációra hajlamos anyag, ezért az AMF növekedésével sokkal jobban tapadtak a szemcsék egymáshoz, emiatt a szabadon szálló őrlőtestek még jobban melegítették a malmot, mint a kaolin esetén. A diagram szintén

## KÍSÉRLETI RÉSZ

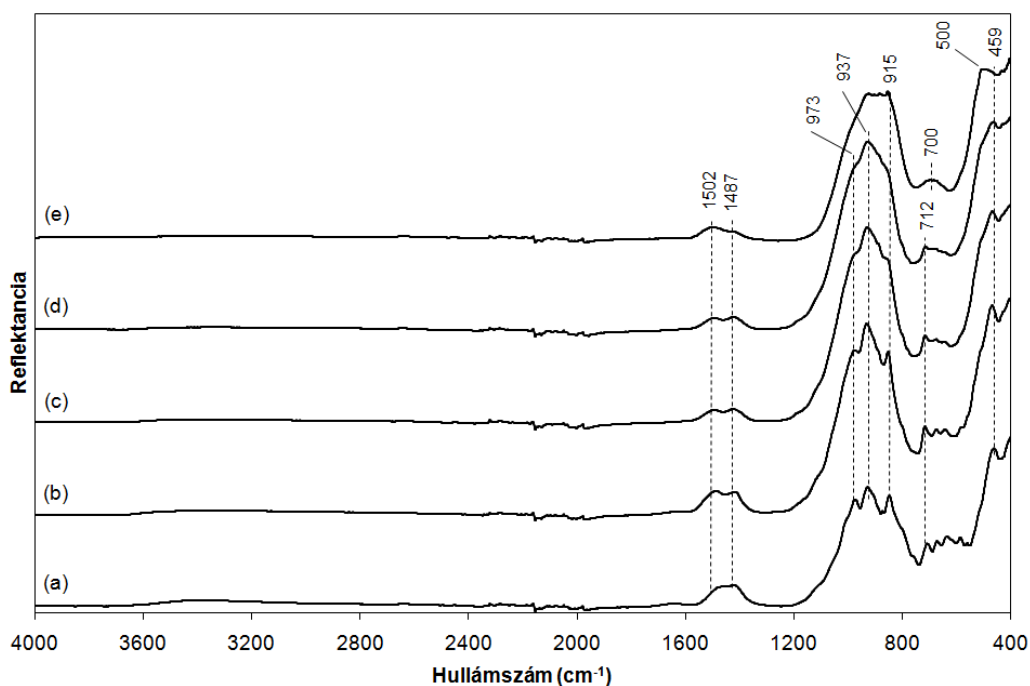
### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

jól szemlélteti, hogy 400 és 450 rpm fordulatszám AMF értékei között kisebb mértékű az ugrás, mint például 350 és 400 rpm között, ezért sem érdemes tovább növelni a fordulatszámot.

#### 6.1.2. A kohókő FT-IR analízise

Az FT-IR vizsgálatok kettős célt szolgáltak: egyrészt nyomon követhetem a kohókő kristályos fázisainak szerkezeti változásait, másrészt összevettem a kapott amorf fázis szerkezetét a granulált kohósalak üveges fázis szerkezetével.

A **82. ábrán** a kohókő spektrumai láthatók mechanokémiai aktiválás után, illetve az **(e) görbe** a nagyobb üvegtartalommal rendelkező granulált kohósalak (GS(I.)) FT-IR felvételét mutatja. A kiindulási kohókő spektrumán **(a görbe)** az alábbi jellemző sávok fedezhetők fel: egy széles sáv  $3300\text{ cm}^{-1}$ -nél (O–H vegyértékrezgése);  $1502$ ,  $1487\text{ cm}^{-1}$  (karbonát csoport C–O vegyértékrezgése);  $973$ ,  $937$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$  és  $712\text{ cm}^{-1}$  (Si–O vegyértékrezgés) sávok. A Si–O vegyértékrezgéseinek kis hullámszámából (kis energiájáról) arra lehet következtetni, hogy a  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetraédereket  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -tetraéderek helyettesítik (például a géhlenitnél). A  $459\text{ cm}^{-1}$ -nél található sáv a Si–O–Si deformációs rezgéséhez köthető.



**82. ábra** FT-IR felvételek a kohókőről (a), és mechanokémiaailag aktivált mintákról 450 rpm fordulatszám mellett 60 min-ig (b), 120 min-ig (c), 180 min-ig (d) őrölve, illetve felvétel a GS(I.) granulált kohósalak mintáról (e).

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

A kohókő keskeny, tagolt Si–O vegyértékrezgései jól kristályosodott fázisokra, így akermanit, géhlenit és merwinit jelenlétére utalnak a kohókőben (*Chukanov és Chervonnyi, 2016*). A granulált kohósalakban viszont a karbonátsoport sávjain kívül, csak három széles sáv figyelhető meg 910-940, 700 és 500  $\text{cm}^{-1}$  körül, amely arra utal, hogy a Si(Al)–O kötések elsősorban üveges fázisban vannak jelen.

A **(b)**, **(c)** és **(d) görbe** alapján az őrlési idő növelésével a tagolt, keskeny Si–O vegyértékrezgések széles sávokká olvadnak össze a 910-980 és 600-710  $\text{cm}^{-1}$ -es hullámszám tartományon, amiből a kristályos szerkezetek (akermanit, géhlenit, merwinit) torzulására, és/vagy amorfizációjára lehet következtetni, vagyis a kohókőnél is nemcsak röntgen, hanem az FT-IR számára is amorf szerkezet alakul ki. Az FT-IR spektrum alapján kijelenthető továbbá, hogy a 180 min ideig őrlött minta (**d görbe**) és egy nagy üveges fázis tartalmú granulált kohósalak (**e görbe**) szerkezete között már nincs szignifikáns különbség.

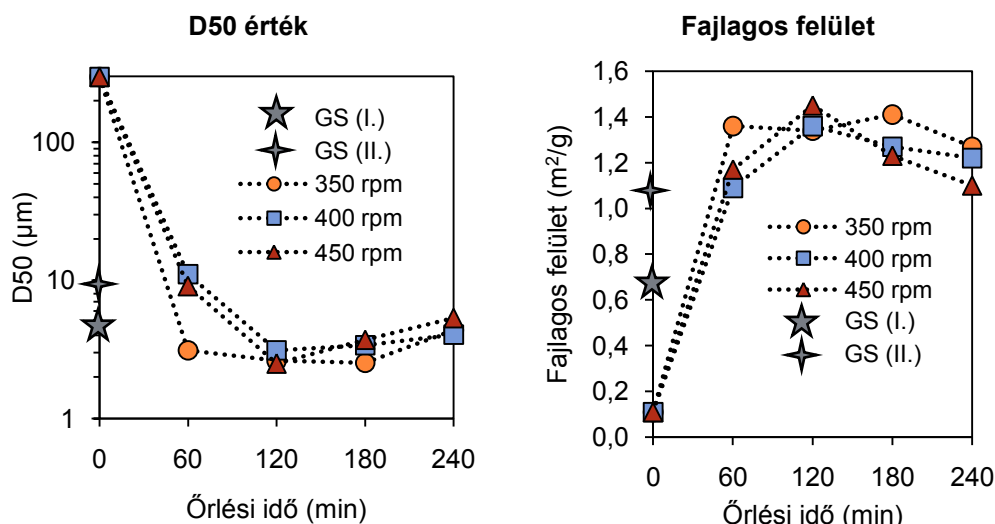
### **6.2. Kohókő morfológiai változásai termikus és mechanokémiai kezelés hatására**

#### **6.2.1. A kohókő és granulált kohósalak minták szemcsemérete és fajlagos felülete**

A kohókő D50 értékét a malom fordulatszáma és az őrlési idő függvényében vizsgáltam, valamint összehasonlítottam a granulált kohósalak mechanikai aktiválása után kapott eredményekkel. A fajlagos felületet a kohósalakok esetén a lézeres granulométer “Analysette 22” szoftverének segítségével határoztam meg, vagyis a  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ -ben megadott értéket az anyagok sűrűségével elosztva ( $\rho_{\text{kohókő}} = 2,95 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{kohósalak}} = 2,76 \text{ g/cm}^3$ ) számoltam át  $\text{m}^2/\text{g}$ -ba a mennyiségeket (**83. ábra**). A készülék izomorf, gömb alakú és nem porózus szemcsékről ad pontos eredményt, amely (mint látható lesz az elektronmikroszkópos felvételeken is) többé-kevésbé igaz is az őrlött kohósalak és kohókő mintákra.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

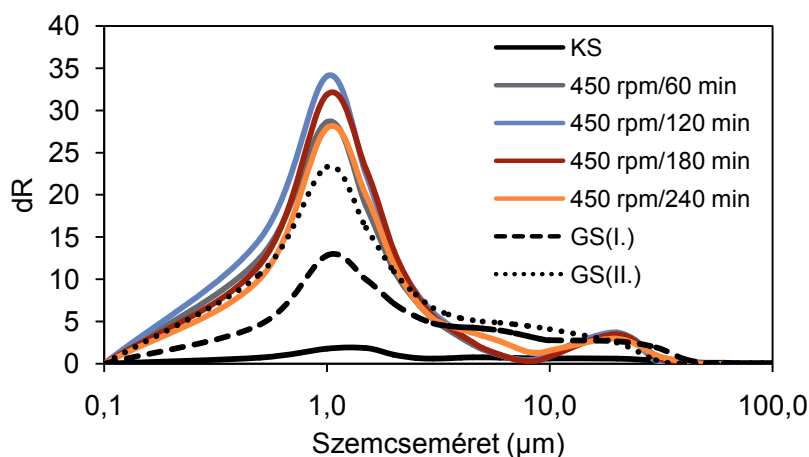


**83. ábra** A granulált kohósalakok (GS) és a mechanokémiaailag aktivált kohókő (1:11 tömegarányal őrölve) D50 értékei és fajlagos felülete az őrlési idő függvényében.

A D50 érték 120 min őrlés után láthatóan (**83. ábra**) minimumot ért el (2,6 µm 350 rpm-nél, 3,1 µm 400 rpm-nél és 2,5 µm 450 rpm-nél) függetlenül a malom fordulatszámától és ugyanitt rendelkeztek a minták a legnagyobb fajlagos felülettel is. Az őrlési idő további növelésével a szemcseméret durvulni kezdett (4-5 µm-es D50 értékkel), és ez együtt járt a fajlagos felület csökkenésével is, amely leginkább 180 és 240 min őrlés után kapott minták értékeinél figyelhető meg. A minták szemcseméret eloszlás görbéin megfigyelhető (**84. ábra**), hogy a D50 érték újbóli növekedése (főképp 240 min őrlési időnél) együtt jár egy új szemcseméret-frakció megjelenésével is. Míg a többi őrölt mintáknál csak ~ 1 és ~ 20 µm-es szemcsefrakciók láthatók, négy óra őrlés után már ~ 5 µm-es méretű szemcsék is megjelennek, amely jelenség társítható az agglomerátumok megjelenésével.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása



**84. ábra** A kiindulási kohókő (KS), a két granulált kohósalak (GS(I.) és GS(II.)) és a legnagyobb fordulatszámon (450 rpm) mechanokémiaailag aktivált kohókő minták szemcseméret eloszlása.

