



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice și Nanomaterialelor

TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale liante activate alcalin cu proprietăți intumescente

Rezumat

Autor

Ing. Adrian-Ionuț NICOARĂ

Conducător de doctorat

Prof. dr. ing. Alina BĂDĂNOIU

București, 2019

Cuprins

PARTEA I : Studiu de literatură.....	3
1. Lianți cu activare alcalină. Definiție și constituenți	3
1.1. Noțiuni generale	3
1.2. Constituenți principali	4
1.2.1 Surse de aluminosilicați	5
1.2.2. Activatorul alcalin.....	6
1.3. Mecanismul procesului de interacție.....	9
2. Lianți cu activare alcalină pe bază de deșeuri de sticlă	12
2.1.1. Constituenți, procesare, proprietăți.....	12
2.1.2. Comportarea la foc a materialelor obținute prin activarea alcalină a unor amestecuri cu conținut de deșeuri de sticlă	14
3. Lianți boro-silicatici obținuți prin activarea alcalină a unor deșeuri industriale (AABSIP)	16
4. Materiale intumescente.....	19
4.1. Definiție și tipuri	19
4.2. Materiale intumescente pe bază de silicați alcalini	20
Partea a- II-a – Rezultate și contribuții originale	22
5. Materiale și metode	22
5.1. Materiale utilizate în producerea de AABSIP.....	22
5.2. Metode de preparare și caracterizare.....	24
5.2.1. Realizarea materialelor activate alcalin (AASIBP)	24
5.2.2. Metode de caracterizare și testare.....	27
6. Procese care au loc în sistemul borax - hidroxidul de sodiu	31
6.1 Concluzii.....	37
7. Polimeri anorganici borosilicatici (AABSIP).....	38
7.1. Influența fineții de măcinare a precursorului solid (pulbere de sticlă) asupra compoziției și proprietăților polimerilor anorganici borosilicatici (AABSIP)	38
7.1.1. Comportarea pastelor de AABSIP la temperaturi ridicate	41
7.2. Influența naturii și dozajului activatorului alcalin asupra compoziției și a principalelor proprietăți ale polimerilor anorganici borosilicatici (AABSIP).....	46
7.3. Influența dozajului de borax asupra compoziției și proprietăților polimerilor anorganici borosilicatici (AABSIP).....	51
7.3.1. Comportarea la tratament termic	55
7.4. Concluzii	63
8. Materiale activate alcalin cu adaos de cenușă de termocentrală	65

8.1.	Concluzii.....	69
9.	Acoperiri pe bază de materiale activate alcalin (AABSIP) pentru protecție pasivă la foc a elementelor de construcție	70
9.1.	Comportarea la foc a acoperirilor de AABSIP depuse pe substrat de oțel	71
9.2.	Comportarea la foc a acoperirilor de AABSIP depuse pe substrat de polistiren expandat.....	79
9.3.	Comportarea la foc a acoperirilor depuse pe substrat de rigips	84
9.4.	Concluzii	92
10.	Mortare intumescente.....	93
10.1.	Mortare pe bază de materiale activate alcalin cu diferite agregate (nisip cuarțos și deșeu de titan)	94
10.1.1.	Mortare pe bază de materiale activate alcalin (AABSIP) cu agregate de nisip cuarțos	94
10.1.2.	Mortare pe bază de materiale intumescente de tip AABSIP cu agregat alternativ - deșeu de titan.	111
10.2.	Mortare pe bază de materiale activate alcalin cu adaos cenușă de termocentrală și diferite tipuri de agregate	124
10.3.	Mortare pe bază de sticlă activată alcalin cu adaos de ciment portland respectiv ciment aluminos.....	131
10.4.	Concluzii.....	135
11.	Vopsele cu conținut de materiale activate alcalin (AABSIP) pentru protecție la foc.	136
11.1.	Realizarea vopselelor intumescente și depunerea peliculelor pe suport.....	136
11.2.	Metode de testare.....	137
11.3.	Rezultate și discuții.....	138
11.4.	Concluzii.....	144
12.	Concluzii generale	146
13.	Contribuții originale.....	151
14.	Perspectivă de viitor.....	152
15.	Bibliografie	154

Materiale liante activate alcalin cu proprietăți intumescente

Considerând stadiul cunoașterii în domeniu, la momentul începerii acestei teze de doctorat, principale obiective urmărite au fost:

- Realizarea și caracterizarea unor materiale de tipul polimerilor anorganici borosilicați activați alcalin (AABSIP), prin activarea alcalină a unor deșeuri de sticlă cu/fără adaosuri de cenușă de termocentrală.
- Investigarea influenței unor parametrii compoziționali (natura, dozajul și finețea de măcinare a constituenților) și de procesare (temperatura și condițiile de întărire) asupra unor proprietăți (densitate, rezistență mecanică, comportarea la temperatură ridicată etc.).
- Identificarea unor compoziții care să permită realizarea de blocuri sau acoperiri intumescente pe diverse suporturi, pentru protecție pasivă la foc.

