



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาสมบัติและการประยุกต์ใช้งานวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอย
สำหรับเป็นวัสดุก่อสร้าง

(Characterizations and application of PCC fly ash geopolymer
for building materials)

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ และคณะ

30 มิถุนายน พ.ศ. 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาสมบัติและการประยุกต์ใช้งานวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอย
สำหรับเป็นวัสดุก่อสร้าง

(Characterizations and application of PCC fly ash geopolymer
for building materials)

รศ.ดร. อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์

มหาวิทยาลัยบูรพา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยบูรพา

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยบูรพา
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

วัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยมีคุณสมบัติที่เป็นทนกรด ทนความร้อน และให้กำลังอัดในระยะเวลาอันสั้นภายใต้สภาวะการบ่มร้อน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการประยุกต์ใช้งานวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอย โดยใช้เถ้าลอยในกระบวนการเผาถ่านหินลิกไนต์แบบใช้ถ่านหินบด (เถ้าลอย PCC) เป็นสารตั้งต้นในการผลิตจีโอโพลิเมอร์ การประยุกต์ใช้งาน ได้แก่ การใช้จีโอโพลิเมอร์เป็นวัสดุเคลือบที่ทนต่อสภาพแวดล้อมกรด โดยทั่วไปท่อน้ำทิ้งอุตสาหกรรมที่ทำจากปูนซีเมนต์มักถูกกัดกร่อนด้วยกรด เนื่องจากมีปริมาณแคลเซียมสูง การเคลือบด้วยจีโอโพลิเมอร์ทำให้ท่อน้ำทิ้งมีความคงทน สามารถใช้งานได้ยาวนานขึ้น

นอกจากนี้ จากปัญหาที่เถ้าลอย PCC มีปริมาณแคลเซียมมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากใช้ลิกไนต์คุณภาพต่ำในกระบวนการเผา ทำให้จีโอโพลิเมอร์แข็งตัวได้ที่อุณหภูมิห้อง มีระยะเวลาการทำงานต่ำ ทำให้ได้วัสดุที่ไม่ทนต่อสภาวะกรด เนื่องจากไม่ได้รับความร้อนในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต และประเทศไทยเป็นประเทศที่อยู่ใกล้เส้นศูนย์สูตร มีอากาศร้อนทั้งปี ดังนั้นจึงได้ใช้แสงแดดมาให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง ทำให้ได้วัสดุที่ทนกรด ทนความร้อน และเป็นการใช้พลังงานได้อย่างยั่งยืน

อย่างไรก็ตาม ปัญหาการแตกร้าวของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงอาจเกิดขึ้นได้ จึงทำการนำเส้นใยพอลิโพรพิลีนผสมในตัวอย่าง เพื่อศึกษาการแตกร้าวของตัวอย่าง และควบคุมรอยแตกร้าว ควบคู่กับการบ่มร้อนโดยใช้แสงแดด จากการทดสอบพบว่า เส้นใยพอลิโพรพิลีนช่วยลดการแตกร้าวของจีโอโพลิเมอร์ได้ และทำให้จีโอโพลิเมอร์ทนต่อสภาวะกรดได้ จากงานวิจัยทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอิฐจีโอโพลิเมอร์สำหรับงานปูทางเดิน ที่ให้ค่ากำลังอัดสูงกว่าค่ามาตรฐานขั้นต่ำ และอิฐทนไฟที่ไม่ผ่านการเผา ซึ่งสามารถเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์วัสดุจีโอโพลิเมอร์ในเชิงพาณิชย์ต่อไป

Abstract

Fly ash geopolymer is acid and thermal resistant material providing a high strength in a short period under a heat curing. Therefore, this research has studied the application of the fly ash geopolymer. Fly ash from pulverized lignite coal combustion (PCC fly ash) was used as source material for geopolymer production. Application of this geopolymer included the covering material for acid environment. Generally, cement pipes have been corroded by acid wastewater owing to high calcium content in pipes. Covering of pipes with geopolymer has overcome the corrosion problem resulting in long-term utilization.

Nowadays, PCC fly ash has high calcium content due to low-grade lignite feedstock. High calcium content in fly ash has resulted in the setting of geopolymer at room temperature with low workability. This geopolymer has low acid resistance if heat curing is not applied, less aluminosilicate compound is also achieved. Thailand locates near the equator with hot weather all year round. Hence, application of hot climate to cure the high-calcium fly ash geopolymer can enhance the acid and thermal resistances leading to the sustainable energy utilization.

Cracks, however, can be found in high-calcium fly ash geopolymer. This research has also proposed the application of polypropylene fiber in geopolymer mixture in order to improve the crack control. Outdoor heat exposure has been used to cure the geopolymer. The results show that polypropylene fiber helps to control the crack growth leading to better acid resistance than plain geopolymer. This research also provides the geopolymer brick for pedestrian pathways, which meets the minimum requirement according to ASTM C902, and non-fire brick for fire-resistant performance. The output of this research can lead to the utilization and application of fly ash geopolymer in a commercial way.

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

เถ้าลอยหรือเถ้าถ่านหิน คือของเสียอุตสาหกรรมที่ต้องการการจัดการที่ดี และมีการใช้ประโยชน์อย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะเถ้าลอยจากการเผาไหม้ถ่านหินบด (Pulverized coal combustion) หรือเถ้าลอย PCC จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ เถ้าลอยบางส่วนสามารถนำผสมกับปูนซีเมนต์ เพื่อลดปริมาณการใช้ปูนซีเมนต์ให้น้อยลง อย่างไรก็ตาม การใช้เถ้าลอยในงานคอนกรีตยังมีข้อจำกัด คือปริมาณเถ้าลอยที่ใช้ผสมจะไม่เกิน 50% โดยน้ำหนักปูนซีเมนต์ และยังมีปริมาณเถ้าลอย PCC จำนวนมากที่เหลือทิ้ง ในปัจจุบัน มีการพัฒนาวัสดุประสานชนิดใหม่ที่มีเถ้าลอยเป็นส่วนผสมหลักมากขึ้น เรียกว่า วัสดุจีโอโพลิเมอร์ และได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่มีซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) ที่เป็นองค์ประกอบในเถ้าลอย PCC กับสารละลายซิลิเกตและสารละลายเบส ในสภาวะการใช้ความร้อนในการเร่งปฏิกิริยา ได้สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีสมบัติคล้ายสารซีเมนต์ ทนต่อสภาวะกรดและความร้อนได้ดี

โดยทั่วไป ท่อในโรงงานบางประเภทจะต้องสัมผัสกับน้ำเสียที่มีฤทธิ์เป็นกรด เพื่อเข้าสู่กระบวนการบำบัดก่อนปรับสภาพน้ำเสียให้มีค่า pH อยู่ระหว่าง 5-9 ตามมาตรฐานอุตสาหกรรม ท่อลำเลียงต้องเป็นท่อที่ทนการกัดกร่อนได้ดี ซึ่งมีราคาแพงเมื่อเทียบกับท่อคอนกรีต แต่สมบัติของคอนกรีตจะไม่ทนต่อสภาวะความเป็นกรดสูง เนื่องจากมีปริมาณแคลเซียมในส่วนผสมสูง ดังนั้นเพื่อให้ท่อคอนกรีตสามารถใช้งานในสภาวะกรด เช่นท่อลำเลียงน้ำเสีย งานวิจัยนี้จึงเสนอแนวทางการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอยผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เคลือบผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ต้องสัมผัสสภาวะกรด เพื่อสามารถเพิ่มอายุการใช้งานของคอนกรีตหรือซีเมนต์มอร์ตาร์ให้ยาวนานได้ นอกจากนี้พบว่า ในปัจจุบันเถ้าลอย PCC มีปริมาณแคลเซียมมากขึ้นเนื่องจากใช้ลิแกนด์คุณภาพต่ำในกระบวนการเผา ทำให้จีโอโพลิเมอร์แข็งตัวได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ได้วัสดุที่ไม่ทนต่อสภาวะกรด เนื่องจากไม่ได้รับความร้อนในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต งานวิจัยนี้จึงประยุกต์ใช้สภาวะอากาศของประเทศไทย ซึ่งเป็นประเทศเมืองร้อนในการบ่มวัสดุจีโอโพลิเมอร์ ทำให้ได้วัสดุที่ทนกรด ทนความร้อน และเป็นการใช้พลังงานได้อย่างยั่งยืน และลดปัญหาการแตกร้าวของจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงด้วยการใช้เส้นใยพอลิโพรพิลีนในส่วนผสม ได้จีโอโพลิเมอร์ที่ทนต่อสภาวะกรด จากงานวิจัยทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอู่จีโอโพลิเมอร์สำหรับงานปูทางเดิน ที่ให้ค่ากำลังอัดสูงกว่าค่ามาตรฐานขั้นต่ำ และเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์วัสดุจีโอโพลิเมอร์ในเชิงพาณิชย์ต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
Abstract	li
สารบัญรูป	vi
สารบัญตาราง	viii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.5 Output ที่ได้จากโครงการ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ความเป็นมาของจีโอโพลิเมอร์	4
2.2 เถ้าลอย (Fly ash)	5
2.3 ระบบการเผาถ่านหิน	6
2.4 คุณสมบัติที่สำคัญของจีโอโพลิเมอร์	6
2.4.1 ความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยกรด	6
2.4.2 ความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยซัลเฟต	7
2.5 เทคนิคที่ใช้ทดสอบ	7
2.5.1 เทคนิคX-ray diffraction spectroscopy (XRD)	7
2.5.2 เทคนิค Infrared Spectroscopy (IR)	8
2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope ; SEM)	8
2.5.4 การทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอย	9
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	10
2.7 สรุป	12

	หน้า
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	13
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	13
3.2 วิธีการทดลอง	14
3.2.1 การเตรียมสารละลาย	14
3.2.2 การเตรียมปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	15
3.2.3 การเตรียมตัวอย่างเคลือบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	16
3.2.4 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์โดยเทคนิค Infrared spectroscopy	16
3.2.5 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer	17
3.2.6 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis	17
3.2.7 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy	17
3.2.8 การศึกษาการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	17
3.2.9 การศึกษากำลังอัด	18
3.2.10 การศึกษาการทนเปลวไฟ	18
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
4.1 รูปร่างและลักษณะของเถ้าลอย	20
4.2 องค์ประกอบทางเคมี	20
4.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC	20
4.2.2 องค์ประกอบทางเคมีของทรายแม่น้ำ	21
4.3 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	21
4.3.1 ค่า Ca^{2+} และ pH ในสารละลายที่แช่ตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	22
4.3.2 การทดสอบความแข็งของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	24
4.3.4 การทดสอบการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	25
4.3.5 การทดสอบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์โดยเทคนิค Infrared spectroscopy (IR)	26

	หน้า
4.3.6 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์โดยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)	28
4.4 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงที่บ่มภายใต้ อากาศร้อน	29
4.4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC ที่มีปริมาณแคลเซียมสูง	29
4.4.2 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	31
4.4.3 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	32
4.4.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	33
4.4.5 การศึกษากำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	33
4.4.6 การประยุกต์ใช้งานจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์เป็นอิฐปูทางเดิน	34
4.5 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP)	35
4.5.1 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน	36
4.5.2 ค่ากำลังอัดและแรงดึงของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน	37
4.6 การศึกษาความทนไฟของจีโอโพลิเมอร์	39
4.6.1 การทนเปลวไฟของอิฐแผ่นบาง	40
4.6.2 ความหนาแน่นและการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์	40
4.6.3 การประยุกต์ใช้งานอิฐจีโอโพลิเมอร์แผ่นบาง	41
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	40
5.1 สรุปผลการวิจัย	41
5.2 ข้อเสนอแนะ	42
Output ได้จากโครงการ	44
บรรณานุกรม	45
ภาคผนวก	47
- การเชื่อมโยงกับต่างประเทศ และรางวัลที่ได้รับ	48
- Reprint บทความวิจัย	49

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การผลิตสารจีโอโพลิเมอร์	4
2.2 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	9
2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	9
2.4 เครื่องทดสอบกำลังอัดจีโอโพลิเมอร์	10
3.1 การยัดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	17
4.1 ภาพถ่าย SEM ของเกล็ดลอย PCC	19
4.2 XRD ของเกล็ดลอย PCC	20
4.3 XRD ของทรายแม่น้ำ	21
4.4 ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เคลือบด้วยวัสดุจีโอโพลิเมอร์	22
4.5 ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เคลือบด้วยวัสดุจีโอโพลิเมอร์	22
4.6 ค่า Ca^{2+} ในสารละลายที่ใช้แช่ตัวอย่าง	23
4.7 ค่า pH ในสารละลายที่ใช้แช่ตัวอย่าง	23
4.8 ความแข็งของจีโอโพลิเมอร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	24
4.9 ค่าการยัดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์	25
4.10 หมู่ฟังก์ชันของเกล็ดลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์	26
4.11 XRD ของเกล็ดลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	28
4.12 XRD ของเกล็ดลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	31
4.13 โครงสร้างจุลภาคของเกล็ดลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	32
4.14 กราฟ TGA/DTG ของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ	33
4.15 กำลังของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่อายุ 30 วัน (1 เดือน) และ 90 วัน (3 เดือน)	34
4.16 ตัวอย่างอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน และทางเดินสาธิตจากอิฐจีโอโพลิเมอร์	35
4.17 ผิวของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด	36
4.18 ผิวของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ (a) ที่บ่มแบบตากแดด (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น	36
4.19 ผล Single-fiber pullout ของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มที่อุณหภูมิห้องและบ่มแบบตากแดด	37
4.20 ลักษณะการเชื่อมประสานของเส้นใยกับรอยแตกของจีโอโพลิเมอร์	37

รูปที่	หน้า
4.21 กำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด	38
4.22 แรงดึงของจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด	38
4.23 ตัวอย่างอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน	39
4.24 ค่าอุณหภูมิที่ผิวหน้าอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่สัมผัสเปลวไฟ	40
4.25 ตัวอย่างเตาเผาจากอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน	41

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 ปริมาณส่วนผสมปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	15
3.2 ปริมาณอัตราส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์	16
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC (Lot เก่า)	20
4.2 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC (Lot ใหม่)	30
4.3 ส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง	30
4.4 ส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง	30
4.5 ส่วนผสมของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ และระยะเวลาการบ่มด้วยแสงอาทิตย์	39
4.6 ความหนาแน่นและค่าการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์	41

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัญหาสิ่งแวดล้อมส่วนหนึ่งมีผลมาจากการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์และของเสียจากอุตสาหกรรม ทำให้เกิดแรงกระตุ้นในการวิจัยและพัฒนาที่จะลดปัญหาดังกล่าวมากขึ้น ในปัจจุบันได้มีการวิจัยที่นำวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาผลิตวัสดุซีเมนต์ชนิดใหม่มากขึ้น เพื่อทดแทนการกำจัดโดยการฝังกลบ และลดการใช้ปริมาณปูนซีเมนต์ให้น้อยลง โดยการนำเถ้าลอยที่เป็นของเสียที่ได้จากการเผาถ่านหินจากโรงไฟฟ้ามาผลิตเป็นวัสดุที่ใช้แทนปูนซีเมนต์ขึ้น

จีโอโพลิเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสาน ทำจากสารปอซโซลานที่มีซิลิกา (SiO_2) และอลูมินา (Al_2O_3) ในรูปอสัณฐานเป็นองค์ประกอบหลักมาผสมกับด่างอัลคาไลซิลิเกต เช่น โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) และด่างอัลคาไลไฮดรอกไซด์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้นสูง แล้วเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนเกิดการก่อตัวขึ้นและแข็งตัวด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ (Polymerization) ได้เป็นวัสดุเชื่อมประสานที่สามารถให้กำลังรับแรงได้เช่นเดียวกับปูนซีเมนต์ (ปริญา, 2548; อุบลลักษณ์, 2560) นอกจากนี้วัสดุจีโอโพลิเมอร์มีความเหนียวสามารถที่จะยึดเกาะกับวัสดุอื่นได้ดี ไม่ว่าจะเป็นการยึดเกาะกับเนื้อคอนกรีต หรือเหล็ก ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาสำหรับใช้ซ่อมแซมในงานคอนกรีต (วีระพงษ์ และวันชัย, 2552) หรือผลิตเป็นวัสดุก่อสร้างได้ โดยสารตั้งต้นที่นิยมนำมาผลิตเป็นจีโอโพลิเมอร์ ได้แก่ เถ้าลอย และดินขาวเผา

เถ้าลอย (Fly ash) เป็นผลพลอยได้จากการเผาถ่านหินบดเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยการเผาถ่านหินมี 3 แบบ คือ การเผาความร้อนสูง การเผาความร้อนปานกลางและการเผาความร้อนต่ำ ซึ่งพบว่าเถ้าถ่านหินที่ได้จากการเผาถ่านหินโดยใช้ความร้อนปานกลางอยู่ในช่วงระหว่าง 1100-1400 องศาเซลเซียส เป็นการเผาในเตาเผาแบบใช้ถ่านหินบด (Pulverized coal combustion, PCC) มีคุณสมบัติเป็นสารปอซโซลานที่ดี มีความเป็นอสัณฐานสูง เป็นเถ้าลอยที่นิยมใช้กันมากในการผสมกับปูนซีเมนต์ และวัสดุจีโอโพลิเมอร์ เนื่องจากเถ้าถ่านหินส่วนใหญ่ที่เผาในลักษณะนี้จะเป็นเถ้าลอยประมาณ 70-90 % มีความไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการเผาแบบอื่น โดยจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอย PCC มีคุณสมบัติทนต่อการกัดกร่อนในสภาพกรดได้ดี และมีค่ากำลังอัดที่สูง (Chindaprasirt และคณะ, 2013)

วัสดุที่นำมาผลิตท่อระบายน้ำต้องมีคุณสมบัติทนต่อการกัดกร่อนได้ดี เนื่องจากน้ำเสียเป็นน้ำทิ้งที่มีสารเจือปนมาก มีค่าความเป็นกรด และด่างค่อนข้างสูง แต่ท่อระบายน้ำที่ใช้กันมักผลิตจากปูนซีเมนต์ที่มีปริมาณแคลเซียมสูงซึ่งทนต่อการกัดกร่อนไม่เท่าที่ควร วัสดุบางชนิดมีราคาแพง และเกิดการชำรุดเสียหายได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับที่มีค่าความเป็นกรด และด่างสูง การหาวัสดุที่สามารถทนการกัดกร่อนได้ดี และมีราคาถูก ตัวอย่างเช่น จีโอโพลิเมอร์มาใช้ในการเคลือบ หรือทำท่อระบายน้ำจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่ง

นอกจากนี้พบว่า จากสถานการณ์ที่ถ่านหินลิกไนต์ จากเหมืองแม่เมาะมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่า 20% มีผลทำให้คุณสมบัติเถ้าลอยที่ผลิตได้มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงไป คือมีแคลเซียมออกไซด์อิสระ (Free lime หรือ Free CaO) มากกว่า 3% ซึ่งอาจมีผลต่อคุณสมบัติด้านต่างๆ ของคอนกรีตได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องความคงทนที่เกี่ยวกับการขยายตัว และการต้านทานซัลเฟต เป็นต้น เมื่อนำเถ้าลอยชนิดนี้มาผลิตเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์ พบว่าจะแข็งตัวได้เร็ว และอาจเกิดการขยายตัวได้

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติการยัดดิด และปัจจัยที่มีผลต่อการยัดดิดระหว่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยที่ได้จากการเผาแบบใช้ถ่านหินบดกับปูนซีเมนต์ และศึกษาการผสมเส้นใยในส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์ เพื่อลดและควบคุมการเกิดรอยร้าว โดยศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเพื่อให้ได้วัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่ดีใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์สามารถนำไปใช้ในทอระบายน้ำหรืองานซ่อมแซมได้อย่างเหมาะสม และยังช่วยลดปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยได้เสนอผลิตภัณฑ์วัสดุจีโอโพลิเมอร์เพื่อสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ในอนาคตได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการยัดดิดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC กับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการควบคุมการเกิดรอยแตกในจีโอโพลิเมอร์โดยการผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC
- 1.2.4 เพื่อศึกษาความคงทนต่อการรูด และคุณสมบัติทางความร้อนของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC
- 1.2.5 เพื่อเสนอแนะผลิตภัณฑ์ก่อสร้างจากจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสมบัติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC ที่มีอัตราส่วนของเถ้าลอยต่อสารทั้งหมด เท่ากับ 0.55-0.60 อัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) ต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 8-10 โมลาร์ โดยมวล เท่ากับ 2 และอัตราส่วนโดยมวลของทรายต่อเถ้าลอยเท่ากับ 2
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC ด้วยเทคนิค XRD, IR, SEM และ TGA
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ ที่ผลิตจากเถ้าลอย PCC คือกำลังอัด ความทนทานในสารละลายกรด 3% H_2SO_4 และการทนความร้อน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถนำเถ้าลอยที่ได้จากการเผาแบบ PCC ซึ่งเป็นของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมไปใช้ประโยชน์

1.4.2 สามารถนำความรู้ที่ได้จากการศึกษาไปพัฒนาวัสดุโพลิเมอร์เพื่อนำไปใช้แทนปูนซีเมนต์ที่ใช้ในท่อระบายน้ำ

1.4.3 ความรู้ที่ได้จากการศึกษาสามารถนำไปพัฒนาการนำวัสดุโพลิเมอร์เพื่อทดแทนปูนซีเมนต์ได้

1.5 Output ที่ได้จากโครงการ

ผลงานบางส่วนได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ ที่สามารถสืบค้นได้จากฐานข้อมูล ISI และ Scopus ดังต่อไปนี้

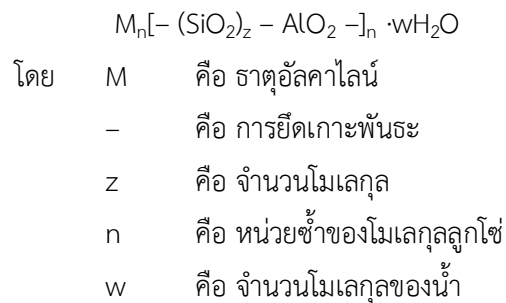
1. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2018) Fire-resistant geopolymers bricks synthesized from high-calcium fly ash with outdoor heat exposure, Clean Technologies and Environmental Policy, 20(5):1097–1103. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
2. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Synthesis of polypropylene fiber/high-calcium fly ash geopolymers with outdoor heat exposure, Clean Technologies and Environmental Policy, 19(7):1985–1992. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
3. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Characterization of the high-calcium fly ash geopolymers mortar with hot-weather curing systems for sustainable application, Advanced Powder Technology 28(9), 2317–2324. (SCImago Q1 สาขา Chemical Engineering (miscellaneous))
4. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2016) Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymers covering, Construction and Building Materials 112, 956–961. (SCImago Q1 สาขาวิชา Building and Construction / Civil and Structural Engineering / Materials Science (miscellaneous))

บทที่ 2

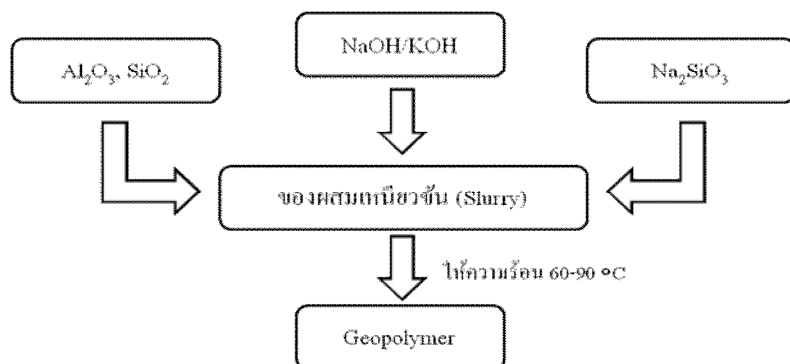
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความเป็นมาของจีโอโพลิเมอร์

จีโอโพลิเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสาน ทำจากสารปอซโซลานที่มีซิลิกาและอะลูมินาในรูปอสัณฐาน เป็นองค์ประกอบหลัก นำมาผสมกับต่างอัลคาไลซิลิเกตและต่างอัลคาไลไฮดรอกไซด์ แล้วนำมาเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน สามารถก่อตัวแข็งและให้กำลังอัดได้ สามารถใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสาน เช่นเดียวกับซีเมนต์เพสต์ สารปอซโซลานที่นิยมใช้กันได้แก่ เถ้าลอย และดินขาวเผา โดยใช้หลักของการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) ให้เป็นโมเลกุลลูกโซ่ในลักษณะของพอลิเมอร์ ดังนี้



จีโอโพลิเมอร์เกิดจากการทำปฏิกิริยาลูกโซ่ของ Si และ Al กับสารละลายที่เป็นด่างสูงโดยใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาควบคู่กันด้วย ซึ่งพบว่าเถ้าลอยจากการเผาถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้ามีซิลิกาและอะลูมินาในรูปอสัณฐานเป็นองค์ประกอบจึงสามารถผลิตเป็นจีโอโพลิเมอร์ และรับแรงอัดได้เช่นเดียวกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ สารจีโอโพลิเมอร์ดังกล่าวได้จากการผสมเถ้าลอยกับสารประกอบอัลคาไลซิลิเกต และสารอัลคาไลไฮดรอกไซด์ ดังแผนผังการผลิตจีโอโพลิเมอร์ (อุบลลักษณ์, 2549) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การผลิตสารจีโอโพลิเมอร์

2.2 เถ้าลอย (Fly ash)

เถ้าถ่านหินหรือเถ้าลอย เป็นผลพลอยได้จากการเผาถ่านหินเพื่อเป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้า ถ่านหินที่ผ่านการบดจนละเอียดจะถูกเผาเพื่อให้ได้พลังงานความร้อน เถ้าถ่านหินที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่จะตกลงกันเตา เรียกว่าเถ้าถ่านกันเตา ส่วนเถ้าถ่านหินที่เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร จนถึง 200 ไมโครเมตรจะลอยไปกับอากาศร้อนเรียกว่า เถ้าลอย เถ้าลอยจะถูกจับด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic precipitator) เพื่อไม่ให้ออกไปกับอากาศร้อนและทำให้เกิดมลภาวะกับพื้นที่บริเวณใกล้เคียง เถ้าลอยที่ได้มีคุณสมบัติในการเชื่อมประสานและมอดิฟายกับปูนซีเมนต์ จึงมีแนวคิดที่นำเถ้าลอยมาใช้งานก่อสร้างเพื่อใช้แทนวัสดุปูนซีเมนต์ และเพื่อเป็นการลดปัญหาของมลภาวะทางอากาศที่เกิดขึ้นด้วย (ปริญญญา, 2548)

ถ่านหินที่ใช้การเผาผลิตกระแสไฟฟ้ามี 4 ชนิด ได้แก่ แอนทราไซต์ (Anthracite) บิทูมินัส (Bituminous) ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) และลิกไนต์ (Lignite) โดยถ่านหินแต่ละชนิดมีคุณภาพที่ต่างกัน ซึ่งถ่านหินที่มีคุณภาพดีให้ความร้อนสูงสุด มีปริมาณความชื้นต่ำ คือ แอนทราไซต์ ตามด้วยบิทูมินัส ซับบิทูมินัส และลิกไนต์ตามลำดับ นอกจากถ่านหินทั้ง 4 ชนิดนี้แล้วยังมีพีท (Peat) ซึ่งเป็นถ่านหินคุณภาพต่ำสุดให้ความร้อนต่ำสุด มีความชื้นสูงสุด จึงไม่นิยมเผาเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้า

ชนิดของเถ้าลอยตามมาตรฐาน ASTM C 618 สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. ชนิด F (Class F) เป็นเถ้าลอยที่ได้จากการเผาถ่านหินแอนทราไซต์ และบิทูมินัส มีปริมาณรวมของซิลิกา อลูมินา และเฟอร์ริกออกไซด์ มากกว่า 70% และมีคุณสมบัติอื่นตามที่ระบุไว้ตามมาตรฐาน ASTM C 618 มีวิธีการเก็บและทดสอบตัวอย่างตามมาตรฐาน ASTM C 311 โดยทั่วไปเถ้าลอยชนิดนี้จะมีปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) ต่ำ (เถ้าลอยแคลเซียมต่ำ) ส่วนซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) ที่มาจากแร่ดินเหนียวและควอตซ์ ถ่านหินแอนทราไซต์และบิทูมินัสมีแร่ดินเหนียวสูงจึงทำให้เป็นเถ้าถ่านหินที่มีซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) สูง

2. ชนิด C (Class C) เป็นเถ้าลอยที่ได้จากหินลิกไนต์ และซับบิทูมินัส เป็นส่วนใหญ่ มีปริมาณรวมของซิลิกา อะลูมินา และเฟอร์ริกออกไซด์ มากกว่า 50% ปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ (Calcium Oxide, CaO) สูงและมีคุณสมบัติอื่นตามที่ระบุไว้ตามมาตรฐาน ASTM C618 เถ้าลอยชนิดนี้สามารถเรียกชื่ออีกอย่างหนึ่งว่า เถ้าถ่านหินแคลเซียมสูง ส่วนอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่มาจากแร่ดินเหนียว โดยที่ลิกไนต์ประกอบไปด้วยแร่ดินเหนียวที่มีอะลูมิเนียมออกไซด์ต่ำ ทำให้เถ้าถ่านหินชนิด C มีอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ต่ำ และซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) ด้วย

เถ้าลอยทั้ง 2 ชนิดมีคุณสมบัติปอซโซลาน นอกจากนี้เถ้าลอยชนิด C ยังมีความเป็นสารซีเมนต์ในตัวเองจากการมีปริมาณ CaO สูง ซึ่งเถ้าถ่านหินแม่เมาะในระยะแรกส่วนใหญ่เป็นเถ้าถ่านหินแคลเซียมสูง โดยมีปริมาณของ CaO สูงถึง 40 % ทำให้มีความเป็นสารซีเมนต์ในตัวเอง แต่ในปัจจุบันเถ้าถ่านหินแม่เมาะมีปริมาณ CaO ต่ำลงเหลือเพียงประมาณ 10 %

2.3 ระบบการเผาถ่านหิน

การเผาถ่านหินบดเป็นพลังงานเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้ามี 3 ระบบ ได้แก่ การเผาความร้อนสูง การเผาความร้อนปานกลาง การเผาความร้อนต่ำ (ปริญญา, 2548)

1. การเผาความร้อนสูง

การเผาความร้อนสูง เป็นการเผาในเตาเผาแบบใช้แรงลมที่อุณหภูมิสูงถึง 1500 - 1700 °C ถ่านหินส่วนใหญ่จะหลอมละลายปะทะกันเป็นเม็ดหรือก้อน ถ่านหินที่เหลือส่วนใหญ่เป็นเถ้าก้นเตา และตกลงสู่อ่างน้ำด้านล่าง ส่วนถ่านหินขนาดเล็กส่วนน้อยจะเป็นเถ้าลอยที่มีลักษณะเป็นเม็ดแก้วใส (Vitreous particle)

2. การเผาความร้อนปานกลาง

การเผาถ่านหินบดในการเผาความร้อนปานกลางใช้ใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วงระหว่าง 1100 - 1400 °C เป็นการเผาในเตาแบบถ่านหินบด (Pulverized coal combustion, PCC) ถ่านหินส่วนใหญ่จะเป็นเถ้าลอย ส่วนที่เหลือจะเป็นเถ้าหนักหรือเถ้าก้นเตา เถ้าลอยที่ได้จากการเผาประมาณ 70-90% มีขนาดและความละเอียดใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ รวมถึงมีคุณสมบัติเป็นสารปอซโซลาน มีความเป็นอสัณฐานสูง และมีความไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าการเผาแบบอื่น จึงเป็นเถ้าลอยที่เหมาะสมสำหรับแทนที่ปูนซีเมนต์ และผลิตจีโอโพลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติทนต่อการกัดกร่อนในสภาพกรดได้ดี และมีค่ากำลังอัดที่สูง ซึ่งโรงไฟฟ้าที่ใช้การเผาในลักษณะนี้คือ โรงไฟฟ้าแม่เมาะ

3. การเผาความร้อนต่ำ

การเผาความร้อนต่ำเป็นการเผาแบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized-bed combustion) อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาถ่านหินไม่เกิน 900 °C ซึ่งค่อนข้างต่ำ ทำให้ถ่านหินที่ได้มีรูปร่างไม่แน่นอน (Irregular) และมีส่วนประกอบที่เป็นผลึกค่อนข้างสูง สามารถใช้เป็นสารปอซโซลานได้ แต่ไม่ดีเท่าเถ้าลอยที่ได้จากการเผาความร้อนปานกลาง

ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงนิยมใช้เถ้าลอยจากการเผาถ่านหินบด หรือ PCC เป็นสารตั้งต้นของการผลิตจีโอโพลิเมอร์ เนื่องจากเถ้าลอยชนิดนี้ประมาณ 70 - 90 % มีคุณสมบัติเป็นสารปอซโซลาน ซึ่งมีความไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยจีโอโพลิเมอร์ที่ได้จากเถ้าลอยนี้มีคุณสมบัติทนต่อการกัดกร่อนในสภาพกรดได้ดี และมีค่ากำลังอัดที่สูงกว่าจีโอโพลิเมอร์ที่ผลิตวัสดุอื่น เช่น ดินขาวเผาและเถ้าแกลบ

2.4 คุณสมบัติที่สำคัญของจีโอโพลิเมอร์

2.4.1 ความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยกรด

คอนกรีตธรรมดานั้นมีสภาพเป็นด่างอาจทำให้สึกกร่อนได้โดยสารเคมีหลายชนิด เช่น กรดคาร์บอนิก (H_2CO_3), กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไนตริก (HNO_3), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นต้น ซึ่งคอนกรีตธรรมดามีความทนทานต่อกรดได้ไม่ดีเท่าที่ควรการสึกกร่อนโดยกรดอาจพบไม่มากเท่ากับซัลเฟต แต่ก็เป็นการสึกกร่อนที่รุนแรง และทำให้คอนกรีตนั้นได้รับความเสียหาย โดย

ของเหลวที่มีค่า pH ต่ำกว่า 6.5 และหากต่ำกว่า 4.5 ก็จะก่อให้เกิดความเสียหายที่รุนแรงมาก (วิเชียร และกิตติกร, 2555)

กรดที่อาจมาทำลายคอนกรีตนั้นอาจมาได้จากหลายแหล่ง โดยอาจเกิดจากฝนกรด ซึ่งอาจมีกรดซัลฟิวริก หรือ กรดคาร์บอนิก ปะปนอยู่จากโรงงานหรือแหล่งผลิตที่มีการใช้กรดในการผลิต หรือได้กรดเป็นผลพลอยได้ของการผลิต หรืออาจมาจากระบบบำบัดน้ำเสียและท่อระบายน้ำเสียจากบ้านเรือน โดยเฉพาะท่อบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม หากเป็นท่อที่ทำจากคอนกรีตอาจทำให้ก่อให้เกิดความเสียหายและมีอายุการใช้งานที่ไม่ยาวนานนัก เนื่องจากจีโอโพลิเมอร์นั้นมีปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ต่ำกว่าคอนกรีตธรรมดา จึงทำให้มีการต้านทานกรดที่ดีกว่า

2.4.2 ความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยซัลเฟต

เกลือซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่อยู่ในรูปของสารละลายสามารถทำให้ซีเมนต์เพสต์ในคอนกรีตเกิดความเสียหายได้ ตัวอย่างของเกลือซัลเฟตที่พบมากในธรรมชาติและเป็นอันตรายต่อคอนกรีต เช่น โซเดียมซัลเฟต รองลงมาคือ แมกนีเซียมซัลเฟต มักจะพบอยู่ในน้ำเสียจากบ้านเรือน แหล่งน้ำพุร้อนธรรมชาติ หรือบริเวณที่อยู่ใกล้ทะเล

ปัจจัยที่มีผลต่อการทำลายโดยซัลเฟต ขึ้นกับสภาพแวดล้อม โดยที่สภาพแวดล้อมที่มีความเข้มข้นของซัลเฟตสูง ก็จะทำให้การกัดกร่อนโดยซัลเฟตนั้นมากขึ้นตามไปด้วย ความทึบน้ำของคอนกรีต คอนกรีตที่มีความทึบน้ำสูงจะทำให้ซัลเฟตซึมผ่านเข้าไปในคอนกรีตยากขึ้น อาจทำให้ความเสียหายนั้นลดน้อยลงได้ (วิเชียร และคณะ, 2551)

จีโอโพลิเมอร์นั้นจะถูกทำลายได้หากถูกแช่ในสารละลายซัลเฟต แต่การทำลายจะต่ำกว่าซีเมนต์เพสต์ธรรมดา โดยจีโอโพลิเมอร์จะเกิดการสูญเสียไอออนของอัลคาไลน์ในซัลเฟต การสูญเสียอัลคาไลน์ดังกล่าวจะทำให้เกิดความเค้นและรอยแตก ซึ่งส่งผลต่อการรับแรงของจีโอโพลิเมอร์ แต่จากการศึกษาจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตในสารละลายโซเดียมซัลเฟตพบว่า การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นน้อยมาก ทั้งด้านการรับแรงและการขยายตัว (ปริญญา, 2548)