A **83. ábrán** az őrlés mindhárom szakasza megfigyelhető (*Juhász és Opoczky, 1990*): a Rittinger szakasz (< 60 min), amikor a szemcseméret arányosan csökken az őrlési idővel, az aggregációs szakasz (60-120 min), ahol fizikai kötések alakulnak ki a szemcsék friss felületei között, és megnövekedik a szekunder szemcseméret, és az agglomerációs szakasz (180-240 min) is, ahol a szemcsék közötti kémiai kötések miatt a szemcseméret már nem csökken tovább, helyette újra nőni kezd. Egyedül a 350 rpm fordulatszám alkalmazásával őrlött mintánál nem különíthetők el ilyen élesen egymástól az őrlés szakaszai, feltételezhetően a Rittinger szakasz (< 60 min) után rögtön az agglomerációs szakasz következik.

A **83. ábra** alapján szintén megállapítható, hogy egyik mechanikailag aktivált granulált kohósalak minta szemcsemérete sem tért el szignifikánsan az őrlött kohókőétől (GS(I.): 10,9 µm, GS(II.): 5,3 µm), illetve a fajlagos felületük is egy nagyságrendbe esett az őrlött kohókőével (GS(I.): 0,68 m<sup>2</sup>/g, GS(II.): 1,16 m<sup>2</sup>/g).

### 6.2.2. *Mechanokémiaailag és mechanikailag aktivált kohósalak minták mikroszerkezete*

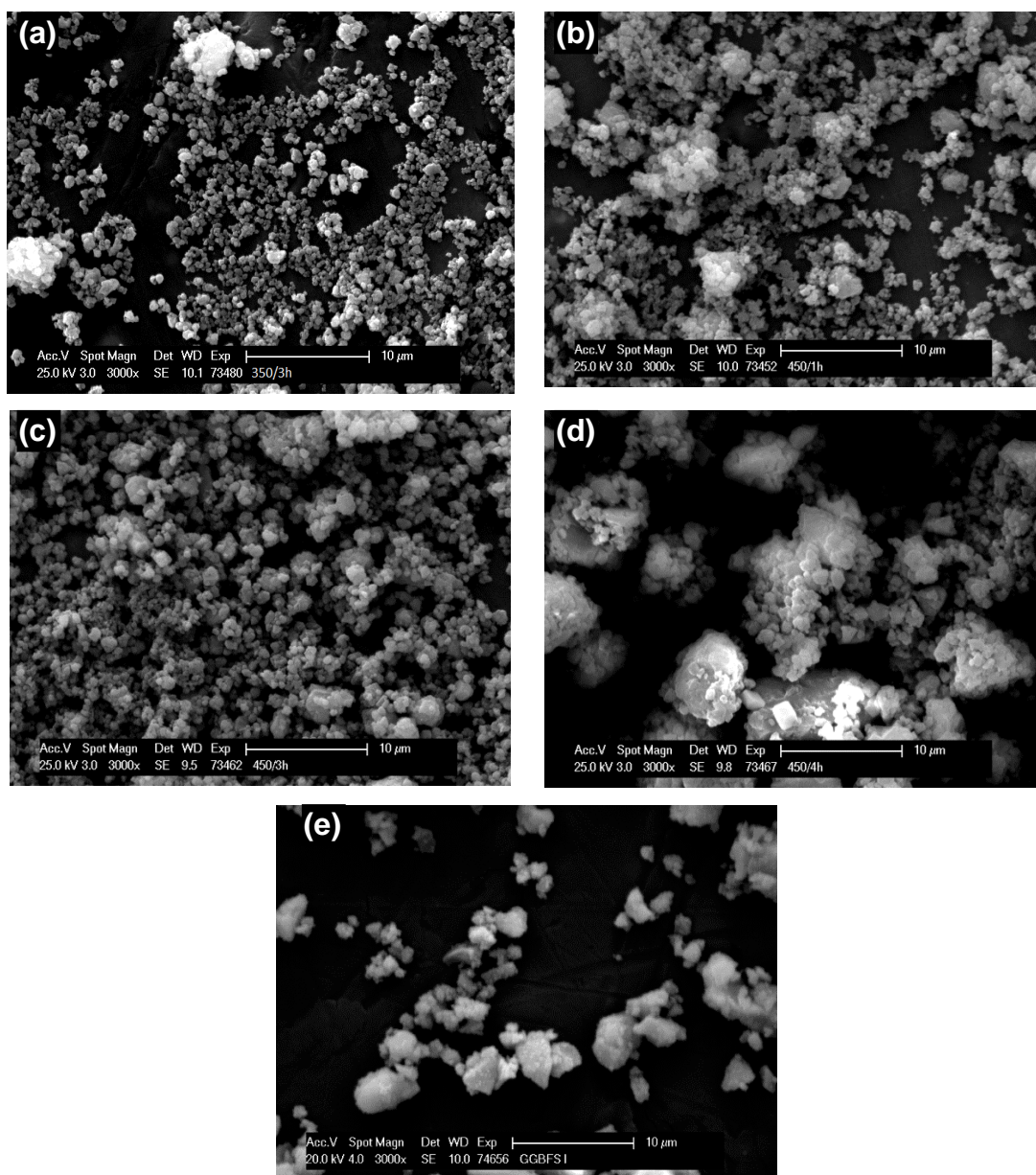
A SEM felvételek alátámasztották a szemcseméret eloszlás vizsgálata során tett megállapításaimat, vagyis a mechanokémiai aktiválás olyan morfológiához vezetett, ahol nanométeres méretű részecskék kapcsolódnak össze aggregáció és agglomeráció útján nagyobb, mikrométeres méretű szemcsékké (**85. ábra**). Elmondható tehát, hogy a szemcseméret eloszlás vizsgálatával elsősorban az agglomerálódott szemcsék méretéről

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

lehet információt nyerni, amelyek átmérője 2-5  $\mu\text{m}$ , míg a SEM felvételekkel a primer szemcsék mérete is meghatározható, amely a 100-300 nm-es tartományba esik.



**85. ábra** SEM felvételek a mechanokémiaailag aktivált kohókő mintákról, 1:11 őrlmény:őrlőtest arány mellett kezelve 350 rpm fordulaton 180 min-ig (a), 450 rpm-en 60 min-ig (b), 180 min-ig (c) és 240 min-ig (d), illetve felvétel a GS(I.) mintáról (e).

A fordulatszám növelése (intenzívebb őrlés) (**a** és **b** ábra), illetve hosszabb őrlési idő alkalmazásával (**b**, **c** és **d** ábra) elősegíti a primer-részecskék összetapadását. Már a kaolinoknál is megfigyelhető volt, hogy azonos őrlési idő mellett a fordulatszám növelésével nagyobb szemcsék alakultak ki, a (c) és (d) felvétel alapján pedig megállapítható, hogy az őrlési idő túlzott növelésével is hasonló hatás érhető el,



## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

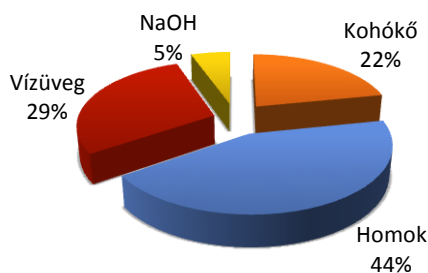
a **(d)** felvételen látható agglomerátumok sokkal tömörebbek és a D50 értékük is nagyobb. Míg a **(b)** és **(c)** felvételen elsősorban csak aggregáció, a szemcsék fizikai kötődése figyelhető meg, addig a **(d)** felvételen már egyértelműen látszódnak agglomerációs folyamatok hatásai is. A szemcsék nagy aggregációs hajlama a részecskék felületi energiájáról is információt adhat, valószínűleg a primer részecskék igen nagy felületi energiával rendelkeznek, ami egyben nagy reaktivitást is jelenthet. Ezzel szemben, a GS részecskéi között nem figyelhető meg aggregációra való hajlam. A primer és szekunder szemcsék is egyértelműen nagyobbak, 1-25  $\mu\text{m}$  közötti szemcsemérettel.

### 6.3. Mechanikailag aktivált kohókő alapanyagból nyert alkáli aktivált cement minták szilárdsága

A kezeletlen- és a mechanokémiaailag aktivált kohókő minták is átestek azon az előzetes teszten, amelyet a **2.5.1. fejezetben** részleteztem. Ebben az esetben a mechanokémiaailag aktivált minták egy órán belül szilárd, alaktartó próbatestekké kötöttek meg. A kezelés nélküli kohókőből készült próbatestek viszont nemcsak pár óra, hanem 28 nap után sem rendelkeztek mérhető szilárdsággal.

Ezen terület kimunkálásakor először előkísérleteket végeztem, a végső összetételt a párhuzamosan folyó kísérletekből nyertem, viszont az őrléssel kapott kohókövek reaktivitásának összehasonlítására ez a technika is alkalmas volt (**22. táblázat**):

**22. táblázat** Alkáli aktivált habarcs minták kezdeti összetétele kohókőből.



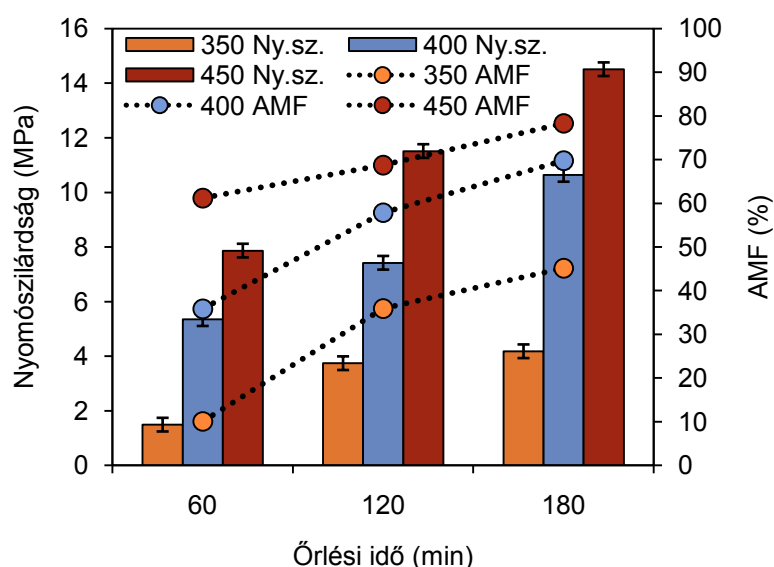
Oxidos összetétel	mmol/g
$\text{SiO}_2$	4,0
$\text{Na}_2\text{O}$	2,9
<b>ao/ka (g/g)</b>	<b>1,6</b>



## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

A nem megfelelő aktiváló oldat mennyiség miatt a mechanokémiaailag aktivált kohókőből készült AACH minták szilárdsága alig érte el a 14 MPa-t (**86. ábra**) 7 napos korban, viszont a tendencia így is jól látható. Bár a fordulatszám növelésével a kohókő szemcsék aggregációra való hajlama megnőhet és így csökkenhet a fajlagos felületük (**83. és 85. ábra**), mégis reaktívak a lúgoldattal szemben: azonos őrlési idő mellett a nagyobb fordulatszámon őrlött kohókő minták nemcsak nagyobb AMF értékkel, hanem egyben jobb szilárdsággal is rendelkeztek. Megfigyelhető az is, hogy 180 min őrlési ideig az agglomeráció nem ért el olyan értéket (ez látszott a SEM felvételeken is: **85. ábra**), amely csökkentette volna a szilárdságot.



