

CARACTERISTICI MICROSTRUCTURALE ALE UNOR LIANȚI DE TIP GEOPOLIMER DIN CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ

MICROSTRUCTURE OF SOME FLY ASH BASED GEOPOLYMER BINDERS

MARIA GEORGESCU, IRINA CĂTĂNESCU*, GEORGETA VOICU

Universitatea Politehnica București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, București, România

Lianții de tip geopolimer reprezintă o categorie relativ nouă de lianți. Sunt materiale cu structură polimeră, tridimensională, cu caracter preponderent amorf, asemănători compozițional, feldspaților naturali. Aceste materiale se sintetizează pornind de la materiale pulverulente, silico-aluminoase, de tipul cenușilor de termocentrală, al zgurii de furnal sau metacaolinitului, prin activare cu soluții alcaline, de hidroxizi sau silicați, în principal.

Caracteristicile compoziționale și condițiile de procesare influențează formarea și caracteristicile microstructurale ale geopolimerilor și în consecință, dezvoltarea rezistențelor mecanice.

The geopolimer binders are relative new materials with three-dimensional polymer structures having a preponderant amorphous character compositional similar, natural feldspar. These materials are synthesised by the processing of silico-aluminates materials like fly ashes, granulated blast furnace slag, metakaolinite, with alkaline solutions like hydroxides or silicates. The compositional characteristics and processing peculiarities influence the geopolymers synthesis and microstructure. These factors influence the development of mechanical strengths.

The present paper brings information concerning the microstructural and compositional characteristics of some geopolymers synthesized from fly ash and NaOH solution in different conditions of curing.

Keywords: fly ash, geopolimer, microstructure, mechanical properties

1. Introducere

Geopolimerii reprezintă materiale polimere anorganice, cu structuri bi- sau tridimensionale, conținând legături de tip -Si-O-Al. Pot fi materiale de tip ceramică, sticlă, lianți, a căror obținere nu necesită tratamente termice la temperaturi ridicate, nu presupune emisii de noxe (CO₂, în principal) și, în plus, pot fi realizate pornind de la deșeurii/subproduse industriale (zgură de furnal, cenușă de termocentrală). Toate acestea, justifică aprecierea materialelor geopolimere ca fiind materiale "prietenoase".

Sinteza geopolimerilor presupune de fapt, activarea alcalină a unui material alumino-silicatic (zgură de furnal, cenușă de termocentrală, metacaolinit) cu o soluție alcalină de tip hidroxid sau și silicat.

Lianții de tip geopolimer au, în general, proprietăți asemănătoare cu ale cimentului portland, a cărui obținere presupune un consum mare de energie și implicații negative asupra mediului, prin degajarea de noxe - CO₂, în principal. Unele proprietăți ale lianților geopolimeri sunt chiar superioare celor ale cimentului portland. Este cazul stabilității la temperaturi ridicate, la anumite medii corosive, al capacității de imobilizare a unor substanțe nocive și foarte importantă este dezvoltarea rapidă a rezistențelor mecanice.

Din punct de vedere microstructural, lianții de tip geopolimer sunt preponderent amorf, produsul de reacție, rezultat al activării alcaline a

1. Introduction

Geopolymers represent inorganic polymeric materials, with structures bi- or tridimensional, containing -Si-O-Al- bonds type. They can be ceramics, glass, binders type materials, whose obtaining requires no heat treatment at high temperature, does not involve emission of pollutants (mainly CO₂) and, moreover, can be made from wastes/industrial by-products (blast furnace slag, fly ash). All this justify the assessment of geopolymers as "friendly" materials.

In fact, the geopolymers synthesis involves the alkaline activation of the aluminates-silicate material (blast furnace slag, fly ash, metakaolinite) with an alkaline solution type of hydroxide or/and silicate.

Geopolymers type binders have, in general, similar properties to those of Portland cement, whose obtaining requires high energy consumption and negative environmental implications by the release of pollutants - mainly CO₂. Some properties of the geopolymers binders are even better than those of Portland cement. Is the case of stability at high temperatures, the resistance to corrosive environments, and the immobilization capacity of harmful substances, and very important - the rapid development of mechanical strengths.

In terms of microstructure, the geopolymers binders are mainly amorphous, the product of alkaline activation of alumino-silicate material being an alkaline aluminosilicate hydrate gel, in which,

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40-214023831, e-mail: cati_catanescu@yahoo.com

materialului alumino-silicatic fiind un gel hidroalumino-silicatic alcalin, în care pot fi înglobate faze cristaline, nereacționate din materialul inițial, sau produși de reacție cu un anumit grad de cristalinitate, de tipul zeoliților [1-6].

Caracteristicile microstructurale sunt influențate de compoziția materialului alumino-silicatic inițial (unitar sau mixt), de natura și dozajul activatorului alcalin, de temperatura de sinteză a geopolimerilor, de durata de păstrare [7-9]. La rândul lor, caracteristicile microstructurale, inclusiv porozitatea și gradul de omogenitate al microstructurii constituie factori cu implicații puternice în dezvoltarea rezistențelor mecanice [5, 7, 9, 10].

Lucrarea prezintă aduce informații referitoare la caracteristicile microstructurale (și compoziționale) ale unor geopolimeri sintetizați din cenușă de termocentrală și soluție de NaOH, în condiții diferite de păstrare.

2. Cercetări experimentale

Pentru prepararea lianților de tip geopolimer, s-au utilizat două cenuși de termocentrală de proveniență românească, având caracteristicile compoziționale și de finețe de măcinare prezentate în tabelul 1.

some crystalline phases, consisting from unreacted initial material embedded in a matrix, consisting in reaction product with a certain degree of crystallinity, like zeolites type [1-6], could be embedded. .

The microstructural characteristics of the geopolymers are influenced by the initial composition of aluminosilicate material (unitary or blended), the nature and dosage of alkaline activator, geopolymers synthesis temperature, the curing time [7-9]. Moreover, the microstructural characteristics, including porosity and degree of homogeneity of microstructure, are factors with strong implications in the development of mechanical strengths [5, 7, 9, 10].

