

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Наташа М. Марјановић

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА
ВЕЗИВНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ
АЛКАЛНО АКТИВИРАНОГ
ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА И ЗГУРЕ ВИСОКЕ
ПЕЋИ**

докторска дисертација

Београд, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nataša M. Marjanović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF BINDING MATERIALS BASED ON
ALKALI-ACTIVATED FLY ASH AND
BLAST FURNACE SLAG**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Коментори:

1. Проф. др Рада Петровић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
2. Др Мирослав Комљеновић, научни саветник, Универзитет у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања

Чланови комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

1. Проф. др Рада Петровић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
2. Др Мирослав Комљеновић, научни саветник, Универзитет у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања
3. Проф. др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
4. Др Снежана Грујић, ванредни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
5. Др Љиљана Петрашиновић-Стојкановић, научни саветник, Универзитет
у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања

Датум одбране:

Ова докторска дисертација представља покушај да се резултатима добијеним при спроведеним истраживањима да допринос проучавању и развоју алкално активираних везивних материјала. У току њене израде била ми је потребна помоћ многих људи којима овом приликом желим да се захвалим од свега срца.

Посебно место међу онима који су допринели реализацији ове докторске дисертације свакако заузима др Мирослав Комљеновић коме дугујем захвалност за помоћ у одабиру теме, велики подстрек у раду у току свих фаза истраживања, као и за све корисне примедбе и сугестије које су допринеле обликовању ове докторске дисертације.

Захваљујем се проф. Ради Петровић, која је била толико великодушна да ми посвети своје време и стручност, на пруженој подршци, саветима и смерницама у току писања дисертације.

Захваљујем се др Љиљани Петрашиновић-Стојкановић, проф. Ђорђу Јанаћковићу и др Снежани Грујић на времену које су ми посветили и сугестијама које су допринеле квалитету ове дисертације.

Експериментални рад највећим делом спроведен је у лабораторији за бетон и везива Института за путеве у Београду, где је извршена синтеза узорака и испитивање физичко-механичких карактеристика пасте и малтера (време везивања, чврстоће на савијање и притисак, скупљање при сушењу). Велику захвалност изражавам мр Михаилу Ришумовићу и његовом тиму на свесрдној помоћи и увек ведрој и пријатној атмосфери у току рада.

Захваљујем се др Александри Росић са Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду на минералошким испитивањима узорака методом рендгенске структурне анализе и помоћи приликом тумачења и интерпретације резултата испитивања.

Такође се захваљујем и др Смиљи Марковић са Института техничких наука српске академије наука и уметности на драгоцену помоћи указану приликом мерења и анализе расподеле величине честица полазних и механички активираних електрофилтерских пепела.

Изражавам захвалност и др Катарини Радуловић са Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду за помоћ у вези структурних испитивања узорака методом инфрацрвене спектроскопске анализе.

Посебно се захваљујем колегиницама и колегама из Института за мултидисциплинарна истраживања ценећи разумевање и пажњу коју су ми пружили током израде ове докторске дисертације, као и њихову стручну и пријатељску помоћ.

На крају, али никако последњима, захваљујем се мојој породици и пријатељима који су овој докторској дисертацији допринели својим неизмерним стрпљењем, непрекидним интересовањем и несебичном подршком током свих ових година.

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ВЕЗИВНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ
АЛКАЛНО АКТИВИРАНОГ ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА И ЗГУРЕ ВИСОКЕ ПЕЋИ**

Резиме

Извршена је синтеза и карактеризација везивних материјала на бази алкално активираниог индустријског отпадног материјала:

- смеше електрофилтерског пепела и згуре високе пећи и
- механички активираниог електрофилтерског пепела.

