



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

Tisztelt Dr. Csetényi László!

Mindenekelőtt köszönetet szeretnék mondani az „**Alternatív nyersanyagok felhasználási lehetőségeinek vizsgálata szilikátbázisú szervesetlen polimerek előállítása és alkalmazása során**” című doktori értekezésem értő és magas színvonalú bírálataért. Hálás vagyok a dolgozattal kapcsolatos irányt mutató kritikai megjegyzéseiért, amelyekre nagyban támaszkodhatom majd további munkám során. A műhelyvitára készített, részletekbe menő opponensi véleménye sokat segített a dolgozat színvonalának emelésében. A nyilvános vitára készített bírálatában megfogalmazott észrevételeket a jövőbeni kutatásaim során megszívlelem, hisz azok egy tisztább, kiforrottabb kutatói látásmód elsajátítására tanítanak, ösztönöznek.

Az értekezéshez kapcsolódó kérdésekre pontról pontra szeretnék válaszolni.

Kérdések:

- I. *Metakaolin esetében (a puccolános jelleg szempontjából) milyen gyártási hőmérséklet tartomány tekinthető optimálisnak, pl. 300-600°C vagy 600-800°C? Mennyi a szükséges hőntartás? Mi jelzi, hogy elértük az optimális reakcióképességet? Hogyan változnak az alkalmazandó paraméterek, ha eltérő az agyagásványos összetétel vagy más a szemcseméret?*

Válasz: Az opponens által megjelölt két hőmérséklettartomány közül véleményem szerint a 600-800 °C közötti tartomány tekinthető optimálisnak. A vonatkozó szakirodalom feldolgozása és a saját gyakorlati tapasztalatok/mérések alapján elmondható, hogy a kaolinit hőkezelését 550-900 °C között 1-12 órás hőntartás alkalmazásával érdemes véghezvinni. A hőmérséklet tartomány két végpontját a kalcinálás során bekövetkező fázisátalakulások határozzák meg. A kaolinit agyagásvány 550-600 °C között veszíti el a szerkezeti víztartalmát [1], a dehidroxilációs hőmérséklet függ a kaolin tisztaságától, illetve kristályosodottsági fokától. A metakaolin 900 °C felett (Brindley és Nakahira munkássága [2] alapján 925 °C-on) átalakul Si-spinellé, azonban ez a termék alacsony aktivitással bír, így annak képződése nem előnyös az AAC-ekben történő felhasználás szempontjából. Köszönhetően annak, hogy a kaolinit egy TO agyagásvány, kisebb hőmérsékleten veszíti el a szerkezeti víztartalmát, mint a TOT agyagásványok. Ennek következtében széles az a hőmérséklet-tartomány, ami a dehidroxiláció és az inert kristályos fázis (spinell) képződése között húzódik. Az ebben a tartományban kialakult metakaolin megőrzi a kaolinit eredeti réteges szerkezetét, azonban a rétegszerkezet nyitottabbá, rendezetlenebbé válik. Mindez az oktaéderes réteg rovására történik oly módon, hogy az eredetileg hatos koordináción kívül ötös és négyes koordinációjú alumíniumion is megjelenik. A 4-es és 5-ös koordinációjú Al-ionok mennyisége egyben a metakaolin reaktivitását tükrözi [3] A hőkezelés hatására bekövetkező koordinációs változás

Pannon Egyetem • University of Pannonia

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

8200 Veszprém, Egyetem utca 10.



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

szilárd fázisú ^{27}Al MAS NMR spektrumok felvételével nyomon követhető. Kísérleti munkám során ezt a tényt saját mérési eredményeimmel igazoltam (ld. doktori értekezés 60. ábrája).