2. Material and methods

To prepare geopolymer type binders two fly ashes of Romanian origin were used. Their compositional characteristics and grinding fineness are presented in Table 1.

As alkaline activator was used NaOH - 12M solution, dosed in mixtures at a rate of 15% binder (the mixture of dry solid fly ash and NaOH).

For geopolymers synthesis, from mixtures of fly ash and NaOH solution, homogenized vigorously, were prepared micro-samples with

Tabelul 1

Caracteristici compoziționale și dispersionale ale cenușilor / Characteristics of fly ashes used

Cenușa de termocentrală Fly ash	Compoziția chimică / Chemical composition (%)								Suprafața specifică Specific surface area (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	R ₂ O	MgO	SO ₃	LOI	
T	48.93	21.72	10.01	10.70	3.72	2.61	1.21	1.10	5952
D	51.50	23.68	8.93	6.69	2.58	1.99	1.10	2.69	5908

Tabelul 2

Rezistența la compresiune a lianților de tip geopolimer / Compressive strengths of geopolymer binders

Indicativ probă Samples	Condiții de păstrare Curing conditions	Rezistența la compresiune (MPa) după: Compressive strenghts (MPa) after:				
		2 hours	5 hours	24 hours	7 days	28 days
T 21	Hydrothermal treatment, 100°C Tratament hidrotermal 100°C	24.27	25.10	29.55	34.88	44.77
T 22	Laboratory atmosphere Atmosfera laboratorului	0	0	0	32.80	43.82
D 38	Hydrothermal treatment, 100°C Tratament hidrotermal 100°C	18.37	19.63	22.15	27.52	35.74
D 39	Laboratory atmosphere Tratament hidrotermal 100°C	0	0	0	32	42.17

Ca activator alcalin, s-a utilizat NaOH – soluție 12 M, dozat în amestecurile liante ca substanță uscată, raportată la amestecul solid cenușă+NaOH.

Pentru sinteza geopolimerilor, din amestecurile de cenușă + soluție NaOH, omogenizate energetic , s-au preparat probe cubice cu latura de 20 mm. Acestea au fost tratate

20 mm size. The samples were hydrothermally treated at 100°C, 24 hours, and then were cured up to 7 (28) days in the laboratory atmosphere (air) (T = 20±2C, u.r. ~55%). In parallel, for comparison, a series of samples were stored only in the laboratory atmosphere. For these samples, the compressive strengths were determined. The values are presented in Table 2.

hidrotermal la 100°C, 24 ore, iar ulterior, s-au păstrat până la 7(28) zile, în atmosfera laboratorului ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, u.r. $\cong 55\%$).

În paralel, pentru comparație, o serie de probe s-au păstrat numai în atmosfera laboratorului. Pentru toate aceste probe s-a determinat rezistența la compresiune. Valorile sunt date în tabelul 2.

Prin analize electronomicroscopice SEM, difractometrice și de spectroscopie IR, s-au obținut informații privind caracteristicile microstructurale și compoziționale ale lianților geopolimeri, cu implicații asupra rezistențelor mecanice pe care aceștia le dezvoltă.

3. Rezultate experimentale

Analizele electronomicroscopice realizate pe fragmente de probe rezultate în urma determinărilor de rezistențe mecanice, au evidențiat unele deosebiri sub aspect morfologic și textural, în funcție de durata de păstrare (fig. 1-6).

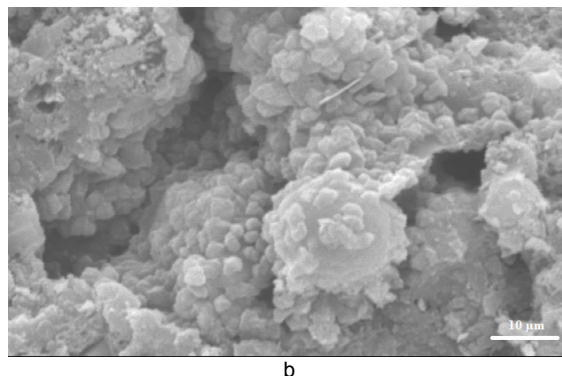
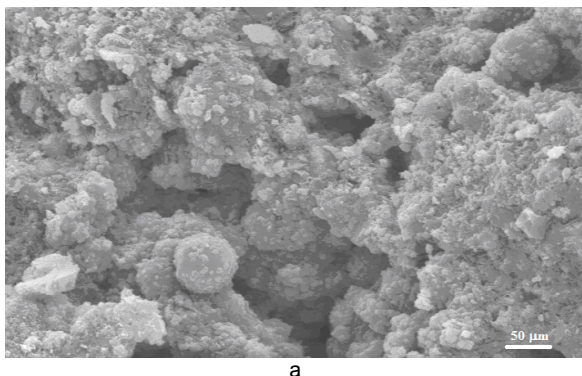


Fig. 1 - Imagini electronomicroscopice ale geopolimerului din cenușă T și NaOH 12M, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash T and NaOH 12M, synthesized by thermal treatment at 100°C for 24 hours.

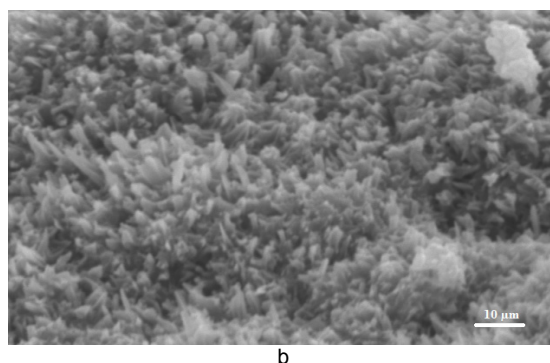
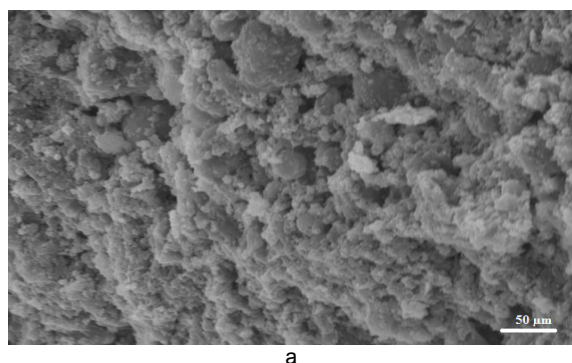


Fig. 2 - Imagini electronomicroscopice ale geopolimerului din cenușă T și NaOH 12M, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore și păstrat ulterior, 6 zile în aer / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash T and NaOH 12M, synthesized by thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air, for 6 days.