Teza de doctorat este structurată în două părți.

Prima parte constă într-un studiu de literatură în care se prezintă o sinteză a informațiilor actuale referitoare la materialele activate alcalin. Sunt prezentate materiale obținute prin activarea alcalină a cenușii de termocentrală [1–7], zgurii de furnal [2, 8, 9], nămolului roșu - deșeu rezultat în prelucrarea bauxitei [10–13], folosind ca activator alcalin hidroxidul de sodiu [14–21]. De asemenea, se prezintă sinteza și proprietățile unor materiale activate alcalin pe bază de deșeuri de sticlă [13, 22].

Partea a doua, care este structurată în 7 capitole, prezintă contribuțiile proprii care au vizat dezvoltarea acestui tip de materiale (AABSIP).

În primul capitol al celei de-a doua părți (**capitolul 5**) se face o descriere a materiilor prime și materialelor utilizate în activitatea experimentală precum și a metodelor de sinteză a materialelor de tip AABSIP. Metodele de analiză folosite pentru caracterizarea acestor materiale au fost: difracția de raze X (XRD), granulometria laser, microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectroscopia dispersivă în energie (EDX), spectroscopie IR, analize termice (TG și ATD). De asemenea, pentru verificarea comportării la foc (sau la temperatură ridicată) s-au realizat teste specifice precum și determinări ale variației de masă și de volum.

Rezultatele obținute și interpretarea acestora sunt prezentate în capitolele următoare.

În **capitolul 6** se prezintă informații despre modul de interacțiune a boraxului cu activatorul alcalin (soluție de hidroxizi de sodiu). Pentru a înțelege aceste interacții s-au realizat

Materiale liante activate alcalin cu proprietăți intumescente

paste în compoziția cărora care s-a utilizat atât borax anhidru (A) cât și borax hidratat (H), în diferite dozaje.

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt:

- s-a constatat că la amestecarea soluției de NaOH cu boraxul (A sau H) se produce o rigidizare a sistemului; viteza acestui proces depinde de dozajul și natura constituenților;
- principalul compus cristalin identificat prin difracție de raze X în pastele obținute prin amestecarea soluției de NaOH cu borax este metaboratul de sodiu hidratat;
- imaginile de microscopie electronică arată prezența unor faze cu morfologie specifică metaboratului de sodiu hidratat.

O parte dintre informațiile obținute în acest studiu au fost publicate în lucrarea [23].

Capitolul 7 prezintă un studiu amplu referitor la influența unor parametri compoziționali și de procesare asupra principalelor proprietăți ale sistemelor de tip AABSIP, pe bază de pulbere de sticlă.

Parametrii studiați au fost: finețea de măcinare a sticlei, dozajul și compoziția activatorului alcalin și dozajul de borax (H).

Finețea de măcinare a pulberii de sticlă joacă un rol important în procesul de sinteză a pastelor de tip AABSIP precum și a comportării acestora la temperatură ridicată (proces intumescenț). O finețe mai mare a pulberii de sticlă (corespunzătoare unei suprafețe specifice Blaine de 3000 cm²/g) a condus la obținerea unor materiale de tip AABSIP pentru care, în urma tratamentului termic, s-a înregistrat o creștere importantă de volum - de 4 ori mai mare comparativ cu cele în care s-a folosit o pulbere de sticlă cu o suprafață specifică Blaine de 2100 cm²/g.

Compoziția activatorului alcalin (soluție de NaOH și/sau KOH) influențează lucrabilitatea pastelor AABSIP – când s-a utilizat doar hidroxidul de sodiu în combinație cu boraxul hidratat și pulberea de sticlă pasta s-a rigidizat foarte repede; utilizarea hidroxidului de potasiu în combinație cu boraxul hidratat și pulberea de sticlă, determină o rigidizare mult mai lentă, pastele având o lucrabilitate mult mai bună, pentru o perioadă mai lungă de timp.

Principalul compus cristalin identificat prin difracție de raze X în pastele de AABSIP întărite este NaB(OH)₄·2H₂O, indiferent de compoziția activatorului alcalin (soluție NaOH cu/fără KOH).