2.5 เทคนิคที่ใช้ทดสอบ

2.5.1 เทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

เทคนิค X-ray diffraction ใช้วิเคราะห์สมบัติของวัสดุ และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งผ่านผลึกชั้นต่างๆในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law ซึ่งวิธีนี้สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยตัวอย่างที่นำมาทำการวิเคราะห์นั้นอาจมีลักษณะเป็นของแข็ง หรือเป็นผงละเอียด และยังสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นฟิล์มบางได้อีกด้วย (แมน และคณะ, 2552)

เมื่อรังสีเอกซ์กระทบกับผลึกหนึ่งจะเกิดการกระจัดกระจายของรังสีเป็นผลเนื่องมาจากการเร่งขึ้น และการหน่วงลงของอิเล็กตรอน เกิดการส่งถ่ายทางอิเล็กตรอน (Electronic transitions) การดูดซับของ

รังสีเอ็กซ์ การกระเจิง และการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะเกิดในลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่จะสามารถนำไปทำการวิเคราะห์ทางเคมีได้

2.5.2 เทคนิค Infrared Spectroscopy (IR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อใช้ในการตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสาร โดยศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงของคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุล และมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล (แมน และคณะ, 2552)

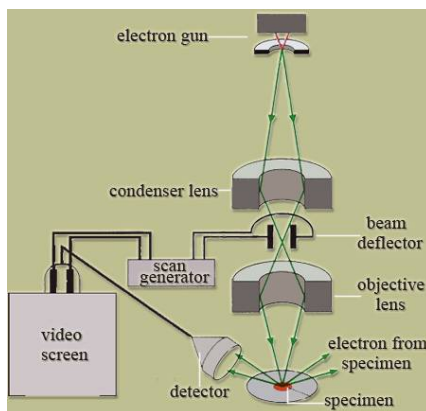
หลักการทำงานของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ชนิด Fourier transform spectrometer จะเป็นลำแสงเดี่ยวที่สามารถวัดลำแสงได้ที่เดียวทุกช่วงความยาวคลื่น โดยอุปกรณ์ที่เรียกว่า อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferometer) แสงจากแหล่งกำเนิดแสงจะผ่านเข้าสู่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ จากนั้นจะผ่านเข้าไปยังบีมสปลิตเตอร์และถูกแบ่งลำแสงออกเป็น 2 ทาง โดยลำแสงที่หนึ่งจะถูกสะท้อนไปยังกระจกที่อยู่กับที่ อีกลำแสงหนึ่งจะถูกสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ซึ่งจะเลื่อนออกห่างจากบีมสปลิตเตอร์เป็นระยะทางเท่าๆกัน และจะมาบรรจบกันอีกครั้งทำให้เกิดการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้าง จากนั้นจะถูกส่งผ่านไปยังตัวอย่าง ดีเทคเตอร์จะวัดความเข้มของแสงของแต่ละคลื่นขณะที่กระจกเลื่อนไปมา โดยทำการสุ่มวัดและได้กราฟที่เรียกว่า อินเตอร์เฟอโรแกรม (Interferogram) ออกมา จากนั้นคอมพิวเตอร์จะทำการประมวลผลออกมาเป็นค่าความเข้มของแสงทุกความยาวคลื่นที่ส่งผ่านตัวอย่าง และจะได้ออกมาเป็น IR สเปกตรัม

2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope ; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเครื่องมือสำหรับใช้ในการศึกษารายละเอียดของผิวหน้าของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบ ภาพที่ได้เป็นภาพสามมิติมีส่วนลึก มีประโยชน์ในการศึกษา ลักษณะภายนอกของตัวอย่าง SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอน ฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ข้อมูลของลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพที่บนแผ่นฟิล์มได้

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลง

บนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเครื่อง SEM



รูปที่ 2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.5.4 การทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์จากถั่วลย

การทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์จากถั่วลย เป็นสิ่งจำเป็นเพื่อยืนยันคุณสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ที่นำมาทดสอบเป็นไปตามแบบที่วางไว้ และสามารถนำมาใช้งานได้ ซึ่งจะทดสอบตามอายุที่กำหนด โดยรูปทรงที่ใช้ทดสอบกำลังอัดมี 2 แบบ คือ แบบรูปทรงกระบอกที่นิยมใช้ในสหรัฐอเมริกา ฝรั่งเศส และแคนาดา และแบบรูปลูกบาศก์จะนิยมใช้ในอังกฤษ เยอรมัน และประเทศในยุโรป โดยการทดสอบกำลังอัดแบบรูปลูกบาศก์จะมีแบบหล่อถั่วลยรูปลูกบาศก์สำหรับงานจีโอโพลิเมอร์แบบพลาสติกขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ ในแบบหนึ่งอันจะมี 3 ช่อง ซึ่งจะเทจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเสร็จลงไปจนเต็ม และปาดให้เรียบ

เสมอกันทั้ง 3 ช่อง จากนั้นหุ้มด้วยฟิล์มใส แล้วนำไปอบตามระยะเวลาที่กำหนด หลังจากนั้นนำจีโอโพลิเมอร์ออกจากตู้อบพร้อมแกะออกจากแบบ ทั้งไว้ที่สภาวะควบคุม เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำไปทดสอบด้วยเครื่องอัดกำลัง โดยวัดค่ากำลังอัดที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการแตก (ปริญญา, 2547)



รูปที่ 2.4 เครื่องทดสอบกำลังอัดจีโอโพลิเมอร์

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang และคณะ (2010) ได้ศึกษาการเคลือบวัสดุลงบนผิวของคอนกรีตสามารถยืดอายุการใช้งานคอนกรีตที่ใช้ในสภาพแวดล้อมทางทะเลได้ โดยวัสดุที่ใช้เคลือบจะไปยับยั้งไอออนที่มีฤทธิ์ในการกัดกร่อน ซึ่งในปัจจุบันการใช้จีโอโพลิเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยป้องกันคอนกรีตสำหรับสิ่งแวดล้อมทางทะเล งานวิจัยนี้ศึกษาคุณสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ คือ เวลาที่ใช้ในการเคลือบ การซึมผ่าน การป้องกันการกัดกร่อน และความแข็งแรงของพันธะรวมถึงความคงที่ของปริมาณจีโอโพลิเมอร์ โดยการเคลือบจีโอโพลิเมอร์บนผิวของคอนกรีตประมาณ 2 ชั่วโมง จีโอโพลิเมอร์ที่ใช้จะเติมตะกั่วกรีนเตาหลุลงเหล็ก (GBFS) ลงไปในเกาลินซึ่งเป็นสารตั้งต้นประมาณ 10% เพื่อลดการซึมผ่านของจีโอโพลิเมอร์ ผลการศึกษาพบว่าจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้จะพัฒนากำลังอัดที่ช้าแต่สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่าความแข็งแรงพันธะเฉลี่ยระหว่างจีโอโพลิเมอร์กับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์หรือระหว่างจีโอโพลิเมอร์กับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์สูงกว่า 1.5 เมกะปาสกาล ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการติดกันของแคลเซียมซิลิเกตไฮดรอกไซด์ (CSH) ในปูนซีเมนต์มอร์ตาร์กับจีโอโพลิเมอร์เกิดขึ้นได้ดีเมื่อเตรียมจีโอโพลิเมอร์ด้วยด่างอัลคาไลน์ที่มีความเข้มข้นสูง

ชรินทร์และคณะ (2553) ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหิน และกำลังยึดเหนี่ยวระหว่างเหล็กข้ออ้อยกับจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหิน ทำการเตรียมจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหินแม่เมาะ โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 8, 10, 12 และ 14 โมลาร์ กำหนดอัตราส่วนของ Si/Al คงที่เท่ากับ 1.98

หลังจากหล่อตัวอย่างทดสอบแกะแบบ และ บ่มตัวอย่างทดสอบในอากาศที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบกำลังอัด ที่ 7, 14, 28 และ 60 วัน นอกจากนั้นได้ทดสอบกำลังยึดเหนี่ยว (ใช้เหล็กข้ออ้อยเส้นผ่าศูนย์กลาง 12, 16 และ 20 มม. เกรด SD 30) ที่อายุ 28 วัน ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า กำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีต มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น และมีการพัฒนากำลังอัดใน อัตราที่สูงในช่วง 14 วันแรก หลังจากนั้นกำลังอัดมีอัตราการเพิ่มลดลง อย่างไรก็ตามในกลุ่มที่ใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 14 โมลาร์ มีอัตราการเพิ่มของกำลังอัดสูงกว่ากลุ่มที่ใช้สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่ำ ส่วนกำลังยึดเหนี่ยวระหว่างจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตกับเหล็ก มีค่า เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่กลับมีค่าต่ำลงเล็กน้อยที่ความ เข้มข้น 14 โมลาร์

วิเชียร และกิตติกร (2555) ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และอัตราส่วน Si/Al ต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหิน ที่แช่ในสารละลายแมกนีเซียม ซัลเฟต ($MgSO_4$) และกรดซัลฟิวริก เตรียมจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหินแม่เมาะ โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กลุ่มแรกใช้ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เท่ากับ 8, 10, 12, 14, 16 และ 18 โมลาร์ กำหนดอัตราส่วนของ Si/Al คงที่เท่ากับ 1.98 กลุ่มที่ 2 ใช้ ความเข้มข้น ของสารละลาย NaOH คงที่เท่ากับ 14 โมลาร์ และใช้อัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 2.2, 2.4, 2.6 และ 2.8 หล่อตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตรูปทรงทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 มม. สูง 200 มม. ทำการ บ่มจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตที่แข็งตัวแล้วในอากาศ และแช่ในสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเข้มข้น 5% โดย น้ำหนัก และแช่ในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก ทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ คอนกรีตหลังแช่ในสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเป็นเวลา 90 และ 180 วัน ทดสอบการสูญเสียน้ำหนัก เนื่องจากการกัดกร่อนเนื่องจากกรดซัลฟิวริกที่อายุ 7, 14, 28, 60 และ 90 วัน ตลอดจนทดสอบกำลังอัด ของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตที่บ่มในอากาศที่อายุ 7, 14, 28, 60, 90 และ 180 วัน ผลการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของ NaOH ที่มากขึ้น ส่งผลให้กำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหินมีค่าสูงขึ้น การสูญเสียกำลังอัดเนื่องจากสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตมีค่าเพิ่มขึ้นตาม ความเข้มข้นของ NaOH และอัตราส่วน Si/Al นอกจากนี้พบว่าการสูญเสียน้ำหนักของจีโอโพลิเมอร์ คอนกรีตเนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NaOH สูงขึ้น

Rattanasak และ Chindaprasirt (2009) ได้ศึกษาการชะของซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (AlO_2) จากเถ้าถ่านหินลิกไนต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีผลต่อกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ โดยเตรียมตัวอย่างเถ้าถ่านหินให้เป็นสารแขวนลอยที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน นำสารที่ได้ไปวิเคราะห์หาซิลิกาและอะลูมินาที่ระยะเวลาต่างกัน และทำการทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิ เมอร์ ผลทดลองแสดงให้เห็นว่าการชะละลายของเถ้าถ่านหินขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮ ดรอกไซด์ ซึ่งสารละลายที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์เวลาการชะที่ 10 นาที ซึ่งทำให้จีโอโพลิเมอร์มีค่ากำลัง อัดสูงถึง 65 เมกะปาสคาล ซึ่งสามารถเทียบปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ผลิตได้จากปูนซีเมนต์ประเภทที่ 1

นอกจากนี้ยังศึกษาคุณสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ที่ทำจากเถ้าลอย จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง โดยการเตรียมจีโอโพลิเมอร์เพสต์จากการผสมเถ้าลอยกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) โดยใช้อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ เท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โดยมวล และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 5, 10 และ 15 โมลาร์ โดยใช้วิธีผสมแบบธรรมดา และแบบแยก แล้วให้ความร้อนกับจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาสมบัติต่าง รวมถึงกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ดาร์ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงว่าและกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ขึ้นอยู่กับวิธีการผสม ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอัตราส่วนระหว่าง $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

2.7 สรุป

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าเถ้าลอย PCC มีความสามารถในการผลิตจีโอโพลิเมอร์ที่ทนต่อการกัดกร่อน สามารถรับแรงอัดได้ และสามารถยึดติดกับวัสดุอื่นได้ดี จึงสามารถนำจีโอโพลิเมอร์ที่ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์หรือคอนกรีตเพื่อยืดอายุการใช้งานของปูนซีเมนต์มอร์ตาร์หรือคอนกรีตที่ใช้ในงานที่สัมผัสกับสารละลายที่มีฤทธิ์ต่อการกัดกร่อนเช่น ในท่อระบายน้ำทิ้งที่มีสารเจือปนที่มีค่าความเป็นกรด และด่างค่อนข้างสูงได้ นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพที่จะนำไปผลิตวัสดุก่อสร้างได้

บทที่ 3

ระเบียบวิธีวิจัย

การทดลองนี้ศึกษาศักยภาพการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอย PCC โดยการเตรียมเถ้าลอย PCC ผลิตเป็นวัสดุอีพ็อกซีโพลีเมอร์ชนิดมอร์ตาร์ไปประยุกต์ใช้งาน เช่นนำไปเคลือบบนผิวของปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ ผลิตเป็นอิฐ หรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ โดยทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่นการทดสอบความแข็ง วิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างด้วยเทคนิค IR XRD SEM TGA รวมทั้งการเตรียมอีพ็อกซีโพลีเมอร์มอร์ตาร์เพื่อทดสอบกำลังอัด และความทนทานต่อเปลวไฟ เพื่อให้ได้ข้อมูลพื้นฐานในการนำไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยหรืออุตสาหกรรมต่อไป

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

เครื่องมือ

1. เครื่องชั่งน้ำหนัก (3000 ± 0.5 กรัม) รุ่น EKO
2. เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง Mettler รุ่น AE 200
3. เครื่องทดสอบกำลังอัด ขนาด 100 KN รุ่น CB-10M
4. เครื่องทดสอบความแข็ง รุ่น Shore hardness test standard model LAC-J
5. ตู้อบรุ่น BINDER
6. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น Leo 1450VP ศูนย์กล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
7. เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น Panalytical/Expert ศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
8. เครื่อง Infrared spectroscope (IR) รุ่น PERKIN ELMER System 2000 FT-IR คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา
9. เครื่อง Simultaneous Thermal Analysis (TGA-DSC) รุ่น METTLER TGA 2 ศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
10. เครื่องวัด pH รุ่น PH-107
11. เครื่องวัด pNa Hanna รุ่น HI98202 Soft Water Tester
12. ดิจิตอลเวอร์เนียร์คาร์ลิปเปอร์
13. เครื่องผสมมือ Philips รุ่น Mixer HR 1456
14. เครื่องผสมขนาด 5 ลิตร รุ่น LNK 530
15. เครื่องสั่นสำหรับไล่ฟองอากาศ

อุปกรณ์

1. แบบหล่อจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์พลาสติกขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$
2. แบบหล่อปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ทองเหลืองขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$
3. แบบหล่อปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ซิลิโคนขนาด $2.75 \times 5 \times 1 \text{ cm}^3$
4. แบบหล่อปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ซิลิโคนขนาด $2.75 \times 8 \times 3 \text{ cm}^3$
5. ฟิล์มหุ้มอาหาร
6. ตะแกรงเบอร์ 8 (รูเปิด 2.36 มิลลิเมตร)

สารเคมี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (98% NaOH ; MW = 40 g/mol ; บริษัท Sigma Thasco Chemical; เกรดการค้า)
 2. สารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) MW = 122.06 g/mol; ($\text{SiO}_2 = 30\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 9\%$, $\text{H}_2\text{O} = 61\%$; Commercial grade) โดย $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.2$ โดยน้ำหนัก
 3. แมกนีเซียมซัลเฟต (98% MgSO_4 ; MW = 120.415 g/mol; เกรดการค้า)
 4. กรดซัลฟิวริก (98% H_2SO_4 ; MW = 98.08 g/mol; เกรดการค้า)
 6. ตัวอย่างแก้วล่อยใช้ถ่านหินลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิงเผาแบบใช้ถ่านหินบด (แก้วล่อย PCC)
- จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ
7. ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1
 8. ทรายคัตขนาด ร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 8 (รูเปิด 2.36 มิลลิเมตร)

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมสารละลาย

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์ NaOH ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร สำหรับเตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์
 ชั่ง NaOH 400 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตรใน บีกเกอร์พลาสติก
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ NaOH ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร สำหรับเตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์
 ชั่ง NaOH 320 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตรใน บีกเกอร์พลาสติก
3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 5% w/v MgSO_4 สำหรับแช่จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์
 ชั่ง MgSO_4 153 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 3 ลิตร (เทียบเท่ากับความ

เข้มข้น 0.42 โมลาร์) วัดค่า pH ได้เท่ากับ 7.5

4. สารละลายกรดซัลฟิวริก 3% v/v H_2SO_4 สำหรับแซจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

ตวง 98% H_2SO_4 ด้วยกระบอกตวง ปริมาตร 92 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 3 ลิตร (เทียบเท่ากับความเข้มข้น 0.50 โมลาร์) วัดค่า pH ได้เท่ากับ 0.3

5. สารละลายกรดซัลฟิวริก 0.005% v/v H_2SO_4 สำหรับแซจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

ตวง 3% H_2SO_4 ที่เตรียมจาก 98% H_2SO_4 ด้วยกระบอกตวง ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 3 ลิตร (เทียบเท่ากับความเข้มข้น 0.001 โมลาร์) วัดค่า pH ได้เท่ากับ 3

3.2.2 การเตรียมปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

การศึกษาการเคลือบและทดสอบการยึดติดระหว่างวัสดุจีโอโพลิเมอร์กับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ โดยกำหนดอัตราส่วนน้ำต่อปูนซีเมนต์เป็น 0.55 และทรายเป็น 2.75 เท่าของปูนซีเมนต์และเนื่องจากปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ใช้ในการเคลือบและทดสอบการยึดติดมีขนาดไม่เท่ากัน การเตรียมปูนซีเมนต์มอร์ตาร์จึงเตรียมได้จากปริมาณส่วนผสมที่แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณส่วนผสมปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 (กรัม)	น้ำ (กรัม)	ทราย (กรัม)	จำนวนตัวอย่างต่อหนึ่งครั้งการเตรียม
สำหรับเคลือบขนาด $1 \times 1 \times 10 \text{ cm}^3$	200.0	110.0	400.0	20
สำหรับทดสอบการยึดติดขนาด $3 \times 8 \times 2.75 \text{ cm}^3$	500.0	275.0	1375.0	12
สำหรับทดสอบกำลังอัดขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$	500.0	275.0	1375.0	3

3.2.3 การเตรียมตัวอย่างเคลือบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

งานวิจัยนี้ศึกษาการเคลือบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ โดยการเตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ใช้อัตราส่วนของ Na_2SiO_3 ต่อ 10 โมลาร์ NaOH เท่ากับ 2 และใช้ทรายเป็นปริมาณ 2 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอยดังอัตราส่วนผสมที่แสดงตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณอัตราส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์	เถ้าลอย PCC (กรัม)	10 M NaOH, N (กรัม)	Na ₂ SiO ₃ , G (กรัม)	ทราย (กรัม)	G/N	S/T
สำหรับทดสอบ การยึดติด	60.0	13.0	26.5	120.0	2.0	0.60
สำหรับเคลือบ ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์	180.0	40.0	80.0	360.0	2.0	0.60
สำหรับทดสอบ กำลังอัด	240.0	53.0	106.0	480.0	2.0	0.60

หมายเหตุ S/T คือ เถ้าลอย/เถ้าลอยรวมสารละลาย

มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. เตรียมส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ใช้สำหรับเคลือบ ตามตารางที่ 3.2 เทลงในแบบเคลือบทรงกระบอกเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 cm
2. นำปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เตรียมไว้สำหรับเคลือบขนาด $1 \times 1 \times 10 \text{ cm}^3$ จากตอนที่ 3.2.2 จุ่มลงในแบบเคลือบข้อ 1
3. นำปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เคลือบด้วยจีโอโพลิเมอร์ไปอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำตัวอย่างแช่ในสารละลายที่ แบ่งกลุ่มตัวอย่าง 4 กลุ่ม ดังนี้
 - บ่มในน้ำที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
 - บ่มในสารละลาย 5% MgSO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
 - บ่มในสารละลาย 3% H_2SO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
 - บ่มในสารละลาย 0.005% H_2SO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
5. นำไปทดสอบความแข็งแรงตามอายุการบ่มโดยผลการทดสอบจะเป็นค่าเฉลี่ยของตัวอย่างจำนวน 3 ตัวอย่าง

3.2.4 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์โดยเทคนิค Infrared spectroscopy

นำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ และจีโอโพลิเมอร์เพสต์มาบดให้เป็นผงละเอียด และนำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค Infrared spectroscopy

3.2.5 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer

เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา โดยนำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ และจีโอโพลิเมอร์เพสต์มาบดเป็นผง วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ในช่วง $10\text{--}50^\circ 2\theta$

3.2.6 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis

เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนัก โดยนำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์เพสต์มาบดเป็นผง วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ในช่วง 50-1000 °C ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

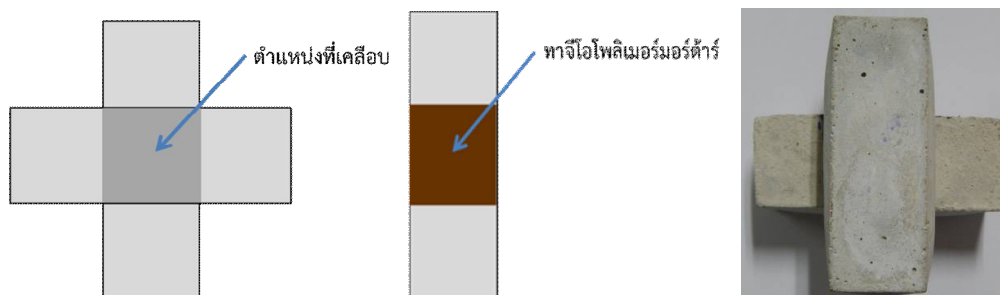
3.2.7 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy

เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค โดยนำตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์เพสต์ทُبเป็นชิ้นเล็กๆ มาเคลือบด้วยทองคำ และถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM

3.2.8 การศึกษาการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จะศึกษาการยึดติดในลักษณะของความแข็งแรงของพันธะเคมีตาม ASTM C321 (Bond Strength of Chemical-Resistant Mortars) โดยจีโอโพลิเมอร์ศึกษามีอัตราส่วนของ Na_2SiO_3 ต่อ 10 M NaOH เท่ากับ 2 และผสมทรายลงไปเป็น 2 เท่าของเถ้าลอย ดังปริมาณส่วนผสมดังตารางที่ 3.2 ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างดังนี้

1. นำปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เตรียมไว้สำหรับทดสอบการยึดติดขนาด $3 \times 8 \times 2.75 \text{ cm}^3$ จากตอนที่ 3.2.2 ขึ้นจากน้ำ และทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. วางปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ 2 ก้อนวางเป็นเครื่องหมายบวก แล้วขีดเส้นตำแหน่งที่ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ประกบกันเป็นเครื่องหมายบวก
3. เตรียมส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ใช้สำหรับทดสอบการยึดติด ตามตารางที่ 3.2
4. เตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์โดยผสมเถ้าลอย PCC กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 15 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) ผสมของผสมด้วยเครื่องผสมเป็นเวลา 1 นาที
5. เททรายลงในช่องผสมในข้อ 4. หลังจากนั้นผสมของผสมด้วยเครื่องผสมเป็นเวลา 1 นาที ได้จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์
6. นำจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์มาทาในตำแหน่งที่ขีดเส้นไว้ของปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ก้อนแรกให้มีความหนาเท่ากับ 1, 1.5 และ 2.0 มิลลิเมตร หลังนำปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ก้อนที่ 2 มาประกบกับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ก้อนแรกในลักษณะของเครื่องหมายบวกเหมือนเดิม ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

7. นำตัวอย่างไปอบที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. เตรียมตัวอย่างที่แต่ละความหนาจำนวน 10 ตัวอย่าง
9. นำตัวอย่างไปบ่มในตู้ควบคุมอุณหภูมิ 25 ± 3 °C ที่อายุ 7 วัน
10. นำไปทดสอบยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ ตาม ASTM C321 (Bond Strength of Chemical-Resistant Mortars) ด้วยเครื่อง Universal testing machine ที่อายุการบ่มเท่ากับ 7 วัน โดยผลการทดสอบจะเป็นค่าเฉลี่ยของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ 3 ก้อน

3.2.9 การศึกษากำลังอัด

เตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC สำหรับทดสอบกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ โดยใช้อัตราส่วนของ Na_2SiO_3 ต่อ 10 M NaOH เท่ากับ 2 และผสมทรายลงไปเป็น 2 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอย ดังปริมาณส่วนผสมดังตารางที่ 3.2 เทจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ลงแบบหล่อแบบหล่อจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์พลาสติกขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ นำไปใส่ฟองอากาศด้วยเครื่องสั่นเป็นเวลา 10 วินาที จากนั้นนำมาหุ้มด้วยฟิล์มใส และนำไปอบที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากนั้นแกะจากแบบหล่อ ทำการเตรียมตัวอย่างจำนวน 36 ก้อน แล้วแบ่งเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

- บ่มไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิ 25 ± 3 °C ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
- บ่มในสารละลาย 5% MgSO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
- บ่มในสารละลาย 3% H_2SO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน
- บ่มในสารละลาย 0.005% H_2SO_4 ที่อายุ 1 เดือน และ 3 เดือน

นำไปทดสอบกำลังอัดมาตรฐาน ASTM C109 (Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars) ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามอายุการบ่มโดยผลการทดสอบจะเป็นค่าเฉลี่ยของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ 3 ก้อน

3.2.10 การศึกษาการทนเปลวไฟ

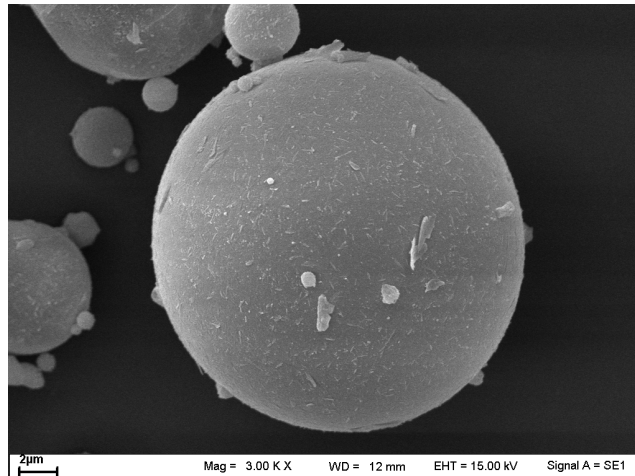
เตรียมจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์จากเถ้าลอย PCC โดยใช้แบบพลาสติกขนาด $11.5 \times 23 \times 2 \text{ cm}^3$ และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ ประมาณ 1100 °C และวัดอุณหภูมิฝั่งตรงข้ามทุกๆ นาที เป็นเวลา 30 นาที

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอธิบายผลการวิจัย

4.1 รูปร่างและลักษณะของเถ้าลอย

เถ้าลอย PCC ที่ใช้ในการทดลองมีสีน้ำตาลแดง ขนาดตั้งแต่เล็กมากกว่า 1 ไมครอนไปจนถึง 200 ไมครอน โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 15 – 30 ไมครอน ส่วนใหญ่มีรูปร่างที่เป็นทรงกลมเนื่องจากการหลอมตัวเมื่อมีการเผาด้วยอุณหภูมิปานกลาง (1100 - 1400 °C) โดยเถ้าลอยขนาดใหญ่ที่เกิดจากการรวมกันของเถ้าลอยขนาดเล็กจะมีผิวขรุขระ และรูปร่างที่ไม่แน่นอน ส่วนเถ้าลอยขนาดเล็กจะมีลักษณะเป็นทรงกลมและผิวเรียบเนื่องจากการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ (ปริญญา, 2548) อนุภาคของเถ้าลอย PCC ที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 3000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของเถ้าลอย PCC

4.2 องค์ประกอบทางเคมี

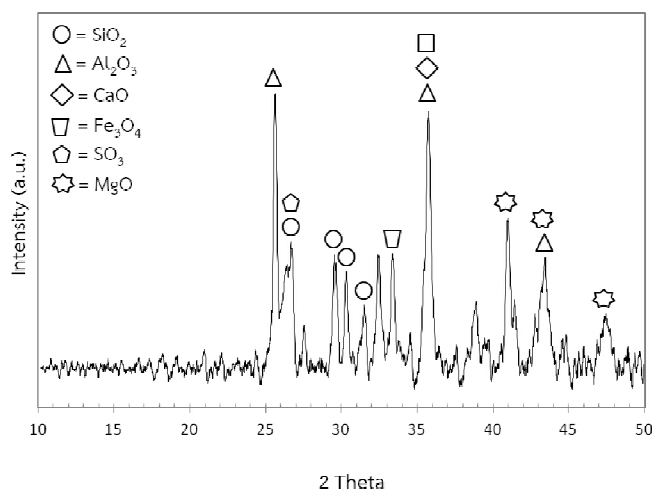
4.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC ด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence (XRF) แสดงข้อมูลในตารางที่ 4.1 พบว่าเถ้าลอย PCC พบว่าองค์ประกอบเคมีคล้ายกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ซึ่งประกอบไปด้วย SiO_2 , Al_2O_3 และ CaO เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญ เมื่อรวมตัวกับสารประกอบอื่นๆ ในสภาวะเบสที่เกิดจาก Ca(OH)_2 จะเกิดการก่อตัวและแข็งตัวคล้ายกับปูนซีเมนต์ และสามารถก่อตัวเป็นจีโอโพลิเมอร์ในสภาวะเบสได้ ซึ่งนอกจาก SiO_2 , Al_2O_3 และ CaO ยังพบ Fe_2O_3 , SO_3 และ MgO ด้วย

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC (Lot เก่า)

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณธาตุในตัวอย่าง (%wt)
ซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2)	36.1
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)	25.0
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	16.4
เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3)	12.0
ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3)	3.3
โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O)	2.6
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	2.2
โซเดียมออกไซด์ (Na_2O)	1.6
การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (LOI)	0.8

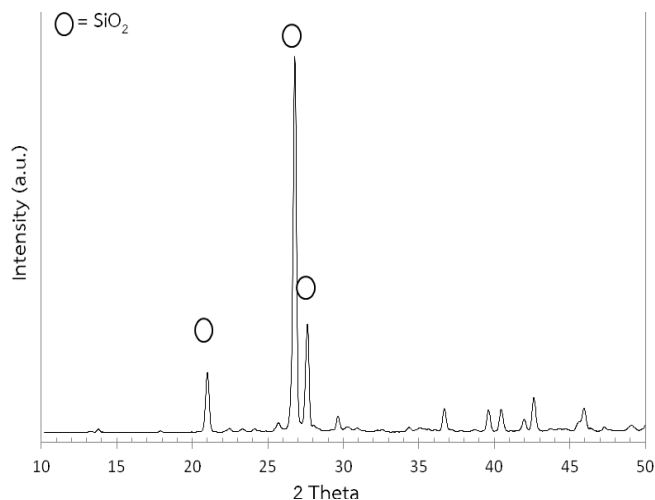
การวิเคราะห์เถ้าลอย PCC ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเถ้าลอย PCC แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเถ้าลอย PCC มีควอตซ์ (SiO_2) ที่ 26° และยังพบ Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , SO_3 และ MgO เป็นองค์ประกอบซึ่งสอดคล้องกับผล XRF และมีฐานพีกที่กว้างเล็กน้อย ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเถ้าลอย PCC มีความอสัณฐานเพียงบางส่วน เนื่องจากเป็นเถ้าลอยที่ได้จากการเผาถ่านหินด้วยอุณหภูมิปานกลาง ($1100\text{--}1400^\circ\text{C}$) จึงเกิดปฏิกิริยาก่อตัวเป็นจีโอโพลิเมอร์ได้ (ปริญญา, 2548)



รูปที่ 4.2 XRD ของเถ้าลอย PCC

4.2.2 องค์ประกอบทางเคมีของทรายแม่น้ำ

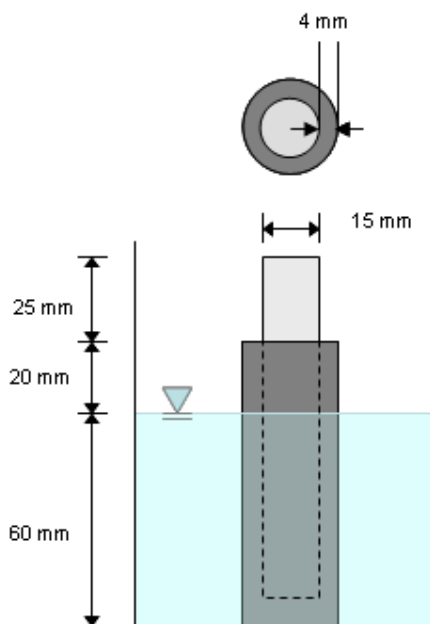
สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของทรายแม่น้ำที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าทรายแม่น้ำมี SiO_2 เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญเพียงอย่างเดียว และมีฐานฟลักที่แคบซึ่งสามารถระบุได้ว่าทรายแม่น้ำ และมีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง



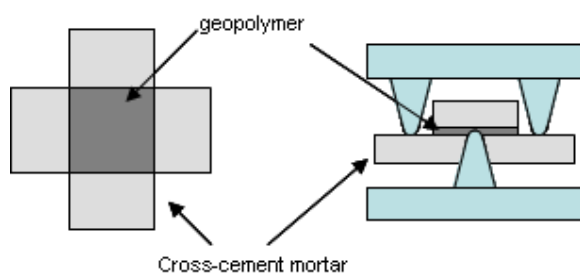
รูปที่ 4.3 XRD ของทรายแม่น้ำ

4.3 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

วัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่เคลือบบนตัวอย่างปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ แสดงในรูปที่ 4.4 โดยจุ่มตัวอย่างในสารละลายกรด 3% H_2SO_4 (จำลองสภาวะน้ำทิ้งของอุตสาหกรรมในสภาวะรุนแรง, $\text{pH} = 0.3$) สารละลาย 5% MgSO_4 (จำลองสภาวะน้ำทะเล, $\text{pH} = 7.7$) สารละลาย 5% กรดซิตริก (จำลองสภาวะน้ำทิ้งของอุตสาหกรรมอาหาร และเป็นกรดผลไม้, $\text{pH} = 3.0$) และน้ำกลั่น (สภาวะควบคุม, $\text{pH} = 6.1$) วัดปริมาณแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ที่ถูกชะ ความแข็งของวัสดุเคลือบ สมบัติทางเคมี กายภาพของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจากวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากถั่วลันเตา และสมบัติการยึดติด ดังแสดงในรูปที่ 4.5



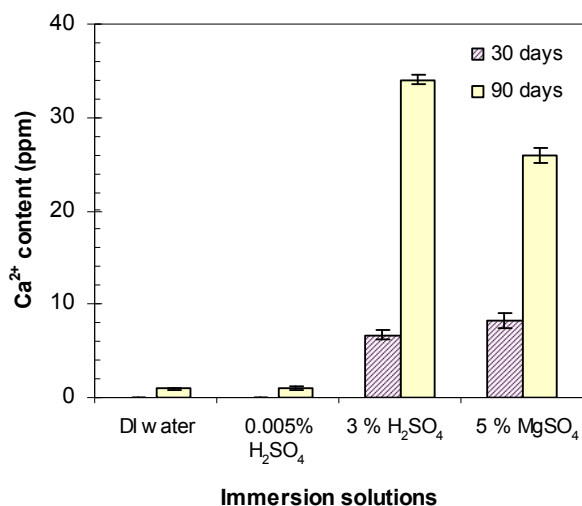
รูปที่ 4.4 ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เคลือบด้วยวัสดุจีโอโพลิเมอร์



รูปที่ 4.5 ปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่เคลือบด้วยวัสดุจีโอโพลิเมอร์

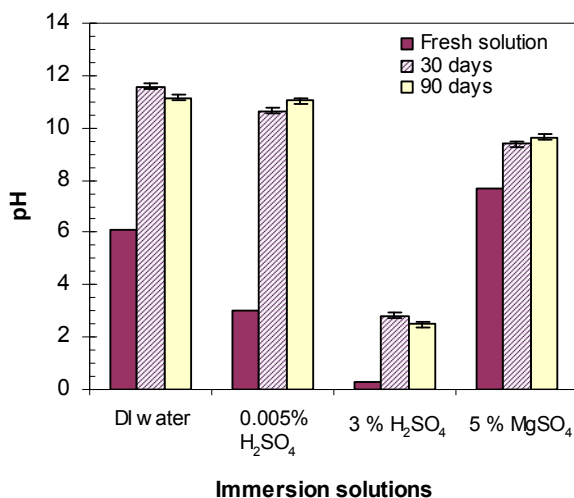
4.3.1 ค่า Ca^{2+} และ pH ในสารละลายที่แช่ตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

การศึกษาผลของค่า Ca^{2+} ที่เปลี่ยนแปลงของน้ำกลั่น (pH=6.1), สารละลาย 5% w/v MgSO_4 (pH=7.75), สารละลาย 3% v/v H_2SO_4 (pH=0.3) และ สารละลาย 0.005% v/v H_2SO_4 (pH=3.0) เมื่อแช่จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่อายุในการบ่ม 30 วัน และ 90 วัน เพื่อเป็นการศึกษาปริมาณแคลเซียมของจีโอโพลิเมอร์ที่ถูกชะด้วยสารละลาย เมื่อบ่มในสภาวะที่ต่างกัน โดยจะใส่สารละลายที่แช่จีโอโพลิเมอร์ให้มีความสูงประมาณ 6.0 cm ซึ่งการเติมสารละลายให้กับตัวอย่างจะเติมเมื่อสารละลายลดลงจากขีดที่ระบุไว้ โดยเติมสารละลายให้ถึงขีดระบบตลอดระยะเวลาการศึกษา ซึ่งผลของการทดสอบเป็นค่าเฉลี่ยของตัวอย่างจำนวน 3 ตัวอย่าง ดังนี้