A puccolános jelleg szempontjából rendkívül fontos a kialakuló metakaolin szerkezete, amelyet a hőkezelési paraméterek (hőmérséklet, fűtési sebesség, hőntartás, megvalósítási mód) mellett a kiindulási kaolin szennyezői is befolyásolnak. Bár jelentős ismeretanyag áll rendelkezésünkre a metakaolin reakcióképességét illetően, a mai napig nem tisztázott, hogy mik azok az optimális körülmények, amelyek alkalmazásával a legjobb tulajdonságú alapanyag nyerhető. A kapcsolódó tanulmányok alapján [4-10] az alábbi megállapítások tehetők:

- elengedhetetlen, hogy a kaolinit legalább 95%-a veszítse el a szerkezeti víztartalmát (a metakaolinit:kaolinit arány alapvetően meghatározza a keletkezett alapanyag reaktivitását).
- a kalcinálási hőmérséklet növelése egy adott értékig nagyobb reaktivitást (gyorsabb kötést) eredményez.
- a hőkezelés hőmérsékletét célszerű 600-850 °C között megválasztani.
- a hőntartási idő növelésével csökkenthető a hőkezelés csúcshőmérséklet. Azonban fontos megjegyezni, hogy a hőntartás időtartama kisebb mértékben befolyásolja a reakcióképességet, inkább a hőmérsékletnek van meghatározó szerepe.
- azonos hőntartási idő mellett a fűtési sebesség növelése növeli az el nem bomlott kaolinit mennyiségét, ami csökkenti a reakcióképességet.
- a kalcinálást célszerű laboratóriumi kemencében végezni (statikus hőkezelés), ugyanis forgókemencés égetéssel kevésbé amorf, így kevésbé reaktív anyag nyerhető (a bekövetkező aggregáció következtében az agyagásvány dehidroxilációja nem kellően hatékony).
- a kaolinit kristályosodottsági foka és a kalcinálás után nyert metakaolin reaktivitása közötti kapcsolat nem tisztázott; egyes kutatók szerint a nagyobb kristályosodottsági fok csökkenti a reakcióképességet, míg mások ennek az ellenkezőjét tapasztalták. Annyi azonban bizonyos, hogy a rendezett, nagyobb kristályosodottsági fokú kaolinit könnyebben kalcinálható, kisebb hőmérséklet és rövidebb hőntartási idő alkalmazása is elegendő a dehidroxiláció teljes végbemeneteléhez.
- a kaolinit agyagásvány alkalmazhatóságát nagymértékben befolyásolja a kaolin tisztasága; a halloysit tartalmú kaolinok reaktívabbak, mint az illit és a kvarc tartalmú társaik, ami a kísérő komponensek oldható Al-, és Si-tartalmával hozható összefüggésbe.
- fontos szempont a metakaolin szemcsemérete is, előnyös, ha az átlagos szemcseméret < 5 μm és a primer szemszék 20 nm-esek.



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

Láthatjuk, hogy a reakcióképesség egy összetett fogalom, számos paraméter befolyásolja egyidejűleg. A reaktivitás növekedése főként a fizikai tulajdonságok (pl. nyomószilárdság) javulásában nyilvánul meg, azonban ezek nem olyan mérőszámok, amelyek az alkáli aktiválási folyamatban kvázi azonnal meghatározhatóak. Éppen ezért az Anyagmérnöki Intézeti Tanszéken folyó kutatások eredményeként [11] definiálva lett az ún. Amorfizációs fok (AMF), amellyel számszerűsíthető és gyorsan meghatározható az alapanyag reaktivitása. Az AMF megadja, hogy a kezelés hatására az adott alapanyag kristályos fázisainak mekkora hányada alakult át röntgenamorffá. A kristályosból amorf szerkezetbe átalakulás röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálattal könnyen nyomon követhető. Az amorf hányad mennyiségének növekedése az alapanyag reaktivitásának növekedését jelzi, vagyis az AMF meghatározásával megadható az optimális reakcióképesség.