Синтеза везива на бази алкално активирание смеше електрофилтерског пепела и згуре високе пећи извршена је употребом раствора натријум-силиката као активатора, на температури од 95 °C у току 24 h и при различитим условима синтезе: различитим масеним уделима електрофилтерског пепела и згуре високе пећи (100-0; 75-25; 50-50; 25-75; 0-100), различитим вредностима модула активатора ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 0,5; 1,0; 1,5) и различитој концентрацији активатора (% Na_2O : 4; 7; 10). Испитиван је утицај услова синтезе на физичко-механичке и структурне карактеристике синтетисаних везива. Утврђено је да чврстоће на савијање и притисак синтетисаних везива у највећој мери зависе од састава смеше и односа вода/везиво. Време везивања у великој мери зависи од концентрације активатора, а скупљање при сушењу од температуре реакције у прва 24 сата. На основу детаљне карактеризације структуре синтетисаних везива закључено је да продукти реакције алкалне активације у погледу хемијског састава и структуре зависе од састава смеше. Главни продукт алкалне активације електрофилтерског пепела је натријум-алумосиликатни гел (N-A-S-H гел). Главни продукти алкалне активације згуре високе пећи су калцијум-силикохидратни гел са супституцијом силицијума алуминијумом у структури (C-A-S-H гел) и хидроталкит. При уделу згуре од 25% у смеси као главни продукт реакције формира се N-A-S-H гел са делимично инкорпорираним Ca^{2+} у структури, или C-N-A-S-H гел. При уделима згуре од 50-75%, продукти реакције састоје се од C-A-S-H гела и C-N-A-S-H гела измешених у структури на нанометарском нивоу. Закључено је да је присуство

згуре високе пећи у смеси са електрофилтерским пепелом утицало на повећану реактивност електрофилтерског пепела у реакцији алкалне активације услед снижења односа вода/везиво и доступности растворљивог Ca^{2+} у току реакције алкалне активације. Пораст удела згуре у смеси утиче на пораст садржаја растворљивог Ca^{2+} у систему и преципитације С-А-S-Н гела. Преципитати С-А-S-Н гела имају улогу центара нуклеације око којих се формира и гради мрежа (С)-N-A-S-Н гела већег степена полимеризације доприносећи већој компактности везива и високој чврстоћи на притисак.

Синтеза везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП извршена је употребом натријум-силиката као активатора, на температури од 95 °C у току 4 h. Електрофилтерски пепео је претходно механички активиран у високоенергетском планетарном млину са куглама. Испитиван је утицај механичке активације на механичке и структурне карактеристике синтетисаних везива. Утврђено је да механичка активација електрофилтерског пепела у трајању од 15 минута утиче на изванредан пораст чврстоћа на савијање и притисак синтетисаних везива. Утврђено је да је главни продукт реакције алкалне активације механички активираниог електрофилтерског пепела N-A-S-Н гел. На основу детаљне карактеризације синтетисаних везива закључено је да је механичка активација електрофилтерског пепела утицала на повећану реактивност електрофилтерског пепела у реакцији алкалне активације, услед смањења величине честица електрофилтерског пепела, снижења односа вода/везиво и веће доступности растворљивог Al^{3+} у току реакције алкалне активације. Доступни Al^{3+} реагује са реактивним силикатним врстама раствору градећи центре нуклеације око којих се формира и даље гради мрежа N-A-S-Н гела већег степена полимеризације доприносећи већој компактности везива и високој чврстоћи на притисак.

Кључне речи: електрофилтерски пепео, згура високе пећи, алкална активација, механичка активација, физичко-механичка својства, микроструктура

Научна област: Хемија и хемијска технологија

УДК број: 66.017:612.121:666.952:669.162.275.2

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BINDING MATERIALS BASED ON ALKALI-ACTIVATED FLY ASH AND BLAST FURNACE SLAG

Abstract

Synthesis and characterization of binding materials based on alkali-activated industrial waste material was conducted, involving:

- blends of fly ash and blast furnace slag and
- mechanically activated fly ash.