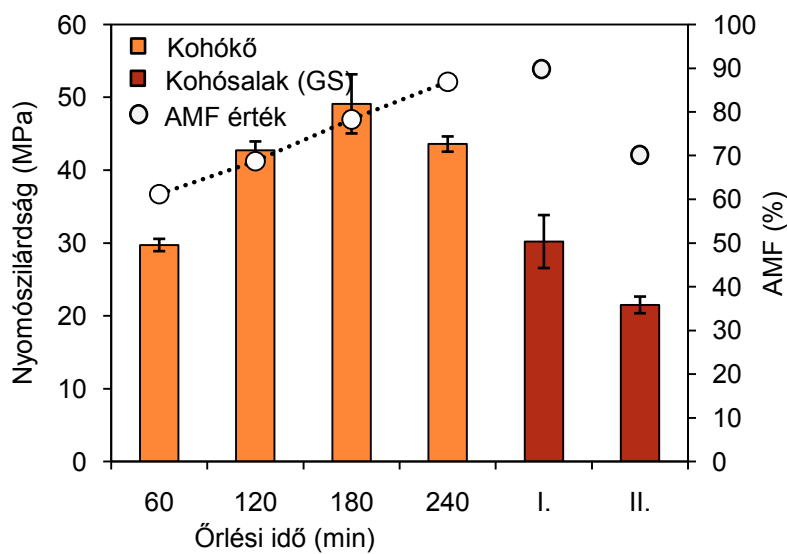
**86. ábra** Kohókőből nyert alkáli aktivált cementhabarcsok 7 napos szilárdsága kezdeti paraméterek használatával, az őrlési idő függvényében.

Látva a kaolin, agyag és kohókő kiindulási anyagokból készített próbatestek vizsgálati eredményeit kijelenthető, hogy az AMF érték jó előrejelzője lehet adott anyag reaktivitásának és későbbi szilárdságának. Valamennyi mintánál nagyobb AMF érték egyben nagyobb szilárdságot is jelentett, egészen addig a pontig, amíg az előtérbe kerülő aggregációs és agglomerációs folyamatok nem csökkentik le a fajlagos felületet olyan mértékben, hogy az már a minta szilárdságára is hatást gyakorol. Ebből következnek az „amorfizációs fok” korlátai, hiszen az nem ad információt a minta morfológiájáról, illetve csak és kizárólag egy adott anyagrendszer AMF értékei vehetők össze.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

Optimális összetétellel készült AACH mintákat (**16. táblázat**) csak a 450 rpm és 1:11 tömegarány mellett őrlött kohókő mintákból készítettem, mert ennél a fordulatszámnál kaptam a legmagasabb AMF értékeket és legjobb szilárdságot (**87. ábra**). Az összehasonlítás miatt ugyanolyan alkáli aktiváló oldat összetétellel a két granulált kohósalak (GS(I.) és GS(II.)) mintából is készültek habarcsok. Valamennyi próbatest nyomószilárdságát 28 napos korban határoztam meg.



**87. ábra** Mechanokémiaailag aktivált kohókő és granulált kohósalak (GS) I., II. bázisú AACH minták nyomószilárdsága 28 napos korban.

A mechanokémiaailag aktivált kohókő minták 28 napos szilárdsága és az őrlési idő között erős összefüggést fedeztem fel (**87. ábra**); 180 min őrlési időig az AMF érték és a nyomószilárdság is növekszik, az így elérhető legnagyobb szilárdság 49,1 MPa. 240 min őrlés után viszont a nyomószilárdság értékek némiképp visszaesnek, így az optimális őrlési időnek a 180 min adódott, még annak ellenére is, hogy a 240 min őrlésnél kapott AMF érték meghaladta a 180 min után kapottat. Erre a magyarázat, hogy az őrlés idejének növelése kezdetben nagyobb fajlagos- és aktívabb felületet eredményez, viszont 240 perces őrlésnél már az agglomerációs folyamatok felerősödnek, így tömör szerkezetű, nagyobb szemcseméretű részecskék alakulnak ki (Kísérleti rész, **6.2.2. fejezet**), ez pedig negatívan befolyásolja az anyag reaktivitását, így a nyomószilárdság is kisebb lesz.

A kohókő mechanokémiai aktiválásával nyert minták szilárdsága minden esetben meghaladta a kohósalak bázisú minták (GS(I.) és GS(II.)) hasonló értékeit. A GS(I.) jelű minta szilárdsága (30,2 MPa) nagyobb volt a (II.)-hez képest (21,5 MPa), amit a minta

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

nagyobb üveges fázis tartalmával lehet magyarázni (GS(I.) 91%(m/m), GS(II.) 71%(m/m)). A nagyobb szilárdságú kohósalak mintánál elért szilárdságeredmény a 60 min ideig őrlött minta szilárdságával (29,7 MPa) volt egy tartományban, a kohókő jóval kisebb AMF értékéhez képest is (61%), igaz a nagyobb üveges fázis tartalmú granulált kohósalak minta fajlagos felülete (0,68 m<sup>2</sup>/g) csak fele akkora volt, mint a kohókőé (1,1-1,2 m<sup>2</sup>/g).

Összefoglalásképp elmondható, hogy mechanokémiailag aktivált kohókőből lehet megfelelő szilárdsággal rendelkező kötőanyagot előállítani, még annak ellenére is, hogy a kohókő kiindulási állapotában kristályos és emiatt inert anyagnak tekinthető, vagyis semmilyen hidraulikus tulajdonsággal nem rendelkezik. 1:11 őrlemény:őrlőtest, 450 rpm fordulatszám, és 180 min őrlési idő alkalmazásával 49,1 MPa nyomószilárdságú habarcs próbatestek készíthetők, amely érték meghaladja a granulált kohósalakokból nyert minták szilárdságát is.

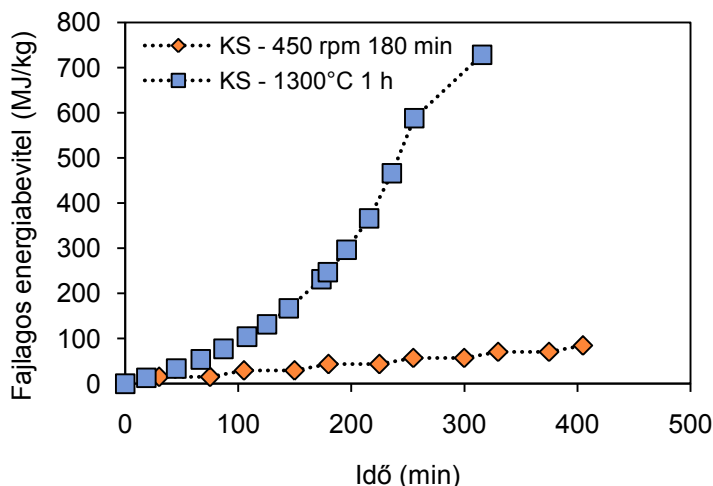
Az eredmények alapján a granulált kohósalakok szilárdságát leginkább befolyásoló tényező a kohósalak üveges tartalma, ugyanis a GS(I.) minta bár jóval nagyobb D50 (~ 11 μm) és kisebb fajlagos felület (0,68 m<sup>2</sup>/g) értékkel rendelkezett, mégis nagyobb üveges fázis tartalma miatt a szilárdsága (30,2 MPa) harmadával nagyobb volt a másik mintáénál (GS(II.) – 21,5 MPa). Ez alapján kijelenthető, hogy a mechanokémiailag aktivált kohókő minták nagyobb szilárdságát elsősorban nem a kisebb szemcseméretük okozza, sokkal inkább a szemcsék felületének nagyobb aktivitása.

Meghatároztam a kohókő mechanokémiai aktiválásához szükséges bevitt energiát (**88. ábra**) és összehasonlítottam azzal a (model)esettel, amikor a kohókövet megolvasztom, majd vízben hirtelen lehűtve “termikusan aktiválom”. A kohókő olvadáspontja 1305 °C, ezért 1300 °C hőmérsékletet és 1 h hőntartást alkalmaztam. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy laboratóriumi körülmények között közel nyolcszor akkora fajlagos energiabevitel szükséges a kohókő újbóli megolvasztásához, mint amennyit a mechanokémiai aktiválás igényel.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---



**88. ábra** Termikusan aktivált (TA) és mechanokémiaailag aktivált (MA) agyagok előállításához szükséges fajlagos energiabevitel az aktiválás tényleges idejének függvényében.

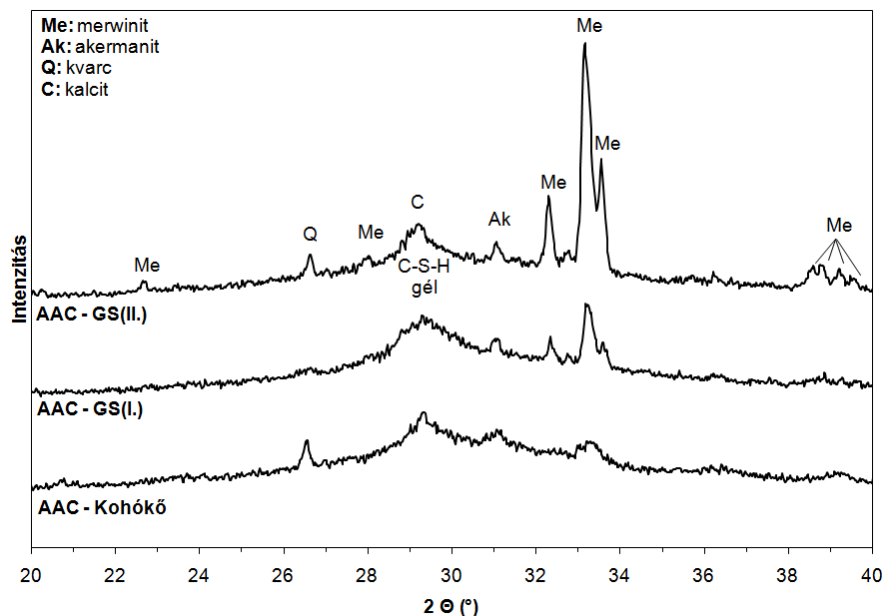
### **6.4. Mechanokémiaailag aktivált kohókőből és granulált kohósalakból készült AAC minták szerkezete**

#### **6.4.1. XRD vizsgálatok**

A **89. ábra** a megszilárdult AAC minták diffraktogramjait mutatja be 28 napos korban. A görbéken az alapanyagokhoz képest (függetlenül a kiindulási salaktól) egy új, kisebb amorf gyűrű jelent meg a  $28,0-30,5^\circ 2\theta$  szögtartományon. Ez az új, nagy félértékszélességű, amorf csúcs egyaránt utalhat a C-S-H gél, illetve rosszul kristályosodott kalcit jelenlétére. A megmaradt kristályos fázisok csúcsainak (akermanit, merwinit, kvarc) intenzitása kisebb az AAC mátrixban, mint a kiindulási anyagban, ez a jelenség az amorf tartalom növekedésének köszönhető, ugyanis az aktiváló oldat összetevői (vízüveg és NaOH) az amorf fázishoz adódnak hozzá. A **89. ábrán** a legnagyobb szilárdsággal rendelkező, kohókő bázisú AAC mintát mutatom be, de valamennyi AAC minta XRD görbéje hasonló.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása



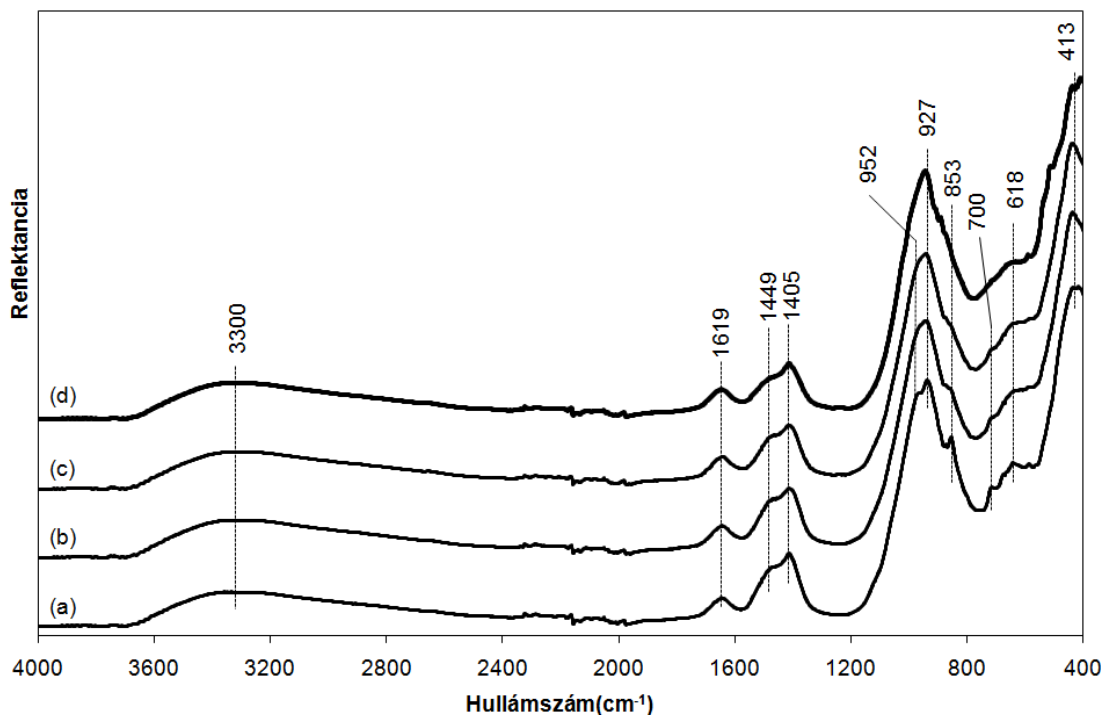
**89. ábra** A mechanokémiaailag aktivált kohókő (1:11 tömegarány, 450 rpm és 180 min) és granulált kohósalak (GS) I., II. minták felhasználásával készült AAC-k XRD görbéi 28 napos korban.

#### 6.4.2. FT-IR analízis

A mechanokémiaailag aktivált kohókő, illetve a már megszilárdult AAC minták között a legszembetűnőbb különbség a széles sáv  $3300\text{ cm}^{-1}$ -nél és  $1620\text{ cm}^{-1}$ -nél, amely ismételt az O–H kötés vegyértékrezgéséhez és H–O–H kötések deformációs rezgéshez köthető (**90. ábra**). Ezen túl megfigyelhető, hogy a karbonát csoporthoz köthető sávok relatív intenzitása nőtt és eltolódott a kisebb hullámszám-tartomány felé ( $1449$  és  $1405\text{ cm}^{-1}$ -re). Megjelent továbbá egy új, keskeny sáv  $853\text{ cm}^{-1}$ -nél (főleg az **a görbénél** figyelhető meg), amely  $\text{CaCO}_3$  jelenlétére utal, ebből arra lehet következtetni, hogy az XRD felvételen (**89. ábra**) azonosított széles csúcs  $28,0\text{--}30,5^\circ 2\theta$  valóban rosszul kristályosodott kalcit. Szintén megfigyelhető, hogy az őrlési idő növelésével a kalcit fázisra utaló sávok relatív intenzitása csökken.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása



**90. ábra** FT-IR spektrum a 28 napos AAC mintákról, amelyek mechanokémiailag aktivált kohókőből 450 rpm fordulatszám, 1:11 őrlemény:őrlőtest tömegarány és 60 min (a), 120 min (b) és 180 min (c) őrlési idő alkalmazásával, illetve granulált kohósalakból (d) készültek.

A CaO-dús alapanyagokból készült alkáli aktivált cementekben a kötés során elkerülhetetlenül képződik kalcit (vagy  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Mivel az alapanyag mindig tartalmaz adszorbált levegőt, illetve a minta felülete is érintkezik levegővel, így az erősen lúgos vízűveg és NaOH keverék könnyen megkötheti a levegő szén-dioxid tartalmát, amely az anyag aktív CaO-tartalmával kalcitot képez. A képződő kalcit mennyisége egyben utalhat is az alapanyag reaktivására. Ha az alapanyag nem különösebben reaktív, akkor az aktiváló oldat nem reagál el olyan mennyiségben vele, így a lúgoldatban a megkötött széndioxid és a feloldott CaO-tartalom elsősorban kalcitot képez C-A-S-H gél helyett. Valószínűleg emiatt is csökkent a képződő kalcit mennyisége: az őrlési idő növelésével az aktiváló oldat inkább az alapanyaggal reagál el, semmint hogy a levegő szén-dioxid tartalmával együtt kalcitot képezzen.

Az FT-IR spektrum egy széles sávot is mutat 927 cm<sup>-1</sup>-nél, amely a Si–O vegyértékrezgéséhez köthető. A széles sáv alakjából a cementeknél következtetni lehet a C-S-H gél Ca/Si atomarányára (Yu és mtsai, 1999), amely 0,7-0,9 körüli érték. Viszont a cementek kötése során képződő C-S-H géleknél ez az energiasáv 970 cm<sup>-1</sup>-nél található. Amennyiben a Si<sup>4+</sup>-iont Al<sup>3+</sup>-ion helyettesíti, akkor a Si(Al)–O vegyértékrezgés a

## KÍSÉRLETI RÉSZ

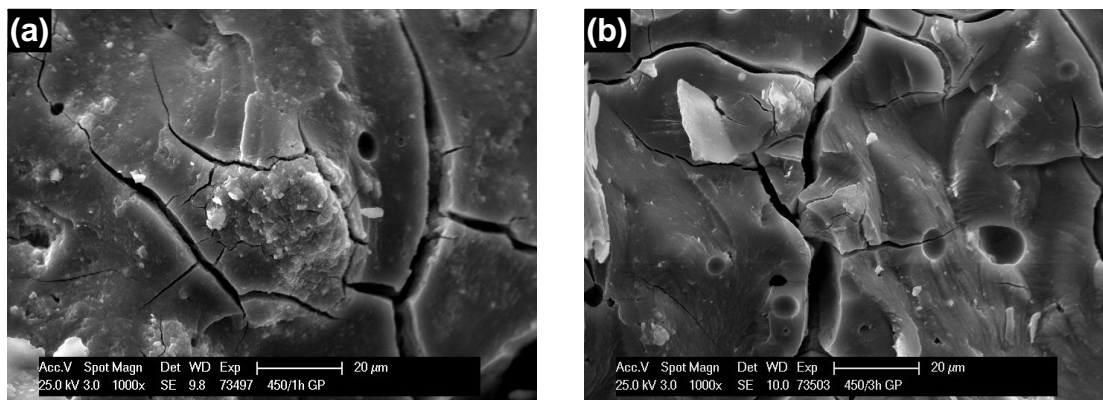
### Kalciumoxid-gazdag alapanyagok mechanokémiai aktiválása

---

kisebb hullámszámok felé tolódik el (Mozgawa és Deja, 2009), az Al–O kötés kisebb energiája miatt. Ez alapján ebben a rendszerben is feltételezhetően nem C-S-H hanem C-A-S-H gél (a CaO-gazdag alkáli aktivált cementekre jellemző gél) alakult ki.

#### 6.4.3. Alkáli aktivált cement minták mikroszerkezete

A SEM felvételek alapján a 60 percen át, 450 rpm fordulatszámon őrölt kohókőből készült AAC minták töretfelülete sokkal inhomogénebb, amit a C-A-S-H mátrixba ágyazott, el nem reagált szemcsék okozhatnak (**91. (a) ábra**). Ezzel szemben a 180 min őrléssel készült AAC minta (**b ábra**) felülete sokkal homogénebb, így ismételten az a következtetés vonható le, hogy a hosszabb őrlési idő növelte a mechanokémiaailag aktivált kohókő reaktivitását, amelynek szemcséi jobban feloldódtak az aktiváló oldatban, így a képződött habarcs minták szilárdsága is nagyobb lett. A minták repedezettségét valószínűleg a tárolási körülmények (szobahőmérséklet és páratartalom, lásd Irodalmi áttekintés, 2.2.2. fejezet), illetve nagy zsugorodásuk okozta (ugyanis a SEM felvételekhez készített minták nem tartalmaztak homokot).



**91. ábra** SEM felvételek a 28 napos AAC mintákról mechanokémiaailag aktivált kohókőből 1:11 tömegarány, 450 rpm és 60 (a) illetve 180 min (b) őrlési idővel aktiválva.

# ÖSSZEFOGLALÁS

Az alkáli aktivált cementek témaköre talán a legfelkapottabb kutatási területek közé tartozik a kötőanyagok világában. Dolgozatom irodalmi összefoglalójának első részében törekedtem átfogó áttekintést adni ezen új típusú kötőanyagokról és látható, hogy egy rendkívül sokszínű, szerteágazó tématerületről van szó. Az alkáli aktivált cementek talán épp annak is köszönhetik hatalmas sikerüket, hogy egészen speciális tulajdonságokkal rendelkeznek és számtalan alapanyagból előállíthatók. Dolgozatomnak is az volt az egyik célja, hogy ezen felhasználható alapanyagok körét tovább szélesítsem.

Az Irodalmi áttekintés második felében egy hasonlóképp egyre nagyobb népszerűségnek örvendő alapanyag-előkészítési technikát, a mechanokémiai aktiválást mutattam be, amely ismert eljárásnak számít az alapanyagok puccolános aktivitásának fokozásában (például cementek rejtett hidraulikus tulajdonságú alkotói esetén). Mégis e két kutatási terület (AAC-k és mechanokémiai aktiválás) „összeházasítása” mindeddig csak a pernyék esetén történt meg, holott látható a vonatkozó szakirodalomból, hogy több AAC alapanyagnál is bizonyították, hogy adott anyag puccolános tulajdonságait (reaktivitását) jelentősen lehet javítani mechanokémiai aktiválással.

A dolgozatom célja tehát az volt, hogy egyrészt bizonyítsam, az AAC-k előállításához szükséges alapanyagok nemcsak termikus módon, hanem mechanokémiai módszerrel is aktiválhatók és a kapott kötőanyag az előzótól akár jobb fizikai tulajdonságokkal is rendelkezhet. Másrészt pedig célom volt új, eddig fel nem használható alapanyagok bevonása az AAC-k előállításába.