รูปที่ 4.6 ค่า Ca^{2+} ในสารละลายที่ใช้แช่ตัวอย่าง

จากรูปที่ 4.6 พบว่าค่า Ca^{2+} มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการแช่ แสดงให้เห็นว่า Ca^{2+} ที่อยู่จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ถูกชะออกมาในสารละลาย โดยในสารละลาย 3% v/v H_2SO_4 พบปริมาณ Ca^{2+} เนื่องจากสารละลายมีความเป็นกรดที่เข้มข้นสูง สามารถทำชะผิวจีโอโพลิเมอร์ได้ดี และเมื่อแช่ในสารละลายกรดดังกล่าวที่เวลา 90 วัน จะเกิดการหลุดลอกของเนื้อจีโอโพลิเมอร์ ทำให้กรดเข้าไปชะแคลเซียมในชั้นส่วนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ได้ดี



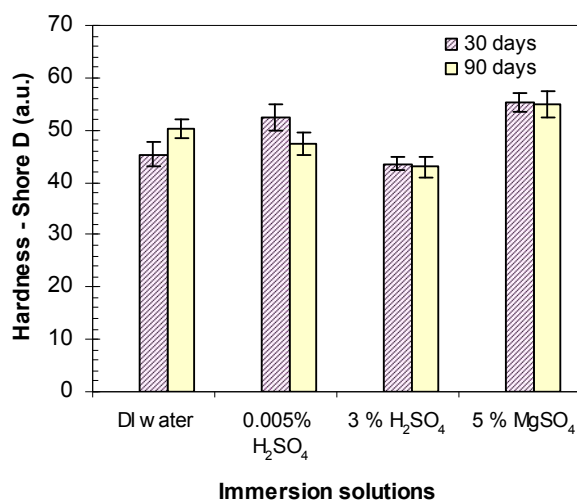
รูปที่ 4.7 ค่า pH ในสารละลายที่ใช้แช่ตัวอย่าง

จากรูปที่ 4.7 แสดงค่า pH ของสารละลายที่แช่ตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ พบว่าค่า pH ของสารละลายจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับค่า pH สารละลายตั้งต้น

เนื่องจากจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์มีความเป็นด่างสูง ที่มาจาก NaOH ที่มีความเข้มข้นสูงที่ใช้ในการผสม จึงทำให้สารละลายที่ใช้จะมี pH เพิ่มขึ้นจากการปลดปล่อย OH^- ที่มาจาก NaOH ที่ใช้ในการผสมไปในสารละลายที่แช่จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ แต่เมื่อเปรียบเทียบค่า pH ของสารละลายที่ 30 วัน กับที่ 90 วัน พบว่าค่า pH ของสารละลายที่ 90 วัน มีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อยจากที่ 30 วัน อาจเกิดเนื่องจากปริมาณ OH^- ในจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่มาจาก NaOH ที่ใช้ในการผสมมีปริมาณที่ลดลงจากที่ได้ปลดปล่อย OH^- ในสารละลายที่ 30 วัน ในบางส่วน นอกจากนี้จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลาย 3% v/v H_2SO_4 มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากอย่างมาก จาก pH = 0.3 เพิ่มขึ้นไปเป็น pH ที่อยู่ในช่วง 3.0 เนื่องจาก 3% v/v H_2SO_4 มีความเข้มข้นสูง จึงมีผลต่อ pH ของสารละลายที่ใช้ในการแช่จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์อย่างเห็นได้ชัด

4.3.2 การทดสอบความแข็งของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

การศึกษาความแข็งเป็นการศึกษาเกี่ยวกับความต้านทานสูงสุดต่อการเกิดรอยกดของพื้นผิวจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ครบกำหนดอายุ 30 และ 90 วัน ในสภาวะการแช่ในสารละลายต่างที่แตกต่างกันไปทดสอบด้วยเครื่อง Durometer Type D (Shore D) เพื่อเป็นการศึกษาความแข็งแรงของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ในสภาวะการบ่มต่างๆ ตามมาตรฐาน ASTM D2240-03 (Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness) ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของการทดสอบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8



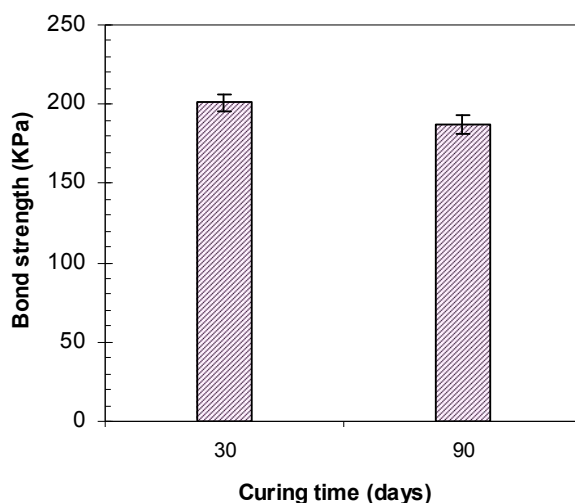
รูปที่ 4.8 ความแข็งของจีโอโพลิเมอร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

จากรูปที่ 4.8 แสดงค่าความแข็งของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่อายุ 30 และ 90 วัน โดยตัวอย่างที่แช่ในน้ำ สารละลาย 5% w/v MgSO_4 , 3% v/v H_2SO_4 และ 0.005% v/v H_2SO_4 เมื่อวัดด้วยเครื่องกด Shore D พบว่าทุกตัวอย่างมีความแข็งอยู่ในช่วงของความแข็งปานกลางจนถึงแข็งมาก ระบุได้เป็น Medium-hard material โดยจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มใน 3% H_2SO_4 มีค่าความแข็งต่ำสุด เนื่องจาก 3% H_2SO_4

เป็นกรดที่ความเข้มข้นสูงจึงสามารถกัดกร่อนจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่มีความเป็นด่างสูงได้ง่าย (ปริญญา, 2548 และ Rattanasak et al., 2010)

4.3.4 การทดสอบการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์บนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

การศึกษาแรงยึดติดของของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ซึ่งจะศึกษาการยึดติดในลักษณะของความแข็งแรงของพันธะเคมีตาม ASTM C321 (Bond Strength of Chemical-Resistant Mortars) เพื่อเป็นการทดสอบคุณสมบัติการยึดติดของวัสดุจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่นำไปยึดติดกับปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะนำคุณสมบัติการยึดติดมาพัฒนาสำหรับใช้ซ่อมแซม และนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมก่อสร้างต่อไป โดยเตรียมตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ยึดติดระหว่างปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ 2 ก้อน ดังแสดงผลในรูปที่ 4.9



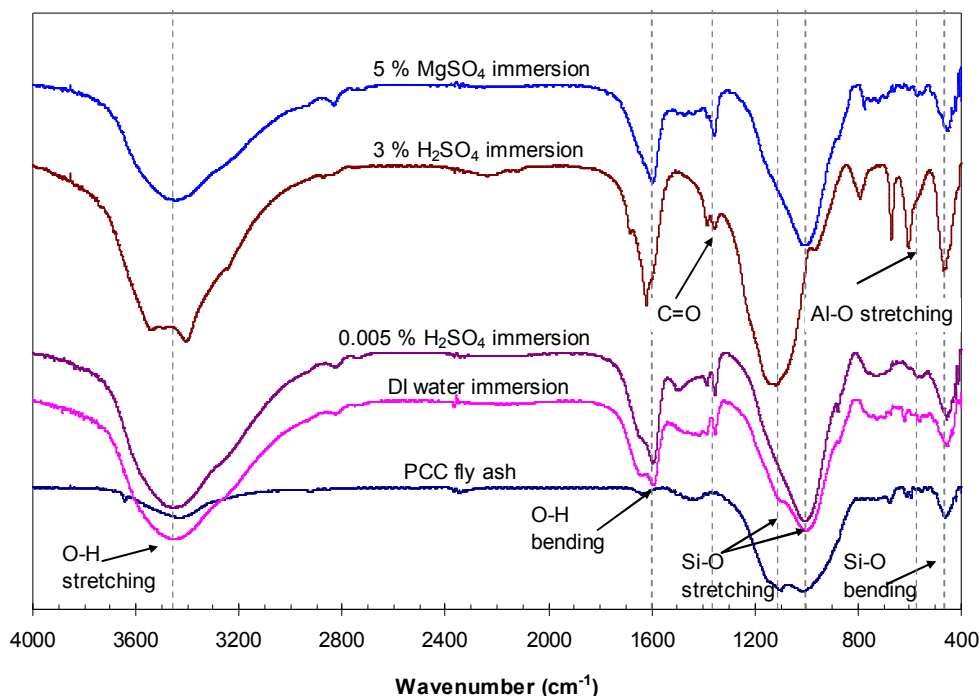
รูปที่ 4.9 ค่าการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์

จากรูปที่ 4.9 พบว่าค่าการยึดติดของจีโอโพลิเมอร์มีค่า 201 และ 187 kPa ที่อายุ 30 และ 90 วันตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าการยึดติดขั้นต่ำที่ต้องการคือ 140 kPa การทดสอบของตัวอย่างเป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่อค่าการยึดติด ตัวอย่างเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงมีโอกาสดัดตัวสูงเช่นกัน นอกจากนี้ปริมาณอัตราส่วนซีเมนต์ต่อน้ำ (Water-cement ratio) ในตัวอย่างปูนซีเมนต์ไม่ควรสูง แนะนำอยู่ที่ไม่เกิน 0.35

4.3.5 การทดสอบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์โดยเทคนิค

Infrared spectroscopy (IR)

การทดสอบจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์โดยเทคนิค Infrared spectroscopy (IR) เป็นการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนไปของเถ้าลอย PCC เทียบกับจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลายต่างๆ ที่อายุการแช่สารละลาย 90 วัน ดังรูปที่ 4.10



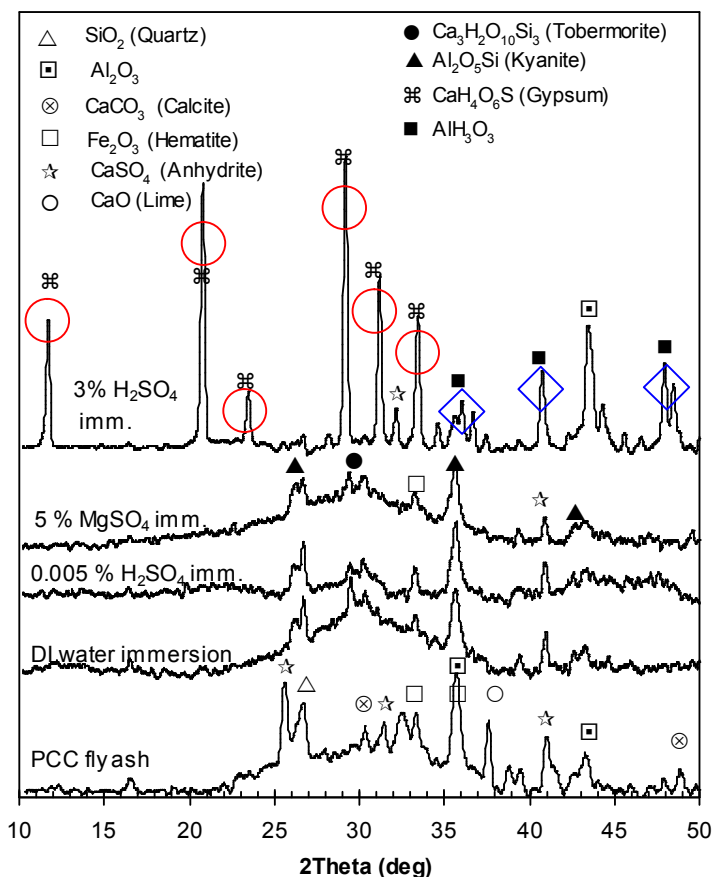
รูปที่ 4.10 หมู่ฟังก์ชันของเถ้าลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์

จากผลวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของเถ้าลอย PCC ตั้งต้น และจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลายต่างๆ ที่อายุการบ่ม 90 วัน ด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy (IR) ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ พบว่าสเปกตรัมของเถ้าลอยตั้งต้น PCC (PCC fly ash) ที่ตำแหน่งประมาณ 3420 cm^{-1} และ 1620 cm^{-1} เป็นพีกของหมู่ฟังก์ชัน -OH stretching และ -OH bending ของโมเลกุลน้ำในเถ้าลอย นอกจากนี้ที่ตำแหน่งประมาณ 1410 cm^{-1} ยังพบพีกของ C=O ในสารประกอบ CO_3^{2-} อีกด้วย ซึ่งนอกจากจะพบพีกที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังพบพีกของ Si-O ทั้งที่เป็น Si-O stretching และ Si-O bending ที่ตำแหน่งประมาณ 1100 cm^{-1} และ 400 cm^{-1} รวมถึงยังพบพีกเล็กของ Al-O stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 530 cm^{-1} อีกด้วย (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009)

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่างเถ้าลอย PCC (PCC fly ash) กับจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลายต่างๆ ที่อายุ 90 วัน ก็ยังพบหมู่ฟังก์ชันเช่นเดียวกับในเถ้าลอย PCC แต่ในจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์มีพีกของ -OH stretching และ -OH bending มีความกว้างและเห็นได้เด่นชัดกว่าพีกของเถ้าลอย PCC เนื่องจากใช้สารละลาย NaOH ในการเตรียมตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีน้ำในโครงสร้างของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์เพิ่มขึ้น (Panias al et., 2007) แต่พบว่าสเปกตรัมของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์และแช่ในสารละลาย 3% H_2SO_4 ที่ตำแหน่งประมาณ $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ควรที่จะเกิดพีกของ -OH stretching แต่เกิดเป็น Doublet พีกบริเวณนั้น ซึ่งอาจเกิดจากการแตกตัวของ Si-O ของอะลูมิโนซิลิเกต และแคลเซียมซิลิเกตที่อยู่ในจีโอโพลิเมอร์ ไปทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4 เกิดเป็น Si-OH ที่ตำแหน่งประมาณ 3600 cm^{-1} และเกิด -OH ที่ตำแหน่ง 3400 cm^{-1}

นอกจากนี้จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ยังมีการเลื่อนตำแหน่งของพีก (Peak shift) ของหมู่ฟังก์ชัน Si-O stretching จากเดิมที่พบในเถ้าลอย PCC ที่ตำแหน่ง 1100 cm^{-1} ไปยังตำแหน่ง 1025 cm^{-1} ซึ่งเป็นการเลื่อนไปตำแหน่งของเลขคลื่นที่ต่ำลง แสดงถึงค่าพลังงานที่ลดลงและเกิดการก่อพันธะของ Si-O ใหม่ จากเดิมที่เป็นพันธะของ SiO_2 ในเถ้าลอย PCC ไปเป็น Si-O ที่ได้จากสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตและอะลูมิโนซิลิเกตในจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009; Chindaprasirt al et., 2009 และ Lee al et., 2002) อย่างไรก็ตามพบว่าในสเปกตรัมของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์และแช่ในสารละลาย 3% v/v H_2SO_4 เพียงสเปกตรัมเดียวที่ไม่เห็นการเลื่อนตำแหน่งของพีก (Peak shift) ของหมู่ฟังก์ชัน Si-O stretching อาจเกิดจากเกลือที่อยู่บนผิวของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่แช่ใน 3% v/v H_2SO_4 มาบดบังการเลื่อนตำแหน่งของพีก (Peak shift) ของหมู่ฟังก์ชัน Si-O stretching เพราะเมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของ 3% H_2SO_4 กับเกลือที่เกิดบนผิวของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลาย 3% H_2SO_4

4.3.6 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์โดยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)



รูปที่ 4.11 XRD ของเถ้าลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์

จากรูปที่ 4.11 เมื่อวิเคราะห์จีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่แช่ในสารละลายต่างๆ พบองค์ประกอบของมอร์ตาร์ที่มีองค์ประกอบที่คล้ายกัน คือ พบผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริyajีโอโพลิเมอร์ไรเซชัน เช่น อะลูมิโนซิลิเกต (Alumino silicate) และแคลเซียมซิลิเกต (Calcium silicate) นอกจากนี้ยังพบฐานกว้างตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28° ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาเป็นจีโอโพลิเมอร์ของเถ้าลอยในสภาวะเบส และในตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20° ของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่เคลือบบนผิวปูนซีเมนต์มอร์ตาร์แช่ในสารละลาย 5% w/v MgSO_4 ยังพบยิปซัมที่เกิดเนื่องจากปฏิกิริยาของ Ca^{2+} (จากสารละลายเถ้าลอย) กับ SO_4^{2-} (จากกรดที่ใช้ในการแช่) อีกด้วย เป็นการแสดงให้เห็นว่ายิปซัมที่อยู่ในรูปของสารละลายสามารถทำให้อิโพลิเมอร์เกิดความเสียหาย และนอกจากนี้ยังพบผลึกสารตั้งต้นที่ไม่เกิดปฏิกิริยา เช่น ควอตซ์ (SiO_2) ทั้งที่มาจากเถ้าลอยและทราย, Fe_3O_4 , CaO , Al_2O_3 และ CaCO_3 อีกด้วย

4.4 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงที่บ่มภายใต้อากาศร้อน

จากสถานการณ์ที่ถ่านหินลิกไนต์ จากเหมืองแม่เมาะมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่า 20% มีผลทำให้คุณสมบัติเถ้าลอยที่ผลิตได้มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงไป คือมีแคลเซียมออกไซด์อิสระ (Free lime หรือ Free CaO) มากกว่า 3% ซึ่งอาจมีผลต่อคุณสมบัติด้านต่างๆ ของคอนกรีตได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องความคงทนที่เกี่ยวกับการขยายตัว และการต้านทานซัลเฟต เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยได้ใช้เถ้าลอยดังกล่าวมาผสมเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์ พบว่าตัวอย่างแข็งตัวเร็ว มีระยะเวลาการทำงานสั้น ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงต้องปรับส่วนผสม เพื่อให้สามารถใช้งานเถ้าลอยดังกล่าวได้ โดยการลดความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงจาก 10 M เป็น 8 M

นอกจากนี้ ประเทศไทยเป็นประเทศเมืองร้อน อุณหภูมิเฉลี่ยในแต่ละเดือนอยู่ในช่วง 30-35 °C บางเดือนสูงถึง 40 °C ดังนั้น เพื่อให้เป็นการใช้ประโยชน์จากความร้อนจากสภาวะแวดล้อม จึงทำการศึกษาการผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่บ่มที่อุณหภูมิ 35 °C (จำลองสภาวะอากาศร้อนของประเทศ) เปรียบเทียบกับการบ่มที่อุณหภูมิห้อง (กำลังอัดเพิ่มตามอายุการบ่ม) และอุณหภูมิ 65 °C (อุณหภูมิทั่วไปที่ใช้บ่ม และเร่งการพัฒนากำลังอัดในช่วงระยะเวลาอันสั้น) จากนั้นวิเคราะห์ทางเคมี สัณฐานวิทยาเพื่อศึกษาการเกิดสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตและแคลเซียมซิลิเกตที่การบ่มทั้ง 3 อุณหภูมิ และวัดค่ากำลังอัดของตัวอย่าง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่จะนำวัสดุจีโอโพลิเมอร์ไปใช้เป็นวัสดุก่อสร้างทดแทนวัสดุจากปูนซีเมนต์ต่อไป

4.4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC ที่มีปริมาณแคลเซียมสูง

เถ้าลอยที่ได้มาใหม่มีปริมาณแคลเซียมสูงขึ้น ทำให้แข็งตัวได้เร็ว ระยะเวลาการทำงานช้า ผู้วิจัยจึงส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC ด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence (XRF) ใหม่ แสดงข้อมูลในตารางที่ 4.2 พบว่าเถ้าลอย PCC มีองค์ประกอบคล้ายกับเถ้าลอยรุ่นเก่า (Lot เก่า) แต่ปริมาณแคลเซียมสูงขึ้น จาก 16.4 % เพิ่มเป็น 30.0 % ทำให้เมื่อผสมเถ้าลอยกับสารละลาย NaOH จะมีระยะเวลาการทำงานต่ำ ดังนั้นจึงต้องปรับความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ลดลงจาก 10 โมลาร์ เป็น 8 โมลาร์

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย PCC (Lot ใหม่)

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณธาตุในตัวอย่าง (%wt)
ซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2)	25.0
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)	13.2
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	30.0
เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3)	15.0
ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3)	7.1
โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O)	1.8
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	2.1
โซเดียมออกไซด์ (Na_2O)	1.4
ออกไซด์ของโลหะอื่น	1.1
การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (LOI)	3.4

ในการทดลองส่วนนี้ ได้เตรียมตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์เพสต์ และจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ตามตารางที่ 4.3 และบ่มใน 3 สภาวะ ตามตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง

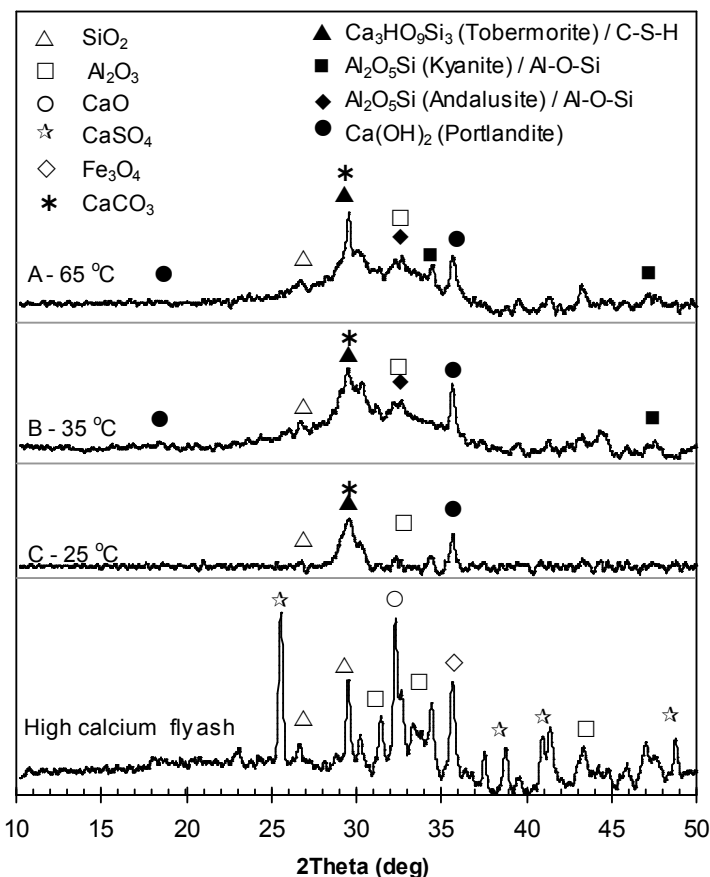
วัสดุ	เพสต์ (g)	มอร์ตาร์ (g)
เถ้าลอย	55	55
8 M NaOH	15	15
โซเดียมซิลิเกต	30	30
ทราย	-	110

ตารางที่ 4.4 ส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง

สภาวะ	สัญลักษณ์	สภาวะการบ่ม	หมายเหตุ
A	A-65 °C	65 °C เป็นเวลา 24 ชม.	การบ่มสภาวะปกติ
B	B-35 °C	35 °C เป็นเวลา 72 ชม.	จำลองการบ่มด้วยอากาศร้อน
C	C-25 °C	อุณหภูมิห้อง	25 °C

4.4.2 การศึกษาจีโอโพลิเมอร์เฟสที่บ่มในสภาวะต่างๆ

ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงและบ่มใน 3 สภาวะ ที่อายุ 30 วัน แสดงในรูปที่ 4.12



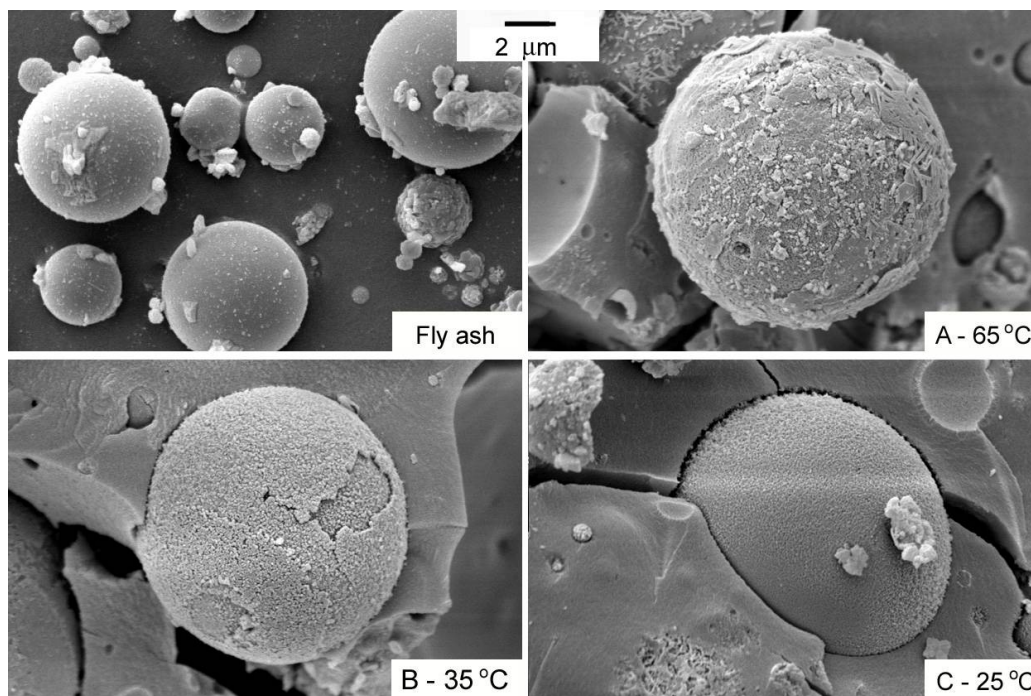
รูปที่ 4.12 XRD ของเถ้าลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์เฟสที่บ่มในสภาวะต่างๆ

จากรูป 4.12 พบว่าการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง (C) พบพิกของ Tobermorite ที่ประมาณ $30^{\circ} 2\theta$ ซึ่งเป็นสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตที่สามารถพบในส่วนผสมปูนซีเมนต์ เกิดจากปฏิกิริยา Alkali activated reaction ระหว่างสารละลายเบส (NaOH) กับแคลเซียม และซิลิกาในเถ้าลอย ในขณะที่การบ่มที่อุณหภูมิสูง คือ 35°C และ 65°C พบพิกของ Kyanite ที่ประมาณ $33^{\circ} 2\theta$ ซึ่งเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต เกิดจากปฏิกิริยา Geopolymerization ซึ่งสารประกอบนี้ต้องการความร้อนในการเร่งปฏิกิริยา และให้ความทนทานต่อสภาวะกรดแก่ตัวอย่าง นอกจากนี้การบ่มทุกสภาวะพบ Portlandite ที่เกิดจากสารละลายเบส (NaOH) กับแคลเซียมที่มีมากให้เถ้าลอย

ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการบ่มที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก สามารถทำให้เกิดสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ทำให้จีโอโพลิเมอร์คงทนในสภาวะกรดได้ ทำให้ลดพลังงานในการบ่ม และเป็นการใช้พลังงานแสงอาทิตย์ได้อย่างยั่งยืน ซึ่งจะทำให้ต้นทุนการผลิตจีโอโพลิเมอร์ลดลงได้ในอนาคต

4.4.3 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงและบ่มใน 3 สภาวะ ที่อายุ 30 วัน แสดงในรูปที่ 4.13

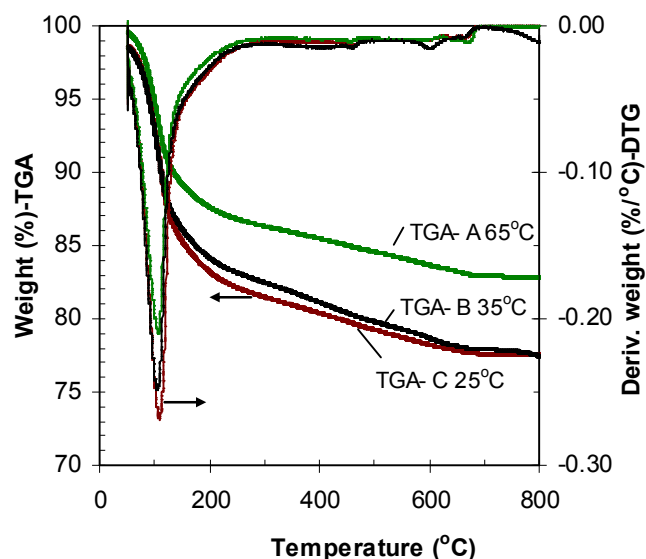


รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของเถ้าลอย PCC และจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ

จากรูป 4.13 พบว่าเถ้าลอยมีลักษณะกลม ผิวเรียบ เมื่อผสมเป็นจีโอโพลิเมอร์ ผิวเถ้าลอยมีความขรุขระมากขึ้น โดยเฉพาะที่ใช้ความร้อนในการบ่ม (65 และ 35 °C) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากการชะของเบส (สารละลาย NaOH) ที่ผิวเถ้าลอยซึ่งมี SiO_2 และ Al_2O_3 อุดมสมบูรณ์ ออกมาเป็นออลอนและเกิดการจับพันธะเกิดเป็นสายโซ่อะลูมิเนียมซิลิเกต (อูบลักษณะ, 2560) สารประกอบที่เกิดขึ้นทำหน้าที่คล้ายกาวยึดอนุภาคเถ้าลอยเข้าด้วยกันอย่างแข็งแรง อุณหภูมิการบ่มที่สูง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดมากขึ้น สังเกตจากความขรุขระของผิวเถ้าลอย

4.4.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงและบ่มใน 3 สภาวะ ที่อายุ 30 วัน ด้วยเครื่อง Thermal gravimetric analyzer แสดงในรูปที่ 4.14

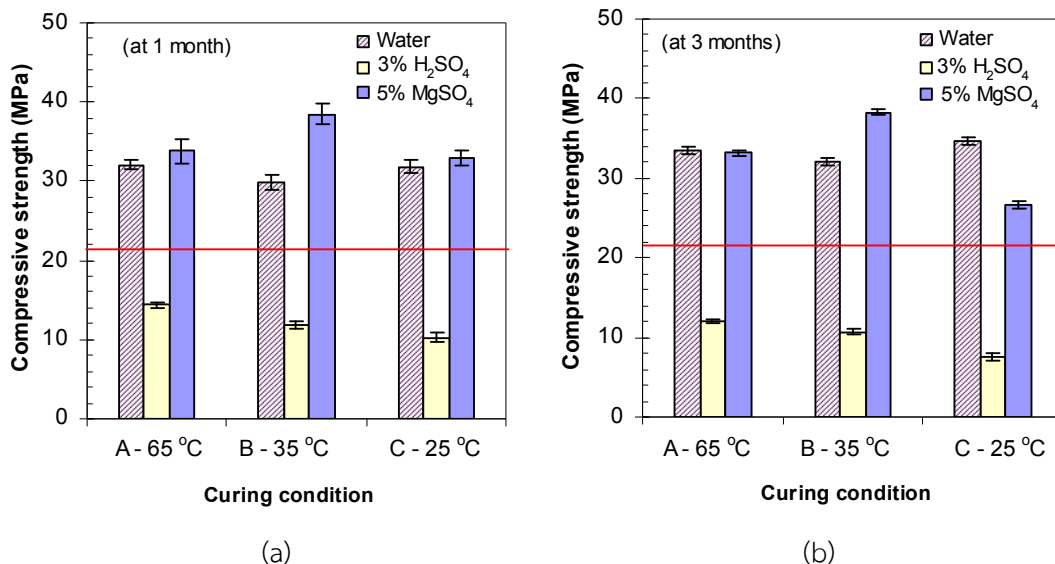


รูปที่ 4.14 กราฟ TGA/DTG ของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ

กราฟ TGA แสดงร้อยละการสลายตัวของตัวอย่างภายใต้อุณหภูมิในช่วง 50-800 °C พบว่าตัวอย่างที่บ่มที่อุณหภูมิปกติ คือ 65 °C มีความแข็งแรงและทนทานต่อความร้อนได้ดีกว่าการบ่มที่อุณหภูมิห้อง และ 35 °C โดยพบการสลายตัวของสารประกอบที่อุณหภูมิ 100 450 และ 750 °C (จากกราฟ DTG) ซึ่งคือการสลายตัวของน้ำ การสลายตัวของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และการสลายตัวของ CaCO_3 เป็น CaO และ CO_2 ตามลำดับ ดังนั้นหากต้องการใช้งานวัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่สภาวะที่ทนความร้อนสูงหรือเป็นวัสดุทนไฟที่อุณหภูมิสูง ควรทำการบ่มตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ที่ 65 °C ก่อนนำไปประยุกต์ใช้งาน

4.4.5 การศึกษากำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่บ่มในสภาวะต่างๆ

ผลการวิเคราะห์กำลังของจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงและบ่มใน 3 สภาวะ ที่อายุ 30 และ 90 วัน โดยทำการแช่ตัวอย่างในน้ำ สารละลาย 3% H_2SO_4 และ 5% MgSO_4 แล้วทดสอบกำลังอัด แสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 กำลังของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์ที่อายุ 30 วัน (1 เดือน) และ 90 วัน (3 เดือน)

จากรูปที่ 14.5 ค่ากำลังอัดของตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการแช่ในสารละลาย เนื่องจากทุกตัวอย่างมีสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ซึ่งสารนี้จะช่วยพัฒนากำลังอัดตามอายุ ยกเว้นการแช่ตัวอย่างในกรด 3% H₂SO₄ ซึ่งให้ค่ากำลังอัดต่ำ เนื่องจากการดจะชะแคลเซียมในจีโอโพลิเมอร์ออกมาทำลายโครงสร้างทางเคมี และพันธะเคมีของสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต กำลังจึงลดต่ำลง อย่างไรก็ตามพบว่าทุกตัวอย่างที่แช่ในน้ำและ 5% MgSO₄ ให้ค่ากำลังอัดที่สูงกว่า 20.7 MPa ซึ่งเป็นค่ากำลังขั้นต่ำที่ต้องการสำหรับอิฐปูพื้น ตามมาตรฐาน ASTM C902 ดังนั้นการใช้ความร้อนต่ำ ที่ 35 °C สามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรง อย่างไรก็ตาม การใช้งานในสภาพกรดที่รุนแรงเป็นเรื่องที่ต้องระวังและพิจารณา

4.4.6 การประยุกต์ใช้งานจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์เป็นอิฐปูทางเดิน

จากผลการวิเคราะห์กำลังของจีโอโพลิเมอร์ที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง และได้ทำการบ่มตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ที่สภาวะอากาศจริง คือตากแดด เป็นเวลา 3 วัน โดยครอบตัวอย่างระหว่างการตากแดดด้วยถังพลาสติก เพื่อป้องกันการระเหยของผิวหน้าตัวอย่างอย่างรวดเร็วเนื่องจากลม ควบคุมอุณหภูมิให้สม่ำเสมอ และเพื่อให้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิสิ่งแวดล้อม 3-5 °C โดยการขึ้นรูปตัวอย่างเป็นอิฐจีโอโพลิเมอร์ขนาด 6.5 x 14 x 4 cm เพื่อเป็นวัสดุปูพื้นที่สามารถรับแรงอัดและระบุประเภทตามมาตรฐาน ASTM C902 (Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick) ประเภทที่ 3 สำหรับทางเดินที่รับแรงเสียดทานต่ำ (low abrasion) สำหรับการใช้งานในบ้านเรือนทั่วไป ดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ตัวอย่างอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน และทางเดินสาธิตจากอิฐจีโอโพลิเมอร์

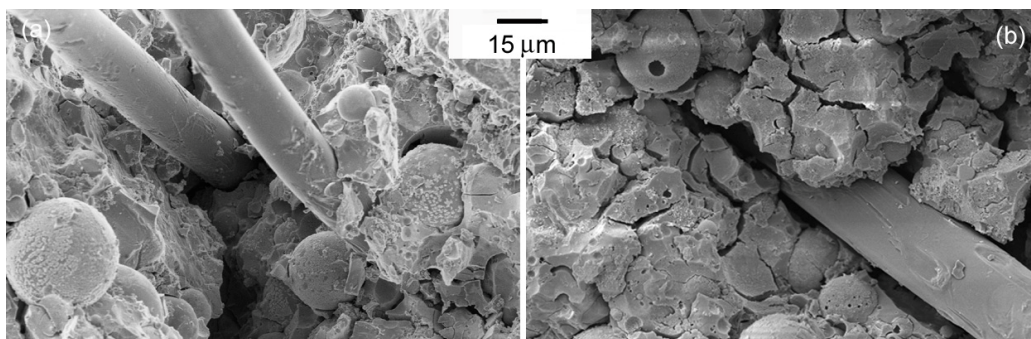
4.5 การศึกษาสมบัติจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP)