Synthesis of binders based on alkali-activated blends of fly ash and blast furnace slag was conducted by use of sodium silicate solution as an activator, at the temperature of 95 °C during 24 h, with different synthesis conditions: different fly ash - blast furnace slag mass ratios (100-0; 75-25; 50-50; 25-75; 0-100), different moduli of the activator ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 0.5; 1.0; 1.5) and different activator concentration (% Na_2O : 4; 7; 10). Influence of synthesis conditions on physical-mechanical and structural characteristics of synthesized binders was investigated. It was found that the flexural and compressive strengths mostly depended on the composition of the blends and the water/binder ratio. The setting time highly depended on the activator concentration, while the drying shrinkage was mostly affected by the reaction temperature during the first 24 h. Based on detailed structural characterization of the synthesized binders it was concluded that the chemical composition of alkali activation reaction products varied as a function of the blend composition. The main reaction product of alkali-activated fly ash is sodium-aluminosilicate gel (N-A-S-H gel). The main reaction product of alkali-activated blast furnace slag are calcium silicate hydrate gel with substituted silicon by aluminum in the structure (C-A-S-H gel) and hydrotalcite. With the 25% content of slag in the blend the N-A-S-H gel with partially incorporated Ca^{2+} in the structure, or C-N-A-S-H gel, was formed as the main reaction product. With the 50-75% content of slag in the blend the reaction products comprised of C-A-S-H gel and C-N-A-S-H gel intermixed within the structure on a nanometer level. It was concluded that the presence of blast furnace slag in the blend with fly ash affected the improved reactivity of fly ash in the reaction of alkali activation due to lowering the water/binder ratio and the availability of soluble

Ca^{2+} during alkali activation reaction. The increase of slag in the blend caused the increase in soluble Ca^{2+} content in the system and the precipitation of C-A-S-H gel. The precipitates of C-A-S-H gel act as nucleation sites for the formation and growth of (C)-N-A-S-H gel with higher polymerization degree, thus contributing to better compactness and high compressive strength.

Synthesis of binders based on mechanical and alkali activation of fly ash was conducted by use of sodium silicate solution as an activator, at the temperature of 95 °C during 24 h. Prior to alkali activation, fly ash was mechanically activated in high energy planetary ball mill. The influence of mechanical activation of fly ash on mechanical and structural characteristics of synthesized binders was investigated. It was found that mechanical activation of fly ash for 15 minutes affected remarkable increase of flexural and compressive strengths of the synthesized binders. It was found that the main alkali activation reaction product of mechanically activated fly ash is N-A-S-H gel. Based on detailed structural characterization of the synthesized binders it was concluded that mechanical activation of fly ash affected the improved reactivity of fly ash in the reaction of alkali activation due to reducing fly ash particle size, lowering the water/binder ratio and higher availability of soluble Al^{3+} during alkali activation reaction. Available Al^{3+} reacts with reactive silicate species in the solution forming the nucleation sites for the formation and growth of N-A-S-H gel with higher polymerization degree, thus contributing to better compactness and high compressive strength.

Keywords: fly ash, blast furnace slag, alkali activation, mechanical activation, physical-mechanical properties, microstructure

Scientific field: Chemistry and chemical technology

UDC: 66.017:612.121:666.952:669.162.275.2

Листа термина и скраћеница коришћених у тексту

ЕФП – Електрофилтерски пепео

ТЕ – Термоелектрана

Полазни ЕФП – узорак ЕФП који није механички (ни алкално) активиран

Натријум-силикат, алкални активатор, активатор

Реакција алкалне активације, алкална активација

Алкално активирано везиво

АА ЕФП – Везиво на бази алкално активираног ЕФП, алкално активирани ЕФП

Пасте алкално активираног ЕФП

Малтери алкално активираног ЕФП

ЗВП – Згура високе пећи

Полазна ЗВП – узорак ЗВП који није алкално активиран

АА ЗВП – Везиво на бази алкално активираних смеше ЗВП, алкално активирана ЗВП

Пасте алкално активираних ЗВП

Малтери алкално активираних ЗВП

Смеша ЕФП-ЗВП

АА ЕФП-ЗВП – Везиво на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП, алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП

Пасте алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП

Малтери алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП

Механичка активација

МА ЕФП – Механички активирани ЕФП

Везиво на бази алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП, везиво на бази механички и алкално активираних ЕФП

ААМА ЕФП – Механички и алкално активирани ЕФП

Пасте механички и алкално активираних ЕФП

Пасте алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Малтери механички и алкално активираних ЕФП

Малтери алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

N-A-S-H гел – натријум-алумосиликатни гел, геополимерни гел

C-S-H гел – калцијум-силикохидратни гел

C-A-S-H гел – калцијум-алумосиликохидратни гел (C-S-H гел) са супституцијом силицијума алуминијумом у структури

ЦЕМ II – Портланд-композитни цемент (CEM II/B-M (S-L) 42.5N)