Az AMF abban az esetben is számolható, ha az agyagásványos összetétel megváltozik, hiszen az agyagásványok függetlenül a szerkezetüktől, hőkezelés hatására elveszítik szerkezeti víztartalmukat. Szintén korábbi, a Tanszékünkön folyó kutatások alapján elmondható, hogy amennyiben a kiindulási anyagban a kaolinit mellett ~50% (m/m) halloysit tartalom is megtalálható, úgy a kalcinálás útján kapott anyag reaktivitása nem változik számottevően. Azonban ha főként a halloysit tartalom dominál (~90% (m/m)), úgy azonos reaktivitás eléréséhez ugyanazon a hőkezelési hőmérsékleten hosszabb hőntartás alkalmazása szükséges. Amennyiben TOT vagy TOTO típusú agyagásványos szennyezők is megtalálhatók a kiindulási kaolinit mellett, úgy a termikusan aktivált anyag reakcióképessége már megkérdőjelezhető. Míg egy TO típusú agyagásvány esetén a torzult oktaéderes réteg hozzáférhető, addig egy TOT vagy TOTO típus esetén az bezárva marad két tetraéderes réteg között. Így utóbbinál felmerül a kérdés, hogy vajon az Al-tartalom aktív állapotba kerül-e? A kettőnél több rétegű agyagásványokból (pl. hidromuszkovit, muszkovit, illit) termikus aktiválás során nem nyerhető megfelelő reakcióképességgel rendelkező alapanyag [12], így szennyező komponensnek tekinthetők, amelyek reaktivitás csökkentő hatással bírnak. Ugyan a hőkezelési hőmérséklet növelésével ezen szennyezők Amorfizációs foka növelhető, azonban fennáll a veszélye annak, hogy a kaolinitből a reaktivitás szempontjából inaktív spinell fázisok alakulnak ki.

Amennyiben a fenti felsorolásban szereplő szemcseméretre képest a kiindulási anyag nagyobb szemcsemérettel rendelkezik, úgy a reaktivitás csökken. A hőkezelési hőmérséklet és idő növelése tovább növeli az átlagos szemcseméretet, ami kedvezőtlen a puccolános jelleg szempontjából. [13]

[1] Földvári, M., Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. *Geological Institute of Hungary, Budapest* (2011).

[2] Brindley, G.W., Nakahira, M., The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (7) (1959) 319-324.



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

- [3] Abdullah, M.M.A.B., Ming, L.Y., Yong, H.C., Tahir, M.F.M., Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. In: *Cement Based Materials, London, IntechOpen*, (2018) 239-264. ISBN 978-1-78984-153-4.
- [4] Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, conservation and recycling*, 40(1) (2003) 27-38.
- [5] Diffo, B.K., Elimbi, A., Cyr, M., Manga, J.D., Kouamo, H.T., Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1) (2015) 130-138.
- [6] Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Njopwouo, D., Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 25(6) (2011) 2805-2812.
- [7] Bich, C., Ambroise, J., Péra, J., Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44(3-4) (2009) 194-200.
- [8] Rashad, A.M., Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition—A comprehensive overview. *Construction and building materials*, 41 (2013) 303-318.
- [9] Li, C., Sun, H., Li, L., A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. *Cement and concrete research*, 40(9) (2010) 1341-1349.
- [10] Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., Rossignol, S., Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder technology*, 250 (2013) 33-39.
- [11] Soósné Balczár I. Alkáli aktivált, szervetlen polimer bázisú kötőanyagrendszer fejlesztése – Doktori (PhD) értekezés (2018) (DOI:10.18136/PE.2018.674).
- [12] MacKenzie, K.J., Komphanchai, S., Vagana, R., Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2: 1 layer lattice aluminosilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1) (2008) 177-181.
- [13] Fabbri, B., Gualtieri, S., Leonardi, C.J.A.C.S., Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 73 (2013) 2-10.