Materiale liante activate alcalin cu proprietăți intumescente

Pastele liante de tip AABSIP studiate prezintă un comportament intumescent - o creștere importantă a volumului și a porozității, atunci când sunt supuse tratamentului termic.

Valorile rezistențelor la compresiune ale pastelor de AABSIP, înainte de tratamentul termic (inițial), sunt cuprinse între 2 și 14 MPa (și cresc cu creșterea conținutului de KOH din compoziția activatorului alcalin); procesul de intumescență, care apare la tratamentul termic al probelor, determină o scădere importantă a rezistenței la compresiune, explicabilă prin creșterea importantă a porozității.

O parte dintre informațiile obținute în acest studiu au fost publicate în lucrarea [24].

În **capitolul 8** se prezintă influența substituiri parțiale a pulberii de sticlă cu un alt deșeu – cenușa de termocentrală. Utilizarea cenușii de termocentrală ca substituent al pulberii de sticlă (5% și 10% procente masice) determină o creștere cu aproximativ 50°C a temperaturii de activare a fenomenului de intumescență.

Rezistențele la compresiune ale pastelor de tip AABSIP cu conținut de cenușă de termocentrală sunt mai mici comparativ cu cele pe bază de pulbere de sticlă, dar cresc important când tratamentul termic are loc la temperatura de 250°C; apariția fenomenului de intumescență, care determină creșterea porozității acestor materiale, conduce la scăderea rezistenței la compresiune.

În **capitolul 9** se prezintă date referitoare la utilizarea unor astfel de materialele de tip AABSIP ca acoperiri pentru protecția pasivă la foc a unor materiale utilizate în construcții: elemente de oțel, polistiren expandat și rigips.

Rezultatele obținute permit formularea următoarelor concluzii:

- în cazul substratului de oțel, acoperirea cu materialul intumescent de tip AABSIP poate menține, în anumite condiții, temperatura „feței reci” (opusă feței pe care se aplică flacăra) sub 500°C; această temperatură este considerată critică pentru rezistența elementelor structurale din oțel;

- în cazul plăcilor de polistiren expandat, acoperirea lor cu materiale de tip AABSIP prelungește timpul în care are loc distrugerea substratului, prevenind astfel propagarea rapidă a focului și reducerea riscurilor asociate incendiilor;

- pentru plăcile de rigips acoperite cu materialele intumescente de tip AABSIP studiate, s-a constatat o îmbunătățire a comportării la foc: scade viteza de propagare a distrugerii

substratului de carton, ca urmare a scăderii transferul termic pe lungimea și grosimea plăcii de rigips, ceea ce poate preveni propagarea incendiilor în compartimente adiacente.

În **capitolul 10**, se prezintă un studiu amplu, referitor la obținerea și proprietățile unor mortare pe bază de AABSIP, în care s-au folosit două tipuri de agregat: obișnuit - nisip cuarțos și alternativ - un deșeu industrial obținut prin procesare mecanică a lingourilor de titan (DSiC).

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt:

- creșterea de volum (fenomenul de intumescență) înregistrată în cazul mortarelor AABSIPS este mai mică în comparație cu cea determinată pentru pastele de AABSIP corespunzătoare; datele obținute confirmă rolul important al pastei de AABSIP în procesul de intumescență;
- substituirea parțială a pulberii de sticlă cu cenușa de termocentrală, ciment portland sau ciment aluminos modifică temperatura la care apare fenomenul de intumescență a mortarelor de tip AABSIP; substituirea pulberii de sticlă cu 20% ciment aluminos face ca la tratamentul termic până la temperatura de 700°C să nu se mai înregistreze fenomenul de intumescență;
- natura agregatului folosit la prepararea mortarelor (nisip sau deșeu titan-DSiC) influențează atât fenomenul de intumescență cât și rezistențele mecanice ale mortarelor; s-a constatat că mortarele preparate cu agregat alternativ (deșeu DSiC) prezintă creșteri de volum mult mai mici comparativ cu mortarele preparate cu nisip cuarțos și au rezistențe mecanice inițiale mai mici;
- pe baza proprietăților AABSIP evaluate în acest studiu, o utilizare potențială a acestor materiale poate fi ca blocuri (cărămizi) pentru protecția pasivă împotriva incendiilor în clădirile civile și industriale.

O parte din rezultatele obținute în acest studiu au fost publicate în [25].

Ultimul capitol (**capitolul 11**) prezintă o serie de rezultate referitoare la obținerea unor vopsele cu conținut de filler intumescent – AABSIP. Pulberile intumescente obținute prin măcinarea unei paste AABSIP, au fost dispersate în două tipuri de lianți acrilici și într-o vopsea lavabilă comercială.

