Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja kemiantekniikan insinööri

2023

Emma Tuhkanen

Metakaoliinipohjainen geopolymeeritiili suomalaisesta peltosavijauheesta

TURKU AMK
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Bio- ja kemiantekniikan insinööri

2023 | 49 sivua + 1 liite

Ohjaaja: Liisa Lehtinen, Turku AMK

Emma Tuhkanen

Metakaoliinipohjainen geopolymeeritiili suomalaisesta peltosavijauheesta

Opinnäytetyössä tutkittiin, voiko suomalaisesta peltosavijauheesta tehdä tiiliä kovettamalla se kemiallisella reaktiolla geopolymerisaation avulla perinteisen tiilenpolton sijaan. Rakennusteollisuuden suuret päästöt ja tiukentuvat ympäristövaatimukset ovat luoneet kasvavan tarpeen uusien ympäristöystävällisempien rakennusmateriaalien kehittämiselle. Opinnäytetyö tehtiin itsenäisenä ei-kaupallisena tutkimuksena.

Teoriaosassa tutkittiin työn kokeellisessa osassa käytettyjä aineita sekä niiden välistä kemiallista reaktiota, perinteisen tiilen vaatimuksia, ja tiilen sekä geopolymeeritiilen ympäristövaikutuksia.

Kokeellisessa osassa kehitettiin reseptiä geopolymeeritiilelle käyttäen lähtöaineina saviseosta, metakaoliinia, natriumhydroksidia ja vesilasia. Valmistettujen näytteiden puristus- ja taivutuslujuus testattiin vetokoneella. Tulosten perusteella geopolymeeriä ei syntynyt. Vaihtoehtoisia toimenpiteitä jatkotutkimukselle ovat lentotuhkan käyttö lähtöaineena metakaoliinin sijasta, sekä suuremmat reagenssimäärät. Myös lämpökäsittelyä matalassa lämpötilassa ja paineen vaikutusta geopolymeeritiilen muodostumiseen voitaisiin tutkia.

Asiasanat:

geopolymeeri, metakaoliini, puristuslujuus, savi, taivutuslujuus, tiili

Bachelor’s Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Biotechnology and Chemical Engineering

2023 | 50 pages + 1 appendix

Supervisor: Liisa Lehtinen, Turku UAS

Emma Tuhkanen

Metakaolin-based geopolymer brick from Finnish field clay powder

In this bachelor’s thesis the research question was whether it is possible to produce bricks from Finnish field clay powder by hardening them with geopolymerization by causing a chemical reaction instead of traditional brick making by firing the clay. The massive emissions and tightening regulations of the building industry have caused a greater demand for inventing new and more eco-friendly building materials. This project was conducted as an independent non-commercial study.

The theory section covers the materials used in the laboratory study and the chemical reactions between them, the requirements for traditional bricks, and the ecological impact of traditional bricks and geopolymer bricks.

The focus of the laboratory tests was on developing a recipe for geopolymer bricks by using clay mix, metakaolin, sodium hydroxide and waterglass. The flexural and compressive strength of the produced samples was tested with a tensile testing machine. The results indicate that geopolymer structure was not achieved. Suggestions for further study of the topic include using flying ash instead of metakaolin or using larger quantities of reagents. Also heat treatment in moderate temperature and pressure could be studied for producing geopolymer bricks.

Keywords:

brick, clay, compressive strength, flexural strength, geopolymer, metakaolin

Sisältö

Sanasto **7**

1 Johdanto **8**

2 Savi tiilen ja geopolymeerin raaka-aineena **10**
2.1 Saven ominaisuuksista 10
2.2 Suomalainen peltosavi 11
2.3 Tiilen valmistus 12
2.4 Tiilen ominaisuudet ja vaatimukset 13

3 Geopolymeerit **15**
3.1 Geopolymerisaatioreaktio 15
3.2 Aktivaattoriliuokset 17
3.3 Metakaoliini lähtöaineena 19

4 Kierrätyskuidut ja apuaineet tiilessä **21**
4.1 Tekstiilipöly lujitteena 21
4.2 Biopohjainen liima 22

5 Tiilen ja geopolymeerin ympäristövaikutukset **23**
5.1 Poltetun tiilen päästöt 23
5.2 Geopolymeerien päästöt 24

6 Kokeellinen osuus **26**
6.1 Pohjamassa 28
6.2 Geopolymeeritiili metakaoliinista 28
6.3 Kuivatusajan vaikutus 29
6.4 Komposiitit ja apuaineet 30

7 Tulokset **31**
7.1 Pohjamassanäytteiden tulokset ja valinta 31
7.2 Geopolymeerinäytteiden tulokset 35
7.3 Kuivumisajan vaikutus lujuuteen 38

7.4 Tekstiilipölyn ja liiman vaikutus lujuuteen 39
7.5 Natriumhydroksidin määrän vaikutus geopolymeerin lujuuteen 39
7.6 Koonti ja virheanalyysi 42

8 Päätelmät ja kehitysehdotukset 44

Lähteet 46

Liitteet

Liite 1. Geopolymeerireseptit

Kaavat

Kaava 1. Kaoliniitin kalsinoituminen metakaoliiniksi (ChemEurope.com n.d.b). 19

Kuvat

Kuva 1. Geopolymerisaation reaktiovaiheet (Provis & van Deventer 2009, 119). 16
Kuva 2. Kahden eri geopolymeerin (MI, SI) massasuhteiden ja lämmityspotentiaalin (GWP, Global Warming Potential) päästövaikutusten vertailu (Provis & van Deventer 2009, 200). 25
Kuva 3. Kuivumassa olevia savikappaleita sekä alumiinimuotti. 27
Kuva 4. Effloresenssiä esiintyi vaihtelevasti eri massoissa ja näytekappaleissa. 39

Kuviot

Kuvio 1. Pohjamassanäytteiden pituuden kuivumiskutistuma. 32
Kuvio 2. Pohjamassanäytteiden maksimijännitys. 33

Kuvio 3. Pohjamassanäytteiden puristuslujuus (N). 34
Kuvio 4. Pohjamassanäytteiden taivutuslujuus (N). 34
Kuvio 5. Geopolymeerinäytteiden maksimilujuus (N/mm^2). 36
Kuvio 6. Geopolymeerinäytteiden puristuslujuus (N). 37
Kuvio 7. Geopolymeerinäytteiden taivutuslujuus (N). 38
Kuvio 8. Geopolymeerinäytteiden lujuus (N/mm^2) suhteessa NaOH:in määrään. 40
Kuvio 9. Puristuslujuus (N) suhteessa NaOH:in määrään. 41
Kuvio 10. Taivutuslujuus (N) suhteessa NaOH:in määrään. 41

Taulukot

Taulukko 1. Yhteenveto pohjamassakappaleiden puristusnäytteiden ominaisuuksista. 31
Taulukko 2. Yhteenveto pohjamassakappaleiden taivutusnäytteiden ominaisuuksista. 32
Taulukko 3. Yhteenveto geopolymeerimassojen puristus- ja taivutuskokeista. 35

Sanasto

CMC-liima	Karboksimetyyliselluloosa, myrkytön ja biohajoava aine, käytetään moniin eri sovelluksiin. Sellusta valmistettava rae. Sitoo paljon vettä. (Forest.fi 2021.)
Effloresenssi	Kappaleen pinnalle muodostuva valkoinen sooda tai vetykarbonaatti, kun ylimääräinen alkali reagoi ilman hiilidioksidin kanssa (Provis & van Deventer 2009, 55).
Geopolymeeri	Epäorgaaninen polymeeri, muodostuu kiinteiden alumiinisilikaattien reagoidessa alkalisessa liuoksessa (Geopolymer Institute 2006).
Kaoliniitti	Epäpuhtauksia sisältämätön kaoliini (ChemEurope.com n.d.b).
Metakaoliini	Geopolymeerin lähtöaine, jota saadaan kuumentamalla kaoliinisavea korkeassa lämpötilassa, jolloin sen rakenne muuttuu reaktiivisemmaksi (Provis & van Deventer 2009, 73).
NaOH	Natriumhydroksidi, yleisesti käytetty syövyttävä emäs (ChemEurope.com. n.d.c.).
Vesilasi	Natriumsilikaatti, väritön siirappimainen neste tai jauhe, käytetään sementissä ja keramiikassa (ChemEurope.com. n.d.d.).
Zeoliitti	Geopolymeerimateriaalin sisään muodostuva huokoinen alumiinisilikaattimineraali (Provis ym. 2005, 3075).

1 Johdanto

Tiilenvalmistuksen päästöt sekä rakennusteollisuuden päästöt yleisesti ovat maailmanlaajuisesti erittäin suuret. Euroopassa rakennusala käyttää noin puolet kulutetusta materiaalista ja energiasta sekä tuottaa kolmanneksen jätteestä (European Commission 2014, 2). Osasyynä suurelle energiankulutukselle on materiaalien kuten tiilen ja sementtiklinkkerin poltto korkeissa lämpötiloissa (Betoni. n.d.; The Brick Industry Association 2006). Suomessa rakennusmääräyksiä tiukennetaan vuoteen 2025 mennessä, jolloin on tulossa myös vaatimus rakennusten koko elinkaaren kattavasta vähähiilisyydestä. Suomi pyrkii hiilineutraaliuteen 2035 mennessä, joten tarvetta uusien rakennusmateriaalien ja menetelmien kehittämiselle löytyy. (Bionova 2017.) Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Jylhä-Vuorio tmi keramiikan alan asiantuntijan roolissa. Työ on epäkaupallinen, ja tarkoituksena on tehdä avointa ja yleishyödyllistä tutkimusta alan kehittämiseksi.

Työn tavoitteena on tutkia, voiko suomalaisesta peltosavesta valmistaa polttamattomia tiiliä geopolymerisaation avulla, ja parantaa siten saven lujuutta ilman polttoa. Geopolymerisaatioreaktio on tunnettu pitkään, mutta viime vuosina sitä on alettu tutkia uudestaan erityisesti sementin valmistuksessa, mutta myös tiilielementtien kovettamisessa. Geopolymeerit ovat epäorgaanisia polymeeriketjuja, jotka kovettavat massan kemiallisella reaktiolla muodostamalla siihen sementtimäisen rakenteen (Geopolymer Institute 2006). Perinteisten tiilien lujuus perustuu niiden polttamiseen yli 1000 °C:n lämpötilassa keraamisen materiaalin aikaansaamiseksi (The Brick Industry Association 2006).

Tässä työssä keskitytään geopolymeerin lähtöaineista metakaoliiniin, joka on aktivoitu natriumhydroksidilla ja vesilasilla. Metakaoliini valikoitui tutkimuksen kohteeksi sen suuren reaktiivisuuden takia ja siksi, ettei se välttämättä tarvitse lämpökäsittelyä kovettuakseen. Metakaoliinipohjaisia geopolymeerejä on myös tutkittu paljon.

Erilaisia geopolymeerireseptin ainesuhteita testattiin valmistamalla näytteitä, joiden taivutus- ja puristuslujuus mitattiin vetokoneella. Lisäksi saven, hiekan ja tiilimurskan seoksien näytteistä mitattiin kuivumiskutistuma, jotta voitiin selvittää tiilen pohjamassalle sopivat ainesuhteet mahdollisimman pienen kuivumiskutistuman ja suuren lujuuden aikaansaamiseksi.

Tutkituista geopolymeeriresepteistä yksikään ei vahvistanut savimassaa, joten todennäköisesti geopolymerisaatiota ei tapahtunut näytteissä. Muissa tutkimuksissa on kuitenkin saatu aikaan geopolymeeritiiliä käyttämällä lentotuhkaa lähtöaineena, joten mahdollisia jatkotutkimuksia voisi tehdä sillä myös sen metakaoliinia suuremman ekologisuuden vuoksi. Työn lopussa perehdytään tarkemmin erilaisiin vaihtoehtoihin jatkotutkimuksen suhteen.

2 Savi tiilen ja geopolymeerin raaka-aineena

Punasavi on perinteinen tiilen raaka-aine, jota saadaan maaperästä kaivamalla. Suomessa saviesiintymiä on runsaasti, ja savea riittää rakennusmateriaaliksi yli tiiliteollisuuden tarpeiden. (Wienerberger 2023.) Usein saveen lisätään mukaan myös erilaisia murskeita plastisuuden ja kuivumiskutistuman vähentämiseksi, jolloin savimassa on helpommin muokattavissa (Jylhä-Vuorio 2002, 34).

Perinteisesti suurin osa geopolymeerien tutkimuksesta on koskenut geopolymeeribetonia, mutta tiilien valmistuksessa on siihen verrattuna joitakin poikkeuksia. Tiilen raaka-aineena käytetty savi on partikkelikooltaan hienojakoisempaa kuin betonin sisältämä karkeampi kiviaines. (Jylhä-Vuorio 2002, 33). Veden määrä betonin valmistuksessa on suurempi kuin tiilessä, jolloin se voi vaikuttaa geopolymerisaatioreaktioon, ja myös veden haihtumisen vaikutus näytteiden kuivatuksessa saattaa olla erilainen. Tiilimassan muotoilu perinteisesti ekstruusiolla vaatii massalta kuivempaa ja kasassa pysyvää rakennetta, mutta myös märemmän savimassan valu muotteihin on mahdollista (Jylhä-Vuorio 2002, 41).

Joitakin geopolymeeritiiliä koskevia viimeaikaisia tutkimuksia on myös saatavilla. Yhdessä niistä on tutkittu muotin paineen ja lähtöaineiden suhteiden vaikutusta lujuuteen. Tutkimuksessa havaittiin, että seos 75 % savea, 25 % lentotuhkaa saavutti suurimman puristuslujuuden 40 MPa paineella tehdyistä näytteistä, kun taas 20 MPa näytteissä ei ollut huomattavia eroja. (Ahmad & Rashid 2022, 13) Toisessa tutkimuksessa vertailtiin lentotuhkan ja saven välistä suhdetta ja kehitettiin geopolymeeritiili ainesuhteilla 40 m-% savea ja 60 m-% lentotuhkaa. (Iftikhar ym. 2020.)