Pentru probele tratate hidrotermal 24 ore la 100°C, imaginile din figurile 1 și 4 relevă prezența produșilor de reacție de formă nedefinită, de presupus, în stare gelică, acoperind particule sferice de cenușă, incomplet reacționate.

Prin păstrarea ulterioară în atmosferă, 6 zile, microstructura geopolimerilor se densifică, produșii de reacție – cu morfologie neregulată, în

By scanning electron microscopy analysis (SEM), X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy, have received information on the microstructural and compositional characteristics of the geopolymer binders, with implications for the mechanical strength that they develop.

3. Results and discussion

Scanning electron microscopy analyses made on sample fragments, resulted in the mechanical strength determinations, have been revealed some differences in the morphological and texture appearance, depending on conditions and curing time of the samples (Figure 1-6).

For the samples hydrothermal treated 24 hours at 100°C, the images in Figures 1 and 4 reveal the presence of reaction product of an undefined shape, presumably, gel, covering spherical particles of fly ash, incompletely reacted.

Further keeping of the specimens in air, for the next 6 days, determine a denser geopolymer's

microstructure. The reaction products - with irregular morphology, in generally (Figure 2 and 5), show some tendency of order, as a granular mass of small particles ($<5\mu\text{m}$) – „meshwork” [11], with some tendency to increase in an unique direction (Figure 2b). These may be indication of a structuring process of the aluminate-silicate hydrate gel, which contribute to

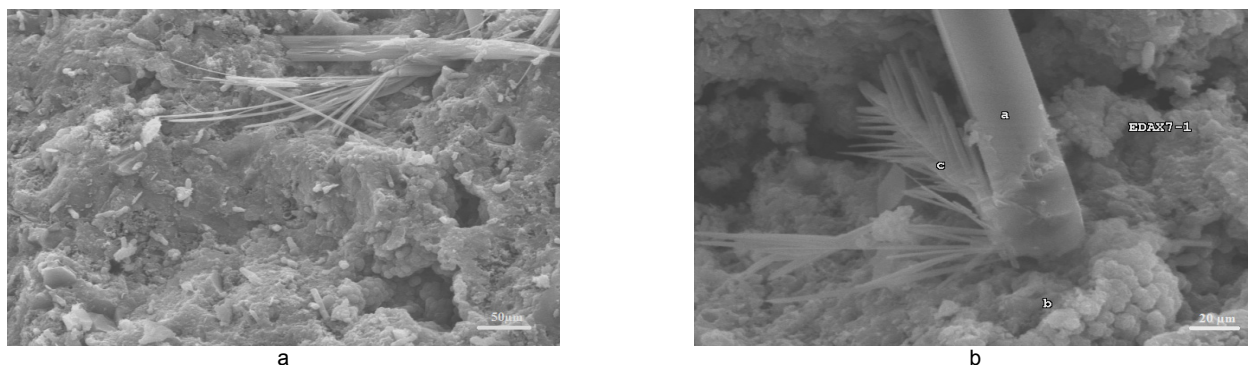


Fig. 3 - Imagini electronmicroscopice ale geopolimerului din cenuşă T și NaOH 12M, format prin păstrare 7 zile în aer / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash T and NaOH 12M, formed by keeping 7 days in air.

Tabelul 3

Date EDX pentru zona din figura 3b / EDX data areas of figure 3b

Zona Area	Elemente (%) / Elements (%)								Raport Si/Al Ratio Si/Al	Raport Na/Al Ratio Na/Al
	Ca	Ba	Fe	Na	Al	Si	S	K		
7.1	17.10	3.57	22.97	5.98	11.27	32.12	2.92	4.04	2.84	0.53
7.1 a	2.32	8.62	6.07	59.10	2.48	4.07	15.15	2.20	1.63	23.76
7.1 b	12.20	3.57	13.86	5.56	16.37	39.21	3.45	5.79	2.39	0.34
7.1 c	16.10	0.75	21.32	20.87	9.19	22.88	5.22	3.66	2.49	2.27

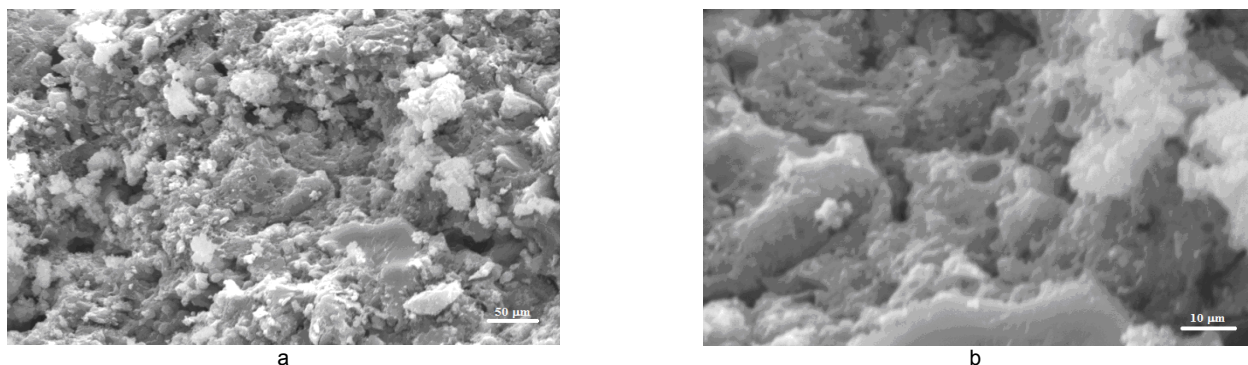


Fig. 4 - Imagini electronmicroscopice ale geopolimerului din cenuşă D și NaOH 12M, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash D and NaOH 12M, synthesized by thermal treatment at 100°C for 24 hours.