РСА – Рендгенска структурна анализа

ИЦСА – Инфрацрвена спектроскопска анализа

СЕМ – Скенирајућа електронска микроскопија

ЕДС – Енергетско дисперзивна спектроскопска анализа

Листа слика:

Слика 2.1. Морфологија честица ЕФП: а) ценосфера, б) плеросфера..... *стр.* 12

Слика 2.2. Модел алкалне активације алумосиликатних материјала..... *стр.* 14

Слика 2.3. Структура N-A-S-H гела..... *стр.* 15

Слика 2.4. Дифрактограми (РСА) полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП употребом различитих активатора..... *стр.* 20

Слика 2.5. Спектри (ИЦСА) полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП раствором натријум-силиката при са различитом односу чврсто/течно (ч/т)..... *стр.* 21

Слика 2.6. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираниог ЕФП употребом различитих активатора: а) раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, б) раствор NaOH , в) раствор натријум-силиката модула 0,5, г) раствор натријум-силиката модула 1,5..... *стр.* 23

Слика 2.7. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП употребом различитих активатора..... *стр.* 25

Слика 2.8. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираниог ЕФП у зависности од удела fine фракције (честица мањих од 43 μm)..... *стр.* 27

Слика 2.9. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираниог ЕФП у зависности од модула и концентрације активатора..... *стр.* 28

Слика 2.10. Време везивања пасте алкално активираниог ЕФП и чврстоћа на притисак бетона алкално активираниог ЕФП у зависности од садржаја CaO у полазном ЕФП..... *стр.* 32

- Слика 2.11.** Скупљање при сушењу малтера алкално активiranог ЕФП у зависности од времена и температуре реакције у току прва 24 h..... *стр.* 33
- Слика 2.12.** Морфологија честица самлевене ЗВП..... *стр.* 36
- Слика 2.13.** Модел алкалне активације ЗВП..... *стр.* 37
- Слика 2.14.** Структура С-S-H гела..... *стр.* 39
- Слика 2.15.** Структура С-A-S-H гела: а) неумрежени силикатни ланци, б) умрежени силикатни ланци..... *стр.* 39
- Слика 2.16.** Дифрактограми (РСА) полазне ЗВП и алкално активиране ЗВП употребом различитих активатора..... *стр.* 43
- Слика 2.17.** Спектри (ИЦСА) полазне ЗВП и алкално активиране ЗВП употребом различитих активатора..... *стр.* 45
- Слика 2.18.** Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активиране ЗВП (АА ЗВП) употребом раствора натријум-силиката или NaOH): а, в) полазна ЗВП активирана при концентрацији од 7% Al₂O₃ (7А); б, г) полазна ЗВП активирана при концентрацији од 12% Al₂O₃ (12А)..... *стр.* 46
- Слика 2.19.** Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активиране ЗВП раствором натријум-силиката..... *стр.* 48
- Слика 2.20.** Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа: атомски однос Mg/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних ЗВП са различитим садржајем Al₂O₃..... *стр.* 49
- Слика 2.21.** Чврстоћа на савијање малтера алкално активиране ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора..... *стр.* 51

Слика 2.22. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора..... *стр.* 52

Слика 2.23. Почетак везивања пасти алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора..... *стр.* 54

Слика 2.24. Крај везивања пасти алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора..... *стр.* 54

Слика 2.25. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП у зависности од времена и температуре реакције..... *стр.* 56

Слика 2.26. Модел реакције алкалне активације смеше алумосиликатног и калцијум-силикатног материјала..... *стр.* 59 и 60

Слика 2.27. Дифрактограми (РСА) алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 64

Слика 2.28. Спектри (ИЦСА) алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 65

Слика 2.29. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП при различитим уделима ЗВП у смеси: а) удео ЗВП 10%, б) удео ЗВП 50%..... *стр.* 67

Слика 2.30. Чврстоћа на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na_2O *стр.* 69

Слика 2.31. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na_2O *стр.* 69

Слика 2.32. Почетак везивања пасти алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП у зависности од удела ЗВП у смеши..... *стр.* 71

Слика 2.33. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na₂O..... *стр.* 74