2.1 Saven ominaisuuksista

Savi on maa-ainesta, joka koostuu erittäin hienojakoisista kivi- ja mineraalihiukkasista. Määritelmällisesti savi sisältää vähintään 30 % hiukkasia, joiden kokoluokka on pienempi kuin 0,002 mm. Kemiallisesti savi on

hydratoitunutta alumiinisilikaattia, joka sisältää kidevettä. Savikiteet ovat litteitä kuusikulmaisia levyjä, joiden teoreettinen kaava on $Al_2O_3 \cdot 2Si_2 \cdot 2H_2O$. Käytännössä savikiteet ovat kuitenkin muodoltaan ja kooltaan vaihtelevia, eivätkä aina täydellisen kuusikulmaisia.

Savimassan koossa pysyminen perustuu sen märkänä kehittämään plastisuuteen, jolloin siitä tulee sitkeää ja taipuisaa. Savikiteet liukuvat toisiaan vasten ja muodostuva kitka sitoo levyjä yhteen pitäen massan koossa. Plastisuus lisääntyy saven partikkelikoon pienentyessä. Kuivuessaan savimassa jähmettyy, ja kovettuu poltettaessa vahvaksi keraamiseksi materiaaliksi. (Jylhä-Vuorio 2002, 32–33.) Geopolymeeritiilen valmistuksessa savimassa kehittää myös jonkin verran plastisuutta sekoituksen aikana, mutta polttamisen sijaan tiilen kovettaa geopolymeeriverkosto (Ahmad & Rashid, 2022, 1–2).

2.2 Suomalainen peltosavi

Suomen maaperästä yli 8 % on savimaata. Erityisesti Lounais-Suomessa savikerros saattaa olla jopa sadan metrin paksuinen ja muuallakin maassa kerroksen paksuus voi olla useita kymmeniä metrejä. (GTK n.d.) Savea riittää siis rakennusmateriaaliksi runsaasti. Yleensä sitä nostetaan kuitenkin vain 1,5 m syvyydestä, jolloin alueen jälkihoito on yksinkertaista ja aluetta voidaan käyttää jatkossa esimerkiksi peltona. Tiilitehtaat perustetaan usein saviesiintymien lähelle, jolloin materiaalin logistiset kustannukset ovat pienet. Kuljetusetäisyydet ovat kotimaisella savella tyypillisesti 0,5–5 km, ja ainoastaan erikoissavet tuodaan ulkomailta. (Tiileri 2015, 1.) Suomessa toimii kolme valmistajaa, Wienerberger, Tiileri ja Räikkönen, ja kotimainen tiilenvalmistus kattaa noin 90 % markkinoista (Rakentamisen päästötietokanta 2022).

Saven koostumus vaihtelee nostopaikan mukaan, ja vain harvoista esiintymistä on tarjolla kattavia analyysejä. Työn kokeellisessa osassa käytetty savi on Tiilerin kuivattua peltosavijauhetta Tarvasjoelta, jota on saatavilla suursäkeissä

savirakentamisen materiaaliksi. Suomalainen peltosavi muuttuu poltettaessa punaiseksi sen sisältämien rautayhdisteiden takia (Wienerberger 2023).

Suomessa esiintyy käyttökelpoisen saven lisäksi myös paljon happamia sulfaattimaita, jotka hankaloittavat saven hyödyntämistä. Happamalla sulfaattimaalla tarkoitetaan maaperää, josta vapautuu sulfidien hapettuessa ympäristöön haitallisia määriä happamuutta. Itsessään sulfaattimaasta ei ole haittaa niin kauan kuin maaperää ei muokata, mutta maanpinnalle nostettaessa se alkaa hapettua ilman vaikutuksesta aiheuttaen maaperän happamoitumista ja haitallisten metallien valumista ympäristöön sekä rakenteiden heikentymistä. (Ympäristöministeriö 2022,12, 26.) Kaikki Suomessa esiintyvä savi ei siis ole suoraan hyödynnettävissä tiiliteollisuuden tai savirakennuksen käyttöön, koska osa siitä on sulfidisavea.

2.3 Tiilen valmistus

Perinteinen tiili valmistetaan tyypillisesti siten, että ensin savimassa temperoidaan lisäämällä siihen vettä ja sekoittamalla massa tasaiseksi, jolloin siihen muodostuu plastisuutta. Massa ohjataan ilmanpoistokammion läpi, jolloin siitä poistuu ilmakuplia ja massan lujuus ja työstettävyys paranee. Plastinen massa puristetaan ekstruuderin läpi pylvääksi, josta tiilet leikataan mittaan. Jos massa on liian märkää tai kuivaa prosessiin, se voidaan myös puristaa tiiliksi muotissa. Märkä tiili sisältää 7–30 % kosteutta, minkä vuoksi sitä kuivataan yleensä ensin 24–48 tuntia 38–204 °C:ssa ennen varsinaista polttoa. Poltto tapahtuu yli 1000 °C:ssa uunissa, mutta lämpötila vaihtelee prosessin aikana ja voi nousta yli 1300 °C:een. (The Brick Industry Association 2006.) Geopolymeeritiilen valmistuksessa voi oletettavasti käyttää osittain samoja prosesseja kuin perinteisessä tiilenvalmistuksessa, ottaen huomioon massan koostumuksen ja jähmettymisajan. Polttoprosessi jää geopolymeeritiilen valmistuksessa pois.

2.4 Tiilen ominaisuudet ja vaatimukset

Tiilellä on myös paljon hyviä ominaisuuksia polttamisesta aiheutuvista päästöistä huolimatta. Se on kestävää, myrkytöntä, tulenkestävää, tasaa kosteusvaihteluita, eikä ruostu tai lahoa. (Tiili-info 2023a.) Tiiltä voidaan käyttää sekä sisä- että ulkorakenteissa, mutta tässä työssä on keskitytty kehittämään sisärakenteisiin soveltuvia tiilielementtejä.

Tiilen vaatimukset riippuvatkin sen käyttötarkoituksesta, mutta yleisesti tärkeitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi tiheys, lujuusominaisuudet, sulamispiste, vedenimuun ja vesihöyryn läpäisevyyteen liittyvät arvot ja muu säänkestävyys sekä lämpökapasiteetti ja lämpölaajenemiskerroin. Työn kokeellisessa osassa tarkasteltiin ainoastaan kappaleiden lujuusominaisuuksia sekä savimassan kuivumiskutistumaa. Puristuslujuus on tiilelle erittäin tärkeä ominaisuus ja se on tyypillisesti noin 20–50 MN/m^2. Taivutusvetolujuus on yleensä noin 6 MN/m^2. (Tiili-info 2023b.) Eri käyttötarkoitukset vaativat erilaisia tiilen ominaisuuksia, jotka on esitetty joko käyttökohteiden omissa standardeissa tai perinteisissä ohjeissa oikealle rakennustavalle, ja saattavat olla hyvin paikallisia esimerkiksi ilmaston ja rakennusperinteen takia. Uudempien rakennustapojen kanssa on suunnittelijan vastuulla määritellä materiaalille riittävät suoritusvaatimukset. (SFS-EN 771-1:2012 + A1:2015, 37.)

Suomessa tiilissä pitää olla CE-merkintä, jolla ilmoitetaan tuotteen ominaisuudet. Poltettujen tiilien vaatimukset, kun niiden käyttötarkoituksena on suojattu tai suojaamaton muurattu rakenne, on esitetty standardissa SFS-EN 771-1:2012 + A1:2015, Muurauskappaleiden spesifikaatiot. Osa 1: Poltetut tiilet. Puristuslujuuden suhteen valmistajalla on velvollisuus ilmoittaa puristuslujuuden keskiarvo ja tarvittaessa normalisoitu puristuslujuus sekä tiilen mittaussuunta. Yksittäisten testikappaleiden puristuslujuuden on oltava vähintään 80 % ilmoitetusta arvosta. (SFS-EN 771-1:2012 + A1:2015, 16.)

Standardi SFS-EN 772-1 + A1, 10, Methods of test for masonry units. Part 1: Determination of compressive strength, määrittelee muuraustuotteiden puristuslujuuden standardinmukaisen testauksen. Kappaleet testataan niiden

normaalissa käyttösuunnassa, joka on määritelty raportissa. Puristuslujuus esitetään 0,1 N/mm^2 tarkkuudella. (SFS-EN 772-1 + A1, 10.)

3 Geopolymeerit

Geopolymeerit ovat epäorgaanisia polymeerejä, jotka muodostuvat kiinteiden alumiinisilikaattiyhdisteiden reagoidessa alkalisessa liuoksessa muodostaen kovalenttisia sidoksia. Rakenne on matalammissa lämpötiloissa amorfinen ja yli 500 °C:n lämpötilassa kiteinen. (Geopolymer Institute 2006.) Alumiinisilikaatit muodostavat kolmiulotteisen tetraedrirakenteen, ja tuloksena on kiinteää materiaalia. Geopolymeerejä on kehitetty pääasiassa Portland-sementin vähäpäästöisemmäksi korvaajaksi. (Provis & van Deventer 2009, 5–6.) Geopolymeerin tyyppisiä alkaliaktivoituja materiaaleja on valmistettu 50-luvulta asti ja metakaoliinipohjainen geopolymeeri kehitettiin 70-luvulla, jolloin myös termi geopolymeeri otettiin käyttöön (Provis & van Deventer 2009, 281–282). Viime vuosikymmeninä kiinnostus geopolymeerejä kohtaan on jälleen kasvanut.

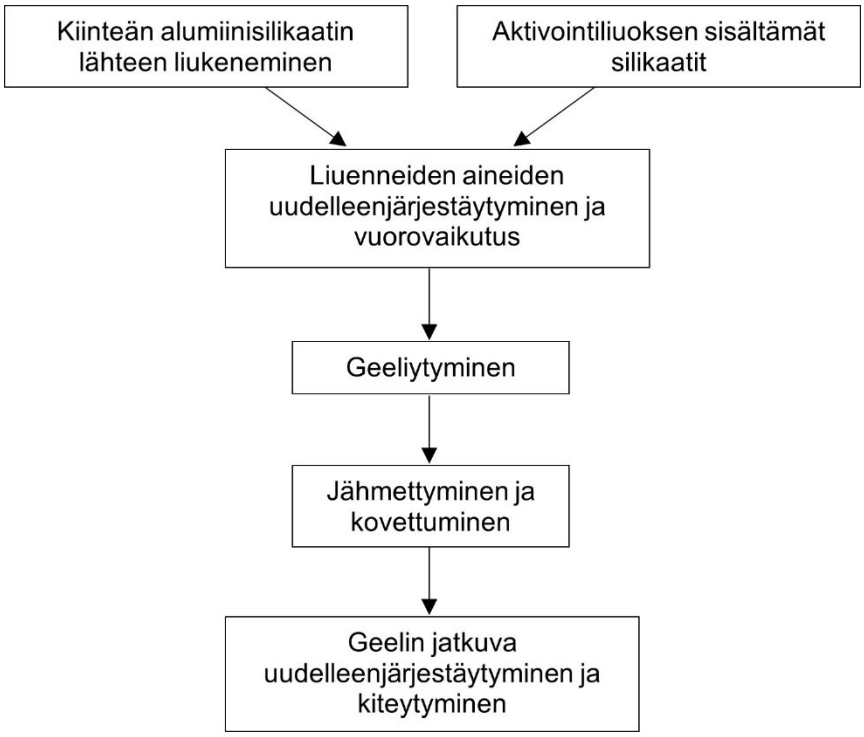
Tässä luvussa käsitellään geopolymeerin muodostumista eli geopolymerisaatiota sekä sen lähtöaineita erityisesti työn kokeellisessa osassa käytettyjen reagenssien näkökulmasta. Kokeellisen osan geopolymeeritiilessä käytettiin metakaoliinia, natriumvesilasia, natriumhydroksidia sekä kuivatun peltosaven, hiekan ja tiilimurskan seosta.

3.1 Geopolymerisaatioreaktio

Geopolymeerien aikaansaamiseksi tarvitaan kiinteitä lähtöaineita, jotka ovat yleensä jauhemaisessa muodossa, sekä aktivaattoriliuosta. Kiinteät aineet sisältävät alumiinisilikaattiyhdisteitä ja aktivaattori tyypillisesti alkalihydroksideja tai alkalisilikaatteja.

Geopolymerisaatioreaktio on monimutkainen ja monivaiheinen prosessi, joka vaihtelee lähtöaineiden ja olosuhteiden mukaan, mutta joitakin yksinkertaistettuja vaiheita reaktiosta voidaan esittää (Kuva 1). Ensin alkalinen aktivaattoriliuos liuottaa kiinteän alumiinisilikaatin lähteen, joka reagoi aktivaattoriliuoksen kanssa ja muodostaa geopolymeerigeeliä. Geeli jähmettyy

reaktion edetessä, ja geelin järjestäytyminen ja kiteytyminen jatkuu vielä geopolymeerin kovetuttua. (Provis & van Deventer 2009, 119.)



Kuva 1. Geopolymerisaation reaktiovaiheet (Provis & van Deventer 2009, 119).

Geopolymeerireseptejä kehitetään yleensä lähtöaineiden sisältämien alkuaineiden tai oksidien välisinä suhteina, jotka määrittelevät reaktion etenemistä. Erityisesti piin, alumiinin ja alkalimetallin (yleensä Na tai K) väliset suhteet sekä veden määrä suhteessa alkalimetalliin ovat reaktion kannalta määrittäviä tekijöitä. Joseph Davidovitsin 1982 kehittämä ohje antaa raja-arvot geopolymerisaatioreaktioon vaadittaville oksidien moolisuhteille:

Na_2O/SiO_2 = 0,2–0,28

SiO_2/Al_2O_3 = 3,5–4,5

H_2O/Na_2O = 15–17,5

Na_2O/Al_2O_3 = 0,8–1,20 (Davidovits 1982.)