Kísérleteim első részében bizonyítottam, hogy a mechanokémiailag aktivált kaolin épp úgy alkalmas AAC-k előállítására, mint a hőkezeléssel előállított metakaolinit. A megfelelő nyomószilárdság eléréséhez kulcsfontosságú az őrlési paraméterek optimalizálása. A termikus aktiválás kezelési idejével (700 °C-on és 1 h-n át) közel azonos ideig; 1:11 őrlemény:őrlőtest tömegarány, 500 rpm fordulatszám és 75 min őrlés alkalmazásával 44,5 MPa-os nyomószilárdságot értem el, amely közel megegyezik a termikus aktiválás során nyert legjobb értékkel (43,0 MPa). A termikus aktiválás alkalmazásakor megállapítottam, hogy a hőkezelés idejének növelésével a kapott metakaolin reaktivitása és így az AAC szilárdsága is csökken (32,3 MPa). Az általam definiált „amorfizációs fok” pedig jó jelzőszámnak bizonyult mind a termikus, mind a



mechanokémiai aktiválás során. Segítségével előre jósolható az alapanyag reaktivitása és így a kötőanyag szilárdsága is.

A mechanokémiai- és termikus aktiválással kapott kaolin minták szerkezete között több különbséget is felfedeztem. Mindkét aktiválás alkalmas arra, hogy deformálja a kaolinit kristályszerkezetét, így amorf fázis alakuljon ki. Azonban míg a termikus aktiválás nem, addig a mechanokémiai kezelés hatást gyakorol a muszkovit fázisra is. A hőkezelés elsősorban a kaolinit szerkezeti vizét távolítja el, de egyben megbontja a tetraédes és oktaédes rétegek rendjét is (ezért lesz röntgenamorf a metakaolinit), viszont a kaolin morfológiája nem változik szignifikánsan, továbbra is lemezes rétegekből áll, amely nagy fajlagos felületet és nagy szemcseméretet eredményez. Ezzel ellentétben a mechanokémiai aktiválás a kaolinit szerkezeti víztartalmát géles vízzé alakítja át, amely továbbra is jelen marad az alapanyagban. A kapott őrlött kaolin gömb alakú, 8-10  $\mu\text{m}$ -es agglomerátumokból áll, nanométeres méretű (100-200 nm) primer szemcsékkel. Az agglomerátumok tömörsége szintén befolyásolja a kapott kötőanyagok nyomószilárdságát. Mivel az őrlés fordulatszámának (intenzitásának) növelésével tömörebb agglomerátumok alakulnak ki, ezért az optimálisnál nagyobb fordulatszám alkalmazásakor csökken a nyomószilárdság.

Szintén megállapítottam, hogy a halloysit tartalom  $\sim 50\%$ (m/m)-ig nem befolyásolja a termikusan aktivált, metakaolinit bázisú AACH-k szilárdságát, viszont nagyobb halloysit tartalomnál ( $\sim 90\%$ (m/m) – új-zélandi kaolin) ugyanazon a hőmérsékleten hosszabb hőntartás szükséges a későbbi hasonló szilárdság eléréséhez. Míg a csak kaolinit tartalmú zettlitz kaolinnál a legjobb szilárdságot  $700\text{ }^\circ\text{C}$  és 1 h hőkezelésnél nyertem (43,0 MPa), addig az új-zélandi kaolinnál hasonló eredmény eléréséhez (45,7 MPa) 3 h hőntartási idő kellett. Mechanokémiai aktiválásnál viszont nem számít a kaolinok kaolinit/halloysit tartalma, az AACH-k szilárdsága csak az őrlési paraméterektől függ.

Agyagokból szintén elő lehet állítani értékelhető szilárdsággal rendelkező AACH mintákat mechanokémia aktiválással is, amelyek szilárdsága meghaladja a termikusan aktivált minták értékeit. Erre a különbségre több lehetséges magyarázatot is megfogalmaztam, egyrészt a mechanokémiailag aktivált minták kisebb víztartalommal is elkészíthetők, mivel az őrlés hatására a fajlagos felületük csökken, másrészt pedig valószínűsíthető, hogy míg termikus aktiválás hatására csak a kaolinit (TO) agyagásvány lesz reaktív, addig a mechanikai erő hatására a TOT és TOTO típusú

agyagásványok is reaktívvá válnak. Ennek megfelelően a mechanokémiai aktiválással készített minta több aktív komponenst tartalmaz, tehát a képzett AAC is nagyobb szilárdsággal rendelkezik.

A kísérleteim harmadik részében bemutattam, hogy a granulált kohósalakhoz oxidos összetételében igen hasonló hulladékanyagból, a kristályos kohókőből is elő lehet állítani AAC alapanyagot mechanokémiai aktiválással, annak ellenére, hogy a kohókő kiindulási állapotában teljesen inertnek tekinthető. Ebben az esetben is bebizonyosodott, hogy az őrlési paraméterek alapvetően meghatározzák az alapanyag későbbi reaktivitását. A legjobb nyomószilárdságot (49,1 MPa) ismételtelen az 1:11 őrlemény:őrlőtest tömegarány, 450 rpm fordulatszám és 180 min őrlési idő mellett értem el. Ez a szilárdságérték meghaladta a granulált kohósalakból készült minták nyomószilárdságát (30,2 MPa).

Az amorfizációs fok ebben az esetben is hasznos mérőszámnak bizonyult, amellyel előre tudtam jelezni a kohókő későbbi reaktivitását, de megállapítottam, hogy az őrlés azon szakaszában, ahol már az alapanyag agglomerációja domináns, nem alkalmazható. Megfigyeltem, hogy nemcsak az őrlés intenzitásának (fordulatszámának) növelésével, hanem a túlzottan hosszú őrlési idővel is nő a szemcsék agglomerációja, ami a szemcseméret növekedését és a fajlagos felület csökkenését eredményezi, így a 240 min-ig őrlött AAC minták szilárdsága már csökkent (43,6 MPa).

Már az agyagok mechanokémiai aktiválásánál is megfigyeltem, de a kohókő őrlésénél vált bizonyossá, hogy az alapanyagot felépítő ásványok őrlhetősége legfőképpen az adott kristályos fázisok anyagi tulajdonságaitól (keménység, szilárdság, rugalmasság) függ, és ez egyben kihat a maximálisan elérhető AMF értékekre is. A nehezebben őrlhető fázisoknál hosszabb őrlési idővel is kisebb AMF érhető el.

Az őrlött kohókő és granulált kohósalak morfológiája igen hasonló, de a SEM vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a kohókő felülete az amorfizáció hatására sokkal aktívabb, aggregációra hajlamosabb, és ezért kémiaailag reaktívabb is. A megszilárdult AAC kötőanyagok szerkezete XRD és FT-IR vizsgálatok alapján is sok hasonlóságot mutat, illetve az FT-IR spektrumokon megfigyelt sávok alapján az elsődleges hidratációs termék mindkét alapanyag esetén a C-A-S-H gél.

## ÖSSZEFOGLALÁS

---

Kísérleteim során tehát bebizonyítottam, hogy mechanokémiai aktiválással CaO-szegény és CaO-gazdag (új) alapanyagból is készíthető alkáli aktivált cement, amelyek reaktivitása és így a habarcsok nyomószilárdsága összemérhető (sőt, több esetben kedvezőbb is) a termikusan nyert alapanyagokból gyártottakéval.

**IRODALOMJEGYZÉK**

- Ackmann, G.** (1956). Der Einfluß des Mineralbestandes auf den Mahlwiderstand von Zementklinker, *Schriftenreihe der Zementindustrie*, 20.
- Aglietti, E. F., Lopez, J. P., & Pereira E.** (1986a). Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. *International Journal of Mineral Processing*, 16(1-2), 125-133.
- Aglietti, E. F., Lopez, J. P., & Pereira, E.** (1986b). Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. *International journal of mineral processing*, 16(1-2), 135-146.
- Alonso, S. & Palomo, A.** (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 47(1), 55-62.
- Ambroise, J., Murat, M. & Pera, J.** (1985). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions. *Cement and Concrete Research*, 15(2), 261-268.
- Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J. & Rossignol, S.** (2013). Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder technology*, 250, 33-39.
- Bakharev, T.** (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and concrete research*, 35(6), 1224-1232.
- Baláz, P.** (2008). Mechanochemistry in Nanoscience and Mineral Engineering. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, ISBN: 978-3-540-74854-0
- Baláz, P., Achimovičová, M., Baláz, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M. & Kumar, R.** (2013). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571-7637.
- Barbosa, V. F., MacKenzie, K. J. & Thaumaturgo, C.** (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), 309-317.
- Beke, B.** (1981). The process of fine grinding. *Academic Press, Budapest*. ISBN - 13:978-94-009-8260-4.
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Walkley, B., San Nicolas, R., Gehman, J. D., Brice, D. G. & van Deventer, J. S.** (2013). Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, 53, 127-144.
- Bich, C., Ambroise, J. & Péra J.** (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44(3), 194-200.
- Bobrowski, A., Stypuła, B., Hutera, B., Kmita, A., Drożyński, D. & Starowicz, M.** (2012). FTIR spectroscopy of water glass-the binder moulding modified by ZnO nanoparticles. *Metalurgija*, 51(4), 477-480.
- Boldyrev, V. V. & Tkáčová, K.** (2000). Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects. *Journal of materials synthesis and processing*, 8(3-4), 121-132.
- Butt, J. M., Kolbasov, V. M. & Melniekij, G. A.** (1974). The Interrelation Between Pore Structure and Grindability of Clinker from Various Burning and Cooling Processes. *Zement-Kalk-Gips*, 27-32.
- Chassevent, L.** (1937). Hydraulicity of slags. *Comptes Rendus*, 205, 670-672.

- Cheng, Q. H.**, Tagnit-Hamou, A. & Sarkar, S. L. (1992). Strength and microstructural properties of water glass activated slag. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 245, 49–54.
- Chindaprasirt, P.**, Chareerat, T. & Sirivivatnanon, V. (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, 29(3), 224-229.
- Chukanov, N. V.** & Chervonnyi, A. D. (2016). Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. *Springer Mineralogy*, ISBN 978-3-319-25349-7.
- Churchman, G. J.**, Whitton, J. S., Claridge, G. G. C. & Theng, B. K. G. (1984). Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 32(4), 241-248.
- Cioffi, R.**, Maffucci, L. & Santoro, L. (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling*, 40(1), 27-38.
- Criado, M.**, Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16), 2048-2054.
- Criado, M.**, Fernández-Jiménez, A., De La Torre, A. G., Aranda, M. A. G. & Palomo A. (2007). An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and concrete research*, 37(5), 671-679.
- Davidovits, J.** (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8), 1633-1656.
- Davidovits, J.** (2002). „years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs” In *Geopolymer 2002 Conference*, 28, pp. 29. Geopolymer Institute, Saint-Quentin France, Melbourne, Australia.
- Deckers, M.** (1972). Über die Mahlbarkeit von Zementklinker. *Zement-Kalk-Gips*, 25, 445-448.
- Diaz, E. I.**, Allouche, E. N. & Eklund, S. (2010). Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel*, 89(5), 992-996.
- Diffo, B. K.**, Elimbi, A., Cyr, M., Manga, J. D. & Kouamo, H. T. (2015). Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 130-138.
- Duxson, P.**, Provis, J. L., Lukey, G. C., Separovic, F. & van Deventer, J. S. (2005a). <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*, 21(7), 3028-3036.
- Duxson, P.**, Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M. & van Deventer, J. S. (2005b). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1), 47-58.
- Duxson, P.**, Provis, J. L., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. (2007a). The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’. *Cement and Concrete Research*, 37(12), 1590-1597.
- Duxson, P.**, Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M. & van Deventer, J. S. J. (2007b). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(1), 8-20.
- Duxson, P.**, Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A. & van Deventer, J. S. J. (2007c). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933.