Слика 2.34. Принцип рада планетарног млина са куглама..... *стр.* 76

Слика 2.35. Расподела величина честица полазног/механички активираних ЕФП..... *стр.* 79

Слика 2.36. Дифрактограми (РСА) полазног/механички активираних ЕФП..... *стр.* 81

Слика 2.37. Спектри (ИЦСА) полазног/механички активираних ЕФП..... *стр.* 82

Слика 2.38. Микроструктура (СЕМ) полазног/механички активираних ЕФП: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП у вибро-млину..... *стр.* 83

Слика 2.39. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП..... *стр.* 85

Слика 2.40. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП..... *стр.* 86

Слика 2.41. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП..... *стр.* 87

Слика 2.42. Чврстоћа на притисак пасти на бази алкално активiranог ЕФП: полазног ЕФП, ЕФП класификоване величине честица (фракција до 3 μm) и механички активiranог ЕФП у зависности од концентрације активатора..... *стр.* 89

Слика 2.43. Чврстоћа на притисак пасти алкално активiranог полазног/механички активiranог ЕФП у зависности од времена механичке активације и температуре реакције..... *стр.* 90

Слика 4.1. Дифрактограми (РСА) полазних ЕФП и ЗВП..... *стр.* 102

Слика 4.2. Чврстоћа на савијање малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора..... *стр.* 104

Слика 4.3. Чврстоћа на притисак малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора..... *стр.* 105

Слика 4.4. Изглед малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при концентрацији активатора од 4% Na_2O : а) ЕФП 100, б) ЕФП-ЗВП 75-25, в) ЕФП-ЗВП 50-50 и г) ЕФП-ЗВП 25-75..... *стр.* 106

Слика 4.5. Изглед малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при концентрацији активатора од 10% Na_2O : а) ЕФП 100, б) ЕФП-ЗВП 50-50, в) ЕФП-ЗВП 25-75 и г) ЗВП 100..... *стр.* 108

Слика 4.6. Однос чврстоћа на савијање и притисак малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 109

Слика 4.7. Чврстоћа на савијање малтера алкално активirаних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше и односа вода/везиво..... *стр.* 111

Слика 4.8. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше и односа вода/везиво..... *стр.* 111

Слика 4.9. Почетак везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора..... *стр.* 113

Слика 4.10. Крај везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора..... *стр.* 114

Слика 4.11. Почетак везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од односа вода/везиво..... *стр.* 116

Слика 4.12. Крај везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од односа вода/везиво..... *стр.* 117

Слика 4.13. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од времена и услова алкалне активације..... *стр.* 118

Слика 4.14. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 120

Слика 4.15. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 122

Слика 4.16. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП: а) ЕФП 100 ($n = 1,5$; 10 % Na_2O); б) ЕФП-ЗВП 50-50 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O); в) ЕФП-ЗВП 25-75 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O) и г) ЗВП 100 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O)..... *стр.* 124

Слика 4.17. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП: а) ЕФП 100 ($n = 1,5$; 10% Na_2O), б) ЕФП-ЗВП 25-75 ($n = 1,0$; 10% Na_2O), в) ЗВП 100 ($n = 1,0$; 10% Na_2O)..... *стр.* 126

Слика 4.18. Атомски однос Al/Si и Ca/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 128

Слика 4.19. Атомски однос Mg/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 128

Слика 4.20. Атомски однос Na/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 129

Слика 4.21. Атомски однос Na/Al и Ca/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 129

Слика 4.22. Корелација чврстоће на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и односа: а) Ca/Si б) Al/Si у матриксу..... *стр.* 134

Слика 4.23. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и односа: а) Ca/Si и б) Al/Si у матриксу..... *стр.* 135

Слика 4.24. Расподела величина честица полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ А..... *стр.* 138

Слика 4.25. Расподела величина честица полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б..... *стр.* 139

Слика 4.26. Расподела величина честица полазног/механички активираних ЕФП Колубара..... *стр.* 140

Слика 4.27. Расподела величина честица полазног/механички активираних ЕФП Костолац Б₁..... *стр.* 141

Слика 4.28. Дифрактограми (РСА) полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 143*

Слика 4.29. Спектри (ИЦСА) полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б..... *стр. 145*