Reaktiolle olennaisia asioita ovat myös lähtöaineet, niiden koostumus ja partikkelikoko, liukoisen silikan määrä aktivaattoriliuoksessa, sekä reagoivan

alumiinin määrä. Alumiinin läsnäolo reaktiossa sekä sen vapautumisnopeus lähtöaineista määrittelevät suurelta osin geopolymeerin ominaisuuksia, kuten kovettumista, lujuutta, mikrorakennetta sekä lujuusominaisuuksien kehittymistä. (Duxson ym. 2007, 8.) (Provis & van Deventer 2009, 42.) Metakaoliinissa alumiini on helposti saatavilla ja sen aktivointi onnistuu erilaisilla alkaliliuoksilla (Duxson et al. 2005, Provis & van Deventer 2009, 42 mukaan).

Lähtöaineiden pieni partikkelikoko nopeuttaa reaktiota, mutta vaatii usein myös enemmän vettä. Kun kiinteä aine jauhetaan pienemmäksi, hiukkasten muodosta tulee usein epätasaisempi, jolloin niiden pinta-ala kasvaa ja ne vaativat enemmän vettä työstettävän massan aikaansaamiseksi. Pyöreät hiukkaset tarvitsevat prosessissa vähiten vettä. Ympäristöhyötyjen lisäksi pienempi veden määrä vähentää myös materiaalin huokoisuutta. (Provis & van Deventer 2009, 44–45.)

3.2 Aktivaattoriliuokset

Geopolymerisaatioreaktiossa aktivaattoreina käytetään yleisesti joko yksinkertaisempia alkalihydroksideja tai vaihtoehtoisesti alkalisilikaatteja, tai molempia. Aktivaattoriliuoksien konsentraatio on geopolymeerien valmistuksessa tyypillisesti suuri ja ne sisältävät yleensä noin 1–10 molaarista MOH-liuosta, jossa M on jokin alkalimetalli, sekä 1–10 molaarista SiO_2 -liuosta (Provis & van Deventer 2009, 50, 61.) Geopolymeerisementin valmistuksessa on havaittu, että korkeampi NaOH-pitoisuus johtaa suurempaan puristuslujuuteen. Myös mitä korkeampi natriumsilikaattiliuoksen ja natriumhydroksidiliuoksen välinen massasuhde on, sitä korkeampi on puristuslujuus. (Hardjito & Rangan. 2005. Provis & van Deventer 2009, 213. mukaan.) NaOH-liuoksella aktivoidulla lentotuhkalla tehdyssä kokeessa on myös havaittu, että NaOH-liuoksen konsentraatiolla on vaikutusta sekä reaktion alkamisnopeuteen että geopolymeeriverkoston muodostumisen nopeuteen. Konsentraation kasvattaminen nopeuttaa reaktiota, kunnes maksimikonsentraatio on saavutettu ja ylimääräinen NaOH hidastaa reaktiota. (Rees ym. 2007.)

Alkalihydroksidit ovat yksinkertaisin geopolymerisaatiossa käytetty aktivaattori (Provis & van Deventer 2009, 50). Ne muodostuvat alkalimetallikationista, esimerkiksi natriumista tai kaliumista, sekä hydroksidi-ionista (ChemEurope.com n.d.a). Nämä aktivaattorit ovat syövyttäviä ja tuottavat lämpöä liuetessaan veteen, mikä täytyy huomioida geopolymeerien prosessoinnissa. Natriumhydroksidi NaOH on eniten käytetty reagenssi sen halpuuden ja yleisen saatavuuden takia, mutta myös kaliumhydroksidi KOH on tavallinen reagenssi. (Provis & van Deventer 2009, 51–53.) Vaikka liuoksien konsentraation täytyy olla suuri, liian korkea aktivaattorin konsentraatio voi aiheuttaa geopolymeerissä effloresenssiä, jossa ylimääräinen alkali reagoi ilmassa olevan hiilidioksidin kanssa muodostaen valkoisia natriumkarbonaattikiteitä eli soodaa tai vetykarbonaattia. Suolakiteet eivät kuitenkaan välttämättä heikennä materiaalin rakennetta. (Provis & van Deventer 2009, 55.) NaOH:in lisäksi myös vesilasi voi aiheuttaa effloresenssiä ja muodostaa soodaa sekä piihappoa (Jylhä-Vuorio 2002, 71). NaOH-liuoksella aktivoiduissa geopolymeereissä on myös havaittu zeoliittien eli huokoisten alumiinisilikaattimineraalien muodostumista, mutta niiden vaikutuksesta materiaalin lujuuteen ei ole varmuutta (Provis ym. 2005, 3075). Liukoisen silikan lisääminen aktivaattoriliuokseen vähentää zeoliittikiteiden muodostumista ja tekee materiaalista vahvempaa lisäten erityisesti puristuslujuutta (Duxson ym. 2007, 8–9).

Aktivaattoriliuoksena käytetään myös alkalisilikaattiliuoksia joko yksin tai yhdistettynä alkalihydroksideihin. Tavallisia yhdisteitä ovat natriumvesilasi $Na_2Sio_3 \cdot 9H_2O$ sekä kaliumvesilasi. Kaliumvesilasi on natriumvesilasia kalliimpaa, mutta sillä on huomattavasti alhaisempi viskositeetti. Siksi sitä käytettäessä geopolymeerinäytteiden sekoittaminen ja muovaus on helpompaa, kun halutaan käyttää mahdollisimman pieni määrä aktivaattoreita. Alkalisilikaattien viskositeetti kasvaa, kun aineen suhteellinen silikan massaosuus kasvaa. (Provis & van Deventer 2009, 61–62.) Perinteisesti vesilasia käytetään savimassassa parantamaan sen viskositeettia ja sileyttä. Vesilasi on myös tehokas nesteytin. Yleensä se toimii parhaiten massoissa,

joissa saven osuus on pieni. Vesilasi vaikuttaa valukappaleen pintaan tehden siitä kovemman ja sileämmän. (Jylhä-Vuorio 2002, 70–71.)

3.3 Metakaoliini lähtöaineena

Metakaoliinin käyttöä geopolymeereissä on tutkittu paljon, ja sen aktivointi alkalisella liuoksella on yksinkertaisimpia tapoja valmistaa geopolymeeriä. Metakaoliinipohjainen geopolymeeri myös kovettuu nopeasti eikä välttämättä vaadi lämpökäsittelyä. (Provis & van Deventer 2009, 72, 76.) Näiden ominaisuuksien takia se valittiin lähtöaineeksi työn kokeelliseen osaan. Metakaoliinin voi aktivoida emäksisen liuoksen lisäksi myös happamalla aktivaattoriliuoksella (Geopolymer Institute 2006).

Metakaoliinia saadaan kuumentamalla kaoliinisavea korkeassa lämpötilassa, yleensä 500–800 °C:ssa. Tällöin sen rakenne muuttuu reaktiivisemmaksi, kun kaoliinin sisältämä kidevesi poistuu rikkoen saven kiderakenteen. (Provis & van Deventer 2009, 73.) Kaoliniitti eli epäpuhtauksia sisältämätön kaoliini kalsinoituu metakaoliiniksi kaavan 1 mukaisesti:

Kaava 1. Kaoliniitin kalsinoituminen metakaoliiniksi (ChemEurope.com n.d.b).

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$$

Reaktiossa alumiiniatomien sidoksia vapautuu, jolloin alumiini kykenee reagoimaan alkalin kanssa. Kuumennuslämpötila riippuu kaoliinin puhtaudesta ja kiteisyydestä. Valmiin metakaoliinin ominaisuudet vaihtelevat esimerkiksi puhtauden ja partikkelikoon mukaan. Metakaoliini koostuu epäjärjestelmällisistä taipuneista silikaatti- ja alumiinikerroksista. (Provis & van Deventer 2009, 296, 302, 382.) Kuumennus liian korkeassa lämpötilassa johtaa eri yhdisteiden, kuten mulliitin muodostumiseen (ChemEurope.com n.d.b).

Metakaoliinipartikkelit ovat hyvin hienojakoisia ja muodoltaan levymäisiä, mikä kasvattaa niiden pinta-alaa ja lisää vedenkulutusta prosessissa huomattavasti. Tämä vaikuttaa myös kuivumiskutistumaan, huokoisuuteen ja kappaleiden

halkeiluun, kun ylimääräinen sitoutumaton vesi poistuu geopolymeeristä kuivumisen aikana. (Provis & van Deventer 2009, 72–73.) Geopolymerisaation reaktionopeus vaihtelee riippuen esimerkiksi lähtöaineista, sekoituksesta ja lämpötilasta ja voi olla lähes välitön tai vaatia useiden päivien kovettumisajan. Reaktio jatkuu vielä pitkään kovettumisen jälkeen ja vahvistaa materiaalia. (Provis & van Deventer 2009, 75.)

Metakaoliinin käytöllä geopolymeerissä on myös haittapuolia; valmistus korkeassa lämpötilassa kuluttaa paljon energiaa, eikä kaoliinia tai metakaoliinia ole ainakaan toistaiseksi helposti saatavilla Suomesta. Metakaoliinipohjainen geopolymeeri myös muodostaa ikääntyessään zeoliittikiteitä, jotka voivat heikentää geopolymeerigeelin rakennetta ja mekaanisia ominaisuuksia. Erityisesti metakaoliinigeopolymeerit joiden Si-Al -suhde on 2 tai sen alle, todennäköisesti heikentyvät ikääntyessään. (Provis & van Deventer 2009, 147.) Tämä tieto koskee erityisesti geopolymeerisementtejä, mutta voi vaikuttaa myös muihin geopolymeereihin.

Vaihtoehto metakaoliinille ovat esimerkiksi lentotuhkapohjaiset geopolymeerit, jotka eivät muutu ajan kuluessa yhtä paljon, vaikka samoja kiteytymisreaktioita on havaittavissa myös niissä. Tämä saattaa johtua siitä, että lentotuhkapohjaisessa geopolymeerissä polymerisaatioreaktio on hitaampi ja geelinmuodostus ja kiderakenteen muodostuminen tapahtuvat reaktiossa osin samanaikaisesti. Lentotuhka myös vaatii reaktiossa vähemmän vettä, mikä tekee siitä vähemmän huokoista. Lisäksi lentotuhkaa ja masuunikuonaa voidaan käyttää kalsiumin lähteenä reaktiossa vähentämään zeoliittikiteiden muodostumista. (Provis & van Deventer 2009, 147, 164.)

4 Kierrätyskuidut ja apuaineet tiilessä

Monien tuotteiden päästöjä voidaan yrittää vähentää käyttämällä valmistuksessa teollisuuden sivuvirta- sekä kierrätysmateriaaleja uusien raaka-aineiden sijasta. Erilaisia kierrätyskuituja voidaan käyttää lujitteena saven seassa, jolloin saadaan aikaan komposiittimateriaalia (Callister & Rethwisch 2020, 603). Sopivien kuitujen valinnassa täytyy ottaa niiden teknisten ominaisuuksien lisäksi huomioon myös saatavuus ja se, käytetäänkö materiaalia jo monissa muissa prosesseissa. Perinteisessä keramiikassa käytetään myös erilaisia apuaineita savimassan ominaisuuksien, kuten viskositeetin ja kuivalujuuden muokkaamiseksi (Jylhä-Vuorio 2002, 69).

4.1 Tekstiilipöly lujitteena

Lujitteen tarkoitus komposiitissa on vahvistaa materiaalin rakennetta. Komposiitti koostuu vähintään kahdesta erilaisesta materiaalista, tässä tapauksessa savesta, joka toimii materiaalin sideaineena eli matriisina, ja tekstiilipölystä, joka toimii rakenteen lujitteena. Materiaalien ominaisuudet yhdistyvät luoden uuden materiaalin, jonka ominaisuudet voivat olla jotakin alkuperäisten materiaalien väliltä tai aivan uudenlaisia, riippuen esimerkiksi aineiden määrästä, suunnasta ja sitoutumisesta toisiinsa. Tekstiilipöly tekee materiaalista kuituvahvisteisen komposiitin, joka lujittaa savea kantamalla suurimman osan kappaleeseen kohdistuvasta jännityksestä. Kuidun ominaisuudet, kuten pituus ja suunta komposiitissa vaikuttavat sen ominaisuuksiin. Mitä lyhyempi kuitu, sitä enemmän komposiitissa on kohtia, joissa matriisin ja lujitteen välinen sidos loppuu, aiheuttaen matriisin suurempaa vääntymistä näissä kohdissa jännityksen alaisena. Matriisin pääasiallinen tarkoitus on sitoa kuituja yhteen. (Callister & Rethwisch 2020, 608–611.) Tekstiilipölyä tulee paljon tekstiilinkierrätysprosessin sivutuotteena.

4.2 Biopohjainen liima

CMC eli karboksimetyyliselluloosa on monipuolinen aine, jota voidaan käyttää esimerkiksi biopohjaisena liimana lasitteissa. Se on yleinen aine monissa eri sovelluksissa keramiikasta elintarvikkeisiin, koska se on myrkytöntä, biohajoavaa ja edullista. CMC valmistetaan sellusta ja sitä on saatavilla pieninä granulaatteina. Se sitoo paljon vettä ja sitä käytetään massojen reologisten ominaisuuksien parantamiseen. Tiiliteollisuus käyttää CMC:tä lasitteisiin ja päällysteisiin. (Forest.fi 2021.) Liima-ominaisuuksien takia CMC:n arveltiin sopivan myös savimassan lujittamiseen, sekä saven käyttäytymisen parantamiseen hyvin alkalisissa olosuhteissa geopolymeerin valmistusprosessissa.

5 Tiilen ja geopolymeerin ympäristövaikutukset

Rakennusteollisuus tuottaa nykyisellään paljon päästöjä. Euroopan tasolla ala kuluttaa noin puolet käytetystä materiaalista ja energiasta ja tuottaa kolmanneksen kaikesta jätteestä. (European Commission 2014, 2.) Rakennusmateriaalien osuus asutun kerrostalon 50 vuoden hiilijalanjäljestä on jopa 26 %. Suomen valtion tavoitteena on saavuttaa hiilineutraalius vuoteen 2035 mennessä, minkä vuoksi tiukennuksia päästöihin on tehtävä myös lainsäädännön tasolla. (Bionova 2017.) Ympäristöministeriön julkaiseman vähähiilisen rakentamisen tiekartan mukaan rakennusmääräyksiin tulee vuoteen 2025 mennessä vaatimus rakennusten elinkaaren vähähiilisyydestä (Ympäristöministeriö 2017).