II. *A hőkezelésen kívül milyen haszna lehet egyéb további módszernek, pl. mechanikai aktiválásnak, őrlésnek? Hogyan változtatja ez a szemcsék alakját és ez hogyan befolyásolja a kötőanyag vízigényét, folyósságát és a beton szilárdságát (a főbb tendenciákra gondolva)?*

Válasz: A nagyenergiájú őrlés használható arra, hogy az alapanyag már meglévő reaktivitását a fajlagos felület növelésével, és a szemcseméret csökkentésével



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

fokozzuk, szabályozzuk. Számos, kiindulási állapotában inert és jól kristályosodott anyag esetén bizonyításra került, hogy mechanokémiai aktiválás útján aktívvá tehetők (a kristályos fázisok mennyisége számottevően csökken, nő az amorf hányad). Ez az irány lehetőséget biztosít arra, hogy kiszélesítsük az AAC-ek nyersanyagpalettáját, így például a kevésbé jó minőségű, kisebb kaolinit tartalmú agyagok, vagy akár az ipari melléktermékként keletkező kohókő is rendkívüli potenciállal rendelkeznek ezen a téren [11,12]. A mechanokémiai aktiválás további előnye, hogy a termikusan aktivált alapanyagok előállításához képest kisebb fajlagos energiabevitelt igényel. Pl. a kaolinit esetén a termikus aktiváláshoz szükséges energia körülbelül 1600 kWh/t, míg a mechanikai aktiváláshoz szükséges 200-1000 kWh/t között várható [14]. A Tanszékünkön folyó korábbi kutatásainkkal [11] mi is megerősítettük, hogy laboratóriumi körülmények között a mechanokémiai aktiválás kisebb energiabevittel jár, mint a termikus aktiválás. Az őrlési paraméterek optimalizálásával olyan alapanyagot nyerhetünk, amelynek reaktivitása összemérhető, sőt akár nagyobb is, mint a termikusan aktivált alapanyagoké.

Őrlés hatására a kristályok alakja torzul, a szemcsék morfológiája jelentősen megváltozik, pl. kaolinit esetén az eredeti lemezes szerkezet már nem fedezhető fel. A primer szemcsék lekerekednek, a szekunder szemcsék több nanométeres méretű, gömb alakú primer részecske agglomerációjával jönnek létre. A formátlan agglomerátumok növelik az átlagos szemcseméretet, illetve kisebb fajlagos felületet eredményeznek. Az őrlési intenzitás növelésével nő az agglomerátumok mérete, sokkal tömörebbek lesznek, ami negatívan befolyásolja az alapanyag reaktivitását és csökkenti a termék szilárdságát. Megfelelő őrlési paraméterekkel a fajlagos felület növelhető, a primer szemcseméret csökkenthető, ami egyúttal növeli a kötőanyag vízigényét. Az azonos víztartalmú, de eltérő fajlagos felületű őrleményből készített masszák esetén elmondható, hogy a nagyobb fajlagos felületű alapanyag tartalmú keverékek lesznek a sűrűbbek, nehezebben kezelhetőek. A bedolgozási konzisztencia a víztartalom növelésével javítható, azonban a szilárdsági értékek alakulására nem gyakorol pozitív hatást. Ennek oka, hogy a kötési és szilárdulási mechanizmus során a felesleges (csak a bedolgozáshoz szükséges) nedvességtartalom elpárolog, pórusokat hagy maga után, ami szilárdságcsökkentő hatással bír.

[14] Fitos, M., Badogiannis, E.G., Tsivilis, S.G., Perraki, M., Pozzolan activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Applied Clay Science*, 116 (2015) 182-192.

- III. *Klorid oldatok bejutása igen veszélyes a betonvasra, súlyosan korrodálja azt. A beton tömörségének javításán kívül milyen módon csökkenthető a káros hatás? (gondolhat passzív és aktív védelemre is)*

Válasz: Ahogy az opponens a kérdésében sugallta a klorid korrózió ellen többféle módon védekezhetünk; a káros hatás passzív és aktív védelemmel is csökkenthető. Az



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

MSZ EN 1504 szabványsorozat foglalja össze azokat a javítási és védelmi alapelveket, amelyek alkalmazásával mind a beton károsodása, mind pedig az acélbetétek korróziója orvosolható. A kloridokra az 1-3. és a 7-11. alapelvek vonatkoznak.