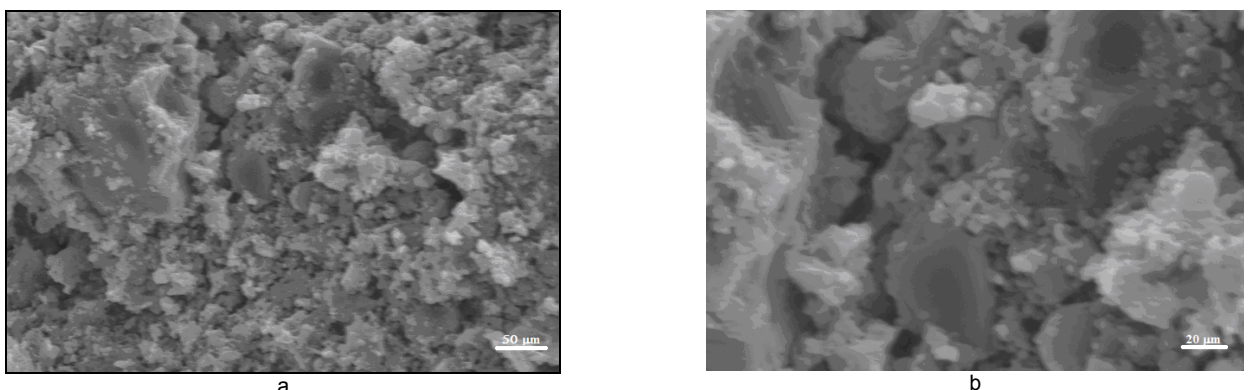


Fig. 5 - Imagini electronmicroscopice ale geopolimerului din cenuşă D și NaOH 12M, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore și păstrat ulterior, 6 zile în aer – probă din fractură / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash D and NaOH 12M, synthesized by thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air, for 6 days – fracture of sample.

general (fig. 2 și 5), prezintă o oarecare tendință de ordonare, ca o masă granulară de particule mici (< 5µm) - "meshwork"[11], cu oarecare tendință de creștere după o direcție (fig. 2b). Acestea pot

the mechanical strengths development (see Table 2).

Samples stored 7 days in the air (without preliminary heat treatment) showed some distinct

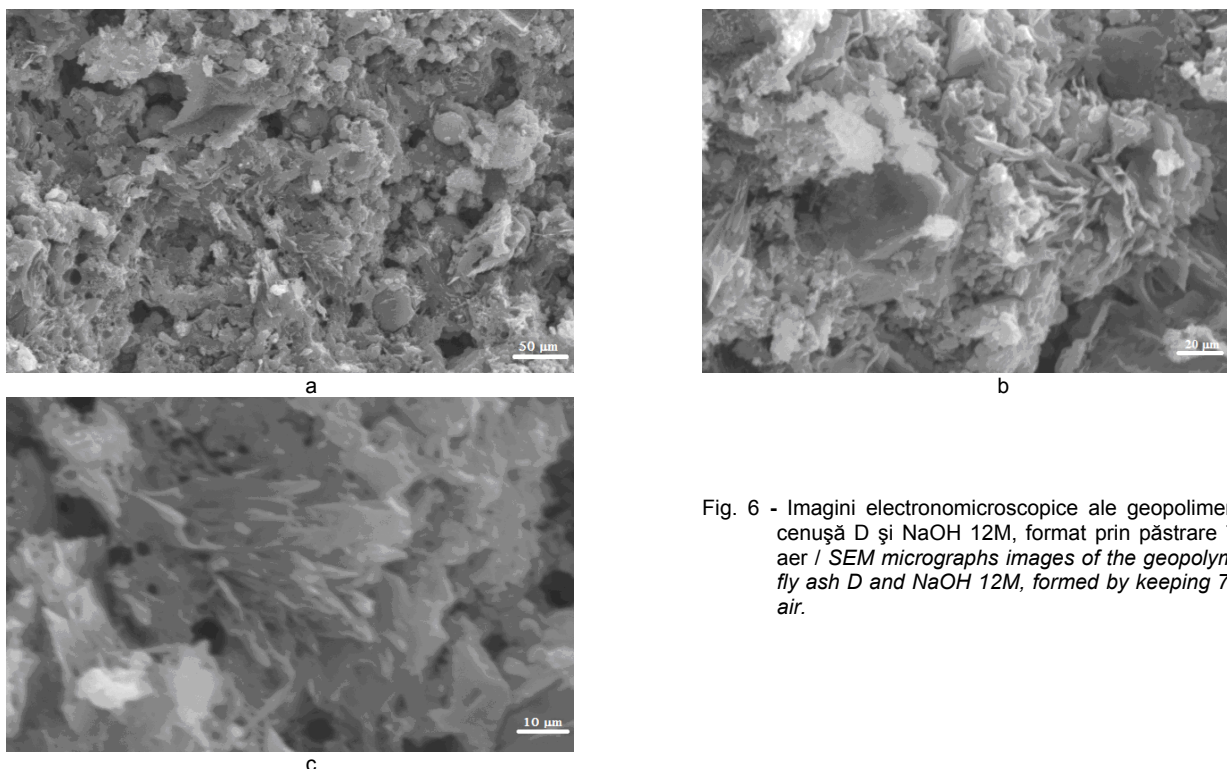


Fig. 6 - Imagini electronmicroscopice ale geopolimerului din cenușă D și NaOH 12M, format prin păstrare 7 zile în aer / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash D and NaOH 12M, formed by keeping 7 days in air.

constitui indicii privind un anumit proces de structurare a gelului hidroalumino-silicatic, cu contribuții în dezvoltarea rezistențelor mecanice (tabelul 2).

Probele păstrate 7 zile în atmosferă (fără tratament termic preliminar) au prezentat unele particularități microstructurale mai deosebite, comparativ cu cele tratate termic.