จากสถานการณ์ที่ถ่านหินลิกไนต์ จากเหมืองแม่เมาะมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่า 20% มีผลทำให้คุณสมบัติเถ้าลอยที่ผลิตได้มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอาจมีผลต่อคุณสมบัติด้านต่างๆ ของคอนกรีตได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องความคงทนที่เกี่ยวกับการขยายตัว และการต้านทานซัลเฟต เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยได้ใช้เถ้าลอยดังกล่าวมาผสมเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์ พบว่าตัวอย่างแข็งตัวเร็ว มีระยะเวลาการทำงานสั้น และตกร้าวเมื่อแห้ง ดังนั้นคณะวิจัยจึงต้องปรับส่วนผสม เพื่อให้สามารถใช้งานเถ้าลอยดังกล่าวได้ โดยการลดความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงจาก 10 M เป็น 8 M

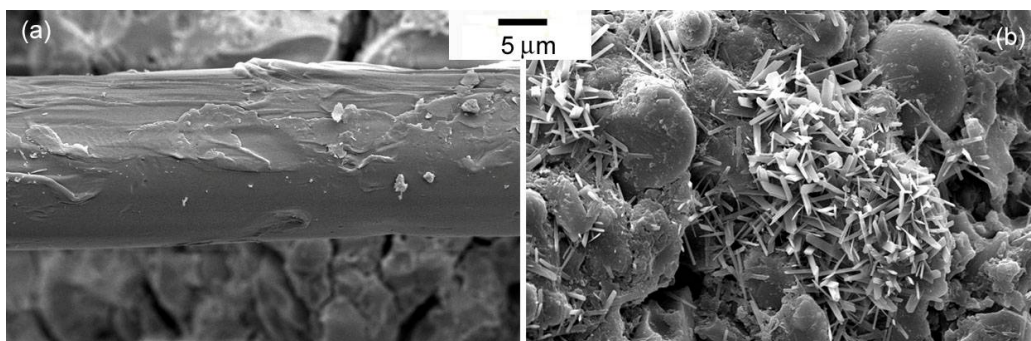
นอกจากนี้ได้ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีนลงในส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์เพื่อควบคุมการแตกร้าวของจีโอโพลิเมอร์ และเพิ่มขนาดชิ้นงานทดสอบ เส้นใยที่ใช้มีขนาดความยาว 3 มม. เส้นผ่าศูนย์กลาง 15 ไมครอน ใช้ปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักของเถ้าลอย จากผลการวิจัยเบื้องต้นพบว่าสภาวะที่ปรับเหมาะสมสำหรับนำเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์มาใช้ประโยชน์ได้ และพบว่าเส้นใยพอลิโพรพิลีนทำให้ที่เชื่อมรอยแตกร้าว ไม่ได้รอยแตกร้าวมีขนาดกว้างขึ้น นอกจากนี้ได้บ่มตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ที่สภาวะอากาศจริง คือตากแดด เป็นเวลา 3 วัน เปรียบเทียบกับบ่มที่อุณหภูมิห้อง

4.5.1 โครงสร้างจุลภาคของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิโพรพิลีน

รูปที่ 4.17 และ 4.18 แสดงลักษณะเส้นใยพอลิโพรพิลีนที่ผสมในตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ โดยพบว่าเส้นใยในส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มอุณหภูมิห้องจะเรียบ ในขณะที่การบ่มที่สภาวะจริง (Outdoor heat exposure, OHE) มีผิวขรุขระ ที่เกิดจากการชะและกัดกร่อนของสารละลาย NaOH ภายใต้สภาวะการให้ความร้อน ทำให้การยึดเกาะระหว่างเส้นใยกับเนื้อจีโอโพลิเมอร์ดีขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เกิดที่ผิวถั่วลอมคือ Portlandite (รูปที่ 4.18 b)



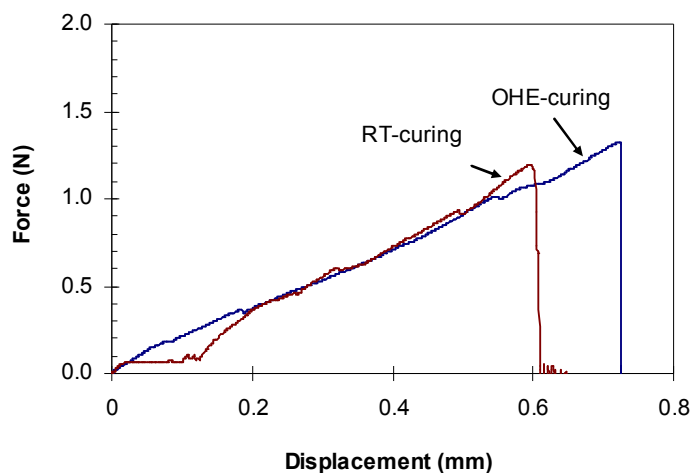
รูปที่ 4.17 ผิวของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด



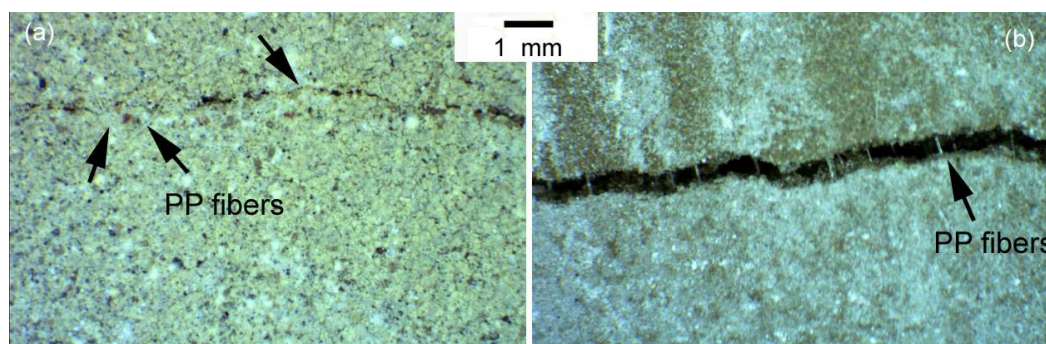
รูปที่ 4.18 ผิวของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ (a) ที่บ่มแบบตากแดด (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ความสามารถในการยึดติดของเส้นใยกับเนื้อจีโอโพลิเมอร์สามารถบอกได้ได้ด้วยกราฟการดึงเส้นใยเดี่ยว หรือ Single-fiber pullout ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการบ่มด้วยอากาศร้อนจะทำให้เส้นใยยึดติดตัวตัวอย่างได้ดีกว่า การบ่มที่อุณหภูมิห้อง

เมื่อทำการศึกษาการเชื่อมขวางระหว่างเส้นใยกับจีโอโพลิเมอร์ด้วยเครื่อง Optical microscope ดังแสดงในรูป 4.20 พบว่าเส้นใยทำหน้าที่เหมือนสะพานเชื่อมไม่ให้รอยแตกขยายตัว หรือควบคุมการแตกของตัวอย่างไม่ให้เกิดมากขึ้น



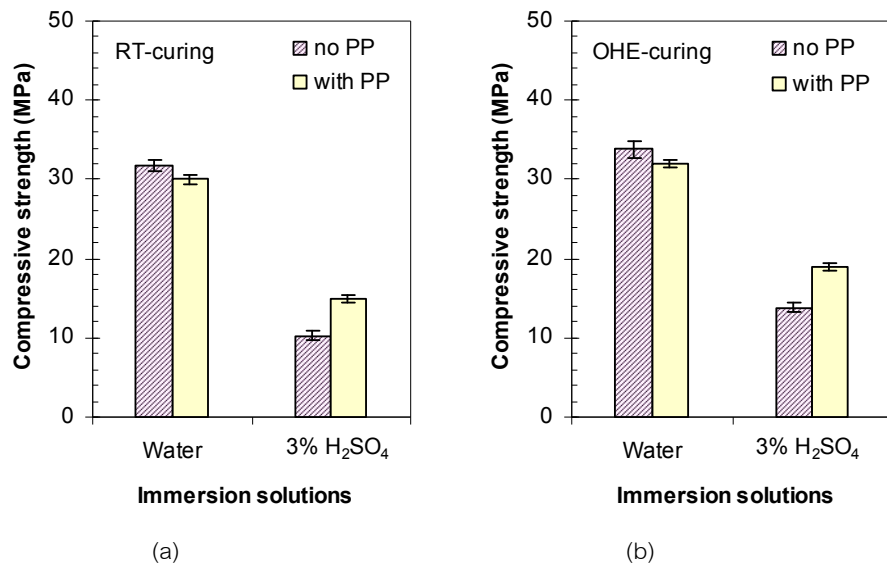
รูปที่ 4.19 ผล Single-fiber pullout ของเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มที่อุณหภูมิห้องและบ่มแบบตากแดด



รูปที่ 4.20 ลักษณะการเชื่อมประสานของเส้นใยกับรอยแตกของจีโอโพลิเมอร์

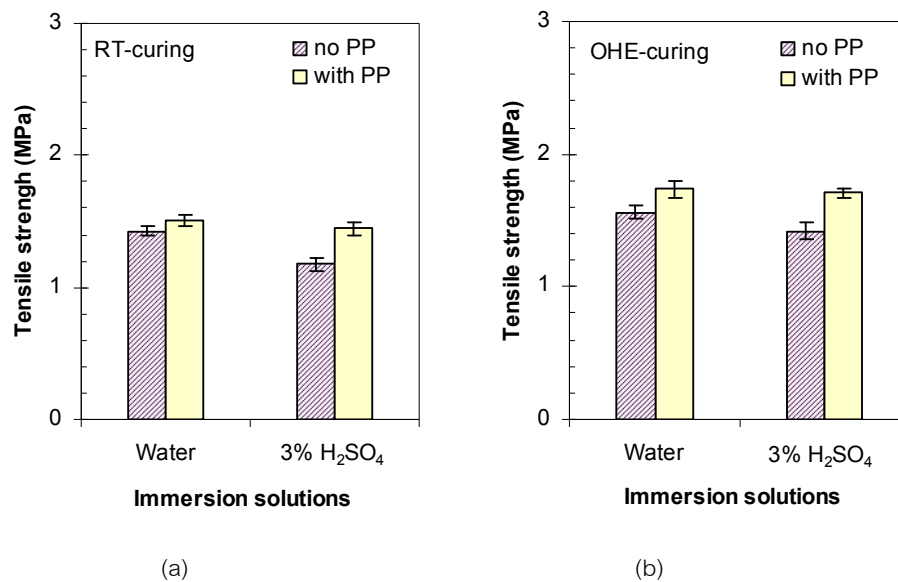
4.5.2 ค่ากำลังอัดและแรงดึงของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสมเส้นใยพอลิพรพิลีน

รูปที่ 4.21 แสดงผลกำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสม/ไม่ผสมเส้นใยพอลิพรพิลีนที่เตรียมโดยการบ่มที่อุณหภูมิห้องและบ่มร้อน (ตากแดด เป็นเวลา 3 วัน) แล้วแช่ในน้ำหรือกรด 3% H_2SO_4 จนครบเวลา 30 วัน พบว่าการแช่ตัวอย่างในน้ำให้ค่ากำลังอัดใกล้เคียงกันไม่ว่าจะบ่มที่อุณหภูมิห้องหรือบ่มร้อน แต่เมื่อแช่ตัวอย่างในสารละลายกรด 3% H_2SO_4 พบว่าการผสมเส้นใยพอลิพรพิลีนในจีโอโพลิเมอร์ให้ค่ากำลังอัดสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ผสมเส้นใย แม้ว่าเส้นใยจะไม่มีผลต่อค่ากำลังอัดมากนัก แต่การใช้เส้นใยในส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์ที่ต้องสัมผัสกับสภาวะเป็นกรดจะช่วยเรื่องการลดลงของกำลังอัดได้ดี เนื่องจากเส้นใยทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมและไม่ถูกกัดกร่อนด้วยกรด สามารถกีดกันการเข้าเข้าถึงของกรดในเนื้อจีโอโพลิเมอร์ได้ นอกจากนี้การใช้ความร้อนทำให้เกิดสารประกอบอะลูมิเนียมซิกเกตในจีโอโพลิเมอร์ ซึ่งเสริมให้ตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ทนกรดมากขึ้น



รูปที่ 4.21 กำลังอัดของจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด

รูปที่ 4.22 แสดงผลแรงดึงของจีโอโพลิเมอร์ที่ผสม/ไม่ผสมเส้นใยพอลิพรพิลีนที่เตรียมโดยการบ่มที่อุณหภูมิห้องและบ่มร้อน (ตากแดด เป็นเวลา 3 วัน) สภาวะเช่นเดียวกับการทดสอบกำลังอัด พบว่าค่าแรงดึงสูงขึ้นผสมเส้นใยในจีโอโพลิเมอร์ และเมื่อบ่มร้อน ในสภาวะการแช่ในสารละลายกรด พบว่าค่าแรงดึงสูงเทียบเท่ากับการแช่น้ำ โดยเฉพาะเมื่อบ่มร้อน แสดงให้เห็นว่าเส้นใยพอลิพรพิลีนมีศักยภาพในการนำมาใช้งาน และควบคุมการเกิดรอยแตกในตัวอย่างได้ดี



รูปที่ 4.22 แรงดึงของจีโอโพลิเมอร์ที่บ่ม (a) อุณหภูมิห้อง (b) ตากแดด

4.6 การศึกษาความทนไฟของจีโอโพลิเมอร์

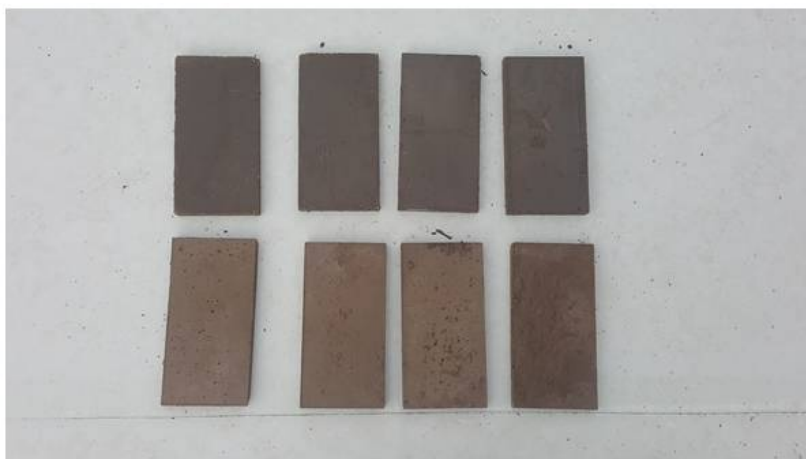
นอกจากนี้ ได้ศึกษาความทนไฟของจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง โดยผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์แบบอิฐแผ่นบางขนาด $11.5 \times 23 \times 2 \text{ cm}^3$ สำหรับการใช้งานเป็นวัสดุทนไฟ ที่บ่มด้วยอากาศร้อนจากแสงอาทิตย์ ที่อุณหภูมิประมาณ 40°C เป็นเวลา 3 และ 5 วัน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงส่วนผสม ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และทดสอบสมบัติทางความร้อน

ตารางที่ 4.5 ส่วนผสมของจีโอโพลิเมอร์เพสต์ และระยะเวลาการบ่มด้วยแสงอาทิตย์

ตัวอย่าง	เถ้าลอย (g)	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (g)	8 M NaOH (g)	ระยะเวลาการบ่มด้วยแสงอาทิตย์ (วัน)
2GN_3d	55	30	15	3
2GN_5d	55	30	15	5
2.5GN_3d	55	32	13	3
2.5GN_5d	55	32	13	5

* สำหรับมอร์ตาร์ จะใส่ทรายในส่วนผสมในปริมาณ 2 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอย

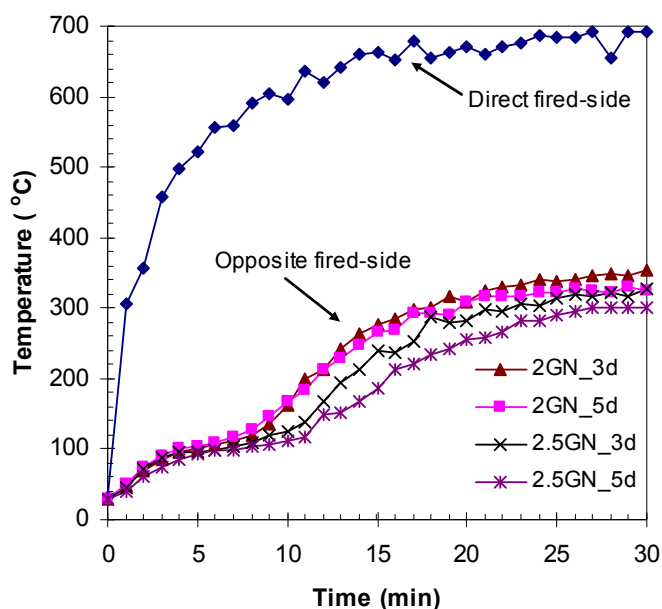
โดยผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยแม่เมาะที่มีปริมาณแคลเซียมสูงแบบอิฐแผ่นบางขนาด $11.5 \times 23 \times 2 \text{ cm}^3$ สำหรับการใช้งานเป็นวัสดุทนไฟ (รูปที่ 4.23) ที่บ่มด้วยอากาศร้อนจากแสงอาทิตย์ ที่อุณหภูมิประมาณ 40°C เป็นเวลา 3 และ 5 วัน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงส่วนผสม โดยเพสต์ใช้ทดสอบสมบัติทางเคมี ส่วนมอร์ตาร์ใช้ทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อน และผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์รูปทรงลูกบาศก์ขนาด $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ สำหรับทดสอบค่ากำลังอัด



รูปที่ 4.23 ตัวอย่างอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน

4.6.1 การทนเปลวไฟของอิฐแผ่นบาง

จากผลการทดลองพบว่า อากาศร้อนจากแสงอาทิตย์สามารถใช้เป็นพลังงานทดแทนและยั่งยืนในการบ่มวัสดุอิฐจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงได้ ได้ค่ากำลังอัดสูงประมาณ 47 MPa และมีการสูญเสียน้ำหนักที่ต่ำเมื่อศึกษาภายใต้ภาวะความร้อนสูง มีศักยภาพที่นำวัสดุอิฐจีโอโพลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นอิฐทนไฟ เมื่อให้ความร้อนแก่อิฐด้วยเปลวไฟ อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 30 นาที แล้ววัดอุณหภูมิฝั่งตรงข้ามพบว่าวัดอุณหภูมิสูงสุดได้ 380 °C (ดังแสดงในรูปที่ 4.24) ซึ่งไม่เกินอุณหภูมิ 400 °C ที่เป็นอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ Ca(OH)_2 โดยสารประกอบ Ca(OH)_2 จะพบในวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง เกิดจากแคลเซียมในเถ้าลอยทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสในส่วนผสม ดังนั้น วัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยมีศักยภาพที่ใช้เป็นวัสดุทนไฟได้



รูปที่ 4.24 ค่าอุณหภูมิที่ผิวหน้าอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่สัมผัสเปลวไฟ

4.6.2 ความหนาแน่นและการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าความหนาแน่นและสมบัติการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์ การเพิ่มระยะเวลาการบ่มภายใต้แสงอาทิตย์จาก 3 วันเป็น 5 วัน ทำให้สมบัติการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์ลดลงเล็กน้อย เช่นเดียวกับการเพิ่มอัตราส่วน $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -to- NaOH จาก 2 เป็น 2.5 โดยการเพิ่มระยะเวลาการบ่ม ทำให้เร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะ Al-O-Si ทำให้เกิดการต้านทานการนำความร้อนมาก

ขึ้น โดยตัวอย่างควบคุมคือตัวอย่างจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และค่าการนำความร้อนของซีเมนต์มอร์ตาร์มีค่าอยู่ในช่วง 2.03-2.25 W/mK ขึ้นกับชนิดและขนาดมวลเบา

ตารางที่ 4.6 ความหนาแน่นและค่าการนำความร้อนของอิฐจีโอโพลิเมอร์

ตัวอย่าง	ความหนาแน่น(g/cm^3)	ค่าการนำความร้อน (W/mK)
2GN_3d	1.96	2.03
2GN_5d	1.98	1.97
2.5GN_3d	1.96	1.94
2.5GN_5d	1.94	1.91
Control	2.09	0.90

4.6.3 การประยุกต์ใช้งานอิฐจีโอโพลิเมอร์แผ่นบาง

จากนั้นได้ลองขึ้นรูปเตาเผาขนาดเล็กสำหรับเผาเศษไม้ ใบไม้แห้ง (ดังแสดงในรูปที่ 4.25) พบว่าไม่พบการแตกของอิฐ เนื่องจากการเผาของสารอินทรีย์ไม่สูงมาก ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้การเป็นอิฐสำหรับเตาเผาถ่านโดยใช้แทนที่อิฐดินเผา นอกจากนี้ ยังสามารถเข้าปรับปรุงขึ้นรูปเป็นเตาเผาในครัวเรือนได้ ซึ่งเป็นการใช้เถ้าลอยแม่เมาะที่มีปริมาณแคลเซียมสูง และใช้ความร้อนจากแสงอาทิตย์ผลิตเป็นวัสดุทนไฟได้อย่างยั่งยืน



รูปที่ 4.25 ตัวอย่างเตาเผาจากอิฐจีโอโพลิเมอร์ที่บ่มด้วยอากาศร้อน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษารูปร่างลักษณะและองค์ประกอบของเถ้าลอย PCC เถ้าลอยส่วนใหญ่มีรูปร่างที่เป็นทรงกลมขนาด 1 ไมครอนไปจนถึง 200 ไมครอน มีองค์ประกอบเคมีที่ประกอบไปด้วย SiO_2 , Al_2O_3 และ CaO ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญที่สามารถก่อตัวเป็นจีโอโพลิเมอร์ในสภาวะเบสได้

เมื่อทำการเคลือบ/คลุมตัวอย่างปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ด้วยวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยทำให้ตัวอย่างที่เคลือบมีความคงทนในสภาวะกรดและเกลือได้ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เคลือบด้วยจีโอโพลิเมอร์ โดยตัวอย่างปูนซีเมนต์ที่ไม่เคลือบด้วยจีโอโพลิเมอร์จะถูกกัดกร่อนด้วยกรด 3% H_2SO_4 (pH = 0.3) ภายในระยะเวลา 1 สัปดาห์ และไม่สามารถคงรูปได้ แต่ตัวอย่างที่เคลือบด้วยจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยสามารถคงรูปได้ และไม่พบการสลายตัวแม้จะบ่มในสารละลายกรดเป็นระยะเวลา 3 เดือน เมื่อวัดค่าความแข็งของวัสดุเคลือบให้ค่าความแข็งอยู่ในช่วงความแข็งปานกลาง (Medium-hardness materials) โดยการบ่มตัวอย่างเคลือบในสารละลายกรดความเข้มข้นต่ำ (pH = 3) และน้ำ DI ไม่ทำลายเนื้อผิวเคลือบ ปริมาณแคลเซียมในแกนปูนซีเมนต์มอร์ตาร์ถูกชะออกมาได้น้อย

จากสถานการณ์ที่ถ่านหินลิกไนต์ จากเหมืองแม่เมาะมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่า 20% ทำให้เถ้าลอยที่ได้มีค่าแคลเซียมสูงด้วย เมื่อนำเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูงดังกล่าวมาผสมเป็นวัสดุจีโอโพลิเมอร์ จะทำให้ส่วนผสมจีโอโพลิเมอร์แข็งตัวเร็ว มีความสามารถในการทำงานต่ำ และมีรอยร้าวเกิดขึ้นที่ผิวหน้าได้ระหว่างการบ่ม อย่างไรก็ตาม ข้อดีของเถ้าลอยประเภทนี้คือ สามารถแข็งตัวได้โดยไม่ต้องบ่มร้อน องค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จะพบสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตเป็นส่วนใหญ่ พบสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตเล็กน้อย ทำให้วัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่ไม่บ่มร้อนไม่ทนต่อสภาวะกรด เช่นเดียวกับวัสดุประสานจากปูนซีเมนต์ เนื่องจากแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตสามารถถูกกัดกร่อนด้วยกรดได้ดี ดังนั้น หากต้องการวัสดุที่ต้องการความคงทนในสภาวะกรด วัสดุจีโอโพลิเมอร์ควรมีสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมากขึ้น ซึ่งทำได้โดยการบ่มร้อน

อย่างไรก็ตาม ประเทศไทยเป็นประเทศเขตร้อน อุณหภูมิเฉลี่ยในแต่ละเดือนอยู่ในช่วง 30-35 °C บางเดือนสูงถึง 40 °C ดังนั้น เพื่อให้เป็นการใช้ประโยชน์จากความร้อนจากสภาวะแวดล้อม จึงทำการศึกษาการผลิตวัสดุจีโอโพลิเมอร์จากเถ้าลอยที่บ่มที่อุณหภูมิ 35 °C (จำลองสภาวะอากาศร้อนของประเทศ) เปรียบเทียบกับการบ่มที่อุณหภูมิห้อง (กำลังอัดเพิ่มตามอายุการบ่ม) และอุณหภูมิ 65 °C (อุณหภูมิทั่วไปที่ใช้บ่ม และเร่งการพัฒนา กำลังอัดในช่วงระยะเวลาอันสั้น และได้วัสดุที่มีความคงทนต่อสภาวะกรด) โดยการบ่มที่อุณหภูมิประมาณ 35 °C สามารถทำให้เกิดสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตในวัสดุจีโอโพลิเมอร์ได้ และวัสดุจีโอโพลิเมอร์มีความคงทนต่อสภาวะกรดได้ดีกว่าการบ่มที่อุณหภูมิห้อง ซึ่ง

แสดงให้เห็นว่าการบ่มที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก สามารถทำให้เกิดสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ทำให้ไอพอลิเมอร์คงทนในสภาวะกรดได้ ทำให้ลดพลังงานในการบ่ม และเป็นการใช้พลังงานแสงอาทิตย์ได้อย่างยั่งยืน ซึ่งจะทำให้ต้นทุนการผลิตไอพอลิเมอร์ลดลงได้ในอนาคต สามารถขึ้นรูปตัวอย่างเป็นอิฐอิฐไอพอลิเมอร์ขนาด $6.5 \times 14 \times 4$ cm เพื่อเป็นวัสดุปูพื้นทางเดินที่รับแรงเสียดทานต่ำ (Low abrasion) สำหรับการใช้งานในบ้านเรือนทั่วไปได้

นอกจากนี้ ยังศึกษาผลของเส้นใยต่อวัสดุอิฐไอพอลิเมอร์จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมสูง เนื่องจากเถ้าลอยที่มีแคลเซียมสูงทำให้ตัวอย่างอิฐไอพอลิเมอร์เกิดการแตกร้าวได้ ซึ่งพบว่าเส้นใยพอลิพอลิโนทำให้ที่เชื่อมรอยแตกร้าว ไม่ได้รอยแตกร้าวมีขนาดกว้างขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในปัจจุบันมีการใช้งานเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะเพิ่มมากขึ้น แต่ยังมีเถ้าลอยจากแหล่งอื่น เช่น จากโรงไฟฟ้าระยอง และเถ้าก้นเตาจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะที่มีปริมาณมาก และมีการนำไปใช้งานได้น้อย เนื่องจากมีความเป็นอสัณฐานต่ำ มีความเป็นผลึกสูง จึงไม่นิยมนำมาใช้งานมาก เมื่อผสมกับปูนซีเมนต์หรือทำเป็นวัสดุอิฐไอพอลิเมอร์ จะให้ค่ากำลังอัดที่ต่ำ แต่หากมีการพัฒนานำเถ้าเหล่านี้มาใช้งานมากขึ้น และหลากหลาย จะเป็นการนำของเสียมาใช้ประโยชน์มากขึ้น และทำให้นักวิจัยให้หาแนวทางใช้เถ้าดังกล่าวที่มีสมบัติในตัวเองไม่ดี เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากขึ้น

Output ได้จากโครงการ

ผลงานบางส่วนได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ ที่สามารถสืบค้นได้จากฐานข้อมูล ISI และ Scopus ดังต่อไปนี้

1. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2018) Fire-resistant geopolymers synthesized from high-calcium fly ash with outdoor heat exposure, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(5):1097–1103. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
2. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Synthesis of polypropylene fiber/high-calcium fly ash geopolymer with outdoor heat exposure, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(7):1985–1992. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
3. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application, *Advanced Powder Technology* 28(9), 2317–2324. (SCImago Q1 สาขา Chemical Engineering (miscellaneous))
4. Prinya Chindaprasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2016) Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymer covering, *Construction and Building Materials* 112, 956–961. (SCImago Q1 สาขาวิชา Building and Construction / Civil and Structural Engineering / Materials Science (miscellaneous))

บรรณานุกรม

- จันทนา สุขมานนท์ (2550) INSEE Concrete Handbook (พิมพ์ครั้งที่ 2). กรุงเทพฯ: บริษัทเซอร์ตัสเพรส จำกัด.
- ชรินทร์ เสนาวงษ์, เกียรติสุตา สมณา และวิชัย ชาลี (2553) กำลังอัดและการยึดเหนี่ยวของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหิน. *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา*. 15(1), 13-22.
- ธีรวัฒน์ สิ้นศิริ, ชัย จาตุรพิทักษ์กุล, และปริญญา จินดาประเสริฐ (2548) ผลกระทบของความละเอียดเถ้าถ่านหินต่อกำลังอัด ปริมาตรโพรงทั้งหมด และขนาดโพรงในเพสต์. *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร*. 28(1), 17-28.
- ธีรانی โชติโกกร (2537) การพัฒนาการวิเคราะห์เคมีของทรายแต่ละประเภท. ฝ่ายวิเคราะห์วิจัยแร่และหินกองวิเคราะห์, กรมทรัพยากรธรณี, กระทรวงอุตสาหกรรม.
- ปริญญา จินดาประเสริฐ (2547) เถ้าลอยในงานคอนกรีต. กรุงเทพฯ: สมาคมคอนกรีตไทย
- ปริญญา จินดาประเสริฐ (2548) เถ้าลอยในงานคอนกรีต (ฉบับปรับปรุง) (พิมพ์ครั้งที่ 2). ขอนแก่น: มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- ปริญญา จินดาประเสริฐ และชัย จาตุรพิทักษ์กุล, (2552) ปูนซีเมนต์ ปอซโซลาน และคอนกรีต (พิมพ์พิเศษครั้งที่ 2). กรุงเทพฯ
- แมน อมรสิทธิ์ และคณะ (2552) หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ ฉบับปรับปรุงใหม่ (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด
- วิเชียร ชาลี และกิตติกร เจริญพร้อม (2555) การต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากซัลเฟตของจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตจากเถ้าถ่านหิน. *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.*, 35(2), 157-171.
- วิเชียร ชาลี, รัฐพล สมณา และชัย จาตุรพิทักษ์กุล (2551) ผลกระทบของเถ้าถ่านหิน 3 แหล่งต่อกำลังอัดของมอร์ตาร์ในสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต, การประชุมวิชาการคอนกรีตและจีโอโพลิเมอร์แห่งชาติ ครั้งที่ 2, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 107-115.
- วีระพงษ์ พิกุลประยงค์ และวันชัย ยอดสุดใจ. (2552). คุณสมบัติของจีโอโพลิเมอร์มอร์ตาร์เพื่อพัฒนาเป็นวัสดุซ่อมแซม. การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติครั้งที่ 14, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี : หน้า 1801-1805.
- อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ (2549). วัสดุจีโอโพลิเมอร์. *วารสารโยธาสาร*. 18(5), 55-56.
- อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ (2560) วัสดุจีโอโพลิเมอร์. กรุงเทพฯ: สมาคมคอนกรีตแห่งประเทศไทย
- อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ และปริญญา จินดาประเสริฐ (2552) เถ้ากลบในงานคอนกรีต (พิมพ์ครั้งที่ 1). นครราชสีมา: พิมพ์ไซน์ แอนด์ เอ็นจิเนียริง, 101-114.

- Chindaprasirt, P., Jatirapitakkul, C., Chalee, C., and Rattanasak, U. (2009). Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management*, 29, 539.
- Chindaprasirt, P., Rattanasak, U., and Taebuanhuad S. (2013). Resistance to acid and sulfate solution of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer. *Material and Structures*, 46, 375-381.
- Lee, WKW., Van Deventer, JSJ. (2002). Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solution. *Colloids and Surfaces A*, 211, 49.
- Rattanasak, U., and Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*. 22(12), 1073-1078.
- Rattanasak, U., Chindaprasirt, P., and Suwanvitaya, P. (2010). Development of high volume rice husk ash alumino silicate composites. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17(5), 654-659.
- Panias, D., Giannopoulou, IP., and Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3), 246-354.
- Skalny J., Marchard J., and Oder I. (2002). *Sulfate attack on concrete*. 1st Edition. Spon Press. New York.
- Zhang, Z., Yao, X., and Zhu H. (2010). Potential application of geopolymers as protection coating for marine concrete I. Basic Properties. *Applied Clay Science*, 49(1-2), 1-6.

ภาคผนวก

การเชื่อมโยงกับต่างประเทศ และรางวัลที่ได้รับ

1. ได้รับทุน Orange Knowledge Programme (OKP), 2018 สนับสนุนโดยรัฐบาลเนเธอร์แลนด์ เพื่ออบรมระยะสั้น เรื่อง Industrial Effluents Treatment and Residuals Management ระหว่างวันที่ 11 – 29 มิถุนายน พ.ศ. 2561 ที่ IHE Delft Institute for Water Education เมือง Delft ประเทศสหราชอาณาจักรเนเธอร์แลนด์
2. ได้รับรางวัล Thailand Frontier Author Award 2015 (รางวัลนักวิจัยดีเด่นที่มีผลงานตีพิมพ์และถูกอ้างอิงจากฐานข้อมูล Web of Science) จัดโดย Thomson Reuters และ สกอ. รับรางวัลเมื่อ 12 พฤศจิกายน พ.ศ. 2558
3. ได้รับทุน Research Stays for University Academics and Scientists, 2015 สนับสนุนโดย DAAD รัฐบาลเยอรมนี เพื่อวิจัยร่วมกับนักวิจัยชาวเยอรมัน ที่ Institute of Building, TU Dresden ระหว่างวันที่ 1 – 31 ตุลาคม พ.ศ. 2558 ประเทศสาธารณรัฐเยอรมนี

บทความวิจัยที่ได้จากโครงการ

1. Prinya Chindapasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2018) Fire-resistant geopolymer bricks synthesized from high-calcium fly ash with outdoor heat exposure, Clean Technologies and Environmental Policy, 20(5):1097–1103. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
2. Prinya Chindapasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Synthesis of polypropylene fiber/high-calcium fly ash geopolymer with outdoor heat exposure, Clean Technologies and Environmental Policy, 19(7):1985–1992. (2015/2016SCImago Q1 สาขา Environmental Engineering; 2017SCImago Q2 สาขา Environmental Engineering)
3. Prinya Chindapasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2017) Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application, Advanced Powder Technology 28(9), 2317–2324. (SCImago Q1 สาขา Chemical Engineering (miscellaneous))
4. Prinya Chindapasirt, **Ubolluk Rattanasak** (2016) Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymer covering, Construction and Building Materials 112, 956–961. (SCImago Q1 สาขาวิชา Building and Construction / Civil and Structural Engineering / Materials Science (miscellaneous))

E-mail address:
ubolluk@gmail.com

C.V. Schutter-Brakel

T +31 15 215 17 20
E shortcourse@unesco-ihe.org

Our Reference
CS-SA/CLB/1053462

Subject
NFP Scholarship Programme
Short Course: Industrial Effluents Treatment and Residuals Management

Date
30 January 2018

Dear Ms Rattanasak,

It is our pleasure to inform you that you have been awarded a fellowship from the Orange Knowledge Programme, formerly known as NFP, funded by the Netherlands Government.

The fellowship is valid from 11-06-2018 to 29-06-2018, enabling you to participate in the short course on Industrial Effluents Treatment and Residuals Management, which is offered by IHE Delft Institute for Water Education in The Netherlands.

Your fellowship is a contribution to the cost of the study and composed of the following elements:

- The tuition fee and study related cost
- Ticket at the beginning and end of short course (booked by IHE Delft)
- Daily allowance of €17.00
- Study material allowance of €30.00 of which €15.00 is budgeted for literature and printing
- A contribution to the expenses of the visa with a maximum of €30.00
- AON Insurance * (arranged by IHE Delft)
- The accommodation expenses** (booked by IHE Delft)

*Your AON insurance must be valid 3 days before the course starts and 3 days after the course has ended. 3 days will be covered by your fellowship and 3 days (€ 3.93) must be paid by you. We will deduct this from your allowance.

We will book your flight with arrival on Friday and arrange accommodation** from Friday onwards. This is due to the fact that IHE Delft is closed on Saturday and Sunday. The accommodation will be booked for the same dates. These 4 nights additional accommodation will be covered by your fellowship.

Your two way ticket will be booked from/to the capital of your home country. You will be informed in due course and in more detail about the flight details. Any domestic flights need to be booked and paid by yourself as they are not included in the fellowship.

IHE Delft does not support the request to bring a family member to the Netherlands. We are not in the position to accommodate your family. In case you decide to bring your family, you will be responsible to arrange and finance all expenses for the duration of your stay.

Yours sincerely,

Date: 30 January 2018

IHE Delft Institute for Water Education

Mrs. Claudia Schutter-Brakel
Fellowship and Admission Officer

We kindly request you to sign this award letter and return it to us by email **within 5 days**.
Upon receipt of this award letter we will start to make the necessary arrangements.