Kiinnostus geopolymeerejä kohtaan on kasvanut osittain niiden tarjoamien ympäristöhyötyjen vuoksi verrattuna perinteiseen rakennusteollisuuteen. Monet geopolymeereilla korvattavissa olevat rakennusmateriaalit, kuten tiilet ja sementtiklinkkeri, joudutaan polttamaan suurissa lämpötiloissa, mikä kuluttaa paljon energiaa (Betoni n.d.). Geopolymeerit voivat vähentää prosessin energiantarvetta ja siten myös päästöjä. Lisäksi geopolymeerejä voidaan valmistaa myös teollisuuden sivuvirroista, kuten lentotuhkasta ja masuunikuonasta, mikä vähentää uusien raaka-aineiden tarvetta ja auttaa osaltaan ratkaisemaan kierrätysongelmia. (Provis & van Deventer 2009, 194.)

5.1 Poltetun tiilen päästöt

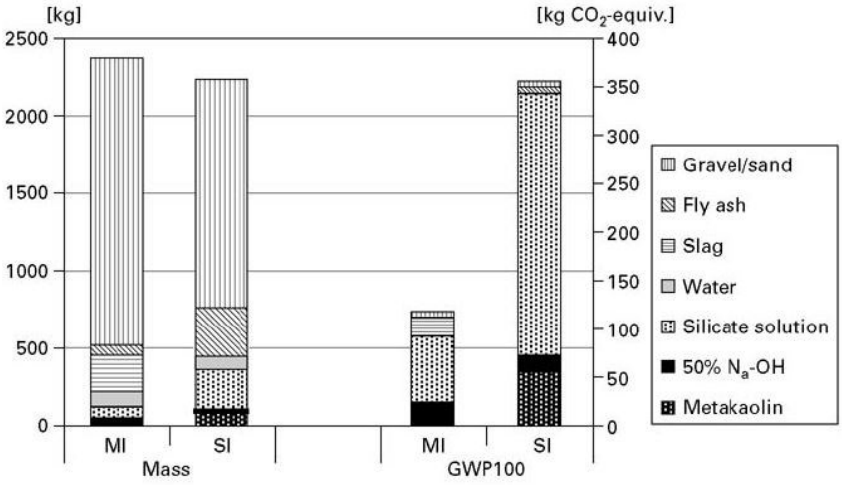
Poltetun tiilen päästöt aiheutuvat pääasiassa tiilen poltossa ja kuivauksessa tarvittavasta energiasta. Tiilen valmistusvaiheessa kuluva energiamäärä on noin 0,70 kWh (2,52 MJ) valmista tiilikiloa kohden. (Tiileri 2015, 2.) Toisen arvion mukaan tiilen uusiutumaton energiasisältö on 2,2–4,0 MJ/kg ja uusiutuva energiasisältö n. 0,5 MJ/kg (Tiili-info 2023c). Poltetun punaisen tiilen hiilidioksidipäästöjen tyypillinen arvo on 0,18 kg CO_2/kg. (Rakentamisen päästötietokanta 2022). Polttouunin jäähdytyksestä tulevaa hukkalämpöä

voidaan kierrättää kuivausvaiheeseen. Tuotannossa ei synny jätevettä, ja valmiin tiilirakenteen huoltotoimet ovat minimaaliset. Valmiiden tiilien kuljetuksesta rakennuspaikalle aiheutuu logistiikan päästöjä, mutta niiden voidaan olettaa olevan samaa luokkaa perinteisellä tiilellä ja geopolymeeritiilellä. Perinteisen tiilen etuna on myrkyttömyys ja helposti saatavilla olevat materiaalit, jotka tulevat läheltä. (Tiileri 2015, 2.)

5.2 Geopolymeerien päästöt

Geopolymeerien päästöt riippuvat paljon käytetyistä raaka-aineista, joiden päästövaikutukset ovat hyvin erilaisia ja vaihtelevat myös valmistustavan ja puhtausasteen mukaan. Vähäpäästöisimpiä vaihtoehtoja elinkaariarvioinnin (LCA, Life Cycle Assesment) perusteella ovat erilaiset murskeet, lentotuhka ja vesi. Suuripäästöisimpiä ovat masuunikuona, silikaattiliuos, NaOH-liuos ja metakaoliini. Eri raaka-aineiden vaikutus geopolymeerin ominaisuuksiin ei kuitenkaan ole sama, mikä täytyy myös ottaa huomioon niiden valinnassa. (Provis & van Deventer 2009, 198–200.)

Kuvasta 2 nähdään kahden eri geopolymeerireseptin raaka-aineiden päästövertailut. Hiekka ja murske muodostavat suurimman osan massasta, mutta niiden vaikutus päästöihin on hyvin pieni. Sen sijaan erityisesti silikaattiliuos ja metakaoliini muodostavat pääosan päästöistä, ja päästöero reseptien välillä on noin kolminkertainen. Tämän vuoksi geopolymeerin lähtöaineiden, erityisesti suuripäästöisten, optimointi reseptissä on erittäin tärkeää.



Kuva 2. Kahden eri geopolymeerin (MI, SI) massasuhteiden ja lämmityspotentiaalin (GWP, Global Warming Potential) päästövaikutusten vertailu (Provis & van Deventer 2009, 200).

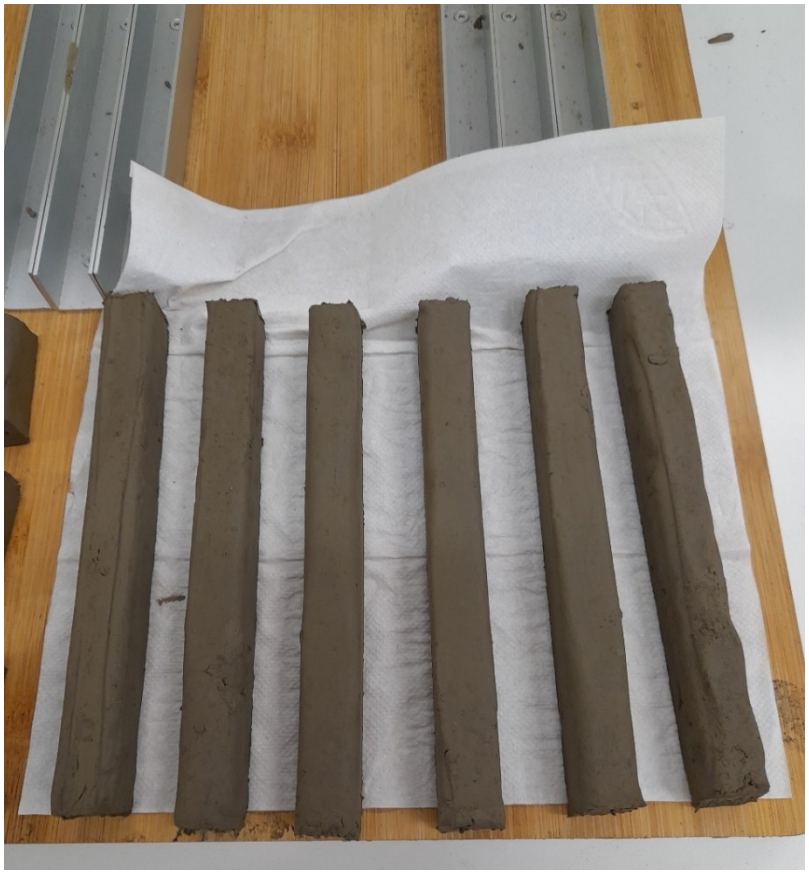
Suurimmat päästöt tulevat uusista raaka-aineista ja erityisesti niiden valmistustavoista. Tutkimuksessa käytetty metakaoliini on erittäin puhdasta, mikä lisää päästöjä, mutta massatuotannossa saattaisi riittää myös vähemmän puhdas metakaoliini. Kaoliinin kalsinoiminen metakaoliiniksi korkeassa lämpötilassa vaatii kuitenkin paljon energiaa myös jälkimmäisessä tapauksessa. Tämän takia olisi suositeltavaa tutkia myös sivuvirtamateriaaleja vähäpäästöisempinä vaihtoehtoina. Lentotuhka ei vaadi lämpökäsittelyä eikä jauhamista, ja masuunikuonahiekka vaatii ainoastaan jauhamisen. Teollisuuden sivuvirroissa on kuitenkin otettava huomioon niiden mahdollisesti sisältämät haitta-aineet ja koostumuksen vaihtelevuus. (Provis & van Deventer 2009, 200–201.) NaOH:in päästöt johtuvat siitä, että sen valmistus elektrolyysin avulla suolavedestä vaatii paljon energiaa, kun sen läpi johdetaan sähköä. (Euro Chlor 2019). Myös vesilasin valmistus tuottaa paljon päästöjä, koska se valmistetaan sooda- ja silikahiekasta polttamalla yli 1000 °C:n lämpötilassa (Encyclopaedia Britannica n.d.). Lisäksi osa geopolymeereistä tarvitsee lämpökäsittelyn kovettumisen aikana, erityisesti hitaasti reagoiva lentotuhka. Energiankulutus riippuu käsittelyajasta ja lämpötilasta, joka on yleensä 20–80 °C. Lämpökäsittelyn minimoinnilla sekä hukkalämmön käytöllä voidaan pienentää geopolymeerin energiankulutusta. (Provis & van Deventer 2009, 200–201.)

6 Kokeellinen osuus

Tutkimuksen kokeellisen laboratorio-osuuden tarkoituksena oli selvittää, soveltuuko metakaoliinipohjainen geopolymeeri polttamattomien tiilien valmistukseen, kun massan pohjana käytetään kuivattua suomalaista peltosavijauhetta. Hypoteesina oli, että reaktiivisella metakaoliinilla saadaan aikaan geopolymerisaatio savielementeissä. Erilaisia reseptivariaatioita kokeiltiin käyttäen raaka-aineina metakaoliinia, natriumhydroksidirakeita, vesilasiliuosta, CMC-liimaa, peltosavea, kuivattua tiilimurskaa sekä betonihiekkaa. Jokaisesta reseptistä valmistettiin 6 taivutuskappaletta (160 mm x 18 mm x 18 mm) ja 6 puristuskappaletta (40 mm x 18 mm x 18 mm).

Kokeellisen osan testikappaleissa on osittain sovellettu standardia SFS-EN 196-1:2016, Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength. Sementti on rakenteellisesti lähellä geopolymeeriä ja testikappaleiden mitat on otettu tästä standardista. Toisin kuin tiilellä, betonikappaleiden lujuus ilmoitetaan yksiköissä MPa. (SFS-EN 196-1:2016, 4.)

Testikappaleet valmistettiin sekoittamalla aineet Electrolux HA-3483W yleiskoneella käyttäen taikinakoukkua. Massa muovattiin tangoksi, joka puristettiin U-muotoiseen alumiinimuottiin ja tasoitettiin.



Kuva 3. Kuivumassa olevia savikappaleita sekä alumiinimuotti.

Käytetty muotti oli päältä sekä kummastakin päästä avoin, ja muotin pohjalle asetettiin keinokuitukangas, jonka avulla tangot saatiin vedettyä ulos muotista (Kuva 3). Puristuskappaleita varten tangoista leikattiin mittaan pienempiä kappaleita. Näytteiden kuivumisaika oli 7 vuorokautta vetokaapissa huonelämpötilassa. Näytteet testattiin Shimadzu Autograph AGS-X vetokoneella käyttäen nopeutta 20 mm/min.

Valmistetuista näytteistä mitattiin puristus- ja taivutuslujuus yksiköissä maksimivoima N ja maksimijännitys N/mm^2. Lujuusmittaukset tehtiin niin, että näytteet testattiin kohtisuorassa lapetta vastaan, eli ne olivat vetokoneessa pitkä sivu vaakatasossa, samassa suunnassa kuin ne oli kuivatettu. Käytännön osuuden testikappaleet eivät ole perusmittaisia tiiliä, joten niiden lujuusmittaukset eivät ole suoraan verrannollisia kokonaisiin tiiliin, vaan eri

materiaalien tuloksia verrattiin keskenään. Vertailunäytteenä toimi pelkkä pohjasavimassa.

6.1 Pohjamassa

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa etsittiin sopivaa suhdetta geopolymeerin pohjamassan ainesosille. Savijauheeseen sekoitettiin betonihiekkaa sekä kuivattua tiilimurskaa eri suhteissa kuivumiskutistuman pienentämiseksi. Täyteaineiden lisäys heikentää samalla myös tiilen lujuutta, minkä takia tutkittiin erilaisia seossuhteita sopivan kompromissin löytämiseksi kuivumiskutistuman ja lujuuden heikkenemisen välillä. Pohjamassan valmistus erosi geopolymeerimassan valmistuksesta siten, että pelkästä savesta ja hiekasta koostuvien näytteiden koossa pitävä voima muodostui märän saven vaivattaessa kehittämästä plastisuudesta, joten pohjamassat kuivatettiin sekoituksen jälkeen vielä kipsilevyllä ylimääräisen veden poistamiseksi ja vaivattiin käsin helposti muotoiltavaksi massaksi. Pohjamassasta tehdyt näytteet kuivattiin Memmert Schutzart DIN 40050-IP20 -merkkisessä lämpökaapissa 100–110 °C:ssa 2 tuntia, jotta kaikki vesi poistuisi näytteistä ennen kuivumiskutistuman mittausta.

Pohjamassojen näytteinä vertailtiin 100 %:sta savea, savi ja 5 % hiekkaa -seosta, savi ja 5 % hiekkaa ja 5 % tiilimurskaa -seosta, sekä savi ja 10 % hiekkaa ja 10 % tiilimurskaa -seosta. Näytteiden keskihajonta oli puristus- ja taivutuskokeissa suuri, ja osa näytekappaleista oli selkeästi haljenneita jo valmiiksi. Näitä näytteitä ei huomioitu tuloksissa, jolloin vertailtujen massojen tulokset on laskettu käyttäen vaihtelevasti 5–6 kappaletta näytteitä.