În masa de produși de reacție cu morfologie nedefinită (fig. 3 și 6) apar formațiuni fibroase

microstructural features, compared with those thermal treated. Into reaction product mass, with indefinite morphology (figure 3 and 6), arise fibrous appearances (Figures 3a, b and 6 c) or foliated (Figures 6 a, b).

The fibrous appearances can be Na_2CO_3 crystals formed by carbonation of unreacted NaOH in the atmosphere [11, 12]. EDX analysis of specific area - 3b image, led to the data presented in Table 3. The major reaction product (7.1 and

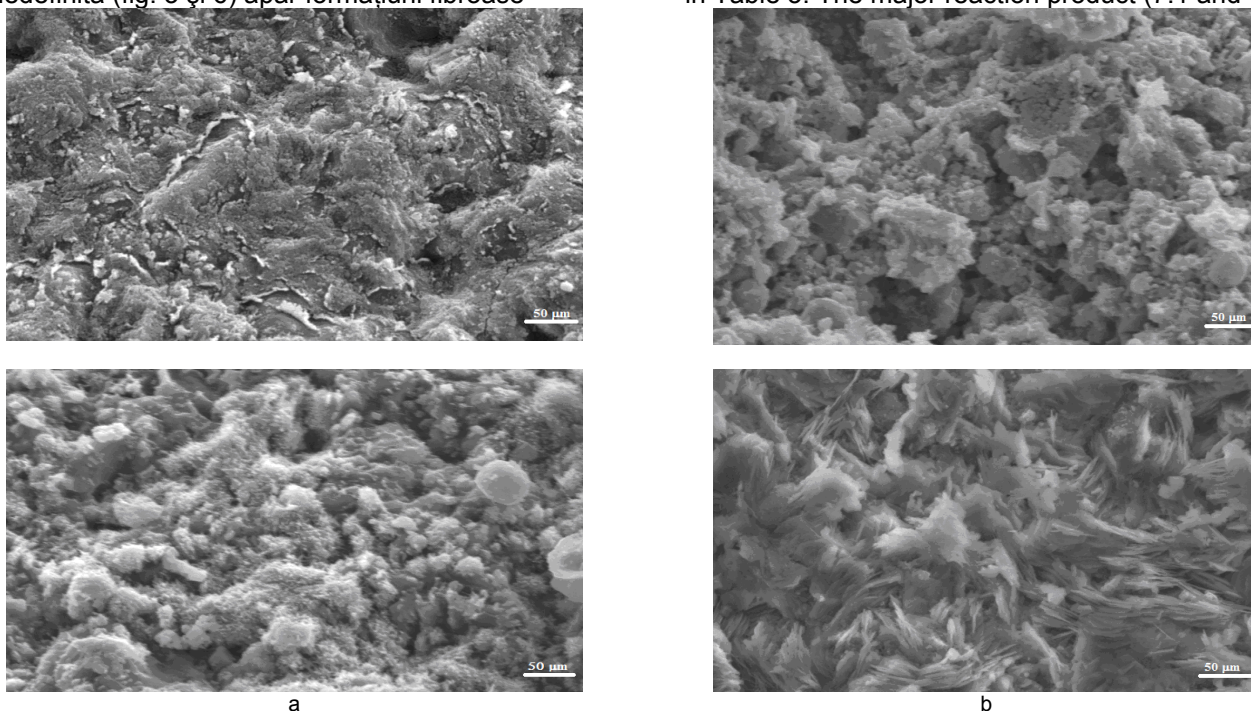


Fig. 7 - Imagini electronmicroscopice ale geopolimerului din cenușă D și NaOH 12M, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore și păstrat ulterior, 6 zile în aer: a – crustă; b – zona de interfață / SEM micrographs images of the geopolymer from fly ash D and NaOH 12M, synthesized by thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air, for 6 days: a- films, b- interface area.

(fig. 3a,b fig. 6c) sau foioase (fig. 6a, b).

Formațiunile fibroase pot reprezenta cristale de Na_2CO_3 formate prin carbonatarea în atmosferă a NaOH nereacționat [11, 12]. Analiza prin EDX a unor zone punctuale din imaginea 3b a condus la datele prezentate în tabelul 3.

Produsul de reacție majoritar (7.1 și 7.1b) este caracterizat prin raport $\text{Si}/\text{Al} = 2,84$ și $2,39$ și raport mic Na/Al (0,53 respectiv 0,34) – valori caracteristice pentru hidroalumino-silicații alcalini de tip zeolitic, formați în lianții geopolimeri [1, 3, 12]. Este de presupus și înglobarea de Ca în acești produși.

Pentru zona 7.1a este caracteristic un raport mic Si/Al (1,63) și un raport foarte mare Na/Al (23,76), acesta sugerând un alt compus cu Na decât faza de tip zeolit. Considerând morfologia acestei formațiuni și unele informații de literatură, ea poate fi apreciată ca reprezentând Na_2CO_3 bine cristalizat. Și zona 7.1c, cu raport Na/Al destul de mare (2,27), dar și raport Si/Al suficient de mare (2,49) poate fi apreciată ca reprezentând o varietate carbonată de hidroalumino-silicați cu Na și Ca .

Probele de geopolimer tratate termic la 100°C , 24 ore și apoi păstrate în atmosferă 6 zile au prezentat – la suprafață – pelicule subțiri, de culoare albă, care au putut fi desprinse ușor (fragmentate). Analizate prin microscopie electronică SEM, au condus la imagini de tipul celor prezentate în figura 7a. Zona de sub peliculă (crustă), considerată ca zonă de interfață, a prezentat o morfologie mult diferită, așa cum relevă figura 7b. Comparativ cu crusta, care prezintă o morfologie a produșilor de reacție neregulată, caracteristică geopolimerilor slab structurați, în zona de interfață apar și unele formațiuni fibroase, uneori aglomerate în mănunchiuri (fig. 7b). Acestea pot reprezenta Na_2CO_3 format ca produs al carbonatării atmosferice. Acest compus a fost identificat prin difracție de raze X și în pelicula de la suprafața probelor.