- El-Didamony, H.**, Amer, A. A., El-Sokkary, T. M. & Abd-El-Aziz, H. (2013). Effect of substitution of granulated slag by air-cooled slag on the properties of alkali activated slag. *Ceramics International*, 39(19), 171-181.
- Elimbi, A.**, Tchakoute, H. K. & Njopwouo, D. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2805-2812.
- Fernández-Jiménez, A.**, Puertas, F., Sobrados, I. & Sanz J. (2003). Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1389-1394.
- Fernández-Jiménez, A.** & Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. *Fuel*, 82(18), 2259-2265.
- Fernández-Jiménez, A.**, Palomo, A. & Criado, M. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research*, 35(6), 1204-1209.
- Fernández-Jiménez, A.**, Palomo, A., Sobrados, I. & Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*, 91(1), 111-119.
- Fernandez, R.**, Martirena, F. & Scrivener, K. L. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41(1), 113-122.
- Fitos, M.**, Badogiannis, E. G., Tsvivilis, S. G. & Perraki, M. (2015). Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Applied Clay Science*, 116, 182-192.
- Földvári, M.** (2011). Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, *Geological Institute of Hungary*, Budapest.
- Frost, R. L.**, Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E. & Klopogge, J. T. (2001). Mechanochemical treatment of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(2), 458-466.
- Frost, R. L.**, Makó, É., Kristóf, J. & Klopogge, J. T. (2002). Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment—a mid-IR and near-IR spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(13), 2849-2859.
- García-Lodeiro, I.**, Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Pachecho-Torgal, F., Labrincha, L. A. & Leonelli, C. (2015a). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, Cambridge, Woodhead publishing, pp. 19-47. ISBN 978-1-78242-276-1.
- García-Lodeiro I.**, Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A. (2015b) Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, Cambridge, Woodhead publishing. pp. 49-73. ISBN 978-1-78242-276-1.
- Gille F.** & Ruhland W. (1963). *Zement-Kalk-Gips*, 16, 170-176.
- Götte, A.** (1952). Fragen der Hartzerkleinerung, *Zement-Kalk-Gips*, 5, 383-394.
- Glukhovskiy, V. D.** (1959). Soil silicates. USSR, Kiev, *Gostroiizdat Publish*.
- Glukhovskiy, V. D.** (1994). Ancient, modern and future concretes. In *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, pp. 1-9. Kiev, Ukraine.
- Habert, G.**, Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D. & Montel, J. M. (2009). Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 43(3), 322-330.

- Habert, G.** (2013). Environmental impact of Portland cement production. In *Eco-efficient concrete*, Cambridge, Woodhead publishing. pp. 3-25. ISBN 978-0-85709-424-7.
- Haha, M. B.,** Lothenbach, B., Le Saout, G. & Winnefeld, F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—part II: effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 74-83.
- He, C.,** Osbaeck, B. & Makovicky, E. (1995). Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and concrete research*, 25(8), 1691-1702.
- Heah, C. Y.,** Kamarudin, H., Al Bakri, M., Mohd, A., Binhussain, M., Musa, L., & Liew, Y. M. (2012). Effect of mechanical activation on kaolin-based geopolymers. *Advanced Materials Research*, 479, 357-361.
- Heah, C. Y.,** Hussin, K., Al Bakri, M., Mohd, A., Bnhussain, M., Musa, L. & Liew, Y. M. (2013). Strength and Microstructural Properties of Mechanically-Activated Kaolin Geopolymers. *Advanced Materials Research*, 626, 926-930.
- Hevesi-Kővári, É.,** Bocz, A., Tóth, A., Pallósi, J. & Várady T. (2010) DUNAFERR salakok megfelelőségének tanúsítása – I. rész. *Minőségtechnikák, Modellek, Rendszerek*, 5, 244–250.
- Jang, J. G. & Lee, H. K.** (2016). Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers. *Construction and Building Materials*, 102, 260-269.
- Juhász, A. Z. & Opoczky L.** (1990). Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles. *Akadémia Kiadó, Budapest, Hungary*. ISBN 10: 0135710685.
- Kakali, G.,** Perraki, T. H., Tsivilis, S. & Badogiannis, E. (2001). Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied clay science*, 20(1), 73-80.
- Kriskova, L.,** Pontikes, Y., Cizer, Ö., Mertens, G., Veulemans, W., Geysen, D. & Blanpain, B. (2012). Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags. *Cement and Concrete Research* 42(6), 778-788.
- Krivenko, P. V.** (1994). Alkaline cements. In *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1, 11-129. Kiev, Ukraine.
- Kuhl, H.** (1930). The influence of the fine particle structure on the strength properties of Portland cement. *Zement* 19, 60-78.
- Kumar, S.,** Bandopadhyay, A., Rajinikanth, V., Alex, T. C. & Kumar R. (2004). Improved processing of blended slag cement through mechanical activation. *Journal of materials science*, 39(10), 3449-3452.
- Kumar, S.,** Kumar, R., Alex, T. C., Bandopadhyay, A. & Mehrotra, S. P. (2007). Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. *Advances in Applied Ceramics*, 106(3), 120-127.
- Kumar, S.,** Kumar, R., Bandopadhyay, A., Alex, T. C., Kumar, B. R., Das, S. K. & Mehrotra, S. P. (2008). Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. *Cement and Concrete Composites*, 30(8), 679-685.
- Kumar, S. & Kumar, R.** (2011). Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*, 37(2), 533-541.
- Lechtenböhrer, S. & Schüring, A.** (2011). The potential for large-scale savings from insulating residential buildings in the EU. *Energy Efficiency*, 4(2), 257-270.

- Li, C., Sun, H. & Li, L.** (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341-1349.
- Lukey, G. C., van Deventer, J. S., Provis, J. L., & Duxson, P.** (2006). *Design of geopolymeric materials based on nanostructural characterization and modeling*. Australia, Melbourne University, Department of Chemical Engineering (project work).
- MacKenzie, K. J., Komphanchai, S. & Vagana, R.** (2008). Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2: 1 layer lattice aluminosilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1), 177-181.
- Makó, É., Juhász, A. Z. & Vassanyi, I.** (1993). The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 608-612.
- Makó, É., Frost, R. L., Kristóf, J. & Horváth, E.** (2001). The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(2), 359-364.
- Makó, É., Senkár, Z., Kristóf, J. & Vágvölgyi, V.** (2006). Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. *Journal of colloid and interface science*, 294(2), 362-370.
- Malek, R. I. A., Roy, D. M. & Langton, C. A.** (1986). Slag cement-low level radioactive waste forms at Savannah River Plant. *American Ceramic Society Bulletin*, 65(12).
- Maragkos, I., Giannopoulou, I. P. & Panias, D.** (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Minerals Engineering*, 22(2), 196-203.
- Marjanović, N., Komljenović, M., Baščarević, Z. & Nikolić, V.** (2014). Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. *Construction and Building Materials* 57, 151-162.
- Marjanović, N., Komljenović, M., Baščarević, Z. & Nikolić, V.** (2015). Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends. *Procedia Engineering*, 108, 231-238.
- McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay J., Van Riessen, A. & Corder, G. D.** (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*, 19(9), 1080-1090.
- Medri, V., Fabbri, S., Dedecek, J. Sobalik, Z. Tvaruzkova, Z. & Vaccari, A.** (2010). Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Applied Clay Science*, 50(4), 538-545.
- Mitrović, A., Zdujić, M.** (2013). Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain high reactive pozzolana. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(4), 579-590.
- Mitrović, A. & Zdujić, M.** (2014). Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. *International Journal of Mineral Processing*, 132, 59-66.
- Mozgawa, W., Deja, J.** (2009). Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. *Journal of Molecular Structure*, 924, 434-441.
- Mucsi, G.** (2009). Vizsgálati eljárások fejlesztése finom szemcseméretű anyagok örölhetőségének, valamint különleges körülmények mellett történő őrlés energiaszükségletének meghatározása. *Miskolci Egyetem*. (Disszertáció)
- Mucsi, G., Kumar, S., Csöke, B., Kumar, R., Molnár, Z., Rácz, Á. & Debreczeni, Á.** (2015). Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *International Journal of Mineral Processing* 143, 50-58.



- Mucsi, G.** (2016). Mechanical activation of power station fly ash by grinding - A review. *Építőanyag (Online)*, 2, 56-61.
- Murat, M.** (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cement and concrete research*, 13(4), 511-518.
- Murat, M. & Comel, C.** (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and concrete research*, 13(5), 631-637.
- Neville, A. M.** (1981). Properties of Concrete. *Pitman Publishing Ltd.* ISBN: 978-0-273-75580-7.
- Oh, J. E., Monteiro, P. J., Jun, S. S., Choi, S. & Clark, S. M.** (2010). The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 189-196.
- Opoczky, L.** (1968). Cementőrlési folyamatok tanulmányozása és intenzifikálása felületaktív anyagok alkalmazásával, *MTA, Budapest.* (Disszertáció)
- Opoczky, L.** (1977). Fine grinding and agglomeration of silicates. *Powder Technology*, 17(1), 1-7.
- Pacheco-Torgal, F.** (2015) Introduction to handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. In *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, Cambridge, Woodhead publishing. pp. 1-16. ISBN 978-1-78242-276-1.
- Palomo, A., Alonso, S., Fernandez-Jiménez, A., Sobrados, I. & Sanz, J.** (2004). Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 1141-1145.
- Palomo, A., Fernández-Jimenez, A. & Kovalchuck, G.** (2005). Some key factors affecting the alkali activation of fly ash. In *2nd International Symposium of Non-Traditional Cement and Concrete*, Brno, Czech Republic.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., Ordoñez, L. M. & Naranjo, M. C.** (2007). OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2958-2966.
- Panias, D., Giannopoulou, I. P. & Perraki, T.** (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1), 246-254.
- Provis, J. L., Duxson, P., Lukey, G. C., Separovic, F., Kriven, W. M. & van Deventer, J. S.** (2005). Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(23), 8899-8908.
- Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J.** (2009). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. *Cambridge, Woodhead publishing.* ISBN 978-1-84569-449-4.
- Purdon, A. O.** (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59(9), 191-202.
- Rashad, A. M.** (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and building materials*, 41, 303-318.
- Rovnaník, P.** (2010). Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 24(7), 1176-1183.
- Sadek, D. M.** (2014). Effect of cooling technique of blast furnace slag on the thermal behavior of solid cement bricks. *Journal of cleaner production*, 79, 134-141.