A passzív védelem a beton tervezésével, vagyis az agresszivitás mértékétől függően a megfelelő cement megválasztásával kezdődik (a kohósalak és a pernye tartalmú cementek korrózióállósága jobb, mint a normál portlandcementeké). Fontos szempont a beton szilárdságának növelése, porozitásának csökkentése (adalékszerek), vízzáróságának növelése (tömörítés, bedolgozás). A beton maximális légpórus tartalmának előírása elengedhetetlen. Megoldást jelenthet a betontakarás vastagságának növelése, továbbá vízhatlanságot biztosító védőrétegek, korrózióálló burkolatok kialakítása is (pl. festék, lakk, műgyanta, elektrokémiai eljárások, foszfátbevonatok).

Az aktív védekezés a korróziót okozó körülmények megváltoztatásában rejlik. Ilyen módon az agresszív közeg elvezetése, közömbösítése, illetve agresszivitásának csökkentése is szóba jöhet. Korróziós inhibitorok betonba történő keverésével vagy impregnálásként alkalmazva sokat tehetünk az acélbetétek védelme érdekében. Az elektrokémiai klorid kivonás és a katódos védelem alkalmazása szintén megoldást jelenthet. Komoly problémát jelenthet azonban, ha a Friedel-só formájában megkötött kloridionok a beton karbonátosodásának következtében felszabadulnak. A kloridion megkötésének feltétele az alumínátok jelenléte, vagy más olyan forrás a cementben (pl. kohósalak, pernye), amelynek reaktív Al-tartalma hozzájárul ehhez. Fontos tehát, hogy a Friedel só képződésével járó reakcióhoz biztosítsunk reagenst, ugyanis a kémiai kötött kloridion nem okoz korróziót.

Az alkáli aktivált cementek (AAC) esetén elmondható, hogy azok erősen lúgos kémhatásúak, továbbá az alapanyagokból származó reaktív Al-tartalom, és az aktiváló oldatból származó Na-tartalom elreagálhat a károsodást okozó klorid-ionokkal, így azok kémiai kötött formába kerülhetnek. Ilyen módon az AAC-ek feltételezhetően szintén alkalmazhatóak korrózióvédelmi célokra akár bevonatként, akár mint kötőanyag (a beton helyett). Azonban ezen hipotézis igazolásához kiterjedt kutatások szükségesek, amelyek elvégzését jövőbeli célnak tekintem.

IV. *Milyen egyéb lehetséges adalékszer fajták javíthatták volna a gumiőrlemény tapadását a cementpéphez?*

Válasz: A gumiőrlemény cementpéphez való tapadását két különböző irányból közelítettem meg. Egyrészt olyan anyagokat alkalmaztam, amelyek a gumi nedvesíthetőségét voltak hivatottak elősegíteni, másrészt pedig betonfolyósítót használtam a jobb bedolgozhatóság érdekében. Azonban a kötőanyag és a gumi külön-külön kezelése nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket. Amennyiben olyan adalékszereket alkalmaznánk, amelyek egyik végükön poláros, másik végükön pedig apoláros csoportokat tartalmaznak, egyidejűleg kezelhetővé válhat a mátrix és a gumi



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Anyagmérnöki Intézeti Tanszék

„oldal”, ami megoldást kínálhat a doktori értekezésben taglalt kompatibilitás béli problémára. A disszertáció irodalmi összefoglalójában említést tettem olyan kereskedelmi forgalomban kapható felületaktív anyagokról (pl. Triton X-100, nátrium-dodecil-szulfát), amelyek egyaránt rendelkeznek hidrofil és hidrofób véggel, így jó eséllyel kapcsolódhatnak egyszerre a gumiszemcsékhez és a kötőanyaghoz is. Ezen anyagokat ilyen jellegű célokra – legjobb tudásom szerint – eddig nem alkalmazták, a jövőben érdekes kutatási területnek gondolom.

Bízom benne, hogy sikerült megválaszolni minden kérdést és észrevételt. Még egyszer őszinte tisztelettel köszönöm opponensi véleményét és javaslatát, miszerint támogatja dolgozatom nyilvános vitára történő bocsátását és az értekezésben megfogalmazott eredmények elfogadását.

Tisztelettel:

Fitosné Boros Adrienn

doktorjelölt

Veszprém, 2023. június 01.