Herewith I confirm that:

- 1: I have read, understood and accept the obligations for OKP fellowship holders.
- 2: I have read, understood and accept the IHE Delft rules and regulations fellowship holders.
- 3: I accept the OKP fellowship and will use this fellowship to participate in the short course :Industrial Effluents Treatment and Residuals Management, which will take place from 11-06-2018 to 29-06-2018 at IHE Delft.

Ubolluk Rattanasak

Student number: 1053462

Date of signature: January 31, 2018

Signature:



Annex 1 'Obligations for OKP fellowship holders'

Annex 2 'IHE Delft rules and regulations for fellowship holders'



THOMSON REUTERS

12 October 2015

Secretary-General
Office of the Higher Education Commission

Re: Collaboration with OHEC on Thomson Reuters Frontier Author Award

Dear Secretary General of OHEC,

OHEC has been actively supporting Thailand public universities to access world-class research database like Web of Science, for over 4 years to improve research qualities and university rankings. Thailand scholars have been seen arising in global research ecosystem in recent year. To keep up the momentum in research community, excellent research works need to be recognized and quality of research can be increased.

As part of its ongoing mission to track the world's most significant scientific and scholarly literature, Thomson Reuters surveys patterns and groupings of how papers are cited—in particular, clusters of papers that are frequently cited together. When such a grouping attains a certain level of activity and coherence (detected by quantitative analysis), a research front is formed, representing a fast-moving or emerging specialty research area, with the co-cited papers serving as the front's foundational “core.”

Thomson Reuters recognize these foundational “core” papers in sciences and social sciences from a pool of world's top 1% of the research works in term of citation. These papers help to shape the future of the research (Research Front). Among these top papers globally, authors with affiliations in Thailand contributed to at least one Research Front paper will be captured, ranked and awarded based on the defined criteria.

Recognizing the Frontier Authors will help to bring awareness high quality, high impact frontier research in the Thailand communities and eventually facilitate the mission of Thailand universities to become world-class universities.

We believe in developing mutually beneficial relationships, and we are very pleased to collaborate with OHEC for this meaningful event, Frontier Author Award on 12 November 2015. With the support by OHEC, Thomson Reuter will bear the cost of the Awardees accommodations for this event.

Attached is the list of awardees for your perusal. Please feel free to contact with me for any questions.

Sincerely,

.....
Shujie Yu

Account Manager, Academic

Thomson Reuters

shujie.yu@thomsonreuters.com

Phone: +65 6870 3747

Mobile: +65 9658 9751

Fax: +65 6223 2634



List of Awardees for Thailand Frontier Author Award

Benjakul, Soottawat	Prince Songkla Univ, Dept Food Technol, Fac Agroind
Boon-itt, Sakun	Thammasat Business Sch, Dept Operat Management
Chindaprasirt, Prinya	Khon Kaen Univ, Sustainable Infrastruct Res & Dev Ctr, Dept Civil Engn, Fac Engn
Chontanawat, Jaruwan	King Mongkuts Univ Technol Thonburi, Dept Social Sci & Humanities
De Felice, Antonio	Naresuan Univ, Inst Fundamental Study, NEP, ThePs CRL
Gleeson, Mathew Paul	Kasetsart Univ, Fac Sci, Dept Chem
Hyde, Kevin D	Mae Fah Luang Univ, Inst Excellence Fungal Res
Kumam, Poom	King Mongkuts Univ Technol Thonburi, Dept Math, Fac Sci
Limmathurotsakul, Direk	Mahidol Univ, Fac Trop Med, Mahidol Oxford Trop Med Res Unit
Luengnaruemitchai, Apanee	Chulalongkorn Univ, Petr & Petrochem Coll
Ngamcharussrivichai, Chawalit	Chulalongkorn Univ, Fuels Res Ctr, Dept Chem Technol, Fac Sci
Nilsrakoo, Weerayuth	Ubon Ratchathani Univ, Fac Sci, Dept Math Stat & Comp
Nosten, Francois	Shoklo Malaria Res Unit
Panyanak, Bancha	Chiang Mai Univ, Fac Sci, Dept Math
Plubtieng, Somyot	Naresuan Univ, Fac Sci, Dept Math
Ratchagit, Kreangkri	Maejo Univ, Dept Math
Rattanasak, Ubolluk	Burapha Univ, Fac Sci, Dept Chem
Sirinaovakul, Booncharoen	King Mongkuts Univ Technol Thonburi, Dept Comp Engn,
Siripatrawan, Ubonrat	Chulalongkorn Univ, Fac Sci, Dept Food Technol
Thamlikitkul, Visanu	Mahidol Univ, Siriraj Hosp, Fac Med, Dept Med
Udayanga, Dhanushka	Mae Fah Luang Univ, Sch Sci
Viriyasitavat, Wattana	Chulalongkorn Univ, Fac Commerce & Accountancy, Dept Stat
Wongwises, Somchai	King Mongkuts Univ Technol Thonburi, Fluid Mech Thermal Engn & Multiphase Flow Res Lab, Dept Mech Engn
Worasuwannarak, Nakorn	King Mongkuts Univ Technol Thonburi, Joint Grad Sch Energy & Environm



Deutscher Akademischer Austauschdienst
German Academic Exchange Service

INVITATION

The German Academic Exchange Service (DAAD) is a joint organization of the universities and other institutions of higher education in the Federal Republic of Germany. Supported from public funds, the DAAD promotes international academic cooperation, especially through the exchange of students and academics.

The DAAD invites

Asst.Prof.Dr. Ubolluk Rattanasak

to Germany for study or research purposes.

This invitation should provide you with an opportunity for carrying out your project and at the same time make contact with your German colleagues or intensify those contacts already made. Besides working in your special academic field, I hope you will make use of the opportunity to get to know our country, its people and its culture better. It would give me great pleasure, if - after returning to your home country - you would maintain contact with your academic partners and the DAAD.

Bonn, 18/05/15

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Margret Wintermantel', is placed above the printed name.

Prof. Dr. Margret Wintermantel
President of the DAAD



Fire-resistant geopolymer bricks synthesized from high-calcium fly ash with outdoor heat exposure

Prinya Chindapasirt^{1,2} · Ubolluk Rattanasak³

Received: 28 July 2017 / Accepted: 20 April 2018 / Published online: 24 April 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

This research proposed an alternative utilization of high-calcium fly ash to produce geopolymer bricks for fire-resistant applications. Outdoor heat exposure (OHE) was applied to cure geopolymer mortar. The temperature was up to 40 °C. Geopolymer brick was created with a 30-day compressive strength of 47 MPa via OHE curing for 3 days. The brick experienced a low weight loss after the firing test, which indicated its fire-resistant property. For the flame test, the maximum temperature on the opposite side of the brick from the flame was lower than 380 °C, with no observable cracks, complying with the fire-test requirement. Therefore, high-calcium fly ash geopolymer cured with OHE is suitable for use as a fire-resistant material. In addition, outdoor heat exposure is a promising renewable means to cure geopolymer.

Keywords Fire-resistant brick · High-calcium fly ash · Geopolymer · Outdoor heat exposure

Introduction

Lignite coal fly ash is a substantial solid waste product in Thailand generated by primary power plants. Since low-grade lignite is used as a main source material for combustion, high-calcium fly ash is obtained in large quantities and represents an environmental burden for the country. At present, the calcium content in lignite fly ash has increased to nearly 30%, which makes it difficult to use this fly ash as a pozzolan in concrete mixture. Owing to the high-calcium content in fly ash, expansion or unsoundness of concrete may occur (Mindess et al. 2002), which results in a lack of durability and low material strength. There are a number of studies on using high-calcium fly ash as a source material for geopolymer synthesis (Somna et al. 2011). The results indicate that the material can set at room temperature. Strength

is gained with an increase in curing time similar to that of the concrete system and an alkali-activated binder (Wongpa et al. 2010). However, this material has low durability in acid solution (Chindapasirt and Rattanasak 2017a). Therefore, heat curing is required to activate geopolymerization and create a strong matrix formation.

Geopolymers are an alumino-silicate composite (Davidovits 1991) and can be synthesized from fly ash in the presence of alkali solutions under heat activation (Fernández-Jiménez et al. 2005). This material has a desirable fire-resistant performance due to the formation of an alumino-silicate compound and a semicrystalline phase (Hussain et al. 2005). Low-calcium fly ash geopolymer exhibits thermal stability at high temperatures up to 900 °C (Provis et al. 2009). It has been found that the Si/Al ratio significantly influences the thermal performance of geopolymer subjected to high-temperature exposure (Rickard et al. 2012). The Si/Al ratio can be varied by oxide compositions in fly ash and the amount of sodium silicate solution in the geopolymer mixture.

It has also been reported that heat curing for 24–48 h is required to activate the geopolymerization reaction (Barbosa and MacKenzie 2003). An Al–O–Si bond matrix in geopolymer is achieved (Rickard et al. 2012). However, the geopolymer heat-curing process can hinder the manufacturing of geopolymer as a commercial product because of the high production cost. Researchers have applied low heat curing at

✉ Ubolluk Rattanasak
ubolluk@buu.ac.th

¹ Sustainable Infrastructure Research and Development Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

² Office of the Royal Society, The Royal Society of Thailand, Dusit, Bangkok 10300, Thailand

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

60–70 °C for 3 h to produce fire-resistant geopolymer (Barbosa and MacKenzie 2003). These results suggest a means to create a reduced-cost fire-resistant product.

Generally, fire-resistant products are fired-clay bricks (Abbas et al. 2017). Several forms of industrial waste have been incorporated into clay for waste management purposes. However, a high firing temperature of 1050 °C for 3 hours is normally applied (Ukwatta and Mohajerani 2017), which results in high consumption of energy. A number of researchers have reported that a mixture of low-calcium fly ash and a hydrated lime residue can be used to produce non-fired bricks (Eliche-Quessada et al. 2018). The process involves 10-MPa compression and 100 °C drying for 24 h without firing. However, cracks in and expansion of brick are observed when the lime dosage exceeds 80%. Based on this result, high-calcium fly ash has a potential to be used as a raw material for non-fired bricks. Therefore, this research proposes the production of non-fired bricks via geopolymerization.

In addition, the low temperature of 40 °C has been studied for its ability to activate the geopolymerization reaction. The temperature results in high-calcium fly ash geopolymers with sufficient compressive strength for use as structural masonry units (Arulrajah et al. 2016) and pedestrian pathways (Chindaprasirt and Rattanasak 2017b). These findings result in energy conservation and suggest the simple curing of high-calcium fly ash geopolymer. In Thailand, the average temperature is 30 °C and can reach 40 °C in the summer (Thai Meteorological Department 2017). Therefore, outdoor heat exposure (OHE) can be a heat source for geopolymer curing. OHE can obtain a temperature up to 40 °C with the aid of a plastic box. This research also proposes the use of OHE for curing high-calcium fly ash geopolymer. Fire-resistant brick was fabricated. Thermal analysis of this geopolymer was performed to study the material's potential fire resistance.

There is less research on the application of high-calcium fly ash geopolymer as fire-resistant bricks prepared by a non-fire process. Most studies focus on using low-calcium fly ash and use the high temperature of 1000 °C for firing. Therefore, the goal of this research was to create non-fired fired-resistant bricks via geopolymerization. High-calcium fly ash was used as a raw material. In Thailand, this material is an abundant by-product of electricity generation. A low-energy consumption, eco-friendly material could be created.

Experiment

Materials

High-calcium fly ash was used as an alumino-silicate source material for geopolymer synthesis. The fly ash had a median particle size of 9.0 µm measured by a particle-size analyzer (Malvern Mastersizer S). X-ray fluorescence (XRF) was used to measure the chemical composition, and the oxide compounds are listed in Table 1. The fly ash consisted of 31.0 wt% CaO, 25.9 wt% SiO₂, 13.7 wt% Al₂O₃, and 15.5 wt% Fe₂O₃. The high iron content resulted in a brownish-colored fly ash. The high-calcium content can result in the fast setting of geopolymer (Chindaprasirt and Rattanasak 2017b). Sodium silicate solution (Na₂O·SiO₂: 27 wt% SiO₂, 8 wt% Na₂O, 65 wt% H₂O) and 8 mol/l of sodium hydroxide (8 M NaOH) solution were also used as an alkali activator. For the geopolymer-mortar preparation, saturated-surface-dry (SSD) graded river sand was also used in the mixture. Sand was passed through a No. 30 sieve to obtain a fineness modulus of 1.9.

Composite preparation and test

A paste mixture was used for the chemical testing. The mix proportions of the paste are shown in Table 2. Na₂O·SiO₂-to-NaOH ratios of 2 and 2.5 with Si/Al mole ratios of 2.3 and 2.5 were selected based on a previous study (Rattanasak and Chindaprasirt 2009). A high Na₂O·SiO₂-to-NaOH ratio exceeding 2.5 resulted in flash setting of the mixture. These ratios were selected to study the effects of the Si/Al mole ratio and the sodium silicate to sodium hydroxide ratio on the strength and thermal properties of materials. Fly ash and an alkali activator (NaOH and Na₂O·SiO₂ solutions) were mixed together and then cast in Ø25-mm × 25-mm cylindrical plastic molds for chemical testing. Samples were placed in a plastic box (with small side holes) and subjected to OHE for 3 and 5 days. The 3-day curing time was selected based on the calculation of equivalent heat transfer required for the curing. The 5-day curing time was tested for comparison because fluctuation occurred in the OHE temperature. The average temperature inside the box was 40 °C in the daytime and 30 °C at night. Specimens were subsequently demolded. X-ray powder diffraction (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA) were performed on the paste samples.

Table 1 Chemical composition of high-calcium fly ash

Oxide compound (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Others
Fly ash	25.9	13.7	31.0	15.5	7.3	2.2	1.9	1.4	1.1

Table 2 Mix proportion of geopolymer pastes (100 g) and OHE time

Samples	Fly ash (g)	Na ₂ O·SiO ₂ (g)	8 M NaOH (g)	OHE (days)
2GN_3d	55	30	15	3
2GN_5d	55	30	15	5
2.5GN_3d	55	32	13	3
2.5GN_5d	55	32	13	5

In addition, geopolymer mortars were produced for the physical test. Fresh geopolymer pastes were uniformly mixed with river sand using a sand-to-fly ash mass ratio of 2 and then cast into the molds. To determine strength, a 50-mm cube mold in accordance with ASTM C109/109 M-99 (1999) was used. Specimens were subjected to OHE in the same manner as the paste. The specimens were then demolded and immersed in water at 25 ± 2 °C. The strength test was performed at 30 and 90 days to observe the strength gain/loss with curing age. The water curing was aimed to ensure the continued hydration of the composite (Mindess et al. 2002). Strength results were reported as the average of five samples. For the fire test of geopolymer-mortar brick, the normal commercial size $11.5 \times 23 \times 2$ cm³ sample was used. The thickness of 2 cm was selected as it is commonly used for brick, and this size of brick was used to construct the demonstration fireplace. After OHE, the bricks were demolded and exposed to the 1100 °C flame.

The temperature on the opposite side of the brick from the flame was recorded for 30 min (Cheng and Chiu 2003). Fly ash geopolymer bricks and testing are shown in Fig. 1. In addition, the thermal conductivity of the brick was measured by the hot disk method. Two thin $5 \times 5 \times 1$ cm³ samples were used, as recommended by the equipment manufacturer. The hot disk sensor was placed between two pieces of brick.

Results and discussion

Composition and morphology

Figure 2 shows the XRD patterns of fly ash and geopolymer pastes (2GN_3d, 2GN_5d, 2.5GN_3d, 2.5GN_5d). The XRD diffraction data show the sharp and broad peaks of the materials. Sharp peaks represent crystalline phases, and broad peaks represent amorphous phases in materials. The Match! computer program was used for phase identification. It was found that the peaks of oxide compound in fly ash corresponded to the XRF results of Table 1. Owing to the high temperature of coal combustion (~ 1200 °C), the amorphous phase was obtained, with the broad hump appearing at $30\text{--}35$ °2 θ (degree 2Theta). This outcome indicates the reactivity and pozzolanic properties of this fly ash.

In the presence of alkaline solutions and heat activation, the geopolymer formed and became a semicrystalline

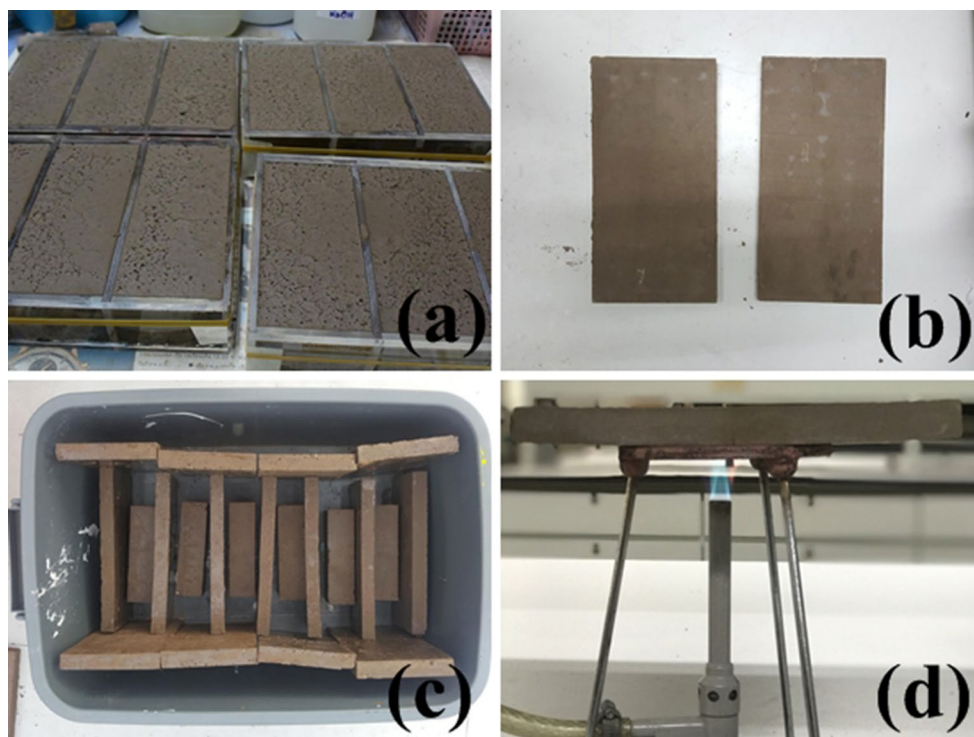


Fig. 1 Fly ash geopolymer bricks and testing: **a** brick molding, **b** demolded bricks, **c** OHE curing box, **d** flame testing

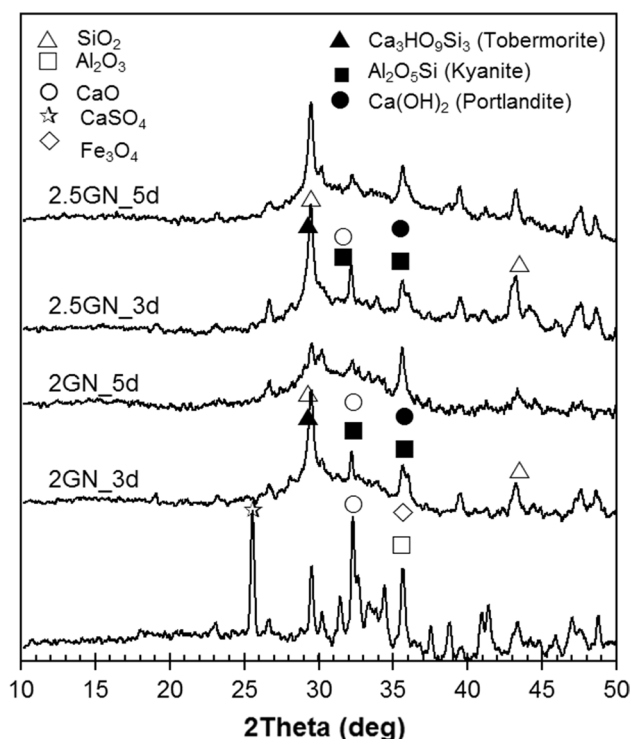


Fig. 2 XRD patterns of high-calcium fly ash and geopolymer pastes

compound. The broad peak of XRD diffraction data noticeably shifted from 30–35 $^{\circ}2\theta$ (in fly ash) to 25–35 $^{\circ}2\theta$ (in geopolymer), which indicates the formation of new products. When OHE curing was applied for 3 days (2GN_3d and 2.5GN_3d samples), sharp peaks of SiO_2 and CaO were still detected at 29.5 and 32.2 $^{\circ}2\theta$, respectively. These peaks resulted from unreacted fly ash. These peak heights were lower with the increase in OHE time to 5 days (2GN_5d and 2.5GN_5d samples). It can be concluded that the longer OHE time resulted in the increased geopolymerization of the paste. Heat curing promotes the formation of aluminosilicate compound (Al-O-Si bond), i.e., kyanite (Temuujin et al. 2013). This compound increases the strength development and acid resistance of the composite (Chindaprasirt et al. 2013). Owing to the use of high-calcium fly ash as a source material, broad peaks of calcium silicate hydrate (i.e., tobermorite, at 29.5 $^{\circ}2\theta$) and Ca(OH)_2 (at 35.5 $^{\circ}2\theta$) were also detected. The Ca(OH)_2 was produced by the reaction between the calcium compound and the NaOH solution. The high peak of SiO_2 remained at 29.5 $^{\circ}2\theta$ in the 2.5GN_5d sample because of the higher content of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ in the mixture compared with the 2GN_5d sample.

Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG) were performed on the geopolymer

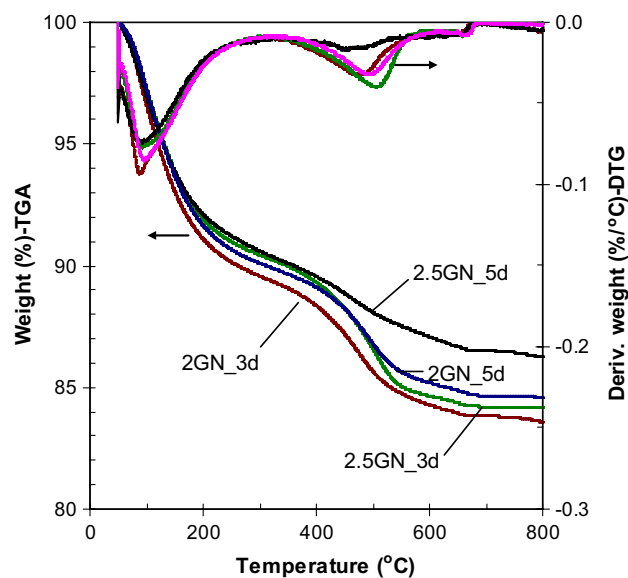


Fig. 3 TGA/DTG results for geopolymer pastes

pastes, and the results are shown in Fig. 3. The TGA curve shows the percentage of mass remaining under heating with a nitrogen flow, while the DTG curve presents the decomposition temperature of a specific compound in the materials. In all geopolymers, a DTG peak occurred at 100 $^{\circ}\text{C}$, which was related to the evaporation of water from the NaOH and $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ solutions and to pore solution in the pastes. Weight loss of geopolymers was also found at 450 $^{\circ}\text{C}$ (DTG peak) due to the decomposition of Ca(OH)_2 (Chindaprasirt et al. 2013). The total weight losses of the 2GN_3d and 2.5GN_3d samples were 16–17% at 800 $^{\circ}\text{C}$, as shown by the TGA peak. Increasing the OHE curing time resulted in the reduction of total weight loss to approximately 14% for the 2GN_5d and 2.5GN_5d samples. This outcome implied that the longer OHE curing time of 5 days provided a higher degree of hydration than the three-day OHE curing time. When the OHE time was increased to 5 days, a stronger matrix was achieved, particularly for the 2.5GN_5d sample. The 2GN_5d sample had higher weight loss than the 2.5GN_5d sample because of the higher water content (from NaOH solution) in the mixture. This sample also had a lower Si/Al ratio. It has been reported that at lower Si/Al an increase in the energy release from dehydroxylation occurs under high-temperature exposure. This phenomenon results in the fast increase in temperature, and small thermal shrinkage can also be observed (Van Riessen and Rickard 2009). The longer OHE curing time provided more heat and energy for activating the geopolymerization. In the presence of NaOH and $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ solutions, heat curing activated the reaction of calcium in fly ash and resulted in thermal-stable calcium compounds, i.e., calcium silicate hydrate (C-S-H)

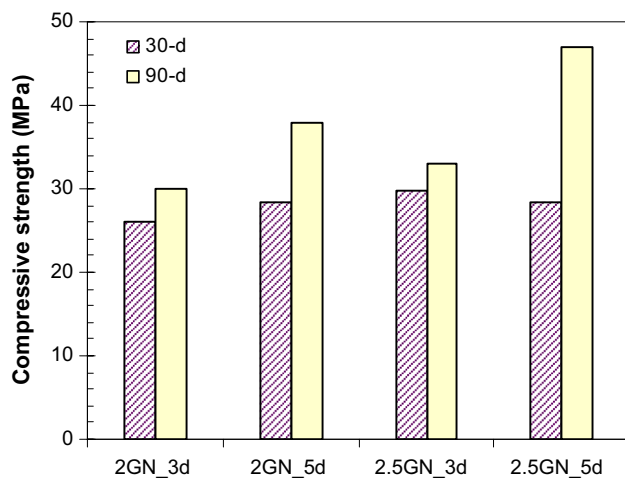


Fig. 4 Compressive strength of geopolymer mortars

(Chindaprasirt and Rattanasak 2017b). The aluminosilicate compound was also formed in this matrix and resulted in a strong and thermal-resistant material.

Compressive strength

The results for the compressive strength of geopolymer mortar are presented in Fig. 4. The strength of the geopolymers was tested at 30 and 90 days. The specimens were OHE cured and maintained underwater until the test date to ensure the continued hydration of the high-calcium fly ash geopolymer. This fly ash also promotes the formation of C–S–H in addition to the formation of aluminosilicate compound (Mindess et al. 2002). The 30-day compressive strengths of the geopolymer mortar were 26.1 and 29.8 MPa for the 2GN_3d and 2.5GN_3d samples, respectively. The strengths were 28.3 and 28.4 MPa for the 2GN_5d and 2.5GN_5d samples, respectively. The longer OHE curing time of 5 days resulted in higher composite strength because of the higher amount of energy required for the activation process, particularly with a $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -to- NaOH ratio of 2 (2GN_3d and 2GN_5d samples). However, the 2.5GN_5d sample exhibited a slightly lower strength than the 2.5GN_3d sample probably because of the variation of experimental results.

A $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -to- NaOH ratio of 2.5 (2.5GN_5d sample) resulted in a slightly higher-strength mortar compared with a ratio of 2 (2GN_5d sample). $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ provided amorphous-dissolved silica, resulting in more reactive SiO_2 in the mixture (Hussain et al. 2005).

Compressive strength was significantly increased at 90 days of curing to 38.0 and 46.9 MPa for the 2GN_5d and 2.5GN_5d samples, respectively. With the increase in curing age in addition to the aluminosilicate compound, C–S–H was formed and helped develop the strength of the material. The increase in strength at a longer curing age was due to the

increase in time of the hydration reaction. This phenomenon resulted in an increased formation of C–S–H (Mindess et al. 2002). Therefore, sufficient OHE curing time can provide a strong geopolymer with the co-existence of an Al–O–Si bond and a C–S–H compound.

Fire-resistant performance

Figure 5 shows the temperature profile of geopolymer bricks exposed to the 1100 °C flame. The temperature on two sides of a 2-cm-thick brick was monitored. The temperature of the side exposed to the flame increased to 500 °C within 5 min and reached 700 °C in 30 min. The temperature on the opposite side gradually increased and was approximately 400 °C lower than the side exposed to the flame. The maximum temperatures on the opposite side from the flame were 320, 302, 300, and 280 °C for the 2GN_3d, 2GN_5d, 2.5GN_3d, and 2.5GN_5d samples, respectively. It has been reported that the Si/Al ratio significantly affects the thermal performance of geopolymers. This ratio should be considered when geopolymer is used as fire-resistant material (Rickard et al. 2012). Since the 2.5GN_5d sample had a higher Si/Al ratio than the 2GN_5d sample, the former sample had a better resistance to fire exposure. It is recommended that the maximum temperature on the opposite side of a brick from a flame should not exceed 380 °C, which is close to the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -decomposition temperature of 400 °C (Sakakias et al. 2014). The resulting thermal conductivity of geopolymer brick was compared with that of Portland cement mortar reported in the literature. Researchers have reported that geopolymers are more stable with respect to heat than ordinary Portland cement (Duxson et al. 2007; Zhang et al.

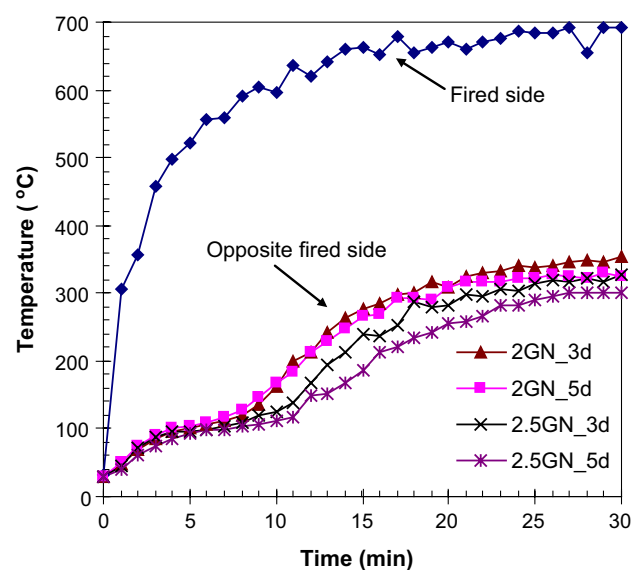


Fig. 5 Fire-resistant performance of geopolymer bricks

Table 3 Density and thermal conductivity of geopolymer bricks

Samples	Density (g/cm ³)	Thermal conductivity (W/mK)
2GN_3d	1.96	2.03
2GN_5d	1.98	1.97
2.5GN_3d	1.96	1.94
2.5GN_5d	1.94	1.91
Control ^a	2.09	0.90

^aThe control sample uses the 2GN_3d mixture cured at 65 °C for 24 h

2016). The use of fly ash, an industrial by-product, is highly attractive compared to the use of Portland cement. In addition, the use of outdoor heat exposure represents an environmentally sustainable practice and adds economic benefit to this green material. Therefore, high-calcium fly ash geopolymer has the potential to be used as a fire-resistant material.

Thermal conductivity of geopolymer bricks

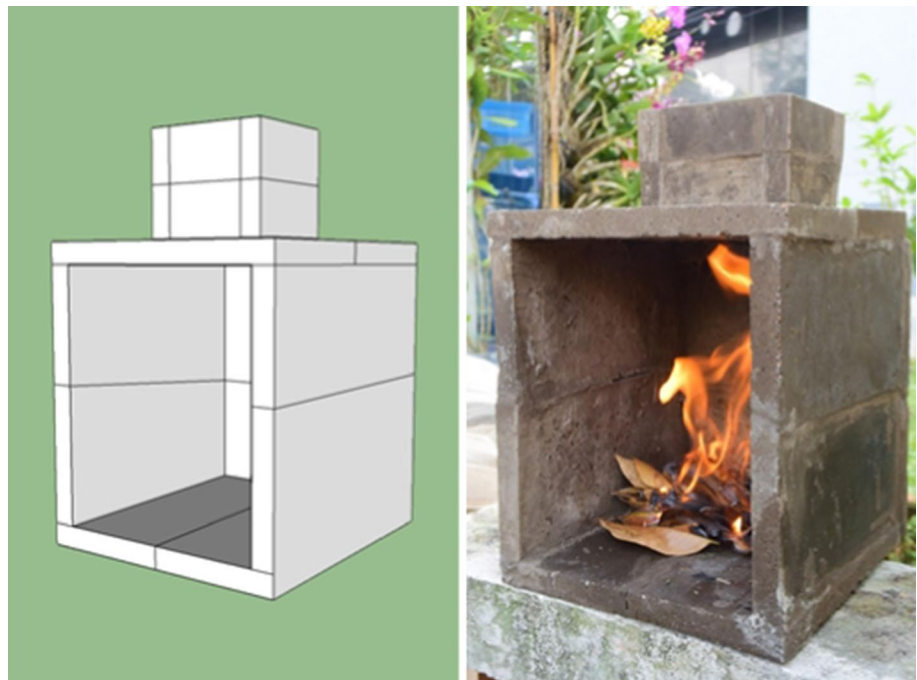
Table 3 shows the density and thermal conductivity of geopolymer bricks. The thermal conductivity values of the 2GN_3d and 2GN_5d samples were 2.03 and 1.97 W/mK, respectively, for mixes with a Na₂O·SiO₂-to-NaOH ratio of 2. Longer heat curing resulted in lower thermal conductivity, leading to better thermal resistance. When the Na₂O·SiO₂-to-NaOH ratio was increased to 2.5, the thermal conductivity of the 2.5GN_3d and 2.5GN_5d samples decreased to 1.94 and 1.91 W/mK, respectively. These

samples had good thermal stability. This result corresponded to the TGA and fire-resistant results. The control sample was prepared for comparison by using the 2GN_3d mixture with a conventional curing temperature of 65 °C for 24 h (Chindaprasirt and Rattanasak 2017b). With high-temperature curing, the thermal conductivity of the control was reduced to 0.90 W/mK. This decrease occurred because the heat activated the Al–O–Si bond formation, resulting in good thermal resistance. However, researchers reported that the thermal conductivity of cement mortar was 2.03–2.25 W/mK (Kim et al. 2003), depending on mix proportion, aggregate type, and size (Mo et al. 2017).

Application and prospect

The mix proportion of the 2.5GN_5d sample was used to prepare geopolymer brick. The mixture had a Na₂O·SiO₂-to-NaOH ratio of 2.5 and a sand-to-fly ash ratio of 2, with 5-day OHE. An outdoor fireplace was constructed for heating purposes and as a source of lighting (Fig. 6). Dry leaves and wood were used as fuel. No cracking was observed because the burning temperature of organic matter was not high. Geopolymer bricks can be used in larger-scale thermal applications. Brick can be manufactured in various sizes, depending on the application. For charcoal production, geopolymer bricks can replace fired-clay bricks in a brick kiln. In addition, geopolymer can be molded into various forms of stoves. With OHE, sunlight can be used as a sustainable energy for curing high-calcium fly ash geopolymers, thus reducing the production cost. Particularly, fly ash from

Fig. 6 Demonstration outdoor fireplace



coal combustion is beneficially used to yield an alternative green product of fire-resistant brick.

Conclusion

High-calcium fly ash geopolymer has good fire resistance up to the 400 °C firing temperature. It can be hardened at room temperature although OHE heat curing promotes the formation of an Al–O–Si bond, resulting in the increased strength and heat resistance of the composite. A longer OHE of 5 days results in a larger degree of reaction than that of a 3-day OHE. Si/Al also affects the thermal properties of geopolymer: A higher Si/Al ratio presents a strong matrix and better resistance to fire exposure. Low weight loss was achieved under high-temperature firing. The 2.5GN_5d sample with a high Si/Al ratio and five-day OHE had the best resistance to fire exposure. The temperature at the opposite side of the brick from the flame was substantially lower: 280 °C. Geopolymer bricks can be fabricated for fire-resistant purposes. Therefore, high-calcium fly ash geopolymer has the potential to be used as a fire-resistant material.

Acknowledgments This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Faculty of Science, Burapha University, under TRF Research Scholar Contract No. RSA5880001.