S-a constatat că:

- un rol important în obținerea unor vopsele intumescente eficiente, îl are dozajul de filler AABSIP; creșterea dozajului de AABSIP și creșterea grosimii peliculei depuse pe

Materiale liante activate alcalin cu proprietăți intumescente

suportul de oțel, intensifică procesul de intumescență (specific pentru materialele AABSIP) și întârzie creșterea temperaturii substratului;

- rezultatele obținute sunt promițătoare, dar se impune continuarea acestor cercetări cu utilizarea unui dozaj mai mare de materiale AABSIP și aprecierea comportării la foc a vopselelor (peliculelor) obținute, prin teste specifice (standardizate).

O parte din rezultatele prezentate în acest capitol au stat la baza redactării lucrării [26].
Lucrarea se încheie cu un capitol de concluzii generale.

Principalele contribuțiile originale aduse de această teză de doctorat sunt:

- 1) Sinteza și caracterizarea unor materiale borosilicatic activate alcalin (AABSIP) pornind de la deșuri municipale de sticlă. Cercetările anterioare, raportate în literatura de specialitate, s-au axat pe obținerea unor astfel de materiale pornind de la silice ultrafină, respectiv cenușă de termocentrală.
- 2) Utilizarea unor amestecuri de NaOH și KOH (ca activator alcalin) în combinație cu boraxul hidratat, în vederea îmbunătățirii lucrabilității pastelor de AABSIP.
- 3) Caracterizarea materialelor AABSIP (compoziție, microstructură, rezistență mecanică, densitate) și evaluarea comportamentului lor intumescent. Studiul sistematic al modului în care diferiți parametrii compoziționali și de procesare influențează proprietățile pastelor și mortarelor de tip AABSIP.

Factorii de influență studiați au fost:

a. Factori intrinseci: finețea de măcinare a sticlei, substituirea parțială a pulberii de sticlă cu cenușă de termocentrală, ciment aluminos sau ciment portland, natura și dozajul activatorului alcalin, dozajul de borax, natura agregatului folosit la obținerea mortarelor.

b. Factori extrinseci: timpul de întărire, temperatura și umiditatea mediului în care s-au păstrat probele.

- 4) Obținerea și caracterizarea unor acoperiri cu caracter intumescent, care s-au aplicat pe diferite substraturi (plăci de oțel, rigips și polistiren expandat) în vederea asigurării unei protecții pasive la foc. Aceste acoperiri pot fi anorganice - pastă de AABSIP sau vopsele pe bază de lianți organici (polimeri acrilici) cu conținut de filler intumescent (AABSIP).
- 5) Contribuții la realizarea unei economii circulare prin utilizarea unor deșuri în producerea de noi materiale intumescente și valoare adăugată.

Diseminarea rezultatelor obținute în teză

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Nicoară, A.I.**, Bădănoiu, A., Bălănoiu, M., Mathias, A., Voicu, G., Alkali activated mortars with intumescent properties, *Revista de Chimie*, 2019, 70(2), pp. 431-437
2. **Nicoară, A.I.**, Bădănoiu, A., Voicu, G., Influence of alkali activator on the main properties of intumescent inorganic polymers based on waste glass and borax, *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials* 2019, 49 (1), 23 – 32
3. Al Saadi, T.H.A., Bădănoiu, **A.I.**, **Nicoară, A.I.**, Stoleriu, S., Voicu, G., Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based on waste glass, *Construction and Building Materials*, 2017, 136, pp. 298-306
4. Bărbulescu, L., Bădănoiu, **A.**, **Nicoară, A.**, Pîrvu, C., Use of wastes from titanium industry as alternative aggregate for Portland cement mortars, *Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials*, 2017, 47(1), pp. 16-23

Lucrări publicate în jurnale indexate internațional

5. **Nicoară, A.I.**, Cirstea, N., Boscornea, C., Bădănoiu, A., Coatings with intumescent filler based on alkali activated glass, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, - acceptat spre publicare

Lucrări prezentate la conferințe naționale/internaționale

6. **Nicoară, A-I**, Bădănoiu, A, Voicu, G., Bălănoiu, M., Mathias, A., Synthesis of alkali activated mortars with intumescent properties, 20th RICCCCE, Poiana Brașov, 6-9 Sept.e 2017.
7. **Nicoară, A-I**, Bădănoiu, A Voicu, G., Bălănoiu, M., Mathias, A., Alkali activated borosilicate inorganic geopolymers with intumescent properties, 2nd CREMS, Sinaia, 16-18 mai 2017.
8. **Nicoară, A-I**, Al Saadi, T.H.A, Bădănoiu, A Voicu, G., Stoleriu, S. Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers, a XII-a editie CONSILOX, Sinaia, 16–20 Sep. 2016.