- Sánchez, R. T.**, Basaldella, E. I. & Marco, J. F. (1999). The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements. *Journal of colloid and interface science*, 215(2), 339-344.
- Schilling, P. J.**, Butler, L. G., Roy, A., Eaton, H. C. (1994). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(9), 2363-2368.
- Shi, C.**, Krivenko, P. V. & Roy D. (2006). Alkali-Activated Cements and Concretes. *CRC press*. pp. 1-5. ISBN10: 0-415-70004-3
- Singh, B.**, Ishwarya, G., Gupta, M. & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and building materials*, 85, 78-90.
- Smekal, A.** (1942). Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. *Naturwissenschaften*, 30(14), 224-225.
- Streletskii, A. N.**, Permenov, D. G., Bokhonov, B. B., Kolbanov, I. V., Leonov, A. V., Berestetskaya, I. V. & Streletzky, K. A. (2009). Destruction, amorphization and reactivity of nano-BN under ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1), 313-316.
- Suryanarayana, C.** (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184.
- Turner, L. K.** & Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*, 43, 125-130.
- Van Jaarsveld, J. G. S.**, van Deventer, J. S. J. & Lukey, G. C. (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 89(1), 63-73.
- Vizcayno, C.**, De Gutierrez, R. M., Castello, R., Rodriguez, E. & Guerrero, C. E. (2010). Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science*, 49(4), 405-413.
- Wang, H.**, Li, H. & Yan, F. (2005). Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1), 1-6.
- Wang, S. D.**, Scrivener, K. L. & Pratt, P. L. (1994). Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and concrete research*, 24(6), 1033-1043.
- Wang, S. D.** & Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 561-571.
- Winnefeld, F.**, Haha, M. B., Le Saout, G., Costoya, M., Ko, S. C. & Lothenbach, B. (2015). Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 4(2), 85-100.
- Xu, H.** & van Deventer, J. S. (2003). The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 216(1), 27-44.
- Yu, P.**, Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F. & Cong, X. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748.
- Zhang, Z.**, Wang, H., Yao, X. & Zhu, Y. (2012). Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 709-715.
- Zibouche, F.**, Kerdjoudj, H., de Lacaillerie, J. B. D. E. & Van Damme, H. (2009). Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science*, 43(3), 453-458.

- Zuhua, Z.**, Xiao, Y., Huajun, Z. & Yue, C. (2009). Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 43(2), 218-223.
- Zsirka, B.**, Horváth, E., Járvas, Z., Dallos, A., Makó, É. & Kristóf, J. (2016). Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. *Applied Clay Science*, 124, 54-61.

## Tézispontok

**1. Bizonyítottam, hogy mechanokémiai aktiválással hasonlóan reaktív kaolin nyerhető, mint a termikus aktiválással előállított metakaolinit és így alkalmas CaO-szegény alkáli aktivált cementek (AAC) előállítására.**

1.1. Bemutattam, hogy a termikus aktiválás során kapott metakaolinból előállított AAC-k és a mechanokémiai aktiváláskor kialakuló, géles vizet tartalmazó kaolin-bázisú AAC-k hidratációs termékeinek összetétele (A-S-H gél) közel azonos.

1.2. Megállapítottam, hogy nemcsak a termikus aktiválás hőmérséklete, hanem a hőntartás ideje is befolyásolja a keletkező metakaolinit reaktivitását. A hőntartási idő növelésével nagyobb mennyiségben alakul át a kaolinit metakaolinné, így kisebb hőmérsékleten, hosszabb hőntartással, jobb átalakulási fok érhető el. Ezzel szemben a nagyobb hőmérséklet és a hosszabb hőntartás a metakaolinit szemcsék aggregációját, így a metakaolin alapanyag reaktivitásának csökkenését okozza, ezt szilárdsági vizsgálatokkal bizonyítottam.

1.3. Bemutattam, hogy a mechanokémiai aktiválás során az alkalmazott bolygómalom fordulatszámának növelése gyorsítja az anyag amorfizációját, így bár nagyobb fordulatszám mellett rövidebb idő alatt kapható amorf szerkezetű és így reaktív kaolinit, viszont az hajlamosabb lesz az agglomerációra, nagyobb szekunder szemcsemérettel és kisebb fajlagos felülettel rendelkezik, ezért a szilárdsági tulajdonságok romlanak.

**2. Bizonyítottam, hogy a halloysit tartalom eltérő módon befolyásolja az aktivált kaolin reaktivitását és így a keletkező AAC szilárdságát termikus aktiválás, illetve mechanokémiai aktiválás esetén.**

2.1. Kísérleteim szerint a halloysit tartalom növekedésével termikus aktiválás esetén azonos reaktivitás eléréséhez nagyobb hőntartási időt kell alkalmazni.

2.2. Megállapítottam, hogy a termikus aktiválással szemben a mechanokémiai aktiválás esetén nem a halloysit tartalom befolyásolja a keletkező aktivált kaolinok reaktivitását, hanem kizárólag az őrlési paraméterek, így függetlenül a kaolinok halloysit tartalmától, azokból közel azonos szilárdságú AAC habarcsok állíthatók elő.

- 3. Bizonyítottam, hogy agyagok mechanokémiai aktiválásával szintén értékelhető szilárdsággal rendelkező AAC-k nyerhetők.**
- 3.1. Bemutattam, hogy a mechanokémiaileg aktivált AAC habarcs minták jelentősen nagyobb nyomószilárdsággal rendelkeznek, mint a termikusan aktiváltak, amire magyarázat, hogy nemcsak a TO (kaolinit, halloysit), hanem a TOT (muszkovit, hidromuszkovit) és TOTO (klorit) agyagásványok is részt vesznek az A-S-H gél kialakításában.
- 3.2. Köszönhetően a mechanokémiaileg kezelt minták aggregációjának és így kisebb fajlagos felületének, agyag-bázisú AAC habarcsok kisebb bedolgozási víztartalommal készíthetők, mint a termikus aktiválással nyert AACH minták, így nagyobb szilárdságú termékek állíthatók elő.
- 4. Megállapítottam, hogy mechanokémiai aktiválással a granulált kohósalakhoz oxidos összetételében igen hasonló kristályos kohókőből is CaO-gazdag AAC alapanyag nyerhető.**
- 4.1. Igazoltam, hogy bár a kohókő kiindulási állapotában tökéletesen kristályos és így inert, abból nagy energiasűrűségű őrlés hatására reaktív alapanyag nyerhető, és a belőle készített AACH-ok nagyobb szilárdsággal rendelkeznek, mint a granulált kohósalakból készítettek és a szilárdság abszolút értéke is számottevő.
- 5. Mindhárom általam vizsgált anyagrendszer mechanokémiaileg aktiválható, azokból AAC-k nyerhetők, a mechanokémiai aktiválással kapcsolatos, általános megállapításaim pedig a következők:**
- 5.1. Bemutattam, hogy bolygómalomban történő őrlésnél, az alapanyagtól függetlenül, a hatékony mechanokémiai aktiváláshoz a mintához képest közel tízszer akkora tömegű őrlőtest kell.
- 5.2. Bemutattam, hogy a kristályos anyagok amorffá alakulását jelző viszonyszám, az „amorfizációs fok (AMF)” megfelelő jelzőszám az adott anyag reaktivitásának előrejelzésére, egészen addig, amíg az alapanyag agglomerációja miatti fajlagos felület csökkenés nem dominál; az amorfizációs fok jelzőszám mind termikus, mind mechanokémiai aktiválás esetén alkalmazható.
- 5.3. Három különböző anyagrendszerrel (kaolin, agyag, kohókő) is igazoltam, hogy a mechanokémiai aktiválással nyert alapanyagok nagyobb reaktivitással bírnak, és a belőlük készült AACH-ok jobb mechanikai szilárdsággal rendelkeznek, mint a termikusan kezelték.

- 5.4. Bizonyítottam, hogy több kristályos fázist is tartalmazó alapanyagok esetén a mechanokémiai aktiválás hatékonyságát elsősorban az adott kristályos fázisok anyagi tulajdonságai (szilárdság, keménység, rugalmasság) határozzák meg. Ezzel összefüggésben, bár a nehezebben őrlhető ásványok nehezebben hozhatók amorf állapotba, viszont elősegíthetik a mellettük lévő, könnyebben őrlhető fázisok amorfizációját.
- 5.5. Bizonyítottam, hogy laboratóriumi körülmények között a mechanokémiai aktiválás kisebb fajlagos energiabevittel jár, mint a termikus aktiválás.

**6. Anyagszerkezeti vizsgálatokkal (XRD, FT-IR, SEM) igazoltam, hogy mindkét aktiválási technika alkalmazása esetén a reaktív rendszer kialakulása az amorfizációnak köszönhető.**

- 6.1. Az XRD technika alkalmazásakor ez a kristályos fázisok csúcs-magasságainak csökkenésében és félérték-szélességük növekedésében nyilvánul meg.
- 6.2. Az FT-IR vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az amorf állapot kialakulása együtt jár a Si–O–Si és Si–O–Al diszkrét sávok kiszélesedésével illetve összeolvadásával, valamint a kémiai kötések gyengülésével.
- 6.3. A szerkezeti deformáció a morfológia változásában is megmutatkozik, mechanokémiai aktiválás hatására ~ 100 nm-es primer szemcsék keletkeznek, amelyek 1-10 µm-es aggregátumokká/agglomerátumokká állnak össze csökkenő fajlagos felülettel, de nagyobb reaktivitással. Ezt a megállapítást szilárdsági vizsgálatokkal támasztottam alá.

## Thesis Statements

**1. I have demonstrated that mechanochemical activation can entail kaolin with similar reactivity as has metakaolin, produced by thermal activation, and thus ground kaolin is suitable to manufacture alkali activated cements low in CaO.**

1.1. I have shown that AACs based on metakaolin (resulted by thermal activation) and AACs based on kaolin (resulted by mechanochemical activation, containing coordinated water) comprise similar hydration products (A-S-H gel) by chemical composition.

1.2. I have concluded that not only the temperature of thermal activation, but also the heat-treatment time affect the reactivity of metakaolin. By increasing the duration of heat-treatment, kaolinite converts to metakaolinite at a greater extent, therefore, lower processing temperatures with longer heat-treatment times can result in a better degree of conversion. In contrast, at higher temperatures, long heat treatment causes aggregation of metakaolin particles, and the reactivity of the raw material decreases, as demonstrated by compressive strength test results.

1.3. I have shown that in the case of mechanochemical activation, raising the rotational speed of the planetary ball mill accelerate amorphisation of the material. Using higher rotational speed, the amorphous state can be obtained in a shorter time, but such reactive kaolin becomes more prone to agglomeration. Hence the material has a higher secondary particle size and lower specific surface area, leading to inferior strength properties.

**2. I have proven that the halloysite content has a different effect on the reactivity of the activated kaolin, and thus on the compressive strength results, in the case of thermal and mechanochemical activation.**

2.1. According to my experiments, in the case of thermal activation, a higher halloysite content requires a longer heat-treatment time in order to achieve the same reactivity.

2.2. I have established that in contrast to the case of thermal activation, the halloysite content does not influence the reactivity of the ground kaolin during mechanochemical activation, only the grinding parameters. Consequently, regardless of the halloysite content of the kaolin, AAC mortars can be manufactured with no significant difference in strength.

**3. I have demonstrated that AACs of adequate strength can be prepared with mechanochemically activated clays.**

3.1. I have presented that mechanochemically activated AAC mortars have significantly higher compressive strengths than the thermally activated counterparts. This can be explained by the fact that not only TO (kaolinite, halloysite), but also TOT (muscovite, hydromuscovite), and TOTO (chlorite) minerals are all involved in the formation of A-S-H gel.

3.2. Due to the aggregation of particles and the consequently lower specific surface area, the clay-based AAC mortars have better workability than those obtained by thermal activation, which also means exhibiting a higher compressive strength.