References

- Abbas S, Saleem MA, Kazmi SMS, Munir MJ (2017) Production of sustainable clay using waste fly ash: mechanical and durability properties. *J Build Eng* 14:7–14
- Arulrajah A, Kua E, Horpibulsuk S, Phetchuay C, Suksiripattanapong C, Du Y (2016) Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low carbon masonry units. *Constr Build Mater* 114:400–406
- ASTM C109/C109 M-99 (1999) Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or [50-mm] cube specimens). ASTM International, West Conshohocken
- Barbosa VFF, MacKenzie KJD (2003) Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Mater Res Bull* 38:319–331
- Cheng TW, Chiu JP (2003) Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Miner Eng* 16:205–210
- Chindaprasirt P, Rattanasak U (2017a) Synthesis of polypropylene fiber/high-calcium fly ash geopolymer with outdoor heat exposure. *Clean Technol Environ Policy* 19:1985–1992. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1380-7>
- Chindaprasirt P, Rattanasak U (2017b) Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application. *Adv Powder Technol* 28:2317–2324
- Chindaprasirt P, Rattanasak U, Taebuanhuad S (2013) Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer. *Mater Struct* 46:375–381
- Davidovits J (1991) Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 37:1633–1656
- Duxson P, Lukey GC, VanDeventer JSJ (2007) The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2—phase stability and structural development. *J Non Cryst Sol* 353:2186–2200
- Eliche-Quessada D, Sandalio-Pérez JA, Martínez- Martínez S, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ (2018) Investigation of use of coal fly ash in eco-friendly construction materials: fired clay bricks and silica-calcareous non fired bricks. *Ceram Int* 44:4400–4412
- Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M (2005) Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cem Concr Res* 35:1204–1209
- Hussain M, Varley RJ, Cheng YB, Mathys Z, Simon GP (2005) Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymer composites. *J Appl Polym Sci* 96:112–121
- Kim KH, Jeon SE, Kim JK, Yang S (2003) An experimental study on thermal conductivity of concrete. *Cem Concr Res* 33:363–371
- Mindess S, Young JF, Darwin D (2002) Concrete, 2nd edn. Prentice Hall, New Jersey
- Mo KH, Bong CS, Alengaram J, Jumaat MZ, Yap SP (2017) Thermal conductivity, compressive strength and residual strength evaluation of polymer fibre-reinforced high volume palm oil fuel ash blended mortar. *Constr Build Mater* 130:113–121
- Provis JL, Zheng YC, Duxson P, Van Deventer JSJ (2009) Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 336:57–63
- Rattanasak U, Chindaprasirt P (2009) Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng* 22:1073–1078
- Rickard WDA, Temuujin J, Van Riessen A (2012) Thermal analysis of polymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. *J Non Cryst Solids* 358:1830–1839
- Sakkas K, Papias D, Nomikos PP, Sofianos AI (2014) Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnel linings. *Tunn Undergr Sp Technol* 43:148–156
- Somna K, Jaturapitakkul C, Kajitvichyanukul P, Chindaprasirt P (2011) NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* 90:2118–2124
- Temuujin J, Rickard W, Van Riessen A (2013) Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. *Adv Powder Technol* 24:495–498
- Thai Meteorological Department (2017, July 6) Thailand annual weather summary. Retrieved from <http://www.tmd.go.th/en/climate.php?FileID=5>
- Ukwatta A, Mohajerani A (2017) Characterisation of fired-clay bricks incorporating biosolids and the effect of heating rate on properties of bricks. *Constr Build Mater* 142:11–22
- Van Riessen A, Rickard W (2009) Thermal properties of geopolymers. In: *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, pp 315–342
- Wongpa J, Kiattikomol K, Jaturapitakkul C, Chindaprasirt P (2010) Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. *Mater Des* 31:4748–4754
- Zhang HY, Kodur V, Wu B, Cao L, Wang F (2016) Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. *Constr Build Mater* 109:17–24

Synthesis of polypropylene fiber/high-calcium fly ash geopolymer with outdoor heat exposure

Prinya Chindapasirt¹ · Ubolluk Rattanasak²

Received: 29 December 2016 / Accepted: 17 June 2017 / Published online: 22 June 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract Solar energy is an important source of renewable and sustainable energy. Thailand is near the equator and thus experiences hot weather throughout the year. The average maximum temperature is 35 °C and can reach 40 °C in the summer time. This outdoor heat exposure (OHE) was, therefore, used for the curing of a polypropylene (PP) fiber fiber-reinforced high-calcium fly ash geopolymer composite, in order to reduce energy consumption. Fly ash is an abundant solid waste generated from the coal-power generation process. In this research, a high-calcium fly ash was used as a source material for the geopolymer synthesis. PP fiber was also incorporated in the composites to improve tensile characteristics and control crack development. The results show that the incorporation of PP fiber in composites led to improved tensile strength, crack control, and resistance to acid solution. OHE could thus be used as an energy source for the heat curing of high-calcium fly ash PP-fiber geopolymers, resulting in a strong matrix.

Keywords Outdoor heat exposure · Polypropylene fiber · Fly ash · Geopolymeric composite

Introduction

Geopolymers are an alternative green binder made from source materials containing silica and alumina (Davidovits 1991). Fly ash from the coal-combustion process is the most common pozzolan, which consists mainly of silica and alumina, and is suitable for geopolymer production. A geopolymeric reaction is achieved when alumino-silicate source materials react with base and sodium silicate solutions (Davidovits 1991; Van Jaarsveld et al. 2002; Hussain et al. 2005; Rattanasak and Chindapasirt 2009). Sodium silicate solution provides additional dissolved SiO₂ to the system. A NaOH solution is commonly used as a base solution for the leaching of silica and alumina from fly ash particles. This leads to initial gel formation around the fly ash particles (Rattanasak and Chindapasirt 2009) and leads to the setting and hardening of materials. The mechanism of the geopolymeric reaction involves the dissolution of alumino-silicate source materials in the presence of alkali solutions. A series of ionic species are formed and polymerization takes place resulting in the formation of tetrahedra of Si and Al distributed along the polymeric chains (Fernández-Jiménez et al. 2005; Tchadjié et al. 2016). This material has desirable mechanical performance, owing to the formation of alumino-silicate products with a semicrystalline phase from fly ash (Van Jaarsveld et al. 2002; Hussain et al. 2005).

In Thailand, lignite coal fly ash is the solid waste generated by the pulverized coal-fired (PCC) power plant in the northern region. This fly ash is mainly used as a pozzolan in concrete mixtures. Owing to the limited use of fly ash, abundant amounts of fly ash are still disposed of in landfill sites. Presently, the calcium content is increasing in this fly ash owing to the use of low-grade lignite obtained from coal deposits at a greater depth. The high calcium

✉ Ubolluk Rattanasak
ubolluk@buu.ac.th

¹ Sustainable Infrastructure Research and Development Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

content can lead to geopolymers with a fast setting time and low strength (Mindess et al. 2002). However, the utilization of high-calcium fly ash in geopolymer is beneficial as the material can set at room temperature and requires no heat curing, thus resulting in energy saving. Excess calcium content in fly ash can react with the base solutions leading to a hardened composite without heat curing (Somna et al. 2011). Strength is obtained in a similar manner to Portland cement since additional calcium silicate hydrate is formed in the composites (Mindess et al. 2002). However, cracks can form when high-calcium fly ash is used.

Fibers have been used to control the cracking in concrete and to modify the cracked behavior of material (Mindess et al. 2002). Polypropylene (PP) fiber is widely used in cementitious composites as its price is relatively low, and it is able to control cracking due to shrinkage and temperature change. Even though polyvinyl alcohol (PVA) fiber is superior in performance, its high cost and an availability problem in Thailand limits the use of PVA fibers. In addition, the application of PP fiber in building materials can improve their tensile characteristics and resistance to crack formation and growth (Lopez-Buendia et al. 2003; Banthia and Gupta 2006; Ostertag and Yi 2007). However, the elastic modulus of PP fiber is much lower than that of the cementitious material, and it can thus reduce the compressive strength of the high strength concrete (Richardson 2006). PP fiber is, therefore, mainly used to control cracking in concrete. PP fiber has hydrophobic characteristics and a smooth surface (Ranjbar et al. 2016a). Its surface can also be treated with alkaline, in order to eliminate the protection layer and to modify the interfacial bonding strength with a matrix, which makes it very suitable for a geopolymer matrix (Lopez-Buendia et al. 2003; Wang et al. 2006; Zhang et al. 2009; Shaikh 2013). It has been reported that the PP-fiber content affects the workability and setting time of fly ash geopolymer mixtures. Furthermore, the toughness of materials is improved due to the toughness-enhanced mechanism of PP fiber (Ranjbar et al. 2016a, b).

In order to utilize the high-calcium fly ash in geopolymers with crack control, this research proposed the use of PP fiber in the composite. Conventional curing at 40–60 °C requires some additional energy and equipment, and thus was replaced by outdoor heat exposure (OHE), in order to obtain Al–O–Si bond in the composite with good resistance to an acid environment. In addition, it has been reported that the use of 40 °C-temperature curing provides the fly ash geopolymers with sufficient compressive strength for use as structural masonry units (Arulrajah et al. 2016). Thailand is located near the equator and experiences hot weather throughout the year. The daytime temperature is around 30–35 °C, and the nighttime temperature is around

26–31 °C. The Thai Meteorological Department (TMD) reported that, in the summer time, the temperature can be as high as 40–43 °C (Thai Meteorological Department 2015). An OHE-curing system can provide a temperature of approximately 35 °C, thus curing and conserving energy.

In this research, morphological and physical studies were performed on composites. Since using PP fiber in high-calcium geopolymers has rarely been reported, the results pave the way to use the hot weather curing for high-calcium fly ash geopolymers, and also provide knowledge about PP-fiber reinforcement in high-calcium fly ash geopolymers.

Experimental program

Materials

High-calcium fly ash from lignite coal PCC power plant was used as an alumino-silicate source material for geopolymer preparation. The chemical composition was monitored using X-ray fluorescence (XRF). The oxide compounds are listed in Table 1. This fly ash had a high calcium content of 30.0 wt% with 25.0 wt% SiO₂, 13.2 wt% Al₂O₃ and 15.0 wt% Fe₂O₃. The fly ash was brownish in color as a result of a high iron content.

The particle size distribution of fly ash was performed using a particle size analyzer (Malvern Mastersizer S). The median particle size (D50) of fly ash was 9 µm. Monofilament PP fiber (construction grade) with a smooth surface and dimensions of 3 mm in length, and 15 µm in diameter was used for reinforcement. The modulus of elasticity and the tensile strength of PP fiber were 4.16 GPa and 557 MPa, respectively. For alkali activators, sodium silicate solution (water glass, Na₂O·SiO₂, 27 wt% SiO₂ and 8 wt% Na₂O) and 8 M NaOH solution were used. For the preparation of the geopolymer mortar, saturated-surface-dry (SSD) graded river sand passed through sieve No. 30 (0.6 mm opening) with a fineness modulus of 1.9 was used.

Composite preparation and test program

A paste mixture was composed of 60 wt% fly ash, 13 wt% 8 M NaOH and 27 wt% water glass solution. The high-calcium fly ash was mixed with an alkali activator (NaOH solution and water glass) for 1 min to achieve uniformity, before casting in 25-mm × 25-mm cylindrical plastic molds. Samples were cured at room temperature (RT) with an average temperature of 28 °C for 7 days and with outdoor heat exposure (OHE) for 3 days. The average outdoor daytime temperature was 35 °C, with 30 °C at night. For OHE condition, samples were put in a black plastic box in

Table 1 Chemical compositions and loss on ignition (LOI) of high-calcium fly ash

Compositions (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Others	LOI
Fly ash	25.0	13.2	30.0	15.0	7.1	2.1	1.8	1.4	1.1	3.4

order to maintain the uniform temperature of the samples and to avoid the rapid water evaporation at the surface of composites. The temperature in the black plastic box was around 3–5 °C higher than the ambient temperature.

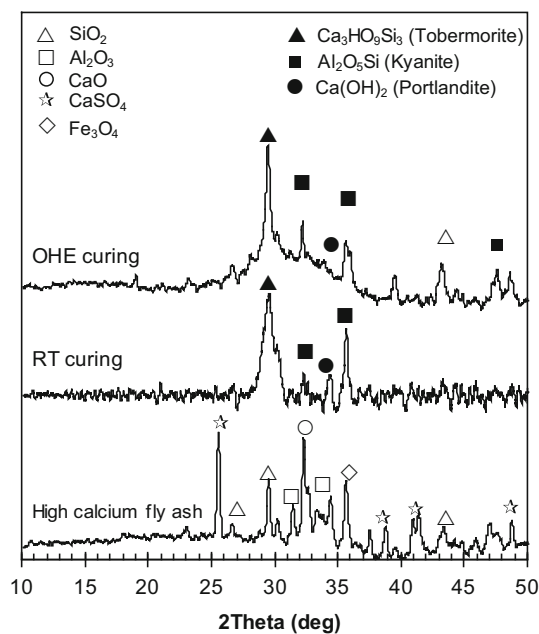
When the PP fiber was applied, the fiber was blended homogeneously with fly ash before adding the alkali activator. The fiber content of 0.5% by weight of fly ash was applied to the mixtures according to the manufacturer recommendation and previous reports (Banthia and Gupta 2006; Ranjbar et al. 2016a). Specimens were demolded after curing (7 days for RT-curing and 3 days for OHE-curing), and then immersed in water and 3% H₂SO₄ solution for 1 month to investigate the acid resistance of composites. X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were performed on samples. An optical microscope was also used to investigate cracks that developed in samples. In addition, a single-fiber pull-out test for geopolymers was performed according to ASTM D7913/D7913M-14 (2014). PP fiber was embedded in the geopolymer paste with an embedded length of 5 mm. The specimen was fixed to the clamps, and the fiber was glued to the upper mounting plate of the testing machine. The test was performed at a loading rate of 0.05 mm/s, with the monitoring of a 10 N load cell. The interfacial shear strength was calculated (Teuber et al. 2013).

For the mechanical test, geopolymer mortar was prepared. The river sand was incorporated into the fresh geopolymer paste using a sand-to-fly ash mass ratio of 2. The mixing was continued for 1 min. The fresh mortar was then cast into a 50-mm cube mold for the strength test, and into a briquette mold for the tensile strength test (with a cross-section of the briquette of 25.4 × 25.4 mm²). Vibration was applied for 10 s to remove air bubbles from the samples. Curing conditions were similar to that of the paste. Specimens were immersed in water and in 3% H₂SO₄ solution for an acid resistance test. The results were reported as the average of five samples.

Result and discussion

XRD pattern of composites

XRD patterns of high-calcium fly ash and geopolymer cured with RT and OHE are presented in Fig. 1. Fly ash contained both crystalline phases (with sharp peaks, e.g.,

**Fig. 1** XRD pattern of high-calcium fly ash and composites at 1 month

SiO₂, Al₂O₃, CaSO₄) and amorphous phases (with a broad peak at 30°–35° 2θ). When fly ash reacted with sodium silicate and sodium hydroxide, semicrystalline phases were detected in the composites. The OHE-curing showed a high amorphous phase with a distinct broad peak at 25°–35° 2θ. The products of the reaction included tobermorite, kyanite, and portlandite. OHE-curing promoted the occurrence of an aluminosilicate compound, i.e., kyanite (Al–O–Si bond), which contributed to the strength development and acid resistance of composite (Temuujin et al. 2013; Chindaprasirt et al. 2014). In addition, the formation of calcium silicate hydrate (C–S–H) and tobermorite were detected, owing to the high calcium content of the fly ash (Chindaprasirt et al. 2014). However, portlandite (Ca(OH)₂) was also detected as a result of the high calcium content of fly ash. This compound can have an adverse effect on the durability of the composite (Mindess et al. 2002).

RT-curing generally resulted in C–S–H formation similar to that found in Portland cement composites (Somna et al. 2011). This compound contributed to the strength development of the material. For fly ash geopolymers, heat is normally required to activate a similar reaction to the synthesis of crystalline zeolite (Tanaka and Fujii 2009; Chindaprasirt et al. 2013). However, less heat is needed as

the product of geopolymer mainly contains the semicrystalline phase (Chindapasirt et al. 2013).

Microstructural study of composites

The microstructure of the paste composites was studied using a scanning electron microscope (SEM) as shown in Fig. 2. The surface of the PP fiber was roughened by the alkaline solution, and this improved the bonding of the fiber and the geopolymer (Lopez-Buendia et al. 2003). The roughness of the fiber surface modified the fiber/composite interaction and increased the bonding with the geopolymer matrix (Lopez-Buendia et al. 2003). More microcracks were also found in the composite when the heat was applied, owing to the geopolymerization reaction and water evaporation (water from alkali solutions). However, a denser matrix and better anchoring between fibers and composite were achieved with heat curing. Fly ash particles were also seen with the dissolution of the surface and gel formation (Chindapasirt et al. 2013). In this aspect, the number of unreacted fly ash particle was less seen with the OHE-cured composite compared to that with the normal RT-cured composite. Since the amorphous or glassy phase of fly ash was on the surface of fly ash and the more crystalline phase was present at the core, the glassy phase was leached out by the alkaline solution forming the geopolymer gel, with regard to the XRD results. This gel bound the fly ash geopolymer matrix and fiber together (Rattanasak and Chindapasirt 2009).

The rough surface of the PP fiber and the typical products of the reaction in the paste composite with OHE-curing are shown in Fig. 3. The products consisted of portlandite, C–S–H, and the dense matrix of aluminosilicate geopolymer. With OHE-curing, greater roughness of the PP-fiber surface was clearly observed compared to RT-curing, because NaOH solution treated the fiber surface, resulting in good bridging properties (Lopez-Buendia et al. 2003; Wang et al. 2006). Since the high-calcium fly ash was used as a source material for geopolymer synthesis,

elongated crystals of portlandite were seen in the composite, as shown in Fig. 3b. Generally, portlandite has a distinct hexagonal shape; however, the dimensions depend on the concentration of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the age of the crystal (Mindess et al. 2002). The morphology of portlandite may vary in the forms of small equidimensional crystals, large flat, platy crystals, thin and elongated crystals, and all variations in between (Mindess et al. 2002). In addition, the flaky and needle-like C–S–H crystals were formed in the composite. Their morphology depends on the curing condition.

Strengths of composites

Compressive strength

Figure 4 presents the 1-month compressive strength of composites with RT and OHE curings. The compressive strength of the PP fiber/fly ash geopolymer composites was slightly lower than that of plain geopolymers, for both curing regimes. For RT-curing, the 1-month compressive strengths of the PP fiber/fly ash geopolymer and plain geopolymer composites were 31.8 and 30.2 MPa, respectively, and for OHE-curing, they were 33.8 and 32.1 MPa, respectively. Immersion of the composite in water promotes the formation of C–S–H and strength development (Mindess et al. 2002). The aim of water immersion is to ensure the continued hydration of the composite, since water could be lost from the mortar by evaporation, or by other means such as absorption of aggregates. The addition of the PP fiber results in a slight reduction in the compressive strength of the composites.

When the composites were exposed to 3% H_2SO_4 solution, the strength was significantly affected. The compressive strengths of the plain geopolymer and PP-fiber geopolymer with RT-curing (Fig. 4a) were reduced to 10.3 and 15.4 MPa, respectively. This was due to the occurrence of C–S–H and portlandite products, with RT-curing leading

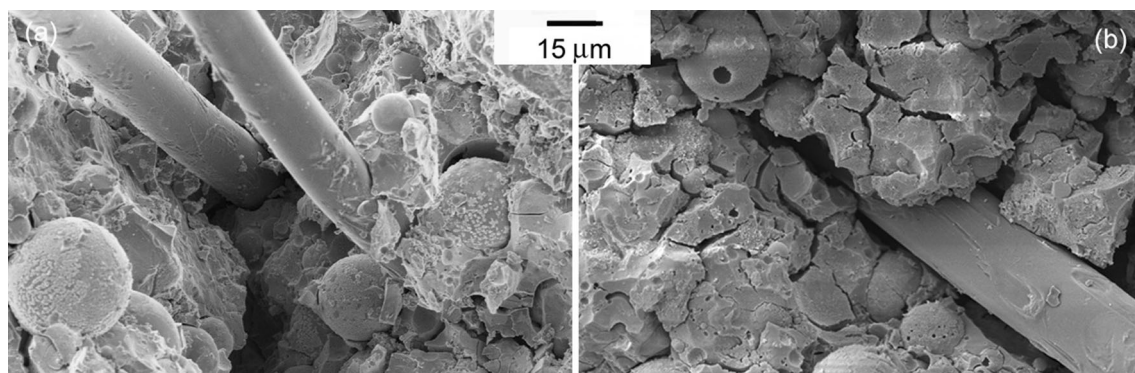


Fig. 2 Microstructure of paste: **a** RT-curing, **b** OHE-curing

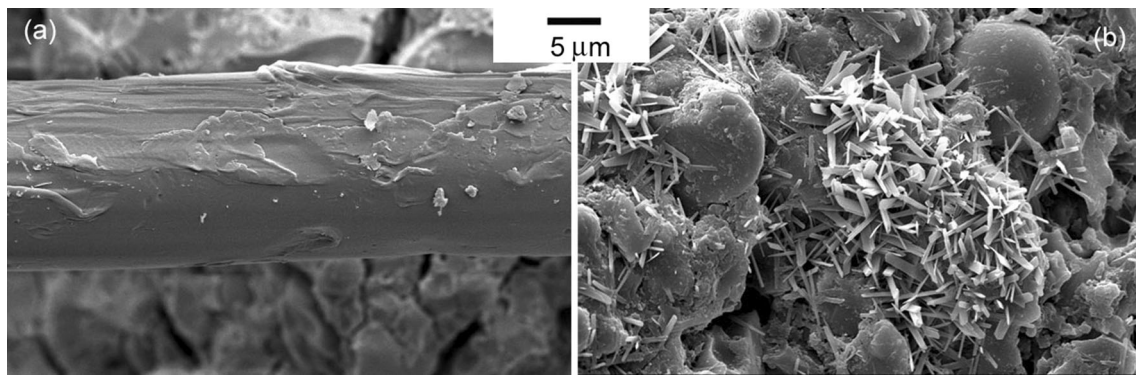
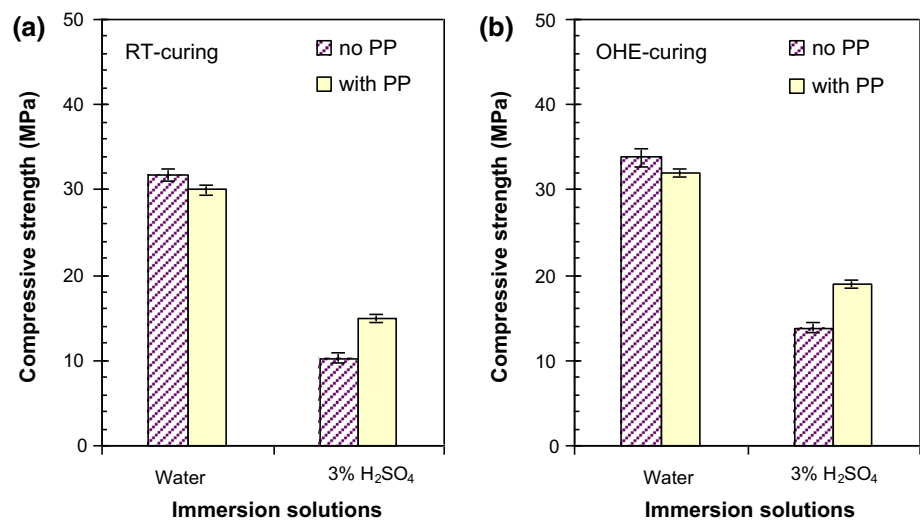


Fig. 3 Microstructure of composite: **a** roughness of PP-fiber surface, and **b** product of high-calcium fly ash geopolymer

Fig. 4 Compressive strength of composites: **a** RT-curing, **b** OHE-curing



to a susceptible matrix in the acid environment (Chindaprasirt and Rattanasak 2017). These calcium compounds can easily be attacked by acid solution and leach out from the composites, resulting in pores and cavities (Mindess et al. 2002). It has been reported that the decalcifications of portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] and C–S–H lead to the loss of cementing properties, i.e., paste cohesion, binding, strength, and durability (Skalny et al. 2002). The presence of the PP fiber in the composite enhanced the resistance to acid due to the reinforcement of fiber.

Comparing the two curing systems, the results showed that the composites with OHE-curing were more resistant to the acid solution than the composites with RT-curing. The compressive strengths of the plain and fiber-reinforced geopolymers, subjected to OHE-curing immersed in acid solution, were 15.4 and 19.0 MPa, respectively, which were significantly higher than those of the RT-cured composites (Fig. 4b). The OHE-curing with higher temperature promoted the Al–O–Si bond formation of the aluminosilicate compound and dense matrix, leading to higher acid resistance. Since the geopolymer system is

highly alkaline ($\text{pH} \approx 12\text{--}14$), these composites are therefore resistant to acid environments (Chindaprasirt et al. 2013). Free sulfuric acid can be found in ground water and can be formed by the oxidation of a sulfide (particularly of pyrite) presence in soil, or in industrial waste water (Skalny et al. 2002). The inclusion of the PP fiber helps to bind the matrix together (Natali et al. 2011; Bernal et al. 2012) and thus increases the resistance to acid attack. Hence, a low strength loss is obtained in a PP fiber/fly ash geopolymer composite. It should be pointed out here that although the test was done with five replicates, the difference in compressive strength was small and thus care should be taken when interpreting the results.

The XRD pattern of OHE-geopolymer paste under the acid condition for 1 month is shown in Fig. 5. Gypsum ($\text{CaH}_4\text{O}_6\text{S}$ or $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), SiO_2 , and geopolymer products were detected in the composite. Gypsum is the product from the reaction between calcium (from fly ash) and sulfate ions (from H_2SO_4 acid). This compound is formed on the surface and in the void of the geopolymer matrix. Dissolution of calcium compounds in the geopolymer

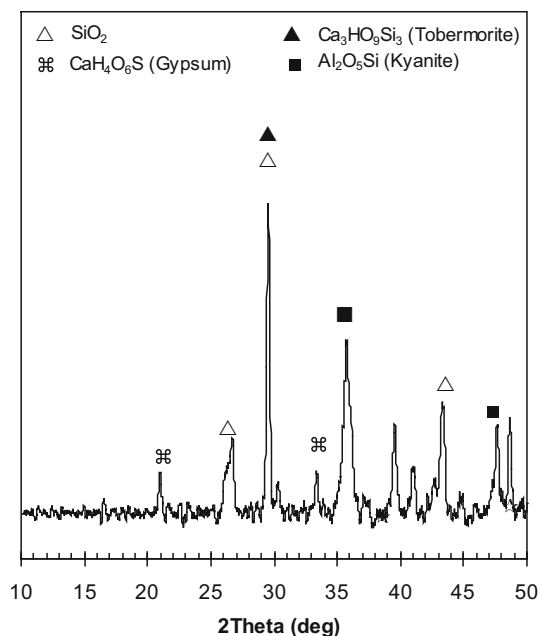


Fig. 5 XRD pattern of OHE-geopolymer under 3% H_2SO_4 solution

results in the lowering of the strength and hardness of the geopolymer (Chindapasirt and Rattanasak 2016).

Tensile strength

The results of tensile strengths of geopolymer briquettes at the age of 1 month are shown in Fig. 6. The tensile strengths of PP fiber/fly ash geopolymer composites were slightly higher than those of plain geopolymers, for both curing regimes. This result trend was opposite to that of compressive strength. For RT-curing, the 1-month tensile

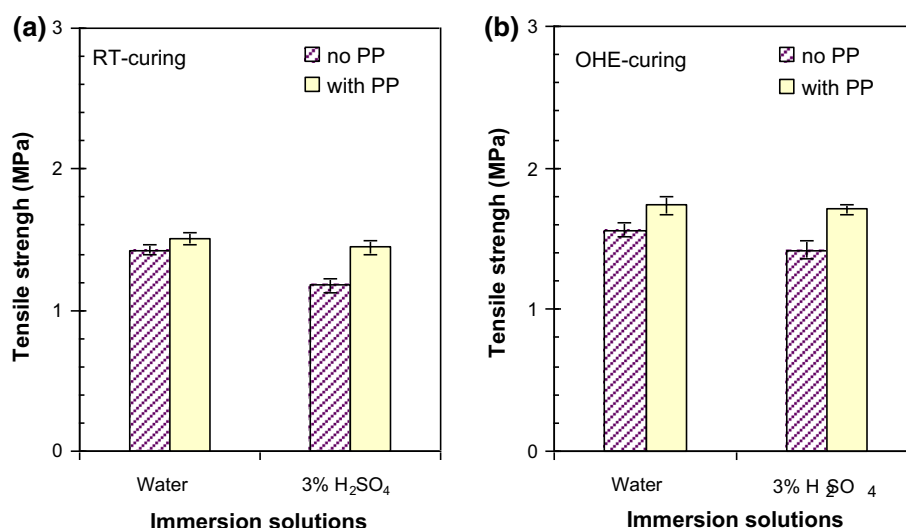
strengths of PP fiber/fly ash geopolymer and plain geopolymer composites were 1.56 and 1.43 MPa, respectively, and for OHE-curing, they were 1.73 and 1.56 MPa, respectively. OHE-curing produced the geopolymer with higher tensile strength due to the geopolymerization reaction as a result of higher temperature curing.

For the immersion in the acid solution, the samples with PP fibers showed a significant increase in resistance to acid attack, compared to the plain geopolymer mortar without PP fiber. For RT-curing, the tensile strengths were 1.17 MPa for the plain composite, and 1.45 MPa for the PP fiber/fly ash geopolymer composites. For OHE-curing, the strengths increased to 1.44 and 1.71 MPa for plain and PP fiber/fly ash geopolymers, respectively. It has been reported that well-made fiber-reinforced materials are slightly less permeable than plain materials (Mindess et al. 2002). The PP fiber marginally enhances the tensile characteristic of the composites and thus helps to reduce microcracks, resulting in a less permeable composite. In addition, improvement of the tensile strength and cracking control in composites are achieved due to the bridging of fibers between cracks. With OHE-curing and the incorporation of the PP fiber, a relatively dense cementitious material with improved tensile strength was obtained, and this composite also had good resistance to the acid solution. The PP fiber/fly ash geopolymer composite was stable in the acid solution, particularly with OHE-curing, and was protected by the alkaline environment of the geopolymer system.

Interfacial shear strength (IFSS)

A typical single-fiber pullout result of PP fiber embedded in the geopolymer (embedded length of 5 mm) is shown in

Fig. 6 Tensile strength of composites: **a** RT-curing, **b** OHE-curing



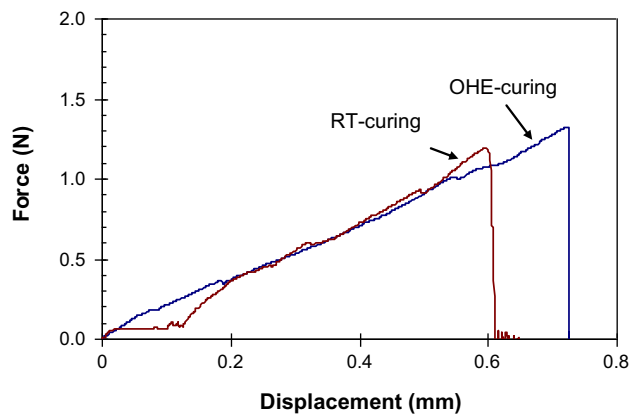


Fig. 7 Single-fiber pullout test of PP fiber embedded in geopolymer

Fig. 7. Interfacial shear strengths (IFSS) of composites were 5.1 and 6.4 N/mm² for the RT-cured and OHE-cured systems, respectively. OHE-curing resulted in slightly higher shear strength than that of RT-curing. The OHE-curing enhances the geopolymerization reaction of composite resulting in a dense and strong matrix (Davidovits 1991; Van Jaarsveld et al. 2002; Hussain et al. 2005) compared to that of RT-curing. Furthermore, the IFSS of PP fiber embedded in the geopolymer was higher than the value reported for the PP fiber embedded in cement mortar. It has been reported that the IFSS of PP fiber embedded in cement mortar was 0.9 N/mm² for untreated PP fiber, and 5.1 N/mm² for treated PP fiber (Lopez-Buendia et al. 2003). This implies that the adhesion property of PP fiber embedded in OHE-curing geopolymer is stronger than that of PP fiber embedded in the cement composite.

It has been reported that the incorporation of fiber in a cementitious matrix results in a noticeable crack reduction, since the principal role of fibers is to control the cracking of composites, and to modify the behavior of material once the matrix has cracked (Mindess et al. 2002). When crack starts to grow, the fibers at the crack surface of the matrix act as a crack-arrester, and crack propagation is inhibited, as shown in Fig. 8a. As load continues, the PP fibers in the

geopolymer matrix bridging across a crack are formed, as shown in Fig. 8b.

Energy conservation

Generally, the conventional curing of geopolymer is 60–90 °C for up to 24 h in order to achieve a strong aluminosilicate compound (Davidovits 1991; Van Jaarsveld et al. 2002; Hussain et al. 2005). Energy for the heat curing is primarily supplied by electrical oven, which can present high energy costs for the geopolymer product. Fortunately, fly ash from low-grade lignite combustion in Thailand contains a high calcium content leading to the fast setting time of the geopolymer without heat curing. However, the low strength and poor durability of the product are obtained. This is due to calcium compound formation of calcium silicate hydrate and calcium hydroxide. Heat is needed to promote the formation of Al–O–Si linkage at the aluminosilicate site of the geopolymer, particularly when the composite has been applied in an acidic environment, e.g., domestic sewage and industrial wastewater pipes (Chindaprasirt and Rattanasak 2016). To utilize the energy from hot weather, outdoor heat exposure (OHE) with an average temperature of 35 °C is an alternative source energy for geopolymer synthesis, with no cost. From the results, 35 °C-OHE provides Al–O–Si linkage in the composite as indicated by the XRD peak of kyanite (Al₂O₃Si). In addition, using PP fiber enhances the durability of the specimens, particularly for application in an acidic environment. Therefore, solar energy can be a sustainable energy for the production of high-calcium fly ash geopolymers and can also reduce the production cost. This high-calcium fly ash geopolymers can be a cleaner product, which effectively utilize the fly ash and solar energy. Geopolymer brick is produced, which applies a solar energy for a low temperature curing (Chindaprasirt and Rattanasak 2017). This material can be a new commercialized building material product in Thailand in the near future.

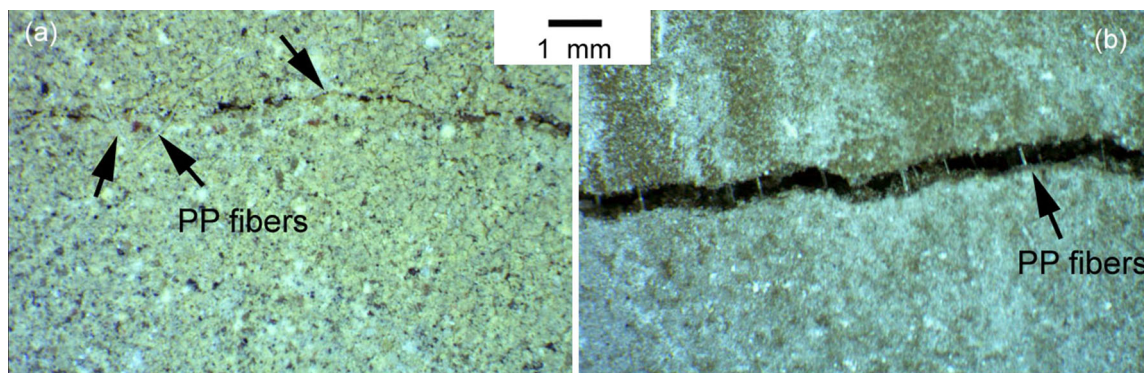


Fig. 8 Optical microscope of PP fibers bridging across a crack: **a** hairline crack with PP fibers, **b** PP fiber bridging

Conclusion

High-calcium fly ash can be used as a source material for geopolymer synthesis without heat curing. However, the composites are not resistant to an acid environment, owing to the high calcium content of the fly ash. The incorporation of PP fiber in composites resulted in improved tensile characteristics, crack control, and increased resistance to the acid solution, particularly with outdoor heat exposure (OHE) cured composites. Solar energy is a renewable and sustainable energy resource for OHE-curing of composites leading to strong bridging properties between the PP fiber and the matrix, and dense and strong composites. PP fiber helps to improve the tensile strength and the crack-growth resistance in composites, due to the bridging of fibers between crack surfaces. In an acid environment, the PP fiber/fly ash geopolymer with OHE-curing thus performs much better than the plain geopolymer with room temperature curing.

Acknowledgements This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Khon Kaen University under TRF Senior Research Scholar Contract No. RTA5780004; and Faculty of Science, Burapha University under TRF Research Scholar Contract No. RSA5880001.