Spectrele IR realizate pe geopolimerii preparați din cenușa T prezintă unele deosebiri ale benzilor de absorbție – ca poziție și amplitudine, față de spectrul cenușii inițiale (fig. 8).

Spectrul IR al cenușii prezintă benzi bine conturate, chiar ample, la:

- 1075 cm^{-1} – atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor Si-O și Al-O [1];
- 465 cm^{-1} – atribuită vibrațiilor de deformație ale legăturilor Si-O ;
- 797 cm^{-1} – atribuită legăturilor de vibrație Al-O .

Principalele modificări care se înregistrează pe spectrele IR ale geopolimerului, după tratamentul hidrotermal și respectiv, păstrare ulterioară în atmosferă (fig. 8 $T_{21.1}-T_{21.3}$) constau în:

- deplasarea benzii principale (1075 cm^{-1}) către numere de undă mai mici ($1003-998\text{ cm}^{-1}$), paralel cu diminuarea amplitudinii, ceea ce sugerează

7.1b zones) is characterized by the ratio $\text{Si}/\text{Al}=2.84$ and 2.39 , and lower Na/Al ratio (0.53 and 0.34) - characteristic values for alkaline hydroaluminate-silicates zeolite type, formed in geopolymer binders [1, 3, 12]. It is assumed also, the inclusion of Ca in this product.

For 7.1a area a small Si/Al ratio (1.63) and a high Na/Al ratio (23.76), are characteristic, suggesting that another compound than the Na-type zeolite phase is formed. Considering the morphology of this structure and some information from literature, it could be appreciated as representing Na_2CO_3 well crystallized. The 7.1 c area, with a quite high Na/Al ratio (2.27), and Si/Al ratio also sufficiently high (2.49) could be appreciated as representing a variety of carbonated hydroalumino - silicates of Na and Ca .

The geopolymer samples cured at 100°C for 24 hours and then kept for 6 days in air, submitted - on the surface - white, thin films, which could be detached easily (fragmented). The electron microscopy SEM analyzes showed the images like those presented in the Figure 7a. The area under the film (shell), considered as the interface area, has presented a much different morphology, as revealed the Figure 7b. In comparison with the film, which presents an irregular morphology of reaction products, proper to few crystallized geopolymers, in the interface area appear some fibrous crystals, sometimes crowded in bundles (Figure 7.b). They can be considered as Na_2CO_3 formed by atmospheric carbonation. This product was identified by X-ray diffraction too, and into the film from the sample's surface.

IR spectra performed on geopolymers prepared from fly ash T present some differences regarding the absorption bands - the position and amplitude - in comparison with the fly ash spectrum (Figure 8).

IR spectrum of fly ash shows the following absorption bands:

- 1075 cm^{-1} - attributed to the asymmetric vibrations of bonds Si-O and Al-O [1];
- 465 cm^{-1} - attributed to the deformation vibrations of Si-O bonds;
- 797 cm^{-1} - attributed to Al-O bonds vibration.

The main changes that are recorded on the geopolymer IR spectra, after hydrothermal treatment and then, subsequent storage in the atmosphere (figure 8 $T_{21.1}-T_{21.3}$), consist in:

- the shifting of the main band (1075 cm^{-1}) to smaller wave numbers ($1003-998\text{ cm}^{-1}$), parallel with the decrease of amplitude, which suggests the solubilisation and polycondensation processes, with partial substitution of SiO_4^{5-} groups, in the newly formed network [3]; the valences compensation is achieved by Na^+ ions; the movement is significantly for the thermal treated sample and practically does not change, for the curing in air, but its amplitude decreases.

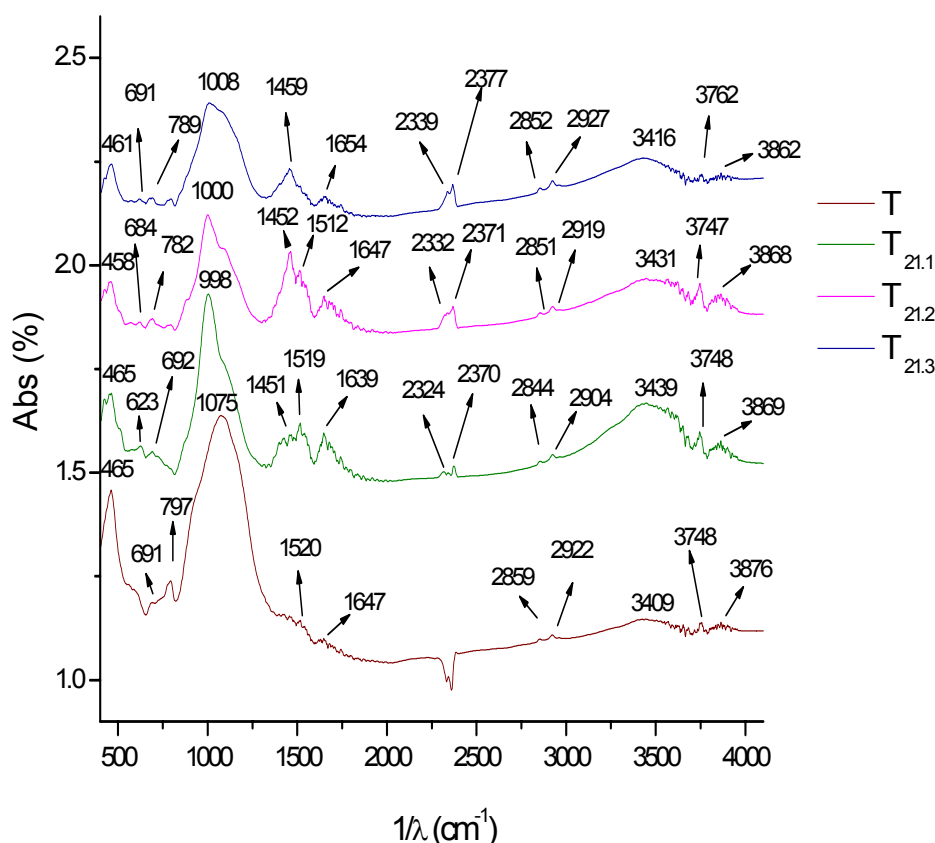


Fig. 8 - Spectre IR ale cenușii T și ale liantului geopolimer preparat din cenușă T și NaOH 12 M, după: – tratament hidrotermal la 100°C, 24 ore ($T_{21.1}$); – păstrare 6 zile în atmosferă, ulterior tratamentului hidrotermal ($T_{21.2}$); – păstrare 27 zile în atmosferă, ulterior tratamentului hidrotermal ($T_{21.3}$) / IR spectra of fly ash T (T) and geopolimer binder prepared from fly ash T and NaOH 12M, after: - thermal treatment at 100°C for 24 hours ($T_{21.1}$); - thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air for 6 days ($T_{21.2}$); - thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air for 27 days ($T_{21.3}$).