**4. I have concluded that by using mechanochemical activation a CaO-rich AAC starting material can be made from air cooled slag, which has very similar chemical composition as ground granulated blast furnace slag.**

4.1. I have confirmed that although air cooled slag in its produced state is well-crystallized and inert, high energy density grinding can turn the material active, with its AAC mortars developing significant compressive strengths even surpassing those of mortars derived from granulated blast furnace slag.

**5. All three material systems considered (i.e. kaolin, clay and air cooled slag) can be activated mechanochemically and AACs can be obtained from them. My general observations regarding mechanochemical activation are as follows:**

5.1. I have shown in the case of planetary ball mill grinding that irrespective of the raw material, a ten-time grinding body to sample mass ratio is necessary for efficient mechanochemical activation.

5.2. I have presented that the “degree of amorphisation (DOA)” is a useful indicator to predict the reactivity of a given material. However, when the decrease of its specific surface area becomes the dominant process due to agglomeration, the DOA value cannot be used to assess the merit of either thermal or mechanochemical activation.

5.3. I have proven with three different material systems (kaolin, clay, air cooled slag) that the mechanochemically activated samples are more reactive with the AAC mortars derived from the ground samples having higher compressive strengths than the thermally activated counterparts.



5.4. In the case of material systems containing more than one crystalline phase I have established that the efficiency of mechanochemical activation is primarily determined by the properties of the given crystalline phases (strength, hardness, toughness). Consequently, the constituents more resistant to grinding can facilitate the amorphisation of the more readily grindable phases in the assemblage.

5.5. I have shown that mechanochemical activation requires less specific energy than thermal activation, at least under laboratory conditions.

**6. Using material structural examinations (by XRD, FT-IR, SEM), I have proven that the formation of a reactive system is due to amorphisation for both activation methods.**

6.1. In the case of the XRD technique, this is detected as reductions of height and broadening of peaks of the crystalline phases.

6.2. Based on the FT-IR examinations, it can be concluded that formation of the amorphous state is associated with the broadening and merging of the Si-O-Si and Si-O-Al discrete bands whilst also weakening of the chemical bonds.

6.3. Structural deformation also appears in the change of morphology. Mechanochemical activation produces round primary particles with ~ 100 nm size which form 1-10  $\mu\text{m}$  aggregates/agglomerates with decreased specific surface area, but of higher reactivity, as supported by strength test results.

**A disszertáció témaköréhez tartozó közlemények**

**1. A PhD dolgozat alapját képező közlemények**

**Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent közlemény**

1. Ida Balczár, Tamás Korim and Annamária Dobrádi (2015). Correlation of Strength to Apparent Porosity of Geopolymers – Understanding Through Variations of Setting Time. *Construction and Building Materials*, 93, 983-988 (IF: 2,421 (2015)).
2. Ida Balczár, András Kovács, Tamás Korim and Éva Makó (2016). Mechanochemical and Thermal Activation of Kaolin Clay Mineral for Manufacturing Geopolymer Mortars – Comparative Study. *Ceramics International*, 42(14), 15367-15375 (IF: 2,986 (2016)).
3. Ida Balczár, Tamás Korim, Hanna Hullár, Adrienn Boros and Éva Makó (2017). Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation. *Construction and Building Materials*, 137, 216-223 (IF: 3,169 (2017)).

**Idegen nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel**

4. Ida Balczár, Tamás Korim, Hanna Hullár and Éva Makó (2017). Manufacture of alkali activated cements using air-cooled slag. *12th Conference for Young Sciences in Ceramics*, Novi Sad, Serbia, October 18-21.

**Magyar nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel**

5. Balczár Ida és Korim Tamás (2014). Újgenerációs kötőanyagok (geopolimerek) előállításának alternatív lehetőségei. *PhD hallgatók anyagtudományi napja XIV.*, Veszprém, november 24.
6. Balczár Ida, Korim Tamás, Kristófné Makó Éva és Kovács András (2015). Mechanokémiai és termikus aktiválással előállított új kötőanyagrendszerek. *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, április 21-23.
7. Balczár Ida, Korim Tamás, Kristófné Makó Éva és Kovács András (2015). Geopolimer előállítása különböző alapanyag-aktiválási technikákkal. *PhD hallgatók anyagtudományi napja XV.*, Veszprém, november 16.
8. Balczár Ida és Korim Tamás (2017). Alkáli aktivált cementek előállítása kristályos kohókőből. *Szilikátipari Tudományos Egyesület „Környezetbarát Cement- és Betonipari Technológiák” című tudományos ülése*, Miskolc, május 24.

**Idegen nyelvű poszter rövid előadással**

9. Ida Balczár, Tamás Korim, András Kovács and Éva Makó (2016). Manufacture of New Binding Materials with Different Rawmaterial Activating Methods. *91st DKG Annual Conference & Symposium on High-Performance Ceramics*, Germany, Freiberg, March 06-10.

### Idegen nyelvű poszter

10. Ida Balczár, Tamás Korim and Éva Makó (2016). Manufacture of Industrial Waste Based Alkali Activated Cement Using Mechanochemical Activation. *The 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes*, Hungary, Miskolc-Lillafüred, October 03-07.
11. Ida Balczár and Tamás Korim (2017). Manufacture of alkali activated polymers from clay with mechanochemical activation. *15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (EcerS2017)*, Hungary, Budapest, July 09-13.
12. Adrienn Boros, Ida Balczár, Tamás Korim and Éva Makó (2017). Production of inorganic polymers with different rawmaterial activating methods based on kaolin. *15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (EcerS2017)*, Hungary, Budapest, July 09-13.

### Magyar nyelvű poszter

13. Balczár Ida, Korim Tamás, Kovács András és Kristófné Makó Éva (2015). Új típusú kötőanyagrendszer előállítása különböző alapanyag-aktiválási technikákkal. *X. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonalmádi, október 11-13.

## 2. A PhD dolgozat tématerületét érintő közlemények

### Idegen nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

1. Hanna Hullár and Ida Balczár (2017). Production of Slag Based Alkali-activated Cement Foams. *12th Conference for Young Sciences in Ceramics*, Serbia, Novi Sad, October 18-21.

### Magyar nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

2. Balczár Ida és Korim Tamás (2011) Új típusú, nagyszilárdságú kötőanyagrendszer fejlesztése szilikátbázisú szervesetlen polimerek alkalmazásával. *ITDK*, Veszprém, november 16.
3. Balczár Ida és Korim Tamás (2013) Új típusú, nagyszilárdságú kötőanyagrendszer fejlesztése szilikátbázisú szervesetlen polimerek alkalmazásával. *XXXI. OTDK*, Kecskemét, április 24-26.
4. Balczár Ida és Korim Tamás (2013) Új típusú, nagyszilárdságú kötőanyagrendszer fejlesztése szilikátbázisú szervesetlen polimerek alkalmazásával. *“Környezetbarát anyagok és technológiák” Konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém, július. 01 – 03.
5. Balczár Ida és Korim Tamás (2014). Új típusú kötőanyagrendszer fejlesztése ipari hulladékanyagok felhasználásával, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, május 14 – 16.
6. Balczár Ida, Korim Tamás, Boros Adrienn és Hullár Hanna (2017). Hőszigetelő tulajdonságú új kötőanyagrendszerek, *XI. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, október 15.-17.
7. Hullár Hanna és Balczár Ida (2017). Habosított alkáli aktivált cementek előállítása ipari hulladékanyagból, *ITDK*, Veszprém, november 22.

### Idegen nyelvű poszter rövid előadással

8. Ida Balczár and Tamás Korim (2013) Development of a new type of high-strength binder system using inorganic silicate polymers. *ICMSE 2013 (International Conference on Materials Science and Engineering)*, Netherlands, Amsterdam, May 15-16.
9. Ida Balczár and Tamás Korim (2014) The Effect of the Molar Ratio to the Setting Time and the Relation of Physical Properties to the Phase Composition of Fly-Ash Based Geopolymer. *Junior EuroMat*, Switzerland, Lausanne, July 21-25.

### Idegen nyelvű poszter

10. Adrienn Boros, Tamás Korim and Ida Balczár (2016). Comparative Analysis of Inorganic Polymers Obtained by Raw Materials with Different Properties. *4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes*, Hungary, Miskolc-Lillafüred, October 03-07.

### Magyar nyelvű poszter

11. Balczár Ida és Korim Tamás (2011). Szilikátbázisú szervesetlen polimerek előállítási lehetőségeinek vizsgálata Na<sup>+</sup>- gazdag környezetben. *Mobilitás és Környezet Konferencia 2011.*, Veszprém, Augusztus 29. - szeptember 1.
12. Balczár Ida és Korim Tamás (2011). Szilikátbázisú szervesetlen polimerek előállítási lehetőségeinek vizsgálata Na<sup>+</sup>- gazdag környezetben. *VIII. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, október 9-11.
13. Balczár Ida és Korim Tamás (2013). Geopolimerek előállítási lehetőségeinek vizsgálata ipari hulladékanyagok felhasználásával. *IX. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, október 13-15.
14. Boros Adrienn, Korim Tamás és Balczár Ida (2016). Geopolimerek előállítási lehetőségeinek vizsgálata eltérő fajlagos felületű kiindulási komponensek felhasználásával. *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, április 26-28.

## Köszönetnyilvánítás

Négy év munka után igen hosszúra nyúlt a lista, akiknek köszönetet kell mondanom, és először talán a kevésbé szakmai, de annál inkább nélkülözhetetlen lelki támogatásért mondanék köszönetet szüleimnek és testvéreimnek, akik kezdettől fogva bíztattak, és természetesen férjemnek, Soós Máténak, aki nemcsak a nyugodt magánéleti háttérrel biztosította (és sokszor a zavartalan munkát), hanem többször szakmai segítséget is nyújtott.

Szeretnék köszönetet mondani továbbá a Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézet munkatársainak és hallgatóinak, Bakos Ferencnének (Marcsinak), Bartos Andreának, Boros Adrienn-nek (Adrinak), Dobrádi Annamáriának (Annamarinak), dr. Eniszné dr. Bódogh Margitnak, Kovács Andrásnak (Andrisnak), dr. Kovács Kristófnak, Papné Schmidt Évának (Schmicinek) és Hullár Hannának, akiknek segítségével nélkül mind mérésekben mind szakmai dolgokban jóval szegényebb lenne most a dolgozat. Dr. Verdes Sándor tanár úrnak, dr. Nagy Georginának (Ginának), Guba Sándornak, Molnár Gergelynek és Laczkó Lászlónak szintén sokat köszönhetek.

Kiemelten szeretnék köszönetet mondani dr. Kristófné dr. Makó Évának, aki igen nagyban járult hozzá, hogy a figyelmemet a mechanokémia felé fordítsa, és szintén neki is köszönhető, hogy az eredményeimet nemzetközi folyóiratokban publikálni tudtam. Szintén köszönet dr. Csetényi Lászlónak, amiért átfésülte mindig az angolomat egy-egy cikk beadása előtt.

És végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, dr. Korim Tamásnak, aki nélkül bele se kezdtem volna a PhD fokozat megszerzésébe. Az ő szakmai-, lelki-, érzelmi- és még sorolhatnám, hányféle támogatása nélkül egész biztos nem tartanék most itt. Szerencsésnek mondhatom magam, amiért a témavezetőm lett.

Köszönök mindent!

Veszprém, 2018. január

Soósné Balczár Ida Anna