References

- Arulrajah A, Kua E, Horpibulsuk S, Phetchuay C, Suksiripattanapong C, Du Y (2016) Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low carbon masonry units. *Constr Build Mater* 114:400–406
- ASTM D7913, D7913M-14 (2014) Standard test method for bond strength of fiber-reinforced polymer matrix composite bars to concrete by pullout testing. ASTM International, West Conshohocken
- Banthia N, Gupta R (2006) Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage and cracking in concrete. *Cem Concr Res* 36:1263–1267
- Bernal S, Bejarano J, Garzon C, de Gutierrez RM, Delvasto S (2012) Performance of refractory alumino-silicate particle/fibre-reinforced geopolymer composites. *Compos Part B* 43:1919–1928
- Chindaprasirt P, Rattanasak U (2016) Improvement of durability of cement pipe with high-calcium fly ash geopolymer covering. *Constr Build Mater* 112:956–961
- Chindaprasirt P, Rattanasak U (2017) Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application. *Adv Powder Technol*. doi:10.1016/j.apt.2017.06.01x
- Chindaprasirt P, Rattanasak U, Taebuanhuad S (2013) Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer. *Adv Powder Technol* 24:703–707
- Chindaprasirt P, Paisitsrisawat P, Rattanasak U (2014) Strength and resistance to sulfate and sulfuric acid of ground fluidized bed combustion fly ash-silica fume alkali-activated composite. *Adv Powder Technol* 25:1087–1093
- Davidovits J (1991) Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 37:1633–1656
- Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M (2005) Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cem Concr Res* 35:1204–1209
- Hussain M, Varley RJ, Cheng YB, Mathys Z, Simon GP (2005) Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymer composites. *J Appl Polym Sci* 96:112–121
- Lopez-Buendia AM, Romero-Sanchez MD, Climent V, Cuillem C (2003) Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete. *Cem Concr Res* 54:29–35
- Mindess S, Young JF, Darwin D (2002) *Concrete*, 2nd edn. Prentice Hall, Englewood Cliffs
- Natali A, Manzi S, Bignozzi MC (2011) Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix. *Procedia Eng* 21:1124–1131
- Ostertag CP, Yi CK (2007) Crack/fiber interaction and crack growth resistance behavior in microfiber reinforced mortar specimens. *Mater Struct* 40:679–691
- Ranjbar N, Tebalian S, Mehrali M, Kuenzel C, Metselaar HSC, Jumaat M (2016a) Mechanisms of interfacial bond in steel and polypropylene fiber reinforced geopolymer composites. *Compos Sci Technol* 122:73–81
- Ranjbar N, Mehrali M, Behnia A, Pordsari AJ, Mehrali M, Alengaram UJ, Jumaat MZ (2016b) A comprehensive study of the polypropylene fiber reinforced fly ash based geopolymer. *PLoS ONE* 11(1):e0147546. doi:10.1371/journal.pone.0147546
- Rattanasak U, Chindaprasirt P (2009) Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng* 22:1073–1078
- Richardson A (2006) Compressive strength of concrete with polypropylene fibre additions. *Struct Surv* 24(2):138–153
- Shaikh FUA (2013) Deflection hardening behaviour of short fibre reinforced fly ash based geopolymer composites. *Mater Des* 50:674–682
- Skalny J, Marchand J, Odler I (2002) *Sulfate attack on concrete*. Spon Press, London
- Somna K, Jaturapitakkul C, Kajitvichyanukul P, Chindaprasirt P (2011) NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* 90:2118–2124
- Tanaka H, Fujii A (2009) Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv Powder Technol* 20:473–479
- Tchadjie LN, Djobo JNY, Ranjbar N, Tchakouté HK, Kenne BBD, Elimbi A, Njopwouo D (2016) Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. *Ceram Int* 42:3046–3055
- Temuujin J, Rickard W, Van Riessen A (2013) Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. *Adv Powder Technol* 24:495–498
- Teuber L, Fischer H, Graupner N (2013) Single fibre pull-out test versus short beam shear test: comparing different methods to assess the interfacial shear strength. *J Mater Sci* 48:3248–3253
- Thai Meteorological Department (TMD) (2015) Thailand annual weather summary. <http://www.tmd.go.th/en/climate.php?FileID=5>. Accessed 14 Sept 2016
- Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Lukey GC (2002) The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and metakaolinite-based geopolymers. *Chem Eng J* 89:63–73
- Wang W, Wang L, Shi Q, Yu H, Chen T, Wang C, Sun T (2006) Progress of the surface modification of PP fiber used in concrete. *Polym Plast Technol Eng* 45:29–34
- Zhang Z, Yao X, Zhu H, Hua S (2009) Preparation and mechanical properties of polypropylene fibre reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer. *J Cent South Univ Technol* 16:42–52



Original Research Paper

Characterization of the high-calcium fly ash geopolymer mortar with hot-weather curing systems for sustainable application

Prinya Chindaprasirt^a, Ubolluk Rattanasak^{b,*}^aSustainable Infrastructure Research and Development Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2017

Received in revised form 22 April 2017

Accepted 16 June 2017

Available online 11 July 2017

Keywords:

High-calcium fly ash

Geopolymer

Calcium silicate hydrate

Heat curing

Ambient temperature curing

ABSTRACT

Fly ash geopolymers are an aluminosilicate material and thus enable the utilization of waste containing aluminosilicate effectively. Geopolymeric reaction occurs as a result of the activation of fly ash with alkali solutions. In Thailand, a large amount of high-calcium fly ash is available due to the use of low-grade lignite coal feedstock for pulverized coal combustion process and the calcium content becomes very high. In this study, heat curing at 35 °C as a representative of a high ambient temperature (hot weather) and low cost was investigated. Curing at temperature of 65 °C and room temperature of 25 °C were also conducted to compare the results. Geopolymeric products were tested for compressive strength and characterized by XRD, IR, SEM and TGA techniques. The results showed that heat curing enhanced the geopolymerization resulting in the formation of Si—O—Al network product. Heat curings at 35 °C and 65 °C led to the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H) and aluminosilicate (geopolymer bonding). Without heat curing, the product was predominantly C-S-H compound and the matrix was as strong as the heat-cured product. The immersion of samples in 3% sulfuric acid solution revealed that the performance of the heat-cured samples were better than those cured at room temperature. In addition, application of research results was to produce the geopolymer brick with outdoor heat exposure of 35 °C. Pedestrian pathway was demonstrated.

© 2017 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier B.V. and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.

1. Introduction

Fly ash-based geopolymer is a green binder as the source materials are often from waste containing aluminosilicate. The carbon footprint of this material is, therefore, 9 times smaller than that of ordinary Portland cement [1]. Geopolymeric reaction occurs when aluminosilicate source materials (e.g. fly ash) react with base and sodium silicate solutions [2]. Sodium silicate solution provides the external dissolved SiO₂ to the system. NaOH solution is a common base and usually used to leach out the glassy phases of aluminosilicate source materials resulting in the gel formation [3,4]. A moderate temperature of 60–100 °C is applied to enhance the geopolymerization reaction [1,5,6]. Amorphous to semi-crystalline geopolymer products are formed by co-polymerisation of individual aluminosilicate species [7]. With heat curing, this material has desirable mechanical properties due to the amorphous aluminosilicate product with some semi-crystalline phases. Fast high strength gain can be achieved. In addition, geopolymer is

more durable than OPC mortar under the acid and sulfate environment e.g. less loss of mass and decline in mechanical strength [6]. Owing to its good resistance to acid attack, it makes geopolymer very favorable to the sustainable development [8]. Generally, a temperature between 40 and 80 °C is used for the curing of fly ash geopolymer to obtain a strength gain up to 65 MPa within a short period [8]. However, application of heat curing requires additional effort and equipment in the construction site and thus hinders the extensive use of geopolymer as commercial building materials. Several attempts have been made successfully to produce the fly ash geopolymers with the reasonable strength (20–23 MPa at 28 days) at low curing temperature of 25 °C [9–11].

In Thailand, fly ash used in construction is mainly obtained from a pulverized coal-fired power plant in the North where lignite coal is the feed stock. The calcium content is rather high and increases with the increasing depth of coal mining. The high-calcium fly ash geopolymer consists of aluminosilicate product and C-S-H. C-S-H results from the reaction between calcium in fly ash and alkali solution in mixture leading to the strength development with curing age. High calcium content of fly ash in cement-based or geopolymeric composites, generally, results in unsoundness and

* Corresponding author.

E-mail address: ubolluk@buu.ac.th (U. Rattanasak).

can lead to crack formation [12,13]. In addition, rapid setting and low strength under acid environment of materials can be obtained [13]. Heat curing up to 80 °C helps to accelerate the geopolymerization reaction in order to gain high strength, particularly when high-calcium fly ash geopolymer has been used in acid environment as waste water pipe [14]. However, the production cost is higher for heat curing process that limits the manufacturing of heat-cured fly ash geopolymer products. Therefore, high-calcium fly ash is an interesting source material for geopolymer preparation at room temperature with a reasonable strength development owing to C-S-H formation [9,10]. Durability in acid environment should be focused and improved for products with this type of curing.

Many researchers have investigated the use of high-calcium fly ash in geopolymer [4,9,10,15–17]. It was reported that high-calcium fly ash has a potential as a source material for geopolymer synthesis. For the utilization of geopolymer in oil well cementing operations, the high early strength of high-calcium fly ash geopolymer was achieved with high pressure and high temperature of curing [16]. For normal heat curing of 65 °C, high-calcium fly ash geopolymer presented the high strength gain up to 70 MPa after curing in presence of alumino-silicate bond formation [4]. Due to the high calcium content of fly ash, this geopolymer could also set and harden at room temperature and strength was developed with time [9,10,15]. C-S-H was also formed in the composite owing to the reaction between calcium, amorphous silica in fly ash, and silica from water glass in the presence of base [15].

Thailand locates near the equator with hot weather all year round. Normal temperature during daytime is approximately 30 °C with high temperature up to 40 °C in the summer time. Researchers have reported that the use of 40 °C-temperature curing gives fly ash geopolymer with sufficient compressive strength for use as structural masonry units [18,19]. In order to utilize the hot climate to increase the alumino-silicate bond formation, this research, therefore, proposed the synthesis of high-calcium fly ash geopolymer with heat curing at 35 °C. Heat curing at 35 °C (representing a hot weather curing), normal curing temperature of 65 °C and room temperature curing of 25 °C were also tested for comparison.

2. Experimental program

2.1. Materials

In this research, lignite coal fly ash with high-calcium content was used as alumino-silicate source material for geopolymer preparation. With low grade of lignite coal, high calcium content was detected by X-ray fluorescence (XRF, PANalytical PW-2404) as shown in Table 1. The XRD pattern of this fly ash is presented in Fig. 1. High calcium content of 30.0 %wt was detected in the fly ash. In addition to calcium, quartz (SiO_2), aluminium oxide (Al_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4) were the main compositions. It was classified as class C fly ash according to ASTM C618. The median particle size (D50) of fly ash as measured by particle size analyzer (Malvern Mastersizer S) was 9 μm . For alkali activators, sodium silicate solution (water glass, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 27 %wt SiO_2 and 8 %wt Na_2O) was used as external dissolved silica, and 8 M NaOH solution was used as a leaching solution. From preliminary study, it was found that high concentration of NaOH (more than 8 M)

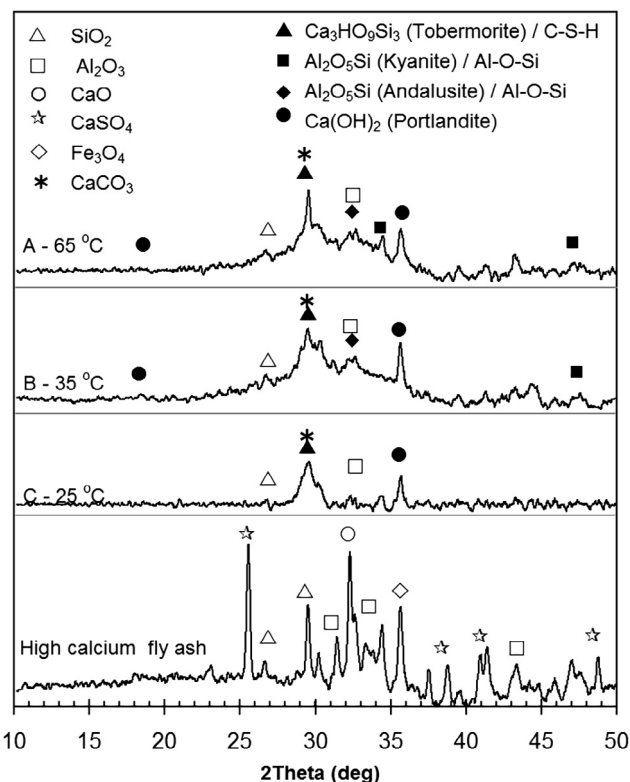


Fig. 1. XRD patterns of fly ash and composites.

resulted in low workability. Therefore, 8 M NaOH was used without extra water added to the mixture. Graded-fine river sand (passing sieve No. 30, 0.6 mm opening) with fineness modulus of 1.9 was used to prepare the geopolymer mortar for strength test.

2.2. Geopolymer preparation and test program

Geopolymer paste and mortar were prepared and tested. Paste composition was 55 %wt fly ash, 15 %wt 8 M NaOH and 30 %wt water glass. Mix proportions are shown in Table 2.

Molar ratios of paste mixture are following; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.4$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11.9$ which is in the ranges recommended by Davidovitz [2]. The high-calcium fly ash was thoroughly mixed with alkali activator (NaOH solution and water glass) for 1 min before molding in small plastic mold. Initial setting time was 8 min. Samples were covered with cling film to avoid the rapid water evaporation at the surface during the heat curing. Three curing conditions viz., 65 °C for 24 h (A: normal temperature curing), 35 °C for 72 h (B: representing a hot weather curing), and room temperature for 7 days (C: 25 °C controlled temperature) as shown in Table 3. Hot air oven was used in heating process of 65 °C and 35 °C. For 35 °C curing, 72-h or 3-day curing time was selected based on the calculation of equivalent heat transfer by conduction formula. Owing to the use of high-calcium fly ash, specimens hardened within 1 h after mixing. However, all samples were demolded after the temperature curing and the specimens were then kept in water (25 ± 2 °C) until the age of testing. The use of high-calcium fly ash resulted in the final products with the coexistence of

Table 1
Chemical compositions and LOI of high calcium fly ash.

Compositions (%)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_3O_4	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	Others	LOI
Fly ash	25.0	13.2	30.0	15.0	7.1	2.1	1.8	1.4	1.1	3.4

Table 2

Mix proportion of mixture.

Materials	Paste (g)	Mortar (g)
Fly ash	55	55
8 M NaOH	15	15
Water glass	30	30
Sand	–	110

Table 3

Curing conditions of specimens.

Condition	Symbol	Curing condition	Note
A	A-65 °C	65 °C for 24 hr	Normal curing
B	B-35 °C	35 °C for 72 hr	Hot weather curing
C	C-25 °C	Room temperature	25 °C

sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) and some calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium aluminosilicate hydrate (C-A-S-H) [17]. XRD (PANalytical/Expert, Cu K α radiation, step-size = 0.001), SEM (Leo 1455VP, gold coating), FT-IR (Perkin-Elmer System 2000, KBr technique) and TGA-DTG (Mettler, N₂ gas, 10 °C/min) techniques were performed at the age of 1 month.

For mortar, sand was added to fresh paste with sand-to-fly ash mass ratio of 2, and then mixed for 1 min. Fresh mortar was molded in 5-cm cube mold and also cured in the 3 conditions. After temperature curing, the samples were demolded. One series of the sample was kept in water (25 °C) and the other series were immersed in a 3% H₂SO₄ and 5% MgSO₄ solutions. 3% H₂SO₄ represented the severely acid environment and 5% MgSO₄ represented the sulfate-bearing environment. Calcium content of immersion solutions (water, 3% H₂SO₄ and 5% MgSO₄) was also monitored. In addition, the mortar samples were tested for compressive strength at the ages of 1 and 3 months. The results were reported as an average of five samples.

2.3. Geopolymer brick preparation

Geopolymer bricks were produced using the outdoor heat exposure (OHE). Geopolymer mortar mixture was cast in the molds and left to harden for 2 h before demolding. Size of specimen was 6.5 × 14 × 4 cm³. Specimens were then covered with the black plastic boxes and exposed to sunlight for 3 days. Boxes helped to keep the uniform temperature, and to avoid the airflow over the surface. Average daytime temperature of inside boxes was 38 °C, and 30 °C at night. The geopolymer bricks were used for the construction of a pedestrian pathway in according to ASTM C902 [20].

The construction procedure of the demonstrated pedestrian pathway was briefly discussed as follows. Wood frames were measured and installed. Sand was laid and compacted to obtain sand bedding. Geopolymer blocks were then laid in the agreed random ratio pattern. Finally, sand was put into the pave joint and compacted until the joints were filled.

3. Result and discussion

3.1. Characterization of geopolymer pastes

3.1.1. XRD pattern

The XRD patterns of hardened geopolymer pastes with different curing conditions at the age of 1 month are shown in Fig. 1. The XRD pattern of high-calcium fly ash contained a number of sharp peaks which disappeared after the geopolymer synthesis. Some crystalline structures in fly ash converted to amorphous inorganic compounds during the geopolymerization of fly ash in the pres-

ence of alkaline solution. Particularly, the Si–O–Al network was detected as indicated by the peak at 33° 2 θ in composites with heat curing (Conditions A and B). For all curing conditions, calcium silicate hydrate (C-S-H) compound was found as indicated by the peak at approximately 29° 2 θ . However, for curing at 25 °C (Condition C), the Si–O–Al network was not detected. At room temperature of 25 °C, the product was predominantly C-S-H from the reaction between the high calcium content in fly ash and the alkaline solutions which contributed to the strength development of materials [21].

The geopolymerization requires heat to activate the reaction and to break the chemical bonds of reactants (e.g. Si–O bond of SiO₂ and Al–O bond of Al₂O₃ in fly ash) resulting in new Si–O–Al products [22]. Geopolymer has a different reaction pathway from pozzolanic reaction. Pozzolanic reaction generally depends on the presence of calcium and silica resulting in C-S-H. Geopolymer strength is thus not based on the C-S-H formation and strength. It is the product of polymerization of silica and alumina precursors with high alkali solutions to attain the structural strength [7]. Therefore, the reaction between high-calcium fly ash and alkaline solutions (Condition C, 25 °C) was predominantly pozzolanic reaction with C-S-H formation as suggested by the XRD pattern. In addition, portlandite (Ca(OH)₂), which located at the same 2 θ position as magnetite (Fe₃O₄) was detected in all samples.

It was reported that for Class F fly ash activated with NaOH and sodium silicate cured at ambient temperature, the geopolymer product (aluminosilicate compound) co-existed with C-S-H [7]. When the calcium content was high, in this case 30%, C-S-H was also formed in the final product.

3.1.2. FT-IR spectra

Fig. 2 shows the FT-IR spectra of hardened geopolymers at the age of 1 month. The characteristic of fly ash –OH stretching vibration peak was observed at 3450 cm^{–1}. Si–O and Al–O bonds played an important role in the composite, therefore, these bonds were focused. Si–O stretching and bending vibrations were detected in the raw materials. Si–O stretching peak in fly ash was at 1150–950 cm^{–1} and bending peak was at 500 cm^{–1}. In addition, C=O bonds from the carbonation reaction and calcium carbonate in fly ash was found at 1450 cm^{–1}.

When high calcium fly ash came into contact with alkaline solutions, this resulted in the phase transformation into new material. Location of –OH stretching band and Si–O bending bands were gradually shifted indicating the structural disorder of composites [23]. In addition, the Si–O stretching peak at 780 cm^{–1} was dominant while the Si–O stretching peak at 1150 cm^{–1} disappeared. It implied that the Si–O bond in raw material was transformed to the new Si–O bond in product. The absorption band of Si–O at 1000–800 cm^{–1} was the stretching Si–O bond of silicon tetrahedron, and that of Si–O at lower frequencies of 500–400 cm^{–1} was due to the symmetric and anti-symmetric bending of O–Si–O bonds [24]. Moreover, Al–O stretching band at 755 cm^{–1} with Al in the octahedral co-ordinate was detected in the materials. The change in co-ordination number of Al from 6 to 4 caused the appearance of Al–O peak [25,26].

With high calcium fly ash in geopolymer, the –OH bending band at 1600 cm^{–1} and Al–O stretching vibration at 755 cm^{–1} were less evident compared with those of normal high calcium fly ash geopolymer [4]. This indicated that aluminosilicate products in the high-calcium fly ash geopolymer were less than those in the Class F calcium fly ash geopolymer.

3.1.3. SEM microstructure

SEM images of fly ash and hardened geopolymers with different curing conditions at the age of 1 month are shown in Fig. 3. Original fly ash had a smooth surface. During coal combustion, the min-

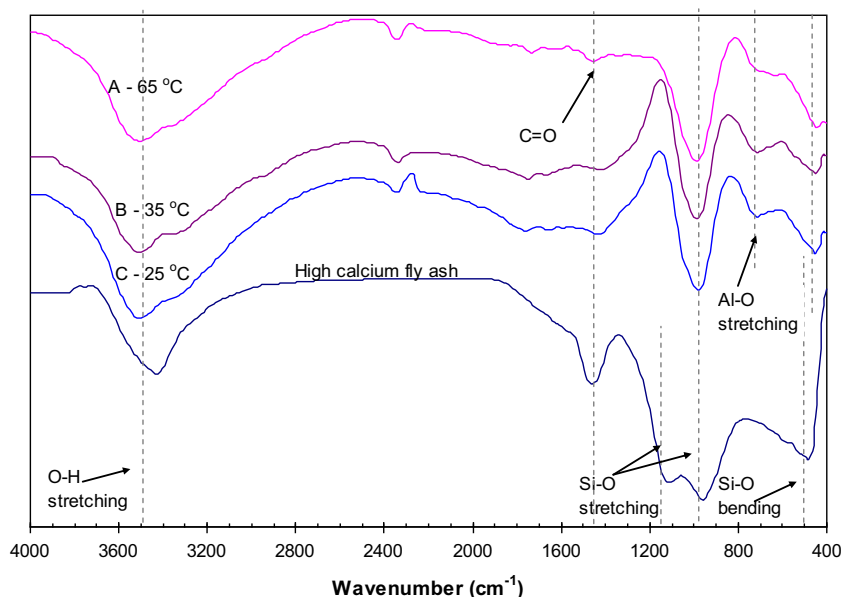


Fig. 2. FT-IR spectra of fly ash and composites.

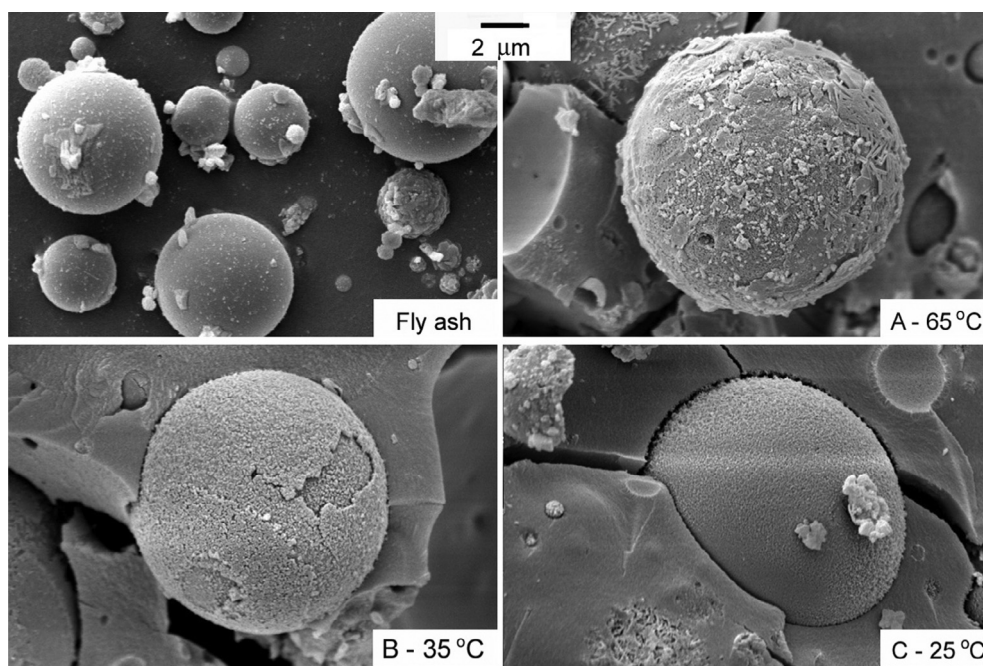


Fig. 3. Microstructure of fly ash and composites.

eral melted forming fly ash particles which crystalline phase was in the core, and a glassy phase of silica and alumina was at the surface layer [27]. This glassy phase played an important role in the system due to the high solubility in alkaline solution. When fly ash particles came into contact with alkaline solutions in the presence of heat, the surface of fly ash was attacked and the reaction products were formed around the fly ash particles as shown in Samples A (65 °C heat curing) and B (35 °C heat curing). According to the XRD patterns, these products were C-S-H and alumino-silicate (geopolymer) compounds. With 65 °C heat curing, the leaching of fly ash surface by alkaline solutions was enhanced. The geopolymer gel precipitated and dense matrix was formed [28]. However, fewer cracks were found in sample cured at room temperature

compared to the heat-cured samples owing to the high moisture loss.

For room temperature curing (25 °C), the reaction was mild, and some deposits were formed at the surface of fly ash, which some smooth fly ash surface could still be seen. Main composition of the geopolymer matrix was C-S-H according to the XRD pattern identification. In this case, C-S-H was responsible for the strength development of materials. However the strength development was slow, and a longer curing period was required to obtain reasonable strength [10]. The reaction of this system was mainly the reaction between calcium compound and glassy silica in the presence of alkaline solutions at room temperature. This reaction was slow and generated less heat to surroundings than that of hydra-

tion reaction of cement. For low-calcium fly ash (less than 5% of CaO content), previous work reveals that the setting and hardening at ambient temperature is extremely slow [29].

3.1.4. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG)

Fig. 4 shows the TGA/DTG results of fly ash and composites with different curing conditions at the age of 1 month. The TGA plot shows the mass percentage as a function of heating temperature under a nitrogen purge with a heating rate of 10 °C/min. The DTG presented the decomposition temperature of specific volatile compound in materials. The high calcium fly ash showed the weight changes at 100, 450 and 700 °C corresponding to water evaporation, and decompositions of Ca(OH)_2 and CaCO_3 into CaO and CO_2 , respectively [30]. The total weight loss was 3.4% after heating to 800 °C.

For the geopolymeric composites, the DTG peak was found at 100 °C corresponding to water evaporation. Water was from NaOH, sodium silicate solutions and pore solution in composite. High weight loss was observed in the temperature range of 100–

400 °C. Apart from water evaporation, this was due to the decomposition of Ca(OH)_2 . This indicated that Ca(OH)_2 was the main compound formed in composites. Heat curing at 65 °C (Sample A) converted calcium in fly ash to more thermally stable calcium compounds in the presence of alkali solutions as lower weight loss of approximately 12% was detected. The resulted calcium compound was calcium silicate hydrate as shown in the XRD pattern. In addition, the thermal binding alumino-silicate compound was formed in this matrix resulting in a strong composite. The weight loss of samples cured at 35 °C (Sample B) and 25 °C (Sample C) were approximately the same, and were higher than that of Sample A. This was due to the increased formation of Ca(OH)_2 in composites at low temperature.

3.2. Calcium leachate

As the fly ash contained a high amount of calcium, the calcium compound in composite were leached out during immersion in both H_2SO_4 and MgSO_4 solutions. Therefore, calcium leaching (Ca^{2+} ion) in the immersion solutions were monitored at the age of 1 and 3 months and the results are shown in Table 4. The Ca^{2+} ion contents at all ages were very low for water and 5% MgSO_4 solution. Ca^{2+} ion contents of water and 5% MgSO_4 solution were 3–5 ppm (mg/l) and 10–25 ppm, respectively. The leaching of Ca^{2+} ion from the composites was obstructed with the formation of a thin water layer on the composite surface [14].

A rather high Ca^{2+} ion leaching was detected in the case of 3% H_2SO_4 solution. Ca^{2+} ion contents at 1-month immersion of 241, 513 and 650 ppm were obtained for samples A, B, C, respectively and increased to 265, 849 and 971 ppm at 3-month immersion. For sample A (65 °C heat curing), the increase in Ca^{2+} ion in 3% H_2SO_4 was lower than those of samples A and B. With 65 °C heat curing, the strength and the acid resistance of sample were enhanced owing to the formation of strong alumino-silicate network in composite. For 35 °C heat curing and room temperature curing (25 °C), Ca^{2+} ion contents in 3% H_2SO_4 solutions very high. At low temperature curing, the enhancements of strength and acid resistance were not high. This resulted from the moderate alumino-silicate network and C-S-H formation in composites. Even though, these compounds helped the strength development of composites, acid could leach out the calcium compound from the sample. Normally, the penetration of acid into geopolymer is low compared to that of the cement-based system [14]. For properly cured sample, the alumino-silicate system is dense and relatively stable in acid solution.

3.3. Compressive strength of the geopolymer mortars

3.3.1. Resistance to acid solution

The compressive strength tests were performed on the samples after immersed in the water, 3% H_2SO_4 and 5% MgSO_4 solutions for 1 month and 3 months. Fig. 5a shows the results of the compressive strength of geopolymer mortar at 1-month immersion. The compressive strengths of high-calcium fly ash geopolymer mortars increased with time owing to the formation of C-S-H and alumino-silicate in composites. Under water immersion, the compressive strength of sample A (65 °C heat curing) was 32.1 MPa which slightly higher than other curing temperatures. The compressive strength of sample B (35 °C heat curing) was 29.8 MPa and that of sample C (25 °C) was 31.8 MPa. At longer curing time of 3 months (Fig. 5b), sample C (25 °C), however, had the highest strength of 35.7 MPa. Curing at temperature of 35 °C for 72 hr also resulted in composite with reasonable early strength and good later age strength (3 months). The later age enhancement of strength was due to the increased hydration with time resulting in increased C-S-H and formation of alumino-silicate compound.

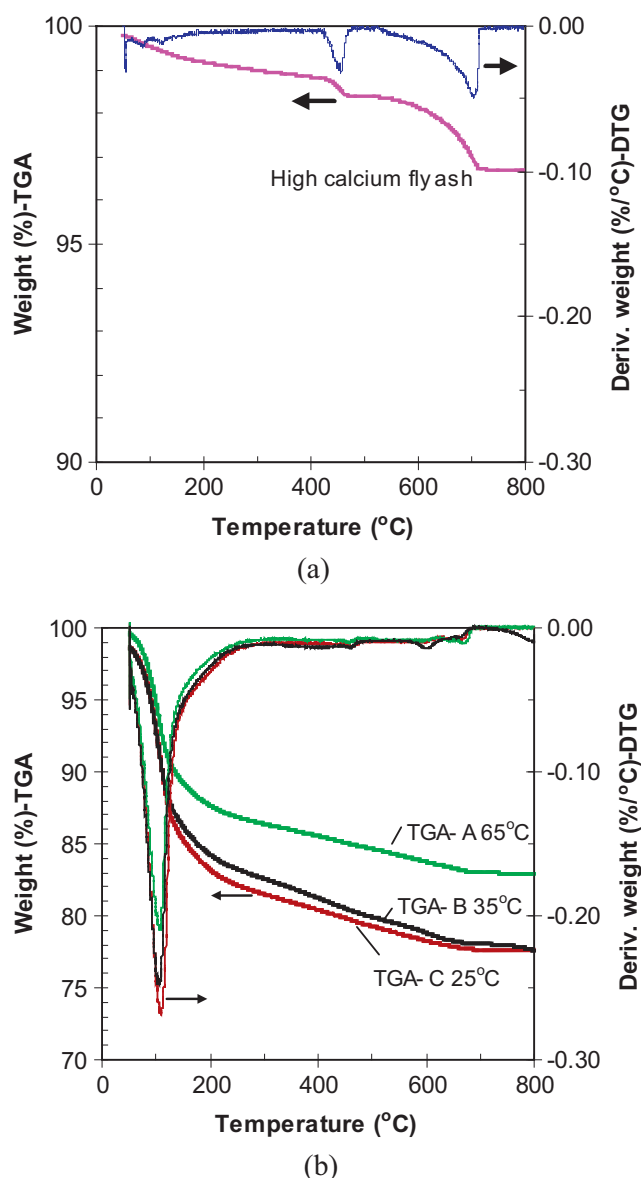
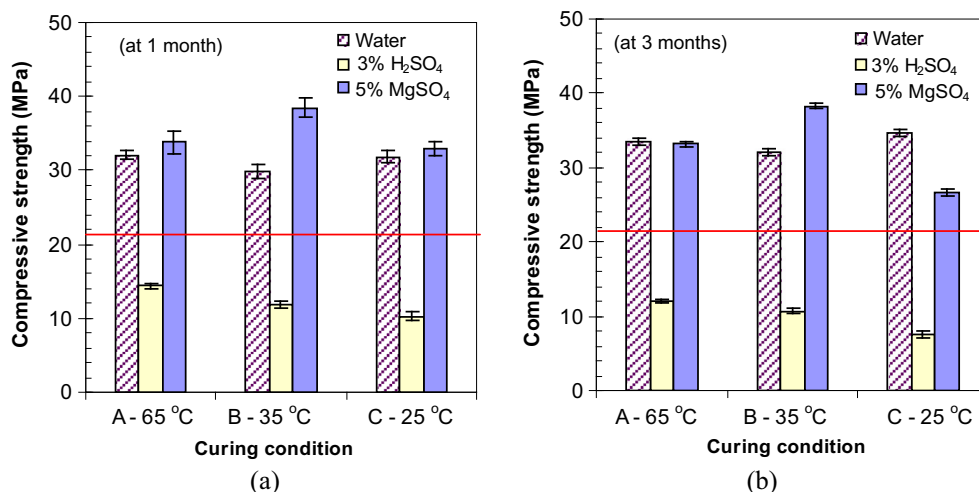


Fig. 4. TGA/DTG curves of (a) fly ash and (b) composites.

Table 4

Calcium content in immersion solutions.

Solutions	Ca ²⁺ at 1 month (ppm)			Ca ²⁺ at 3 months (ppm)		
	A – 65 °C	B – 35 °C	C – 25 °C	A – 65 °C	B – 35 °C	C – 25 °C
Water	3	3	5	3	3	6
3% H ₂ SO ₄	241	513	650	265	849	971
5% MgSO ₄	9	10	12	10	15	25

**Fig. 5.** Compressive strengths of geopolymer mortars with different curing conditions and exposed to water and 3% H₂SO₄ for (a) at 1 month and (b) at 3 months.

For the immersion in acid solution, all samples showed significant reduction in strength. The sample with 65 °C (for 24 h) heat curing performed better than the other curing conditions. The high heat curing activated the geopolymerization reaction at the early age resulting in the formation of aluminosilicate compound with high resistance in acid solution [31]. However, the aluminosilicate network in geopolymer could also be destroyed by H⁺ (from H₂SO₄ ionization) leading to the breaking of oxy-aluminium bridge and the deterioration of geopolymer [32]. For the room temperature curing (Condition C), the main product was C-S-H and the resistance to acid of this product was low compared to that of aluminosilicate compound obtained from the temperature curing. The high strength losses of this geopolymer in 3% H₂SO₄ immersion were thus detected. This caused an adverse effect on the leaching of calcium and resulted in the physical and chemical damages. C-S-H could react with H₂SO₄ and formed CaSO₄ and amorphous silica gel [33]. At heat curing of 35 °C, Al–O–Si network was not as durable compared to the sample with high heat curing of 65 °C. In addition, the C-S-H product from this geopolymeric system was more sustainable than that from cement-based materials. This is in line with the previous work which indicates that the cement-based materials started to dissolve at first week of 3% H₂SO₄ immersion [14]. The geopolymer matrix is generally more durable than the cement-based matrix.

3.3.2. Resistance to salt solution

In this test, the attack of 5% MgSO₄ (Fig. 5) on sample was minimal. In fact, the compressive strength of mortar immersed in MgSO₄ was on the average a little higher than that immersed in water. In high-calcium fly ash geopolymer, 5% MgSO₄ increased the strength of composite. The good resistance to MgSO₄ was due to the reaction between MgSO₄ and Ca(OH)₂ from composite, resulting in Mg(OH)₂ which deposited mainly in the pores of composite. Filling the pores with this product resulted in a strong and stable composite, particularly for samples with heat curing of 65 °C

and 35 °C. C-S-H phase and aluminol site (Al–OH) in the heat curing composites were strong and resistant to MgSO₄ attack resulting in low void ratio and high compressive strength [14].

In the case of exposure to harmful solution or environment, it is thus advisable to use an adequately high temperature curing. For normal case, the use of moderate temperature of 35 °C, as can be captured from the hot climate for 72 h, or room temperature curing are sufficient. This reduces the cost and increases the performances of the high-calcium fly ash geopolymers.

High-calcium fly ash geopolymer met the minimum compressive strength requirement of 20.7 MPa (red line reference) for paving brick according to ASTM C902 [20]. The application of this material for pedestrian pathways was discussed in the next section.

3.4. Application of the product as pedestrian pathways

Geopolymer bricks were produced using the outdoor heat exposure (OHE). Size of specimen was 6.5 × 14 × 4 cm³. Specimens were then covered with the black plastic boxes providing average daytime temperature of inside boxes was 38 °C, and 30 °C at night. Specimens were paved the path for the pedestrian pathways as shown in Fig. 6. According to ASTM C902 (Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick) [20], these geopolymer bricks were classified as Type III-Brick subjected to low abrasion which would be used in such places as floors or patios in single-family homes. Minimum requirement of compressive strength (average of 5 bricks) is 20.7 MPa. Geopolymer bricks are durable, versatile and strong. Compressive strength of brick was up to 30 MPa, however, high acid cleaner is not recommended to treat any stains on brickwork. With an environment heat exposure, geopolymer bricks can be alternative choice to replace the fireclay bricks, which consume high heat treatment for firing.



Fig. 6. Demonstrated pedestrian pathways from geopolymer bricks.

4. Conclusion

Curing of high-calcium fly ash geopolymer can be achieved with moderate temperature of 35 °C for 3 days. This temperature is achievable in the hot climate. Test results also indicated that the reactions of high calcium fly ash geopolymer involved the activation and forming of a new Si—O—Al network of product, and the reaction between calcium and silica in alkaline condition resulting in C-S-H. Heat curings at 65 °C (for 24 h) and 35 °C (for 72 h) resulted in both alumino-silicate compounds (geopolymer) and C-S-H. The high temperature 65 °C curing for 24 h enhanced the early strength of geopolymer. The moderate temperature 35 °C curing for 72 h produced geopolymer with high later age strength and reasonable early age strength. For normal usage, the heat curing of 65 °C could thus be replaced with the low temperature heat curing (35 °C). For room temperature curing at 25 °C, the products were mainly C-S-H compound and high-strength geopolymer was also obtained.

For immersion in severe acid environment of 3% H₂SO₄, the strengths of all samples were reduced. The samples cured at room temperature were most affected. The predominant C-S-H product was very susceptible to acid attack. For heat-cured samples, the strengths were also reduced but to a lesser extent as the matrix also contained alumino-silicate compounds which were more resistant to acid attack than the ambient cured samples. This is revealed that hot-weather could be sustainable energy applying to the geopolymer curing.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Khon Kaen University under TRF Senior Research Scholar con-

tract no. RTA5780004; and Burapha University under TRF Research Scholar contract no. RSA5880001.

References

- [1] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, Lulu Enterprises Inc, Morrisville, 2008.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymer: inorganic polymeric new materials*, *J. Therm. Anal.* 31 (1991) 1633–1656.
- [3] M. Hussain, R.J. Varley, Y.B. Cheng, Z. Mathys, G.P. Simon, Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymer composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 112–121.
- [4] U. Rattanasak, P. Chindaprasirt, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1073–1078.
- [5] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 1143–1148.
- [6] A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro, A. Palomo, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3055–3065.
- [7] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and metakaolinite-based geopolymers, *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 63–73.
- [8] J. Temuujin, W. Rickard, A. van Riessen, Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 495–498.
- [9] J. Wongpa, K. Kiattikomol, C. Jaturapitakkul, P. Chindaprasirt, Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete, *Mater. Des.* 31 (2010) 4748–4754.
- [10] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel* 90 (2011) 2118–2124.
- [11] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, H.T. Cao, High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 264–270.
- [12] V.M. Malhotra, P.K. Mehta, *Pozzolanic and Cementitious Materials*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
- [13] S. Mindess, J.F. Young, D. Darwin, *Concrete*, second ed., Prentice Hall, New Jersey, 2002.
- [14] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymer covering, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 956–961.
- [15] P. Chindaprasirt, W. Chalee, Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site, *Constr. Build. Mater.* 63 (2014) 303–310.