procesele de solubilizare și policondensare, cu substituția parțială a grupărilor SiO_4^{4-} cu grupări AlO_4^{5-} , în rețeaua nou formată [3]; compensarea valențelor se face prin ioni Na^+ ; deplasarea este importantă pentru proba tratată termic și nu se modifică practic, la păstrarea în aer, dar diminuează amplitudinea ei;

- dispariția benzii de la 797 cm^{-1} , ceea ce indică consumarea Al coordinat tetraedric [3];

- apariția unor benzi noi, la aproximativ 3450 cm^{-1} și 1650 cm^{-1} , care aparțin legăturilor de vibrație H-O și respectiv H-OH din produșii de reacție hidroaluminosilicatici;

- banda bine conturată, de la aproximativ 1450-1500 cm^{-1} corespunde legăturilor C-O din carbonații alcalini formați sub acțiunea CO_2 atmosferic.

Analizele difractometrice, realizate pe un liant geopolimer din cenușă T, sintetizat prin tratament hidrotermal la 100°C – 24 ore și ale probelor păstrate ulterior în atmosferă, până la 7 zile, respectiv 28 zile, sunt prezentate în figura 9- $T_{21.1}$ - $T_{21.3}$.

Pe difractogramele geopolimerului se menține un mic halou, în intervalul $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$ (existent și pe difractograma cenușii, care sugerează prezența unor faze slab cristaline - (de

- the disappearance of the band at 797 cm^{-1} , what point out the consumption of tetrahedral coordinated Al [3];

- the appearance of a two new bands, at about 3450 and 1650 cm^{-1} , which belonging to vibration bonds H-O and H-OH from hydroaluminosilicates reaction products;

- a well outlined band, at about 1459 - 1500 cm^{-1} , is attributed to C-O bond from alkali carbonates formed by atmospheric CO_2 action.

X-ray diffraction analysis, performed on a geopolimer binder from T fly ash, hydrothermal synthesized at 100°C - 24 hours, then cured in the air, up to 7 and 28 days respectively, are presented in Figure 9.

On geopolimer's X-ray patterns (Figure 9 - $T_{21.1}$ - $T_{21.3}$) is present a small halo, in range of $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$ (existing on X-ray pattern of fly ash too - figure 9 - T) what suggest the presence of poorly crystalline phases (nano-sized) - geopolimeric gel. As crystalline compounds are found a part of the fly ash compounds – quartz, mullite, hematite, near whom some reaction products are identified. These have a certain crystallization degree being of type zeolites: hershelit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [12,13], phylipsit $\{\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\}$ – this last favored by

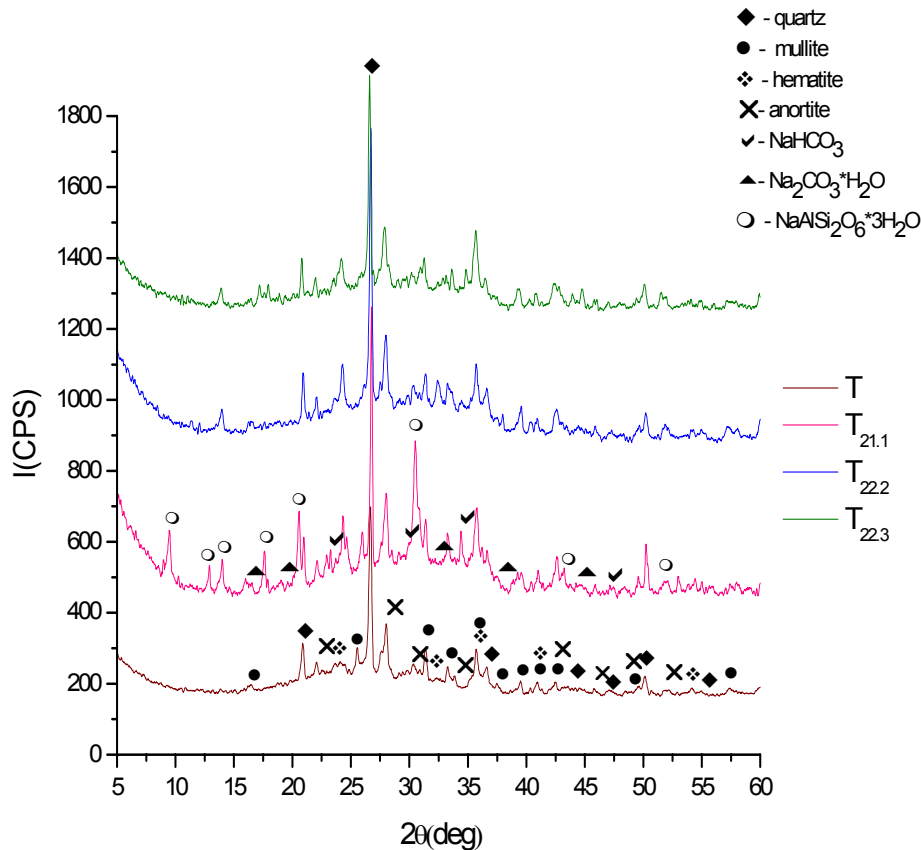


Fig. 9. - Difractograme ale cenușii T (T) și ale liantului geopolimer din cenușă T și NaOH 12M: – după 24 ore tratament hidrotermal la 100°C ($T_{21.1}$); – păstrare 6 zile în atmosferă, ulterior tratamentului hidrotermal ($T_{21.2}$); – păstrare 27 zile în atmosferă, ulterior tratamentului hidrotermal ($T_{21.3}$) / X-ray patterns of fly ash T (T) and geopolymer binder prepared from fly ash T and NaOH 12M, after: - thermal treatment at 100°C for 24 hours ($T_{21.1}$); - thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air for 6 days ($T_{21.2}$); - thermal treatment at 100°C for 24 hours, and then kept in air for 27 days ($T_{21.3}$)