6.2 Geopolymeeritiili metakaoliinista

Työn toisessa vaiheessa savimassassa yritettiin saada aikaan geopolymerisaatioreaktio lisäämällä massaan vesilasia, metakaoliinia ja NaOH-liuosta eri suhteissa. Käytetyn vesilasin koostumus ja pitoisuus ei ollut tiedossa.

Reseptin valmistuksen ennakko-oletuksena oli, että nesteenä käytetään vesilasia tai laimennettua vesilasia, johon liuotetaan NaOH-pellettejä Davidovitsin kaavan oksidisuhteiden vaatima määrä kuiva-aineisiin verrattuna, ja sekoitetaan mukaan metakaoliini sekä savi. Resepteissä G1–5 kokeiltiin erilaisia reagenssien suhteita vertaamalla niitä Davidovitsin kaavaan. Kuiva-aineiden määrästä metakaoliinia oli eri massoissa 18–25 %, mutta metakaoliinin tilavuus oli kuitenkin lähellä savipohjan tilavuutta aineen keveyden ja ilmavuuden takia. Käytetty metakaoliini oli MetaMax-merkkistä ja tuoteselosteen mukaan sen partikkeleista 68 % oli kooltaan alle 2 µm ja pinta-ala oli 14,2 m^2/g. Suuren pinta-alan ja pienen partikkelikoon oletettiin tekevän metakaoliinista hyvin reaktiivista.

Ensimmäisissä resepteissä G1-5 sekoitettiin ensin keskenään NaOH-liuos ja vesilasi, johon sekoitettiin metakaoliini mukaan löysäksi lietteeksi, minkä jälkeen massaan sekoitettiin mukaan pohjasavimassa. Myöhemmissä resepteissä kaikki kuivat aineet sekoitettiin ensin keskenään ennen nesteen lisäämistä, koska metakaoliiniliete paakkuuntui helposti saven lisäyksen yhteydessä ja massasta tuli epätasaista. Kuiva-aineiden sekoitus ensin keskenään lisäsi sekoituksen tasaisuutta visuaalisesti arvioiden. Käytetyt reseptit löytyvät liitteestä 1, jossa esitetään eri reseptien lähtöaineet grammoina, sekä käytetyn NaOH-liuoksen molaarisuus ja metakaoliinin osuus saviseoksesta.

6.3 Kuivatusajan vaikutus

Kuten kappaleessa 3 todettiin, geopolymeereillä kuivatusaika yleensä lisää lujuutta ajan kuluessa. Valmistettujen geopolymeerimassojen reaktioaika ei ollut tiedossa, joten geopolymerisaation etenemistä haluttiin tarkastella pidemmällä kuivatusajalla. Mittausajaksi valikoitui 1, 2 ja 3 viikon kuivatusajat. Geopolymeerinäytteet G13/1-3 ovat pidemmän kuivatusajan näytteitä.

6.4 Komposiitit ja apuaineet

Koska tutkimuksen päätavoitteena oli vähentää tiilen polttamisesta aiheutuvia päästöjä erilaisin tavoin, haluttiin työssä testata myös jotakin teollisuuden sivuvirtamateriaalia. Materiaaliksi valikoitui Rester Oy:ltä saatu polyesteri-puuvilla-sekoitteinen tekstiilipöly, jossa kuitupituus oli alle 6 mm. Tekstiilipölyä tulee paljon tekstiilinkierrätyksen sivutuotteena, eikä sille ole vielä paljon käyttökohteita. Kuitu toimii tiilessä rakennetta vahvistavana materiaalina. Aiemmissa työn alustavissa tutkimuksissa erilaisia lujitemateriaaleja kokeiltiin pelkän savimassan sekä apuaineiden kanssa vahvistamaan polttamatonta savea. Kierrätyskuidun käyttöä haluttiin kokeilla edelleen yhdistämällä se geopolymeeriin.

Tekstiilipölypalloja avattiin käsin löyhemmäksi kuiduksi ja sekoitettiin geopolymeerimassaan sekoittamisen lopussa jakamalla kuidut mahdollisimman tasaisesti ympäri massaa. Materiaalin haasteena oli sen tasainen sekoittuminen. Toinen vaihtoehto olisi ollut sekoittaa pöly NaOH-liuoksen kanssa lietteeksi, jolloin se olisi mahdollisesti jakautunut tasaisemmin. Puuvillan syöpyminen NaOH:in vaikutuksesta haluttiin kuitenkin pitää mahdollisimman vähäisenä.

Aiemmissa testeissä ennen tätä opinnäytetyötä oli kokeiltu biopohjaista CMC-liimaa savimassan vahvistamiseen, jolloin se oli aiheuttanut massan murentumista suurempina pitoisuuksina. Liimaa kokeiltiin tässä työssä uudelleen pienempinä pitoisuuksina, 0,5 % ja 0,15 % kuiva-aineiden määrästä.

7 Tulokset

Kaikista näytteistä mitattiin puristus- ja taivutuslujuus Newtoneina N (maksimivoima) ja maksimijännityksenä N/mm^2. Tuloksista on laskettu keskiarvo sekä keskihajonta.

7.1 Pohjamassanäytteiden tulokset ja valinta

Pohjamassanäytteiden tuloksia verrattiin keskenään kuivumiskutistuman ja lujuuden suhteen (Taulukko 1 ja 2).

Taulukko 1. Yhteenveto pohjamassakappaleiden puristusnäytteiden ominaisuuksista.

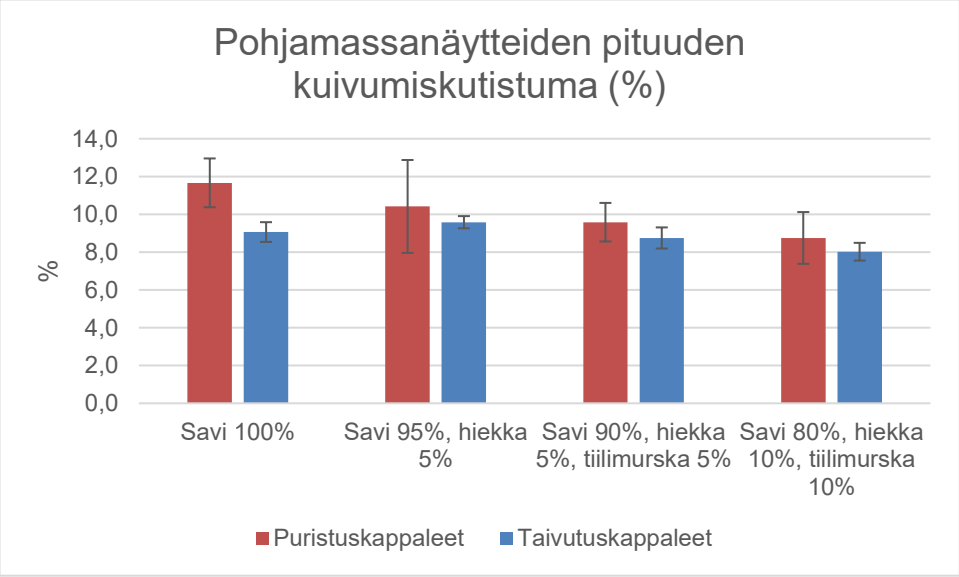
Yhteenveto pohjamassakappaleiden puristusnäytteiden ominaisuuksista.					
		Savi 100%	Savi 95%, hiekka 5%	Savi 90%, hiekka 5%, tiilimurska 5%	Savi 80%, hiekka 10%, tiilimurska 10%
Maksimivoima (N)	Keskiarvo	4668,3	2920,8	4277,4	3599,7
	Keskihajonta	808,6	1851,2	1400,7	1510,9
Maksimijännitys (N/mm^2)	Keskiarvo	20,9	5,4	7,9	6,6
	Keskihajonta	3,7	3,4	2,6	2,8
Pituuden kuivumiskutistuma (%)	Keskiarvo	11,7	10,4	9,6	8,8
	Keskihajonta	1,3	2,5	1,0	1,4

Vertailun perusteella näyte 90 % savea ja 5 % hiekkaa ja 5 % tiilimurskaa pärjäsi kaikissa lujuustesteissä parhaiten näytteistä, joihin oli lisätty mursketta, joten se valittiin tiilimassan pohjaksi (Taulukko 1 ja 2). Sillä on myös toiseksi pienin kuivumiskutistuma (Kuvio 1).

Taulukko 2. Yhteenveto pohjamassakappaleiden taivutusnäytteiden ominaisuuksista.

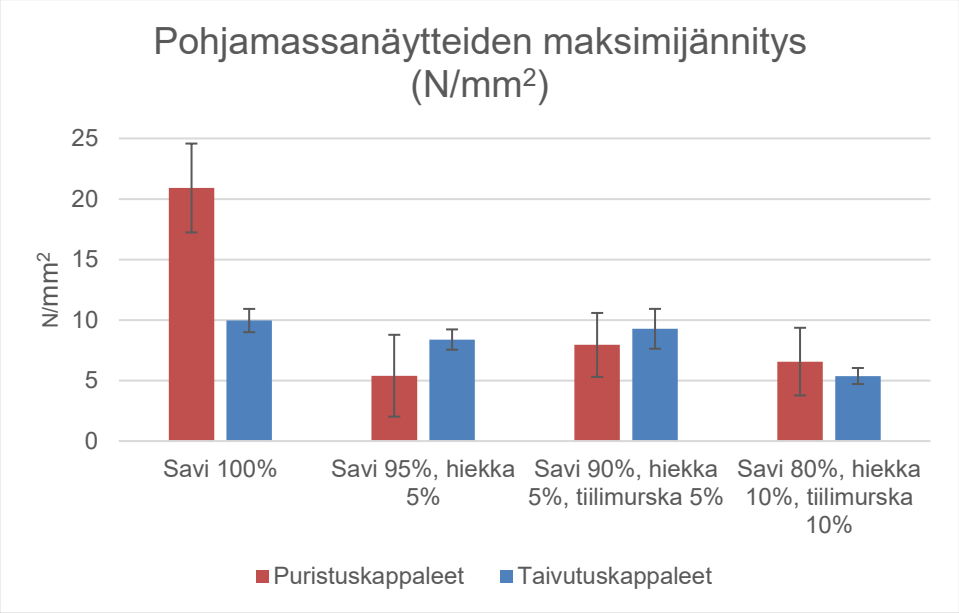
Yhteenveto pohjamassakappaleiden taivutusnäytteiden ominaisuuksista.					
		Savi 100%	Savi 95%, hiekka 5%	Savi 90%, hiekka 5%, tiilimurska 5%	Savi 80%, hiekka 10%, tiilimurska 10%
Maksimivoima (N)	Keskiarvo	272,6	212,2	244,1	184,4
	Keskihajonta	32,6	23,5	45,6	18,8
Maksimijännitys (N/mm^2)	Keskiarvo	10,0	8,4	9,3	6,4
	Keskihajonta	1,0	0,8	1,6	0,7
Pituuden kuivumiskutistuma (%)	Keskiarvo	9,1	9,6	8,8	8,0
	Keskihajonta	0,5	0,3	0,6	0,5

Taivutuslujuus jäi odotetusti paljon puristuslujuutta pienemmäksi, kuten tiilellä yleensäkin (Tiili-info. 2023b).



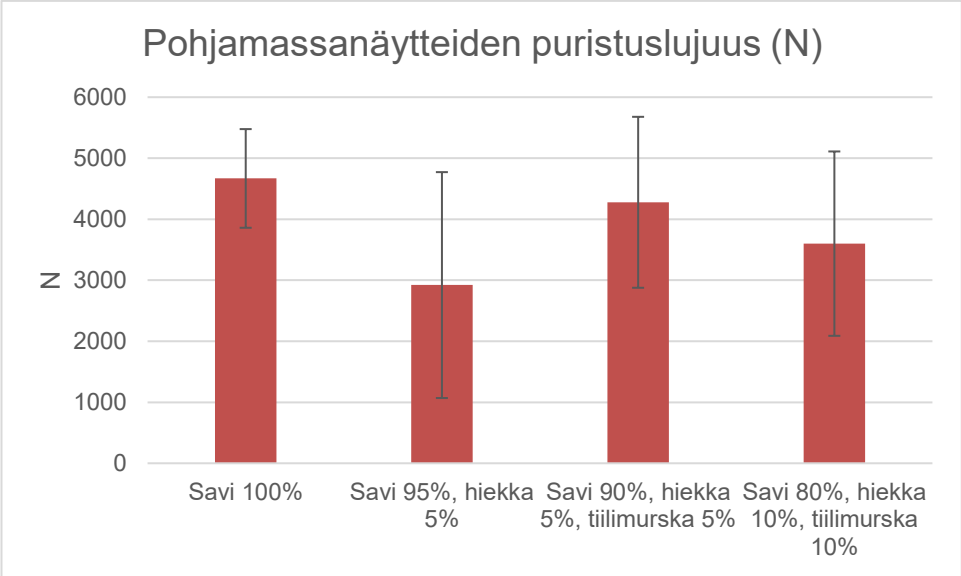
Kuvio 1. Pohjamassanäytteiden pituuden kuivumiskutistuma.

Kuviosta 1 nähdään, että 5 % hiekan ja 5 % tiilimurskan lisäys pienensi kuivumiskutistumaa hiukan pelkkään saveen verrattuna. Pelkän hiekan lisäys saveen lisäsi kuivumiskutistumaa taivutuskappaleilla.