- [16] M. Khalifeh, A. Saasen, T. Vralstad, H. Hodne, Potential utilization of class C fly ash-based geopolymer in oil well cementing operations, *Cem. Concr. Res.* 53 (2014) 10–17.
- [17] T. Phoo-ngernkham, V. Sata, S. Hanjitsuwan, C. Ridtirud, S. Hatanaka, P. Chindaprasirt, High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 482–488.
- [18] A. Arulrajah, E. Kua, S. Horpibulsuk, C. Phetchuay, C. Suksiripattanapong, Y. Du, Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low carbon masonry units, *Constr. Build. Mater.* 114 (2016) 400–406.
- [19] A. Arulrajah, A. Mohammadinia, S. Horpibulsuk, W. Simingthong, Influence of class F fly ash and curing temperature on strength development of fly ash-recycle concrete aggregate blends, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 743–750.
- [20] ASTM Standard C902, Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [21] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 25–30.
- [22] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [23] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids Surf. A* 211 (2002) 49–66.
- [24] L.F. Carrasco, D.T. Martin, L.M. Morales, S.M. Ramirez, Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials, in: T. Theophile (Ed.), *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, Rijeka, InTech Europe, 2012, pp. 369–382.
- [25] V. Stubican, R. Roy, Isomorphous substitution and infrared spectra of lattice layer silicates, *Am. Miner.* 46 (1961) 32–51.
- [26] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song, Effects of aluminates on the formation of geopolymer, *Mater. Sci. Eng. B* 117 (2005) 163–168.
- [27] M. Inada, H. Tsujimoto, Y. Eguchi, N. Enomoto, J. Hojo, Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process, *Fuel* 84 (2005) 1482–1486.
- [28] H. Xu, J.S.J. van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000) 247–266.
- [29] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 309–317.
- [30] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad, Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer, *Mater. Struct.* 46 (2013) 375–381.
- [31] T. Bakharev, Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1134–1147.
- [32] A.D. Wilson, J.W. Nicholson, *Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications* (Chemistry of Solid State Materials), Cambridge University Press, New York, 1993.
- [33] J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, London, 2002.



Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymer covering



Prinya Chindaprasirt^a, Ubolluk Rattanasak^{b,*}

^a Sustainable Infrastructure Research and Development Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

HIGHLIGHTS

- Covering of cement pipe with geopolymeric material.
- 3% H₂SO₄ with pH = 0.3, represents the worst condition in the wastewater system.
- pH and Ca²⁺ content of immersion solutions were measured.
- Covering with geopolymer could protect a cement-based material from aggressive solutions.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2015

Received in revised form 20 February 2016

Accepted 5 March 2016

Keywords:

Fly ash geopolymer

Calcium leaching

Acid resistance

Covering material

ABSTRACT

Cement pipes have been used to transfer the domestic sewage and industrial wastewater due to its cost effectiveness. However, they faced the acid attack problem owing mainly to the high content of calcium compounds in the composite. Coating of cement pipes is one of the methods to protect the cement pipe surface from acid attack. An alumino-silicate geopolymer provides excellent mechanical properties and resistance to severe environments. Therefore, this research proposed the covering of cement-based materials with geopolymer. The covered specimens were immersed in deionized water (pH = 6.1), 0.005% H₂SO₄ (pH = 3), 5% MgSO₄ (pH = 7.7) and 3% H₂SO₄ (pH = 0.3, representing the worst condition in the wastewater system). The pH and Ca²⁺ content of immersion solutions were measured. In addition, mechanical and chemical properties of geopolymeric-covering material were tested after the immersion in solutions for 30 and 90 days.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cement pipes have been widely used as transportation facilities to transfer the domestic sewage and industrial wastewater due to its cost effectiveness. However, these cement pipes are not resistant to acid since calcium compounds in the cement system can be dissolved in acidic environment resulting in increased porosity and deterioration. Several methods are used to control the concrete degradation in wastewater facilities. Vitrified clay pipe has been proposed due to its resistance to acids, alkalines, septic sewage, scour and erosion [1]. Vitrification process is achieved using very high temperature resulting in the fusing of particle grains and a vitreous surface. The product has low porosity and high hardness, similarly to the glazed ceramic tile. However, this process is suitable for pipes less than 300 mm in diameter, and its production

cost is high [2]. Coating or covering is another methods adopted currently to overcome this problem [1]. Bonding strength and chemical resistance of coating material play an important role in performance of coating.

Geopolymer is an alumino-silicate composite and is sometimes called “low-temperature ceramic”. The reaction is usually activated with moderate heat at curing temperature up to 90 °C to achieve the required hardening and strength in short period of time. Pulverized coal combustion (PCC) fly ash is a good source material for the synthesis of geopolymer due to its high glassy phase content and pozzolanic property. This composite provides high strength, excellent mechanical properties and good resistance to severe environments. Researches have been done on geopolymer for use as concrete coating materials in marine environment [3] and for thermal application [4,5]. This geopolymer was also found to have excellent anti-corrosion and fire resistant properties.

Due to the good acid resistance of geopolymer [6], covering with geopolymer is, therefore, a good potential to cope with acid attack of cement pipes as well as to extend the methods of

* Corresponding author.

E-mail address: ubolluk@buu.ac.th (U. Rattanasak).

utilization of geopolymer. This research thus proposed the characterization of geopolymeric coating material under acid condition. 3% sulfuric acid solution representing the worst condition in the wastewater system [1] was selected for test in this work. In addition, 0.005% H_2SO_4 (pH = 3) was also used to represent the practical untreated industrial wastewater.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

PCC fly ash from Mae Moh power plant in northern Thailand was used as a source material for geopolymer preparation. The pulverized lignite coal was used as a feedstock of combustion unit with temperature of 1200 °C. Chemical compositions of PCC fly ash as determined by X-ray fluorescence (XRF, Philips PW-2404) are shown in Table 1. This fly ash consisted of quartz (SiO_2), aluminium oxide (Al_2O_3), lime (CaO) and hematite (Fe_2O_3) as major oxide components. High CaO content of 16.4% was obtained due to low grade lignite coal. The median particle size (D50) of fly ash as measured by particle size analyzer (Malvern Mastersizer S) was 19 μm . NaOH pellets were dissolved in deionized (DI) water to prepare 10 M NaOH solution. Sodium silicate solution or water glass ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, 30 %wt SiO_2 and 9 %wt Na_2O) was also used as alkali activator. Fine river sand (passing through sieve No. 30) with specific gravity of 2.7 and fineness modulus of 1.9 was used to prepare geopolymer mortar for physical test.

2.2. Specimen preparation and test program

2.2.1. Cement mortar preparation

Cement mortar with water-to-cement ratio of 0.55 and sand-to-cement ratio of 2 was used as substrate. The specimen was 15 mm in diameter and 100 mm in height. In addition, 40 × 90 × 20-mm cement mortar prisms were prepared for bond strength test in accordance with ASTM C321. After demolding at the age of 1 day, the specimens were cured in water until the age of 28 days and then air-dried for 24 h before the application of geopolymeric-covering and testing.

2.2.2. Geopolymer mortar preparation

Geopolymer mortar was prepared as covering material as follows. Water glass-to-NaOH solution mass ratio of 2 was used in addition with sand-to-fly ash mass ratio of 2. Mix proportion of geopolymer paste consisted of 60 %wt fly ash, 27 % wt water glass and 13 %wt 10 M NaOH solution. Fly ash was thoroughly mixed with sand to obtain a uniform starting material. Then, alkali activator (NaOH solution and water glass) was added and mixed for 1 min by mixer to obtain geopolymer mortar. The fresh geopolymer mortar was then placed in a cylindrical plastic container. Subsequently, the prepared cement mortar cylinders were dipped in the fresh geopolymer mortar to obtain the geopolymeric covering of specimens. From trial covering, this method gave a uniform geopolymer mortar thickness of 4.0 ± 0.3 mm. The covered specimens were left in a 25 °C and 50% R.H. chamber for 2 h, cured at 65 °C for 24 h, and left to cool down to room temperature. Hardened specimens were immersed in deionized water (assigned as DI), 0.005% H_2SO_4 (assigned as 0H), 3% H_2SO_4 (assigned as 3H) and 5% MgSO_4 (assigned as 5M) solutions with the corresponding pH values of 6.1, 3.0, 0.3 and 7.7, respectively. The volume of solutions was 125 ml in 300-ml plastic glass and was kept constant. The test set-up is diagrammatically shown in Fig. 1a.

The pH and Ca^{2+} content of solutions were monitored using pH and calcium ion meters at the testing ages of 30 and 90 days. Geopolymeric-covering specimens were tested for hardness using durometer type D (shore D). The coverings were also ground and characterized with X-ray diffraction (XRD, PANalytical/Expert, Cu-K α radiation) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR, Perkin Elmer system 2000, KBr pellet, 1 cm^{-1} resolution) analyses at the age of 90 days.

In addition, bond strength of geopolymer mortar and cement mortar was tested following the method adapted from ASTM C321-00 [7]. Cross-cement mortar with geopolymer material in between for testing of bond is shown in Fig. 1b. The prepared specimens were cured at 65 °C for 24 h and then kept in 25 °C and 50% R. H. chamber. Bond strength test was performed at the ages of 30 and 90 days. The results were reported as an average of five samples.

Table 1

Chemical compositions and LOI of fly ash.

Compositions (%)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	LOI
Fly ash	36.1	25.0	16.4	12.0	3.3	2.2	2.6	1.6	0.8

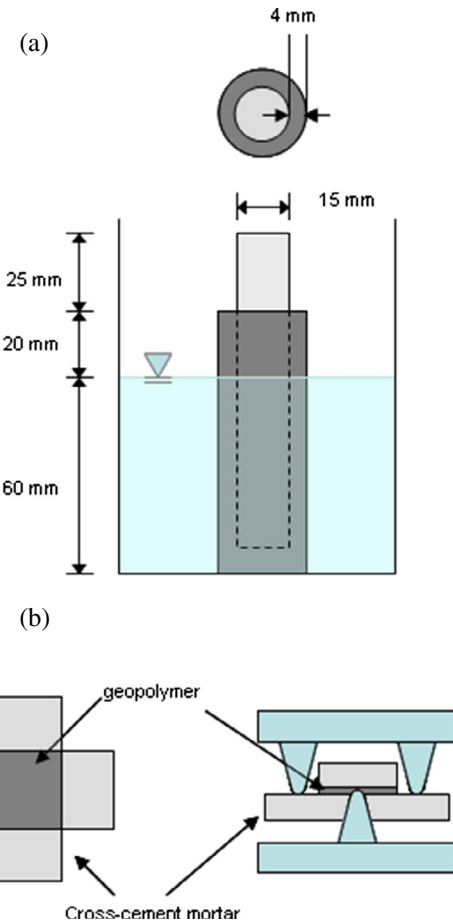


Fig. 1. Test set-up. (a) Geopolymeric-covering specimen in immersion solution. (b) Cross-cement mortar mounted on special fixture.

3. Result and discussion

3.1. pH and Ca^{2+} content of immersion solutions

Acid can easily leach out the calcium ion (Ca^{2+} ion) from cement mortar owing to the high content of free lime and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The results of Ca^{2+} ion content of immersion solutions of geopolymeric-covering specimens at 30 and 90 days are shown in Fig. 2. Ca^{2+} ion contents of all fresh solutions were 0 ppm (mg/l). When the geopolymer surface of specimens came into contact with the immersion solutions, calcium ions started to leach out due mainly to the high calcium content of source material. The contents of Ca^{2+} ions in immersion solutions at 30 days were 0, 0, 7 and 8 ppm in DI, 0H, 3H and 5M solutions, respectively. There was no leaching out of Ca^{2+} ions after 30-day immersion in DI water and low acid content solution (0H). However, the high acid (3H) and salt (3 M) solutions provided high Ca^{2+} ion content. In other words, the leaching of calcium ion was very large with the immersion of geopolymeric-covering specimens in 3% H_2SO_4 and 5% MgSO_4 solutions. The presence of calcium oxide in the fly ash helped accelerate the setting and hardening of geopolymer [8]. Calcium compound reacted with silica and resulted in the formation of calcium silicate

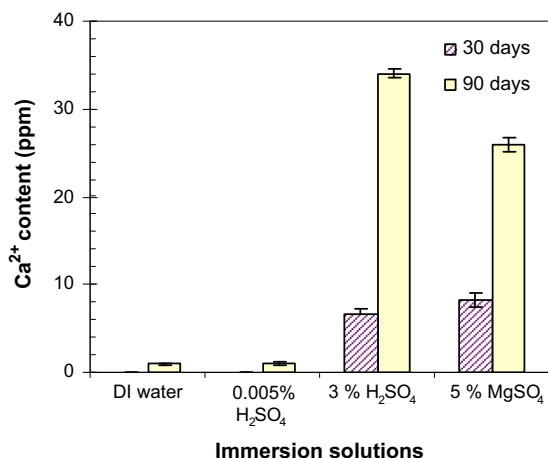


Fig. 2. Ca²⁺ ion content of immersion solutions at 30 and 90 days.

compound which coexisted with the sodium aluminosilicate hydrate (NASH) [9]. Although the calcium silicate compound helps with the strength development of the geopolymer, it is susceptible to the attack by aggressive solutions.

For immersion of 90 days, the Ca²⁺ ion content increased appreciably to 34 and 26 ppm with the immersion in 3H and 3M solution, respectively. For the DI and OH solution, the Ca²⁺ ion contents slightly increased to 1 ppm. The low leaching in DI and OH solution were due to the formation of thin water layer on the surface of geopolymer mortar as same as in case of concrete [1]. This indicated that the leaching of Ca²⁺ ion after the immersion of specimens for 30 days was minimal for the no or low acid content solutions. The increase in the amount of Ca²⁺ ions up to immersion of 90 days in 3H solution suggested that the high acidity environment was still conducive for the leaching of the calcium products after immersion for 30 days. In addition to acid environment, sulfate solution also destructively affected the stability of calcium compounds in geopolymer. Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions from MgSO₄ solution could react with Ca(OH)₂ and CaO-SiO₂ compounds in geopolymer resulting in formation of gypsum and deterioration of covering material [6,10].

For non-covering cement mortar, the Ca²⁺ ion content at 30-day immersion were 7, 13, 265 and 16 ppm for DI, OH, 3H and 5M solutions, respectively. Increase in Ca²⁺ ion content in 3H solution was detected at 90-day immersion of 470 ppm. Cement mortar specimens were unstable and starting to dissolve at first week of acid immersion. High concentration of acidic solution could attack the calcium compounds i.e. calcium silicate, calcium aluminate, and calcium aluminoferrite hydrates, which decomposed to amorphous hydrogel [11].

The results of pH values of immersion solutions are presented in Fig. 3. For DI and 5M solution, the initial pH values were 6.1 and 7.7 which were close to the neutral value of 7.0. Since geopolymer is an alkali-activated composite, therefore, its leachate is a base (pH > 7). When geopolymeric-covering specimens were immersed in DI water and 5M solution, hydroxyl group (OH⁻) from geopolymer was released resulting in basic solution. The pH of DI water was 11.6 which was higher than 9.4 of 5M solution. This is probably because the released OH⁻ reacted with Mg²⁺ from MgSO₄ solution resulting in solid Mg(OH)₂ and consequently low free OH⁻ ion in solution.

For the acidic OH and 3H solutions, the initial pH values of immersion solutions were 3.0 and 0.3, respectively and after immersion of geopolymeric-covering specimens for 30 days, the pH values of immersion solutions increased to 10.7 and 2.8, respectively. For the low acidic OH solution, the increase in pH value

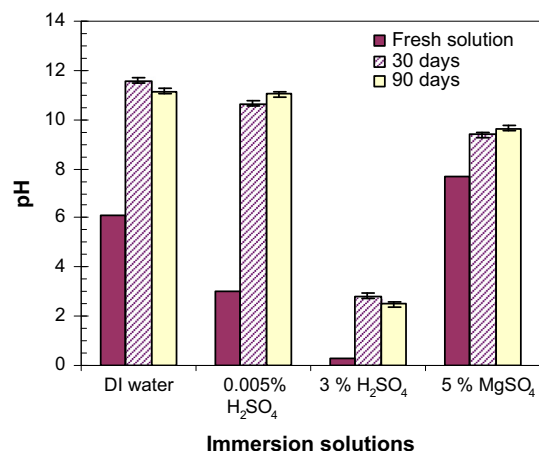


Fig. 3. pH of immersion solutions at 30 and 90 days.

indicated that the solution was a base with 30-day immersion and thus the leaching out of Ca²⁺ at this stage should be minimal. At pH value lower than 12.6, portlandite is starting dissolution [11]. For the high acidic 3H solution, the pH at 30-day immersion was still low at 2.8. This indicated that the solution was still harmful to the geopolymeric-covering specimens. At low pH value, the H⁺ ions from acid could aggressively attack the aluminosilicate network of geopolymer at oxy-alumino bridge and resulted in the breakdown of bond and led to weak material [6,10–13].

After 90 days of immersion, the pH values of solutions were not different from those at 30-day immersion. pH values of cement-based mortar immersed in sodium sulfate solution was also reported by other researcher [14]. Increase in pH was due to the formation of basic compound i.e. Ca(OH)₂ during the progress of immersion and Ca²⁺ leaching.

3.2. Characterizations of composites

3.2.1. Hardness

Hardness of geopolymeric-covering material was tested by durometer hardness (Shore D), which is for hard material testing, and the results are shown in Fig. 4. This hardness test is based on depth of indentation by a standard indenter. The shore hardness values of specimens at 30-day immersion were 45, 53, 44 and 55 for DI water, OH, 3H and 5M solutions indicating all specimens could still be considered as a hard material. Immersion of

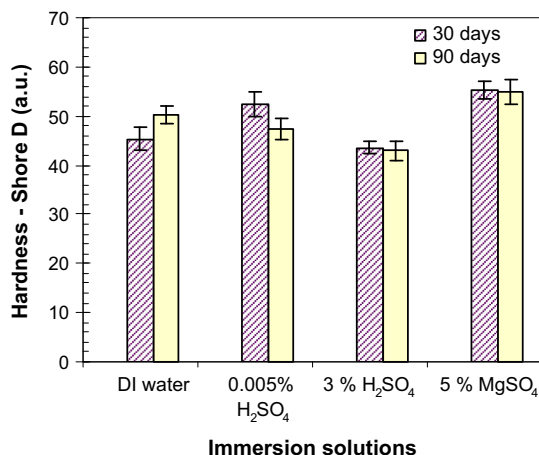


Fig. 4. Hardness of geopolymeric-covering material at 30 and 90 days.

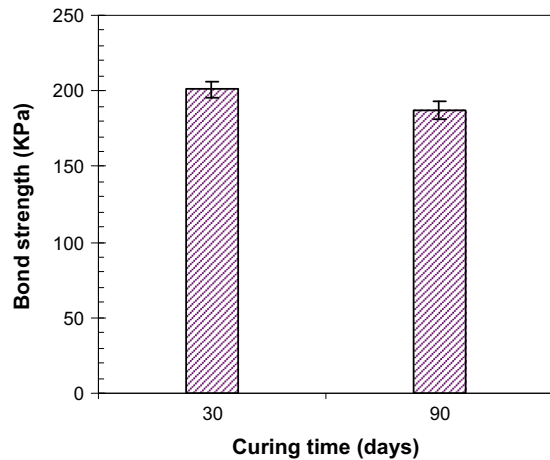


Fig. 5. Bond strength of cross-cement mortar prisms and geopolymer mortar joint at 30 and 90 days.

specimens in MgSO_4 solution gave the hardest surface owing to the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on geopolymer surface [12]. For immersion in 3% H_2SO_4 , the hardness dropped to 44 indicating the increasing attack of sulfuric acid. This hardness number, however, corresponded to the medium hardness material [15].

Increase in immersion time to 90 days, the hardness value of specimens immersed in 3H solution was not significantly changed and could be classified as medium material. The penetration of aggressive solution into geopolymeric-covering material led to the reduction of surface hardness. To overcome this problem, an improvement of water permeability and increase in thickness are recommended.

For cement mortar, hardness could not be measured in case of immersion in 3H solution due to the surface dissolution and unstable specimens. Surface stability was destroyed starting from first week of acid immersion.

3.2.2. Bond strength

The results of bond strength test of cross-cement mortar prisms with joint geopolymer mortar are shown in Fig. 5. The bond strength at curing ages of 30 and 90 days were 201 and 187 kPa, respectively. This result met a minimum bond strength require-

ment between the masonry bricks and mortar joint of 140 kPa [16]. It has been reported that water content and shrinkage affected the bond strength of composite [17]. The strength of geopolymer mortar could reduce with curing age as a result of shrinkage [18]. Thus the slight drop in bond strength with curing age was probably due to the high water content and subsequent shrinkage. To obtain low shrinkage and good bond strength cement grouts, water-cement ratio less than 0.35 is recommended [17]. This condition, however, caused low workability and not particularly suitable for covering application. Even with a small reduction in bond strength at 90 days curing, the bond strength of geopolymer and cement mortars easily satisfied the minimal requirement.

3.2.3. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

The results of FT-IR spectra recorded between wavenumber $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ of fly ash and geopolymer mortars immersed in solutions for 90 days are shown in Fig. 6. Bond vibration and peak shift at a specific wavenumber of Si-O and Al-O in geopolymer were compared with that of original fly ash. For fly ash, the significant bands consisted of O-H stretching and O-H bending bands of water molecule at 3450 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} , respectively. For geopolymer, Si-O-Al stretching mode was more prominent than that of Si-O-Si bending mode and could be detected at $980\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ [6,19].

After immersion for 90 days, geopolymer mortars showed dominant O-H bands at 3450 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} owing to the alkali solutions used for preparation of geopolymer. The FTIR spectra of samples in DI, 0H and 5M solutions were similar indicating that the immersion in these solutions did not significantly change the chemical structure of geopolymer. Shift of Si-O stretching band was found to a lower wavenumber of 1000 cm^{-1} as a result of the chemical bond change in materials [6]. In addition, the shift of this stretching mode to lower wavenumber indicated the change in number of tetrahedral aluminium atoms in aluminosilicate material [20].

However, the FT-IR spectrum of geopolymer immersed in 3H solution was different. Dominant peaks of Al-O were found at $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, peaks of O-H stretching and C=O band were also observed at $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ and 1300 cm^{-1} , respectively. Owing to the low pH of 3H solution, this could destroy the chemical bond in geopolymer. H^+ ion from acid could decompose the Si-O-Al network resulting in Si-OH and Al-OH, and hindered the formation of

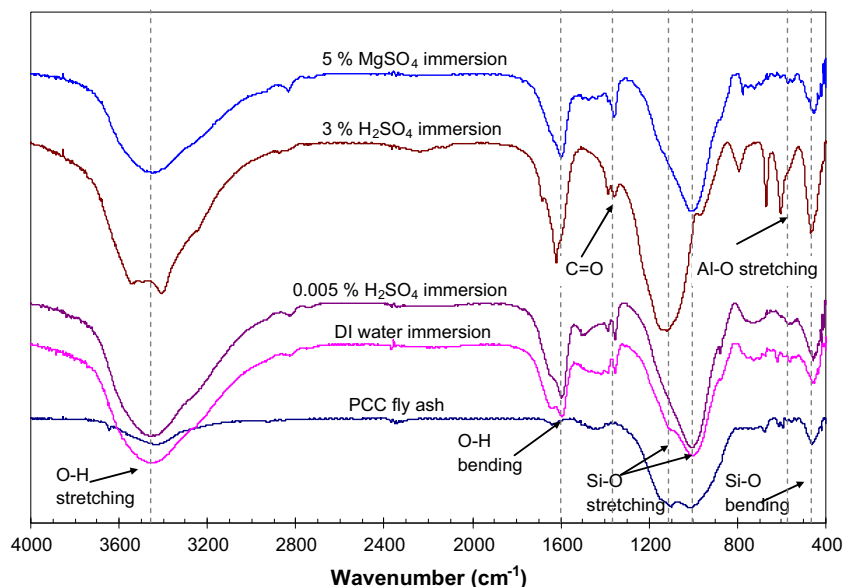


Fig. 6. FT-IR spectra of fly ash and geopolymeric-covering materials immersed in solutions for 90 days.

new geopolymeric Si–O bonding. The polarity of the O–H bond was increased [21] and the peak of O–H stretching was therefore found. Peak of C=O band was due to carbonation of specimen presence in the interlayer of composite [6,22]. In addition, an asymmetry in tetrahedral sites of Al substitution due to acid attack could result in the two peaks of Al–O at 600–650 cm^{-1} [23]. The attack of acid on geopolymer resulted in the change of chemical bonding of geopolymer.

3.2.4. X-ray diffraction (XRD)

In this research, XRD technique was also performed on the fly ash and geopolymeric-covering materials immersed in solutions for 90 days in order to identify and analyze the minerals in materials. The XRD patterns are shown in Fig. 7.

Fly ash contained quartz (SiO_2), Al_2O_3 , hematite (Fe_2O_3) and various forms of calcium compounds (calcite, CaCO_3 ; anhydrite, CaSO_4 ; and lime; CaO) conforming to the XRF result. After the synthesis of geopolymer, some minerals remained in the composite and new products were formed. After immersion in solutions, there were changes in the content of the amorphous and crystalline products. For samples immersed in DI and 5M solutions, the XRD results were similar with the presence of amorphous phase as indicated by the broad hump around 25–35° 2 θ and crystalline peaks of quartz, hematite, calcite, anhydrite, AlH_3O_3 , tobermorite and kyanite. The crystalline quartz, hematite, calcite and anhydrite were the remnant of original crystalline phases in fly ash and the amount was reduced with the geopolymerization. The Al_2O_3 phase transformed to kyanite and some of SiO_2 transformed to tobermorite with CaO phase totally disappeared. For the samples immersed in 0H solution, the crystalline phases were similar to those immersed in DI and 5M solutions. However, the amorphous phase was much reduced as indicated by the very small broad hump compared with those immersed in DI and 5M solutions. The results indicated that immersion of specimen in a very low concentration of acid (0.005% H_2SO_4), the attack on the

glassy phase in geopolymers was evident. The results conformed with the reduction in hardness of the specimens immersed in 0H solution comparing with those in DI and 5M solutions.

For the specimen immersed in 3H solution, a number of prominent crystalline peaks of gypsum, AlH_3O_3 and Al_2O_3 with some anhydrite were observed and the amorphous phase disappeared. Gypsum ($\text{CaH}_4\text{O}_6\text{S}$ or $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) at 11.63, 20.73, 23.39, 29.12, 31.12 and 33.37° 2 θ and anhydrite were formed from the reaction between calcium (from composite) and sulfate ion (from H_2SO_4 acid). H^+ from acid ionization (pH of solution was lower than 2) also attacked the aluminosilicate network and leached out the calcium ion. Consequently, gypsum and anhydrite were formed and deposited on the surface and in voids of geopolymer. The presence of aluminium hydroxide (AlH_3O_3 or $\text{Al}(\text{OH})_3$) at 37.25, 40.69 and 47.88° 2 θ indicated the destruction of Al–O–Si bridge in aluminosilicate network by acid. This behavior resulted in the lowering of the hardness of geopolymeric-covering materials.

The covering of concrete with geopolymer mortar could reduce the attack of aggressive solutions. With very mild 0.005% H_2SO_4 and quite strong 5% MgSO_4 solutions, the covering with 4 mm thick geopolymer mortar provided sufficient protection within the period of 90 days immersion. It is likely that slightly more damage could result for a longer period of immersion, this needs further investigation. For very aggressive solution of 3% H_2SO_4 , the geopolymeric-covering material could help to protect the composite for a reasonable time frame, i.e. the results of hardness test still confirmed that the surface of specimen was still hard for the immersion period of 30 days. However, the longer period of immersion of 90 days resulted in a significant attack on the specimen with reduction in the amorphous gel of geopolymeric sample and associated large reduction in surface hardness.

3.2.5. Acid penetration

Geopolymeric-covering specimens were subjected to acid environment (3H solution). The depths of acid penetration were measured with the stereo microscope on the prepared cross-sections of immersed specimens in acid solution. The results of 30 and 90 days of acid immersion are shown in Fig. 8. The depths of acid penetration at 30 and 90 days were 1.7 and 2.9 mm, respectively. This prolonged the time for the acid to get to the cement pipe. Furthermore, the deterioration of geopolymer was relatively small comparing to that of cement mortar, and thus resulted in the stability of material. Low calcium leachate of the material was also detected. In case of cement concrete, rate of acid deterioration was proportional to the square root of time [24]. In addition, the permeability of composite affected the dissolution and stability by acid attack. Geopolymer was a dense aluminosilicate compound

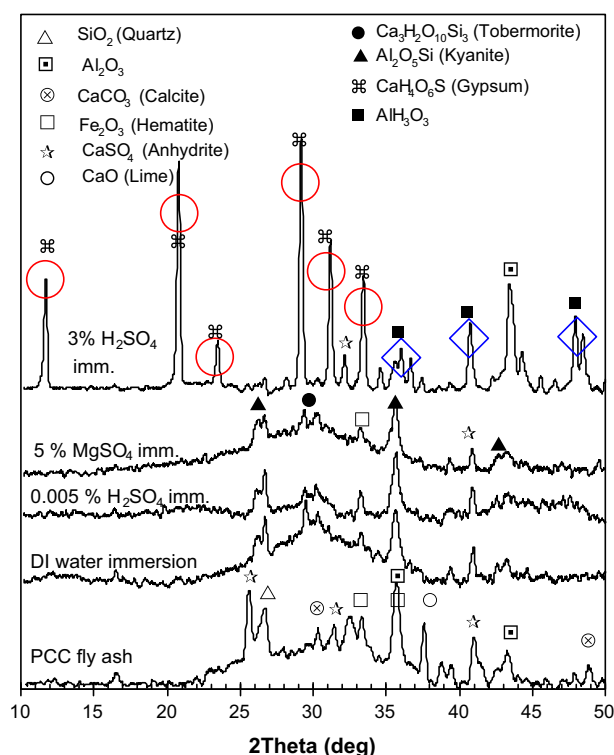


Fig. 7. XRD patterns of fly ash and geopolymeric-covering materials immersed in solutions for 90 days.

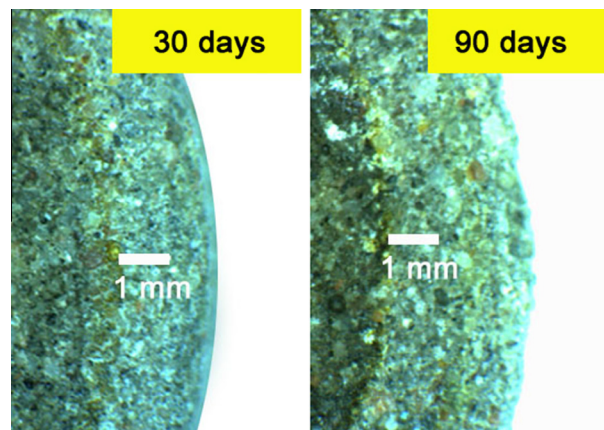


Fig. 8. Depth of acid penetration of cross-sections of specimen after immersion in 3% H_2SO_4 for 30 and 90 days.

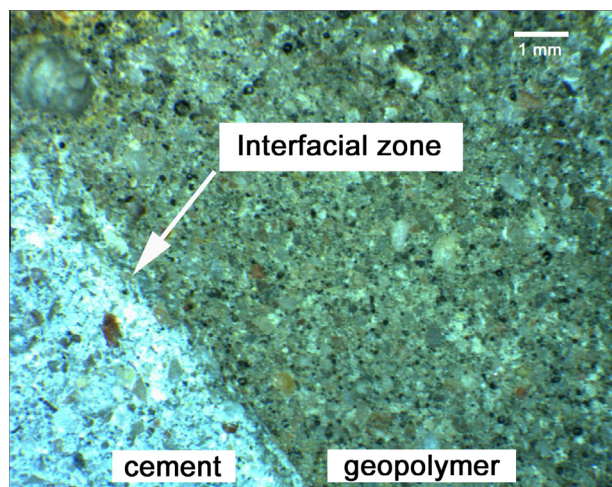


Fig. 9. Interfacial zone of geopolymer-cement mortar.

and thus is a good acid resistant material. Acid attack can be further reduced with the use of low water content in mixture, and low calcium fly ash in order to reduce the silicate hydrates (C–S–H) formation [24]. However, the high calcium fly ash gives a more reasonable setting and strength at ambient temperature comparing to the low calcium fly ash [9]. Fig. 9 shows the interfacial zone of geopolymer-cement mortar. No visible gaps could be observed and the interfacial zone was dense indicating the good bonding between the two materials.

4. Conclusion

Application of geopolymeric-covering material could protect the cement-based materials from aggressive solutions. For immersion in solutions of low acid concentration (0.005% H_2SO_4 , pH = 3) and of DI water (pH = 6.1), low amount of Ca^{2+} ions were leached out to the immersion solution. The main products of high calcium fly ash geopolymer consisted of aluminosilicate compounds and calcium silicate hydrates which were resistant to these immersion solutions. However, immersion in high acid concentration (3% H_2SO_4 , pH = 0.3), the geopolymeric-covering material was attacked resulting in high Ca^{2+} ion leaching. After immersion for 30 days, the specimen was still intact with hard surface. However, the hardness of geopolymer surface was reduced to low hardness with immersion for 90 days. Gypsum was formed and H^+ from acid ionization attacked the aluminosilicate network resulting in the breaking of Al–O–Si bonds. Thus, for aggressive solution and/or long period of immersions, an improvement in water tightness with low water content and increase in thickness of covering material are recommended.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Khon Kaen University under TRF Senior Research Scholar con-

tract no. RTA5780004; and Burapha University under TRF Research Scholar contract no. RSA5880001.

References

- [1] J. Liu, C. Vipulanandan, Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack, *Tunn. Undergr. Space Technol.* 16 (1) (2001) 311–321.
- [2] M.R. Lindeburg, *Civil Engineering Reference Manual for the PE Exam*, 13th ed., Professional Publications, Inc., California, 2012.
- [3] Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete I. Basic properties, *Appl. Clay Sci.* 49 (1) (2010) 1–6.
- [4] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams, A. van Reissen, Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation, *J. Hazard. Mater.* 180 (1–3) (2010) 748–752.
- [5] J. Temuujin, W. Rickard, M. Lee, A. van Reissen, Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (5) (2011) 1399–1404.
- [6] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad, Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer, *Mater. Struct.* 46 (3) (2013) 375–381.
- [7] ASTM International, ASTM C 321 – 00: standard test method for bond strength of chemical-resistant mortars, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.05, 2000, p. 4.
- [8] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, H.T. Cao, High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (3) (2011) 264–270.
- [9] K. Somna, C. Jaturapitakul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel* 90 (6) (2011) 2118–2124.
- [10] A. Allahverdi, F. Skvara, Acidic corrosion of hydrated cement based materials: Part 1. – mechanism of the phenomenon, in: *Ceram. Silik.* 44 (3) (2000) 114–120.
- [11] J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, London, 2002.
- [12] P. Chindaprasirt, S. Jenjirapanya, U. Rattanasak, Characterizations of FBC/PCC fly ash geopolymeric composites, *Constr. Build. Mater.* 66 (1) (2014) 72–78.
- [13] A.D. Wilson, J.W. Nicholson, *Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications* (Chemistry of Solid State Materials), Cambridge University Press, New York, 1993.
- [14] P. Chindaprasirt, P. Kanchanda, A. Sathonsaowaphak, H.T. Cao, Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash, *Constr. Build. Mater.* 21 (6) (2007) 1356–1361.
- [15] ASTM International, ASTM C 2240 – 03 : standard test method for rubber property – durometer hardness, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 09.01, 2003, p. 12.
- [16] J.E. Amrhein, *Reinforced Masonry Engineering Handbook: Clay and Concrete Masonry*, fifth ed., CRC Press, New York, 1998.
- [17] J. Wamer, *Practical Handbook of Grouting: Soil, Rock, and Structures*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [18] J. Wongpa, K. Kiattikomol, C. Jaturapitakul, P. Chindaprasirt, Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete, *Mater. Des.* 31 (10) (2010) 4748–4754.
- [19] U. Rattanasak, P. Chindaprasirt, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Miner. Eng.* 22 (12) (2009) 1073–1078.
- [20] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids Surf. A* 211 (1) (2002) 49–66.
- [21] P.J. Krueger, B.F. Hawkin, Infrared absorption band shape studies: fundamental OH stretching vibration of benzyl alcohol conformers in dilute carbon tetrachloride solution, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3250–3262.
- [22] K.J. Theo, F.L. Ray, H. Leisel, FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydroxalclites, *J. Raman Spectrosc.* 35 (11) (2004) 967–974.
- [23] J.L. Bishop, E. Murad, Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: a Raman and IR spectroscopic study of montmorillonite, *J. Raman Spectrosc.* 35 (6) (2004) 480–486.
- [24] Z. Li, C. Leung, Y. Xi, *Structural Renovation in Concrete*, Taylor & Francis, Oxon, UK, 2009.