Bibliografie selectivă

- [1] K.H. Yang, J.K. Song, A.F. Ashour, E.T. Lee, Properties of cementless mortars activated by sodium silicate, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1981–1989.
- [2] K.H. Yang, J.K. Song, Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 119–127.
- [3] B. Walkley, R. San Nicolas, M.A. Sani, S.A. Bernal, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, Structural evolution of synthetic alkali-activated CaO-MgO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ materials is influenced by Mg content, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 155–171. doi:10.1016/j.cemconres.2017.05.006.
- [4] J.S.J. van Deventer, D. Feng, P. Duxson, Dry mix cement composition, methods and system involving same, 691, 2010.
- [5] B. Nematollahi, J. Sanjayan, F.U.A.F.U.A. Shaikh, Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5696–5704. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.154.
- [6] K. Wang, L. Du, X. Lv, Y. He, X. Cui, Preparation of drying powder inorganic polymer cement based on alkali-activated slag technology, *Powder Technol.* 312 (2017) 204–209.
- [7] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu, E. Yang, Micromechanics-based investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 552–563.
- [8] J.L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 110–125. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.013.
- [9] P. Duxson, J. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3864–3869.
- [10] E. Jamieson, C.S. Kealley, A. Van Riessen, R.D. Hart, Optimising ambient setting Bayer derived fly ash geopolymers, *Materials (Basel)*. 9 (2016).
- [11] Q. Nie, W. Hu, T. Ai, B. Huang, X. Shu, Q. He, Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 905–911.
- [12] H. Choo, S. Lim, W. Lee, C. Lee, Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 21–28.
- [13] A.I. Badanoiu, T.H.A. Al Saadi, S. Stoleriu, G. Voicu, Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud, *Constr. Build. Mater.* 84 (2015) 284–293. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.004.
- [14] A. Katz, Microscopic study of alkali-activation fly ash, *Cem Concr Res.* 28 (1998) 197–208.
- [15] W. Hongling, L. Haihong, Y. Fengyuan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids Surf.* 268 (2005) 1–6.
- [16] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- [17] A. Pinto, Alkali-activated metakaolin based binders. PhD Thesis, 2004.
- [18] A. Fernández-jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour, 29 (1999) 1313–1321.
- [19] V.D. Glukhovskii, I.A. Pashkov, E.A. Starchevskaya, G.S. Rostovskaya, Soil-silicate concrete for hydraulic and irrigation structures, *Hydrotechnical Constr.* 1 (1967) 120–124. doi:10.1007/BF02379128.
- [20] D.J. Jaarsveld JGS, J. Jaarsveld, J.T. Deventer, The effect of the alkali metal activator

- on the properties of fly-ash based geopolymers, *Ind Eng Res.* 38 (1999) 3932–3941.
- [21] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M.M. Alonso, Alkali activation of fly ashes: mechanisms of reaction, in: *Proceeding Non Tradit. Cem. Concr., Kersner Zbynek, Breno, 2005*: pp. 13–24.
- [22] A. Bădănoiu, E. Iordache, R. Ionescu, G. Voicu, E. Matei, Efectul compoziției și a condițiilor de întărire asupra unor proprietăți ale geopolimerilor pe bază de deșeuri de sticlă de la tuburile cinescop și cenușă de termocentrală, *45 (2015) 3–13*.
- [23] Al Saadi, T.H.A., Badanoiu, A.I., Nicoara, A.I., Stoleriu, S., Voicu, G., Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based on waste glass, *Construction and Building Materials*, 2017, 136, pp. 298-306
- [24] A.I. Nicoara, A. Badanoiu, M. Balanoiu, A. Mathias, G. Voicu, Alkali Activated Mortars with Intumescent Properties, *Rev. Română Mater. / Rom. J. Mater.* (2019) 1–7.
- [25] A.I. Nicoara, A.I. Badanoiu, G. Voicu, Influence of alkali activator on the main properties of intumescent inorganic polymers based on waste glass and borax, *Rev. Chim.* 49 (2019) 23–32.
- [26] A.I. Nicoara, N.Cirstea, , C.Boscornea, , A.Badanoiu, , Coatings with intumescent filler based on alkali activated glass, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, - acceptat spre publicare