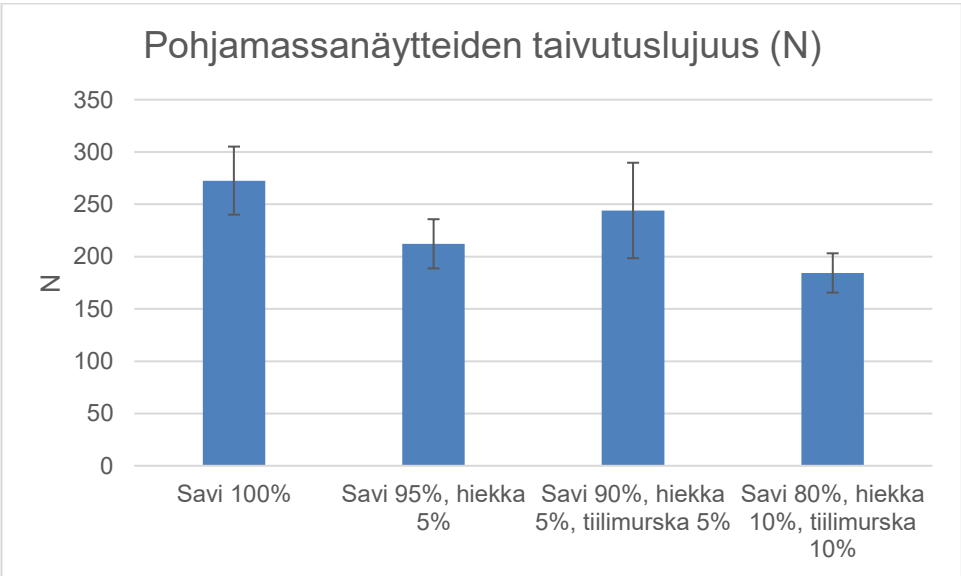
Kuvio 2. Pohjamassanäytteiden maksimijännitys.

Taivutuskappaleiden lujuudessa on vain pieni ero pohjamassanäytteiden välillä lukuun ottamatta massaa, jossa on vain 80 % savea, ja joka on heikompi. Puristuskappaleilla murskeen lisäys selvästi heikentää lujuutta, mikä on tiilen ominaisuuksien kannalta epäedullista. Osittain tähän saattoi olla syynä hiekan raekoko, joka oli epätasalaatuinen ja sisälsi osittain suurempiakin kiven palasia, mikä saattoi pienissä näytekappaleissa vaikuttaa huomattavasti sen ominaisuuksiin.



Kuvio 3. Pohjamassanäytteiden puristuslujuus (N).

Puristuslujuus vaihteli pohjamassanäytteillä noin 2920–4670 N välillä (Kuvio 3). Puristuskappaleiden keskihajonta oli suuri kaikissa näytteissä, joten merkittäviä eroja lujuudessa ei ole.



Kuvio 4. Pohjamassanäytteiden taivutuslujuus (N).

Taivutuskappaleiden maksimivoima oli huomattavasti alhaisempi, noin 180–270 N, sekä tasaisempi kuin puristuskappaleilla (Kuvio 4).

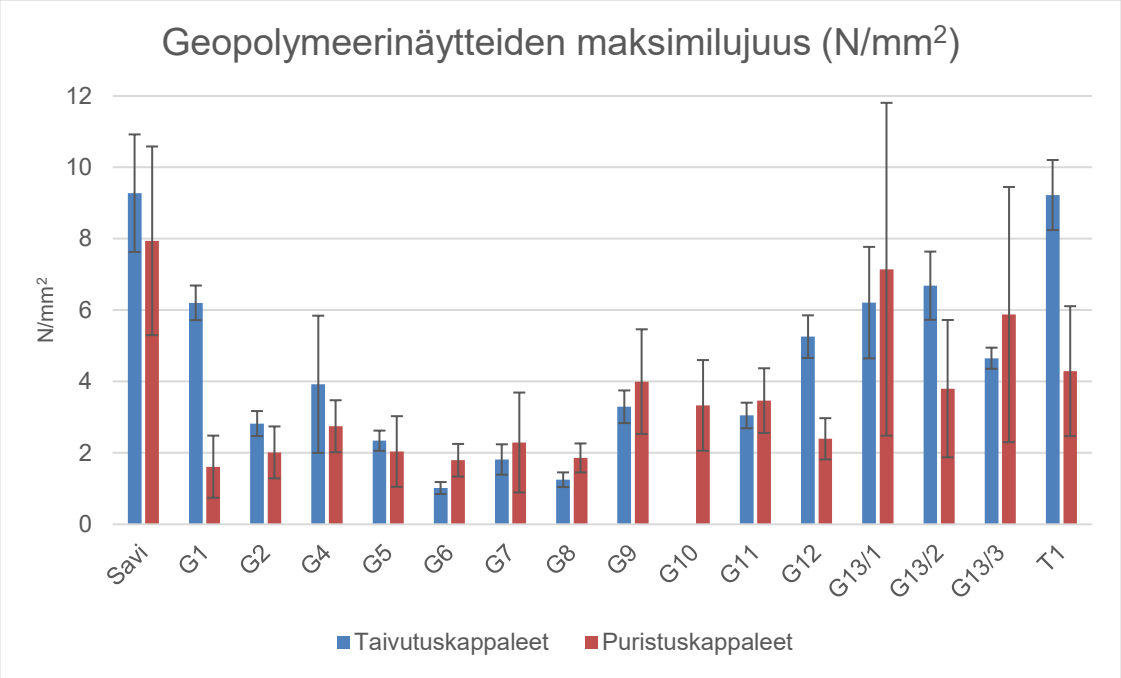
7.2 Geopolymeerinäytteiden tulokset

Geopolymeerimassojen näytekappaleista mitattiin puristus- ja taivutuslujuudet. Yritykset aikaansaada geopolymerisaatioreaktio pääasiassa heikensivät savimassaa. Ainoastaan reseptin G13 puristuslujuus N/mm^2 ylsi keskiarvollisesti lähelle vertailuna käytettyä pohjamassaa, ja yksittäisissä näytteissä puristuslujuus oli pohjamassaa suurempi (Taulukko 3 ja Kuvio 5). Myös suuren hajonnan takia erot eivät kuitenkaan ole merkittäviä.

Taulukko 3. Yhteenveto geopolymeerimassojen puristus- ja taivutuskokeista.

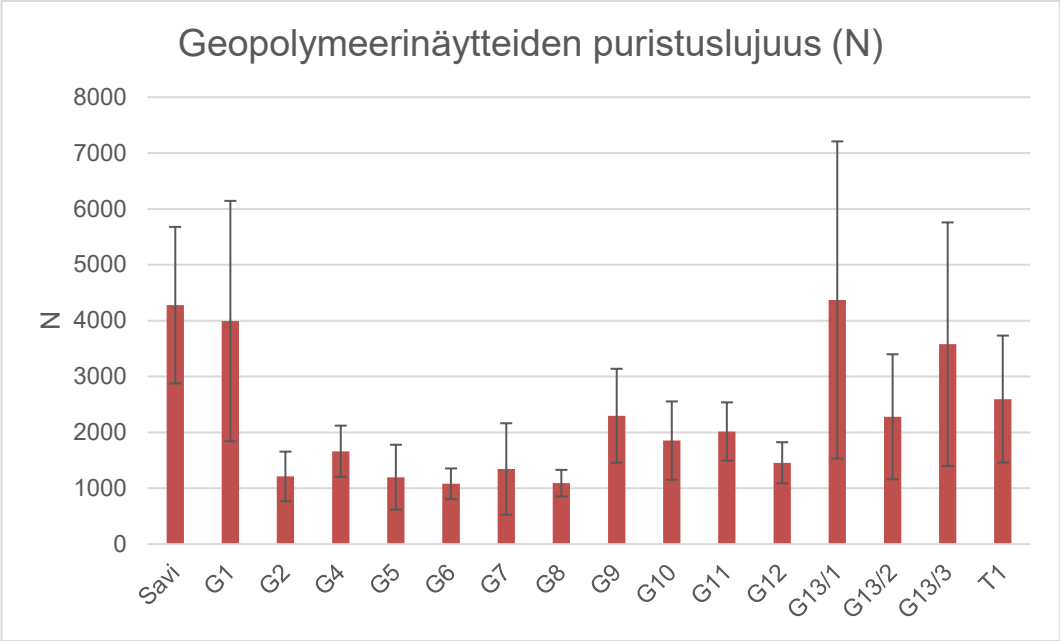
Yhteenveto geopolymeerimassojen puristus- ja taivutuskokeista					
		Taivutuskappaleet		**Puristuskappaleet**	
		Maksimivoima N	Maksimijännitys (N/mm^2)	Maksimivoima (N)	Maksimijännitys (N/mm^2)
Savi	Keskiarvo	244,1	9,3	4277,4	7,9
	Keskihajonta	45,6	1,6	1400,7	2,6
G1	Keskiarvo	196,2	6,2	3992,5	1,6
	Keskihajonta	16,4	0,5	2151,2	0,9
G2	Keskiarvo	92,1	2,8	1210,5	2,0
	Keskihajonta	11,4	0,4	445,1	0,7
G4	Keskiarvo	155,6	3,9	1662,2	2,7
	Keskihajonta	13,6	1,9	458,5	0,7
G5	Keskiarvo	70,7	2,3	1197,8	2,0
	Keskihajonta	7,9	0,3	580,4	1,0
G6	Keskiarvo	32,8	1,0	1079,8	1,8
	Keskihajonta	4,5	0,2	275,4	0,5
G7	Keskiarvo	58,5	1,8	1344,8	2,3
	Keskihajonta	13,0	0,4	818,2	1,4
G8	Keskiarvo	39,2	1,2	1091,2	1,9
	Keskihajonta	5,5	0,2	237,6	0,4
G9	Keskiarvo	103,7	3,3	2297,3	4,0
	Keskihajonta	13,8	0,5	840,8	1,5
G10	Keskiarvo	-	-	1852,9	3,3
	Keskihajonta	-	-	701,6	1,3
G11	Keskiarvo	96,2	3,0	2015,9	3,5
	Keskihajonta	12,3	0,4	521,5	0,9
G12	Keskiarvo	158,8	5,3	1455,9	2,4
	Keskihajonta	16,6	0,6	368,1	0,6
G13/1	Keskiarvo	200,7	6,2	4369,7	7,1
	Keskihajonta	51,1	1,6	2838,9	4,7
G13/2	Keskiarvo	224,1	6,7	2279,4	3,8
	Keskihajonta	31,5	1,0	1118,7	1,9
G13/3	Keskiarvo	157,8	4,7	3578,0	5,9
	Keskihajonta	10,8	0,3	2180,3	3,6
T1	Keskiarvo	319,3	9,2	2596,3	4,3
	Keskihajonta	37,9	1,0	1136,6	1,8

G3 massasta ei saatu vertailukelpoisia tuloksia ja G10 massasta ei saatu testattua taivutuskappaleita, minkä takia niiden tulokset puuttuvat taulukosta. Massojen nimissä Savi on pelkkä saven pohjamassa, T1 on tekstiilikuitumassa, ja massat G13/1–3 ovat sama massa eri kuivatusajoilla 1–3 viikkoa. Massat T1 ja G13 pohjautuvat massaan G1, ja niissä on samat ainesuhteet.



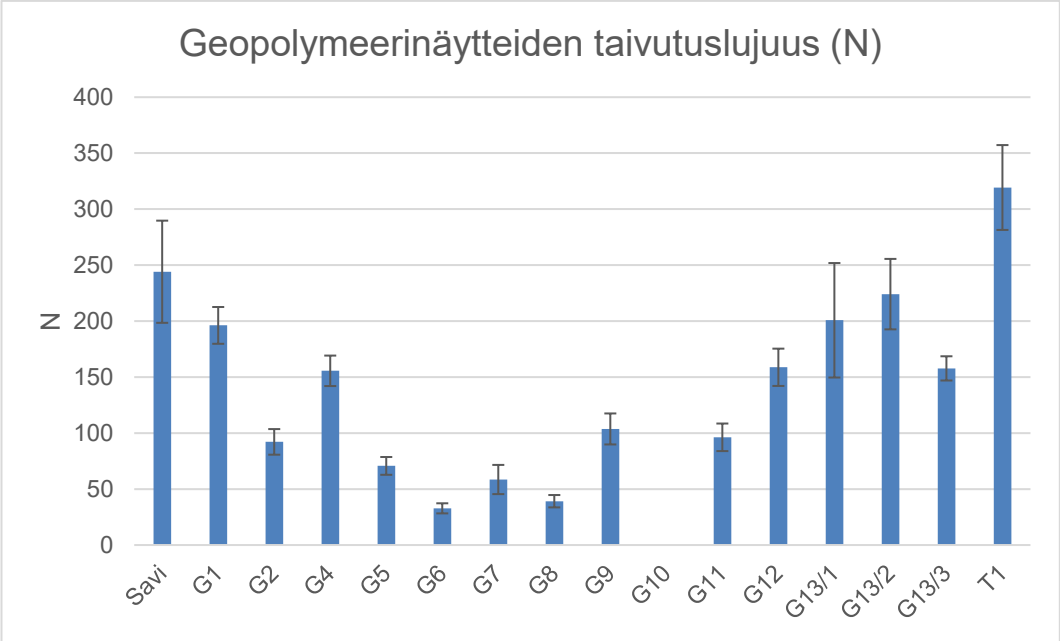
Kuvio 5. Geopolymeerinäytteiden maksimilujuus (N/mm^2).

Kuviosta 5 puuttuvat myös tulokset reseptiltä G3 sekä G10. Kuvaajasta voidaan päätellä, että geopolymerisaatioreaktiota ei tapahtunut massoissa, koska niiden lujuus jää alle vertailunäytteen. T1 taivutuskappaleita vahvisti sen sisältämä tekstiilikuitu.



Kuvio 6. Geopolymeerinäytteiden puristuslujuus (N).

Suurimmat puristuslujuudet Newtoneissa olivat massoilla G1 ja G13/1, joilla oli sama resepti aineiden sekoitusjärjestystä lukuun ottamatta. Lisäksi G13/1 resepti oli massaltaan 2,5-kertainen G1-massaan verrattuna, jotta siitä voitiin valmistaa kolme erää näytekappaleita. G13/1 reseptin puristuslujuus 4370 N oli savinäytteen tulosta 4280 N hiukan suurempi. Ero ei kuitenkaan ole merkittävä ja G13/1 näytteen keskihajonta on erittäin suuri.



Kuvio 7. Geopolymeerinäytteiden taivutuslujuus (N).

Taivutuskappaleissa kaikki näytteet jäivät vertailunäytettä heikommiksi maksimivoiman N suhteen, paitsi tekstiilikuitumassa T1, jossa tekstiilipöly lisäsi taivutuslujuutta. (Kuvio 7).