dimensiuni nano) – gelul geopolimeric. Ca și compuși cristalini, se regăsesc o parte din compușii constituenți ai cenușii – cuarț, mulit, hematit, alături de care există și produși de reacție cu un anumit grad de cristalinitate, de tipul zeoliților – hershelit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [12, 13], phylipsit $\{\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ - favorizat de tratamentul hidrotermal [14]. Pe lângă astfel de produși, difractogramele sugerează, prin interferențe de mică intensitate, și prezența unor carbonați alcalini, în bună corelare cu spectrele IR și cu analizele electronomicroscopice.

4. Concluzii

- Analizele electrono-microscopice SEM (cuplate cu EDX), în corelare cu analizele de difracție de raze X, sugerează formarea ca produși de reacție în lianții de tip geopolimer, după tratament hidrotermal, a unor hidroaluminosilicați (de tipul hidroxisodalitului), preponderent gelici.

- Păstrarea ulterioară în aer, până la 7, respectiv 28 zile, determină o anumită densificare a produșilor de reacție și unele modificări în caracteristicile morfologice, care exercită o influență favorabilă asupra dezvoltării rezistențelor mecanice.

hydrothermal treatment [14]. Near such of product, the X-ray patterns suggest the presence of alkali carbonates too, in good correlation with IR spectra.

4. Conclusions

- Scanning electron microscopy (coupled with EDX) analysis, in correlation with Rx diffraction analysis, suggests the formation as reaction products after thermal treatment, of sodium aluminatesilicates (hydroxisodalite type) preponderantly gelic.

- The subsequent curing in air, up to 7 and 28 days, induces a certain densification of the reaction products with some modifications in morphological characteristics, which exert a favourable influence on mechanical strengths development.

- The curing in atmosphere, without initial thermal treatment, determines a slower kinetic of interaction processes, with formation of some heterogeneous microstructure containing fine grained particles and some fibrous crystals.

• Păstrarea continuă, numai în aer, fără tratament termic inițial, determină o cinetică mai lentă a proceselor de interacție (geopolimerizare), cu formarea unei microstructuri heterogene, fin granulară, conținând unele cristale fibroase.

Acest studiu a fost realizat în cadrul programului de pregătire doctorală European Social Fond (ESP) (Contract no. POSDRU/6/1.5/S/19).

REFERENCES

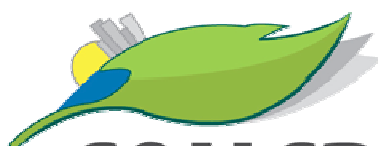
1. D. Khale and R. Chandhary, Mechanism of geopolimerisation and factors influencing its development: a review, Journal of Materials Science 2007, **43**, 720.
2. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry & applications, 2nd edition, Institute Geopolymer, Saint-Quentin, 2008.
3. A. Palomo, M.W. Grutzek, and M.T. Blanco, Alkali activated fly ashes. A cement for the future, Cement and Concrete Research, 1999, **29**, 1323.
4. M. Smücker and K.D.J. MacKenzie, Microstructure of geopolimer materials based on fly ash, Ceramic International, 2005, **31**, 433.
5. F. Skvara, L. Kopecky, J. Nemecek, and Z. Bittnar, Microstructure of geopolimer materials based on fly ash, Ceramics-Silikaty 2006, **50** (4), 208.
6. M. Georgescu, N. Sacă, and G. Voicu, Hydration-hydrolysis processes in blended cements, with limestone filler and fly ash content, Romanian Journal of Materials 2008, **38**(4) 260.
7. D. Ravikumar, S. Peethamparan and N. Neithalath, Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder, Cement and Concrete Research (2010), in press.

Acknowledgements

This study has been made within the PhD Programme founded by European Social Fond (ESP) (Contract no. POSDRU/6/1.5/S/19).

8. S. Kumar, R. Kumar, T.C. Alex, A. Bandopadhyay and S.P. Mehrotra, Influence of reactivity of fly ash on geopolimerisation, Advances in Applied Ceramics 2007, **106** (3).
9. S.S. Park and H.Y. Kang, Strength and microscopic characteristics of alkali-activated fly ash cement, Korean Journal Chemical Engineering 2006, **23** (3), 367.
10. M. Stevenson and K. Sagoe-Crentsil, Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymer, Journal of Materials Science, 2005, **40**, 4247.
11. W.M. Kriven, J.I. Bell, and M. Gordon, Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolimers and geopolimer matrix composites, Ceramic Transactions, 2003, **153**, 227.
12. M. Criado, A. Palomo, and A. Fernandez-Jimenez, Alkali activation of fly ash. Part I – Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel, 2005, **84**, 2048.
13. J.P. Hos, Cormick and L.T. Byrne, Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer, Journal of Materials Science, 2002, **37**, 2311.
14. D. Kalousek, J.Bens, M., Urbanova, J. Antonova, V. Hulinsky, and J. Vorel, Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate free) geopolimers, Journal of Materials Science, 2007, **42**, 9267.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



12 – 14 October 2011. Perth, WA.

CONCRETE 2011

BUILDING A SUSTAINABLE FUTURE

The Concrete Institute of Australia's 25th Biennial Conference will be held in Perth, Western Australia, from Wednesday 12 October to Friday 14 October 2011.



Topics: Sustainability research and applications
Technology research and applications
Durability research and applications
Structures research
Analysis and design
Project case studies

Contact: <http://concrete2011.com.au/>