7.3 Kuivumisajan vaikutus lujuuteen

Kuten kuvioista 5–7 nähtiin, sekä maksimivoima N että maksimijännitys N/mm^2 vaihtelivat epälineaarisesti kuivumisajan pidentyessä. Tästä voidaan päätellä, että sekoitus on voinut olla epätasainen ja geopolymerisaatiota ei ole tapahtunut, tai sitä on tapahtunut vain osittain joissakin näytteissä. Puristuslujuudet olivat ensin suuremmat 1 viikon kuivatusajalla, mutta pienenivät 2 viikon kuivatusajalla ja nousivat hiukan 3 viikon kuivatusajan näytteissä. Taivutuslujuudet taas ensin kasvoivat 2 viikon kuivatusajan näytteissä ja sen jälkeen pienentyivät alle 1 viikon kuivatusajan tason. Muutamat yksittäiset puristuskappaleet olivat savinäytteitä vahvempia.

7.4 Tekstiilipölyn ja liiman vaikutus lujuuteen

Tekstiilipöly massassa T1 lisäsi taivutuslujuutta ja pienensi puristuslujuutta verrattuna geopolymeerimassaan G13, jossa oli sama pohja. Taivutuskappaleiden maksimivoima N lisääntyi 59 % ja maksimijännitys N/mm^2 49 % pelkkään geopolymeerimassaan verrattuna.

CMC-liimaa käytettiin G10 massassa 0,5 % kuiva-aineiden määrästä, jolloin massa imi paljon ylimääräistä vettä, ja näytteet murenivat ja halkeilivat jo kuivatusvaiheessa, minkä vuoksi G10 taivutuskappaleita ei ole lainkaan. Liimaa kokeiltiin massassa G12 vielä pienemmällä 0,15 % määrällä, mikä ei murentanut massaa, mutta ei myöskään vahvistanut sitä.

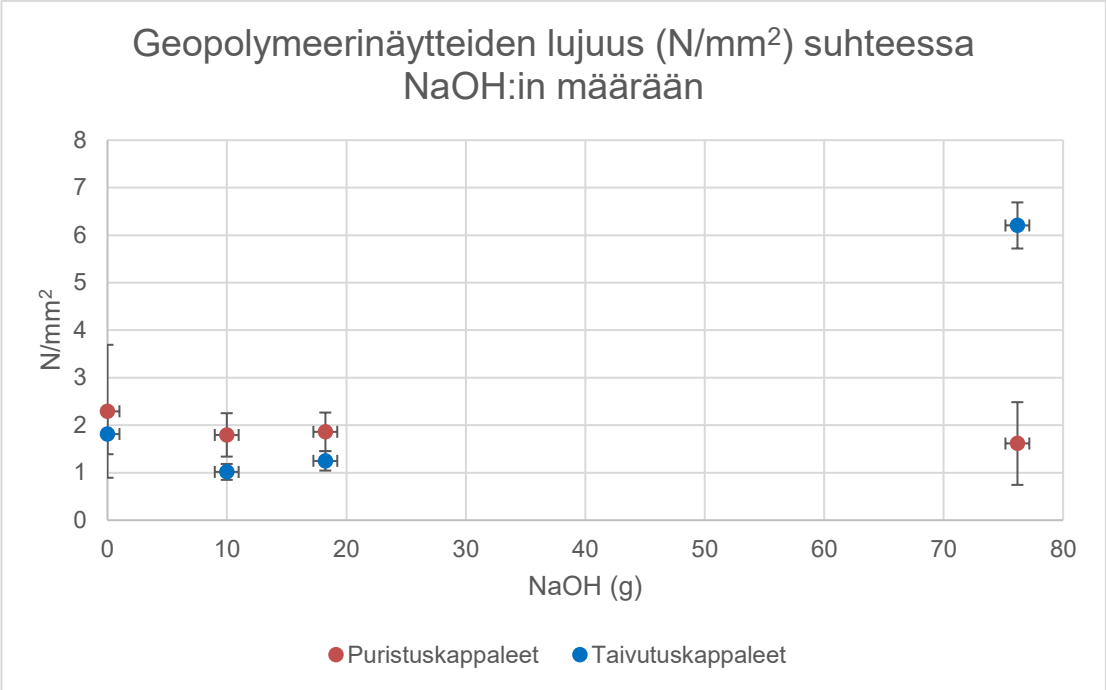
7.5 Natriumhydroksidin määrän vaikutus geopolymeerin lujuuteen

Reseptin G1 pohjalta haarukoitiin NaOH:in määrää reseptissä, koska näytteissä esiintyi effloresenssiä, mikä viittasi mahdollisesti liian suureen NaOH-liuoksen pitoisuuteen (Kuva 4).



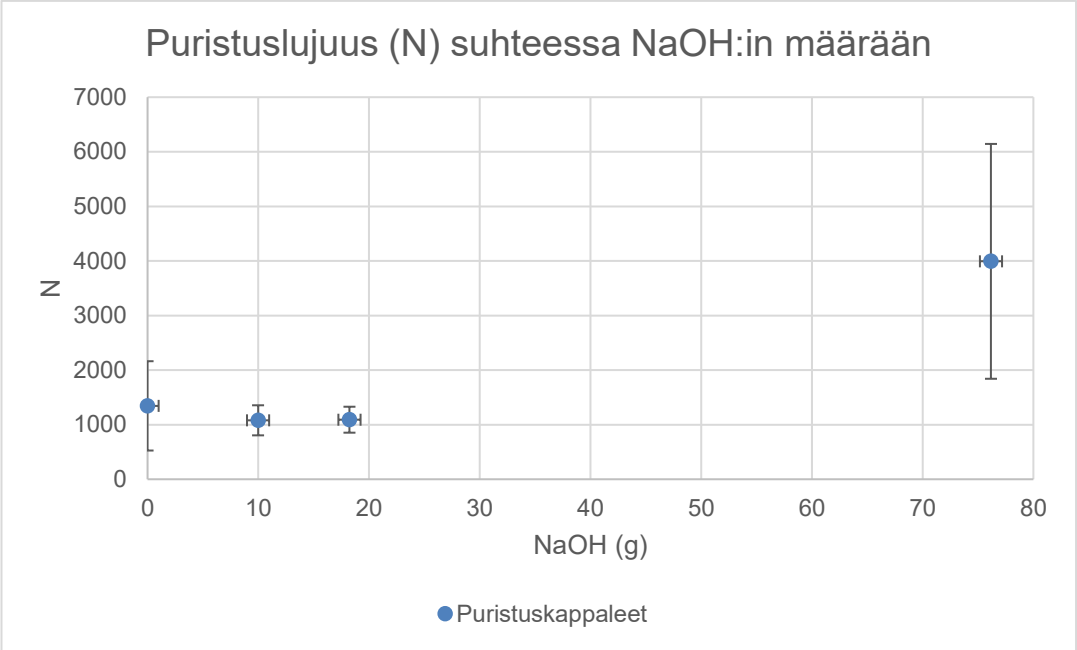
Kuva 4. Effloresenssiä esiintyi vaihtelevasti eri massoissa ja näytekappaleissa.

Alkuperäisen reseptin NaOH:in määrä oli arvioitu käyttäen Davidovitsin kehittämiä oksidisuhteita niin, että kaikki reseptin raaka-aineet, myös epäreaktiivinen savi, huomioitiin laskussa. Vertailutesteissä G1 ja G6-8 NaOH:in määrät olivat 0 g, 9,98 g, 18,24 g, ja 76,17 g (Kuvio 8).



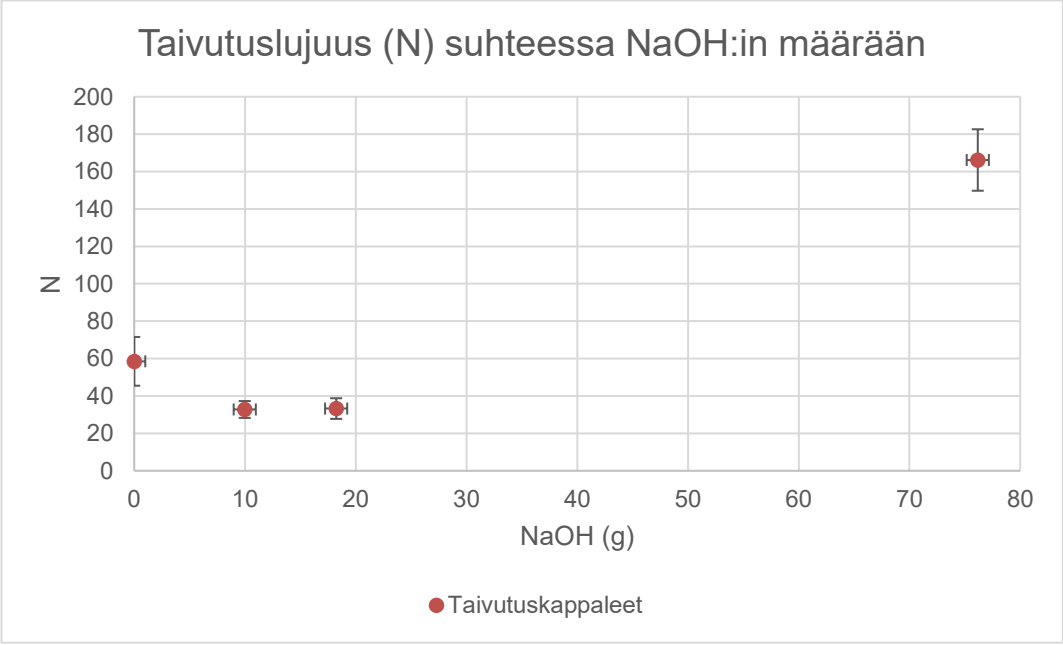
Kuvio 8. Geopolymeerinäytteiden lujuus (N/mm^2) suhteessa NaOH:in määrään.

Ilman NaOH:ia valmistetut näytteet olivat hiukan lujempia kuin vähän NaOH:ia sisältävät. Suuremmalla pitoisuudella oli lievästi negatiivinen vaikutus puristuslujuuteen, kun taas taivutuslujuutta se lisäsi. Samanlaista puristuslujuuden heikkenemistä suurella NaOH-pitoisuudella ei kuitenkaan tapahtunut samat ainesuhteet sisältävällä massalla G13 (Kuvio 5). Sekoituksella on todennäköisesti ollut vaikutusta asiaan.



Kuvio 9. Puristuslujuus (N) suhteessa NaOH:in määrään.

Maksimivoima N oli sekä puristus-, että taivutuskappaleilla suurempi näytteissä kokonaan ilman NaOH:ia kuin näytteissä, joissa sitä oli vähän, ja suurin NaOH-pitoisuus myös lisäsi lujuutta (Kuvio 9 ja 10.)



Kuvio 10. Taivutuslujuus (N) suhteessa NaOH:in määrään.

NaOH:in määrästä olisi ollut hyvä mitata vielä yksi keskivälin mittapiste, esimerkiksi 35 g NaOH:ia, mutta testattuihin määriin päädyttiin aineiden arvioitujen oksidisuhteiden perusteella.

Useissa tutkimuksissa on käytetty tätä työtä suurempia NaOH-pitoisuuksia, joten ongelma voi olla myös liian pieni reagoivan metakaoliinin määrä suhteessa NaOH:iin, jolloin osa siitä reagoi ilman kanssa näytteen pinnalla aiheuttaen effloresenssiä.

7.6 Koonti ja virheanalyysi

Pohjamassan sekaan haluttiin lisätä saven lisäksi mursketta, koska sitä käytetään yleisesti tiiliteollisuudessa kuivumiskutistuman pienentämiseksi. Murskeen vaikutus massan lujuuteen oli kuitenkin melko suuri, ja geopolymeeritiilen valmistuksen olisi voinut tehdä vaihtoehtoisesti myös pelkällä savella eri aineiden vaikutuksen minimoimiseksi. Tulokset ovat kuitenkin keskenään vertailukelpoisia, koska pohjamassan koostumus oli kaikissa massoissa sama. Oletuksena oli, että geopolymerisaatioreaktio tekisi massasta joka tapauksessa riittävän vahvaa. Hiekan ja tiilimurskan raekoko ei kuitenkaan ollut tasainen, mikä saattoi vaikuttaa tulosten keskihajontaan pienikokoisissa näytteissä suhteellisen paljon, jos niissä oli mukana suurempia kiven palasia.

Eri massojen sekoitusaikoja ei voitu standardisoida, koska eri lähtöaineet ja niiden suhteellinen osuus vaikuttivat paljon massan reologisiin ominaisuuksiin. Sekoitusaikaa jouduttiin välillä pidentämään esimerkiksi veden lisäyksen, epätasaisen sekoittumisen tai löysemmän massan takia. Yleiskone ei ollut paras vaihtoehto massan sekoittamiseen, koska massan koko oli suhteellisen pieni, jolloin se ei tarttunut taikinakoukkuun riittävästi vaan ohjautui helposti astian reunoille, josta sitä täytyi käännellä takaisin keskelle.

On huomattava, että kuivatusajan pituus vaikuttaa geopolymeerimateriaalien testituloksiin, koska joissakin massoissa lujuuden kehittyminen voi olla hitaampaa kuin toisissa, riippuen reaktion etenemisestä. Tässä työssä sillä ei ollut merkitystä, koska reaktiota ei syntynyt.

Käsin tehdyissä näytteissä oli pieniä eroavaisuuksia, kuten epätasaisuutta tai painaumia kappaleiden pinnassa. Savikappaleiden poistaminen muotista kosteana altisti ne venymille ja vääntymille, varsinkin kosteammissa massoissa. Nesteen määrä kokonaismassasta oli resepteissä 24,4–32,6 %, mutta nestettä saisi olla arviolta vähemmän kuin 25 %, koska jotkin näytteet olivat erittäin taipuisia ja kumimaisia verrattuna pelkkiin savinäytteisiin. Liian löysää massaa on hankala muotoilla näytteeksi, ja mitat pysyvät huonosti muotista poistettaessa. Vedestä kannattaa lisätä alkuun vain osa ja lisätä sitä tarvittaessa sekoituksen aikana, jos massa on liian kuivaa.

Näytteiden tulisi olla mahdollisimman sileitä ja tasalaatuisia luotettavien tulosten aikaansaamiseksi, minkä puute näkyikin joissain massoissa suurena keskihajontana. Myös massojen vaihteleva kosteus saattoi vaikuttaa lujuuteen siten, että haihtuva vesi jättää materiaalin huokoisemmaksi.

Tiilen puristuslujuus esitetään yleensä yksikössä MN/m^2 tai N/mm^2, jotka ovat suoraan verrannolliset keskenään. Tyypilliset tiilen puristuslujuuden arvot ovat 20–50 MN/m^2, joihin ei päästy, mutta toisaalta pienempien näytekappaleiden lujuus ei ole myöskään suoraan vertailukelpoinen kokonaisen tiilen antamiin lukemiin. Kuitenkin myös saven pohjamassan näytteisiin vertailtaessa geopolymeerimassojen lujuus jäi alhaisemmaksi.

Suuremmilla reagenssimäärillä päästiin korkeampiin lujuuksiin, kuten geopolymeerin valmistuksessa olikin ennakko-odotuksena, vaikka reaktiota ei tapahtunutkaan. Jostakin syystä koostumukseltaan samat, ja aineiden sekoitusjärjestystä ja massan kokonaismäärää lukuun ottamatta samanlaiset massat G1 ja G13/1 saivat muuten saman suuruusluokan arvoja, paitsi G1 puristuslujuudet Newtoneissa jäivät erittäin alhaiseksi. Tämän, sekä näytteiden yleisesti suurien keskihajontojen takia voidaan päätellä, että myös näytteiden valmistustavassa on kehitettävää.

8 Päätelmät ja kehitysehdotukset

Alkuperäinen oletus metakaoliinin reaktiivisuudesta ja sopivuudesta geopolymeeritiilen valmistukseen ei tämän tutkimuksen perusteella pitänyt sellaisenaan paikkaansa, ainakaan työssä käytetyillä resepteillä. Siitä huolimatta geopolymeeritiilien jatkokehitys on kannattavaa. Yksi mahdollinen lähtökohta jatkokehitykselle on reagenssien määrän nostaminen ja kaikkien käytettyjen aineiden koostumuksen analysointi. Tämä voisi helpottaa kemiallisen reaktion aikaansaamista, kun aineiden oksidisuhteet olisivat tiedossa.

Metakaoliinin määrä saattoi olla työssä liian alhainen, vaikka vastaavanlaisia 25 %:n massapitoisuuksia onkin käytetty muissa tutkimuksissa sekä metakaoliinilla että vähemmän reaktiivisella lentotuhkalla (Ahmad & Rashid 2022, 12; Provis & van Deventer 2009, 200). Kuitenkin, jos metakaoliinia tarvitaan työssä paljon enemmän, geopolymeerin ympäristövaikutus kasvaa hyvin suureksi. Tällöin kannattaisi harkita metakaoliinin vaihtamista lentotuhkaan, joka on vähemmän reaktiivista, mutta vähäpäästöisempää ja saadaan teollisuuden sivuvirtamateriaalista.

Lentotuhkapohjainen geopolymeeri ei tutkimusten mukaan myöskään heikkene pidemmällä aikavälillä, mikä voi käydä metakaoliinille. 28 päivän nopeutetut ikääntymistestit osoittavat, että lentotuhkapohjaisen geopolymeerin lujuus kasvaa ikääntyessä, kun taas metakaoliinipohjainen geopolymeeri alkoi hitaasti menettää lujuutta jo 28 päivässä huonelämpötilassa. (Provis & van Deventer 2009, 154.) Lentotuhkan käyttö vaatii todennäköisesti tiilikappaleiden lämpökäsittelyn uunissa matalissa, alle 100°C:n lämpötiloissa.

Myös muiden raaka-aineiden optimointi on reseptin kehityksessä oleellista, koska sekä NaOH että vesilasi nostavat geopolymeerin päästöjä merkittävästi, mutta vaikuttavat myös olennaisesti reaktion etenemiseen. Erilaisten teollisuuden sivuvirtamateriaalien käyttö voi parantaa tuotteen ympäristöystävällisyyttä.

Veden määrä olisi hyvä olla melko alhainen, jotta massan käsiteltävyys helpottuisi ja haihtuva vesi huokoistaisi materiaalia mahdollisimman vähän. Vaihtoehtoisesti myös päistä avoimien muottien vaihto astioihin, joissa on yhtenevät reunat voisi tulla kysymykseen, jolloin massa saa olla kosteampaa ja näytteet voidaan irrottaa niiden kuivuttua. Näytteistä saataisiin helpommin tasalaatuisia, ja valaminen olisi huomattavasti helpompaa.

Veden vaikutusta geopolymeeritiilen huokoisuuteen ja rakenteeseen voitaisiin myös tutkia, koska suurin osa aiemmasta tutkimuksesta koskee geopolymeeribetonia, jonka valmistus vaatii huomattavasti enemmän vettä. On mahdollista, että tiilimassan pienempi vesimäärä vähentää materiaalin huokoisuutta ja ikääntymisheikkenemistä.

Vaikka lujaa geopolymeeritiiltä ei tämän työn aikana saatu valmistettua, saatiin työssä selville paljon olennaista materiaalin valmistukseen liittyvää tietoa sekä käytännön kehitysehdotuksia prosessin parantamiseksi.

Lähteet

Ahmad, M. & Rashid, K. 2022. Novel approach to synthesize clay-based geopolymer brick: Optimizing molding pressure and precursors' proportioning. Construction and Building Materials. Vol. 322, Article 126472.

Betoni. n.d. Hiilidioksidipäästöjä vähennetään. Viitattu 17.5.2023. https://betoni.com/tietoa-betonista/betoni-rakennusmateriaalina/sementti-seosaineiden-kaytto/.

Bionova. 2017. Tiekartta rakennuksen elinkaaren hiilijalanjäljen huomioimiseksi rakentamisen ohjauksessa. Viitattu 11.5.2023. https://ym.fi/documents/1410903/38439968/Tiekartta-rakennuksen-elinkaaren-hiilijalanjaljen-huomioonottamiseksi-rakentamisen-ohjauksessa-4B3172BC_4F20_43AB_AA62_A09DA890AE6D-129197.pdf/1f3642e1-5d58-8265-40c1-337deeab782d/Tiekartta-rakennuksen-elinkaaren-hiilijalanjaljen-huomioonottamiseksi-rakentamisen-ohjauksessa-4B3172BC_4F20_43AB_AA62_A09DA890AE6D-129197.pdf?t=1603260760602.

Callister W.D & Rethwisch D.G. 2020. 10., global edition. Asia: John Wiley & Sons Pte Ltd.

ChemEurope.com. n.d.a. Alkali hydroxide. Viitattu 10.5.2023. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Alkali_hydroxide.html.

ChemEurope.com. n.d.b. Kaolinite. Viitattu 10.5.2023. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Kaolinite.html.

ChemEurope.com. n.d.c. Sodium hydroxide. Viitattu 18.5.2023. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Sodium_hydroxide.html.

ChemEurope.com. n.d.d. Sodium silicate. Viitattu 18.5.2023. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Sodium_silicate.html.

Davidovits J. 1982. Mineral polymers and methods of making them. US Patent No. 4,349,386. Viitattu 10.5.2023. https://patents.google.com/patent/US4349386A/en.

Duxson, P.; Mallicoat, S.W.; Lukey, G.C.; Kriven W.M. & van Deventer J.S.J. 2007. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 292, No 1, 8-20.

Encyclopaedia Britannica. n.d. Water glass. Viitattu 11.5.2023. https://www.britannica.com/science/water-glass.

Euro Chlor. 2019. How are chlorine and caustic soda made? Viitattu 11.5.2023. https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/.

European Commission. 2014. Resource efficiency opportunities in the building sector. Brussels: European Commission. COM(2014) 445. Viitattu 11.5.2023. https://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/SustainableBuildingsCommunication.pdf.

Forest.fi. 2021. CMC on metsän salaisin tuote – käyttökohteita on useita satoja. Finnish Forest Association. Viitattu 11.5.2023. https://forest.fi/fi/artikkeli/cmc-on-metsan-salaisin-tuote-kayttokohteita-on-useita-satoja/#b021e885.

Geopolymer Institute. 2006. What is a geopolymer? Introduction. Viitattu 6.4.2023. https://www.geopolymer.org/science/introduction/.

GTK. n.d. Hienorakeiset kerrostumat eli postglasiaaliset savet. Geologian tutkimuskeskus. Viitattu 9.5.2023. http://weppi.gtk.fi/aineistot/mp-opas/postsavikot.htm.

Iftikhar, S.; Rashid, K.; Ul Haq, E.; Zafar, I.; Alqahtani, F.K. & Khan, M.I. 2020. Synthesis and characterization of sustainable geopolymer green clay bricks: An alternative to burnt clay brick. Construction and Building Materials. Vol. 259, Article 119659.

Jylhä-Vuorio H. 2002. Keramiikan materiaalit. Saarijärvi: Gummerus Kirjapano Oy.

Provis, J. L.; Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? - A reexamination of existing results. Chemistry of Materials. Vol. 17, No 12, 3075-3085.

Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. 2009. Geopolymers - Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. Sawston: Woodhead Publishing.

Rakentamisen päästötietokanta. 2022. Poltettu tiili, punainen. Syke. Viitattu 11.5.2023. https://co2data.fi/rakentaminen/.

Rees, C. A., Provis, J. L., Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. 2007. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. Langmuir. Vol. 23, No 17, 9076-9082.

SFS-EN 196-1:2016, Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength. Helsinki: Suomen standardoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 771-1:2012 + A1:2015. Muurauskappaleiden spesifikaatiot. Osa 1: Poltetut tiilet. Helsinki: Suomen standardoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 772-1 + A1. Methods of test for masonry units. Part 1: Determination of compressive strength. Helsinki: Suomen standardoimisliitto SFS ry.

The Brick Industry Association. 2006. Manufacturing of Brick. Reston, Virginia. Viitattu 2.5.2023. https://www.gobrick.com/docs/default-source/read-research-documents/technicalnotes/9-manufacturing-of-brick.pdf?sfvrsn=0.

Tiili-info. 2023a. Tiili materiaalina. Suomen Tiiliteollisuusliitto ry. Viitattu 9.5.2023. https://www.tiili-info.fi/tiili-materiaalina/.

Tiili-info. 2023b. Poltetun tiilen ominaisuudet. Suomen Tiiliteollisuusliitto ry. Viitattu 9.5.2023. https://www.tiili-info.fi/tiili-materiaalina/poltetun-tiilen-ominaisuudet/.

Tiili-info. 2023c. Tiilen valmistus. Suomen Tiiliteollisuusliitto ry. Viitattu 10.5.2023. https://www.tiili-info.fi/tiili-materiaalina/tiilen-valmistus/.

Tiileri. 2015. Tekninen opas II. Viitattu 9.5.2023. Saatavilla https://tiileri.fi/tiilet-tiililaatat/esitteet/.

Wienerberger. 2023. Tiilen pääraaka-aine on savi. Viitattu 9.5.2023. https://www.wienerberger.fi/inspiroidu-tiilesta/tiilen-valmistus/savi-raaka-aineena.html.

Ympäristöministeriö. 2022. Happamien sulfaattimaiden kansallinen opas rakennushankkeisiin. Helsinki: Ympäristöministeriö. Viitattu 11.5.2023. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/163782.

Ympäristöministeriö. 2017. Vähähiilien rakentamisen tiekartta. Helsinki: Ympäristöministeriö. Viitattu 2.6.2023. https://ym.fi/vahahiilisen-rakentamisen-tiekartta.

Geopolymeerireseptit

Geopolymeerimassojen lähtöaineet (g)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	P1-3	T1
Kuivattu punasavijauhe (Tiileri/Seppälän Tiili Oy, Tarvasjoki)	438,8	522,1	174 (522)	468	468	438,9	438,8	438,9	438,9	438,7	438,8	438,8	1097,04 (438,816)	438,8
Betonihiekka (Finnsementti)	24,4	29	9,7 (29,1)	26	26	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	61,02 (24,408)	24,4
Tiilimurskajauhe (Seppälän tiili Oy)	24,4	29,2	9,7 (29,1)	26	26	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	61 (24,4)	24,4
NaOH (Scharlan ja Emplura)	76,17	79,56	13,162 (39,486)	65,66	34,35	9,98		18,235	1,241		0,979	76,23	190,45 (76,18)	76,1
Metakaoliini (MetaMax)	162,3	130	43,3 (129,9)	130	130	162,7	162,6	162,6	162,5	162,7	162,4	162,4	406,4 (162,56)	162,7
Kierrätystekstiilikuitupöly (Rester Oy)														5
CMC-liima (karboksimetyyliselluloosa) (Varnia Oy)										3,341		1		
Kuiva-aineet yhteensä	726,07	789,86	346,462	715,66	684,35	660,38	650,2	668,535	651,441	653,541	650,979	727,23	1915,91	731,4
Vesilasi (Varnia Oy)	40	5	96,6 (289,8)	58,2	26,3	40	40	40	0,6	0,7	1,2	40	100 (40)	40
Vesi	260	285	15	227	227	227	227	227	260	315	260	260	575	240
Neste yhteensä	300	290	111,6	285,2	253,3	267	267	267	260,6	315,7	261,2	300	675	280
NaOH molaarisuus (koko nestemäärä)	6,35	6,86	2,95	5,76	3,39	0,93	0,00	1,71	0,12	0,00	0,09	6,35	7,05	6,80
Metakaoliinin osuus saviseoksesta (%)	25,0	18,3	18,3	20,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0

Sulkeissa raaka-aineen alla on aineen valmistaja tai merkki.
Sulkeissa aineen massan alla on suuremman tai pienemmän massan suhteelliset määrät muihin massoihin verrattuna.
G1-12 ovat geopolymeerimassoja, P1-3 pitkän kuivatusajan massa, ja T1 tekstiilikuitumassa.