Слика 4.30. Микроструктура (СЕМ) полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б: а, в) полазни ЕФП и б, г) механички активирани ЕФП..... *стр. 146*

Слика 4.31. Изглед малтера алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП..... *стр. 149*

Слика 4.32. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 151*

Слика 4.33. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 152*

Слика 4.34. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираних полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б: а, в) полазни ЕФП и б, г) механички активирани ЕФП..... *стр. 153*

Слика 4.35. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа везива на бази полазног/механички активираних ЕФП ТЕНТ Б: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП..... *стр. 154*

Слика 4.36. Атомски однос Na/Si и Na/Al у матриксу алкално активираних везива на бази полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 157*

Слика 4.37. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и карактеристичног пречника честица ЕФП: а) d_{10} и б) d_{50} *стр.* 161

Слика 4.38. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа вода/везиво..... *стр.* 163

Слика 4.39. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа Al/Si у матриксу..... *стр.* 164

Слика 4.40. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа Na/Al у матриксу..... *стр.* 165

Листа табела:

Табела 2.1. Чврстоћа на притисак пасти алкално активираниог ЕФП у зависности од услова синтезе..... *стр.* 30

Табела 2.2. Карактеристичне вредности пречника честица полазног/механички активираниог ЕФП..... *стр.* 79

Табела 3.1. Састав смеша ЕФП-ЗВП и услови алкалне активације..... *стр.* 95

Табела 3.2. Услови алкалне активације полазних/механички активираних ЕФП..... *стр.* 98

Табела 4.1. Хемијски састав полазних ЕФП и ЗВП..... *стр.* 101

Табела 4.2. Однос вода/везиво при синтези малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 110

Табела 4.3. Однос вода/везиво при синтези пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 115

Табела 4.4. Састав малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и услови синтезе код испитивања скупљања при сушењу..... *стр.* 118

Табела 4.5. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП..... *стр.* 127

Табела 4.6. Хемијски састав полазних ЕФП..... *стр.* 137

Табела 4.7. Карактеристичне вредности пречника честица полазних/механички активираних ЕФП..... *стр.* 142

Табела 4.8. Однос вода/везиво и чврстоће на савијање и притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 148*

Табела 4.9. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у матриксу везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП..... *стр. 156*

Садржај

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	3
2.1. Алкално активирана везива.....	3
2.1.1. Алкални активатори.....	4
2.1.1.1. Алкални хидроксиди.....	5
2.1.1.2. Алкални силикати.....	6
2.1.1.3. Алкални карбонати, сулфати и алуминати.....	8
2.1.2. Класификација алкално активираних везива.....	9
2.2. Систем $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ - Алкално активирана везива са ниским садржајем калцијума	9
2.2.1. Синтеза везива на бази алкално активираног ЕФП.....	11
2.2.1.1. ЕФП.....	11
2.2.1.2. Механизам алкалне активације ЕФП.....	12
2.2.2. Структура продуката алкалне активације ЕФП и методе карактеризације.....	14
2.2.2.1. Структура N-A-S-H гела.....	14
2.2.2.1.1. Силицијум у структури N-A-S-H гела.....	15
2.2.2.1.2. Алуминијум у структури N-A-S-H гела.....	17
2.2.2.1.3. Алкални катјони у структури N-A-S-H гела.....	18
2.2.2.2. Методе карактеризације.....	19
2.2.2.2.1. Рендгенска структурна анализа (РСА).....	19
2.2.2.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа (ИЦСА).....	20
2.2.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) и енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа.....	22
2.2.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираног ЕФП.....	25
2.2.3.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	25
2.2.3.2. Време везивања.....	31
2.2.3.3. Скупљање при сушењу.....	32

2.3. Систем $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ - Алкално активирана везива са високим садржајем калцијума.....	34
2.3.1. Синтеза везива на бази алкално активирани ЗВП.....	34
2.3.1.1. ЗВП.....	34
2.3.1.2. Механизам алкалне активације ЗВП.....	36
2.3.2. Структура продуката алкалне активације ЗВП и методе карактеризације.....	38
2.3.2.1. Структура С-А-S-Н гела.....	38
2.3.2.1.1. Силицијум у структури С-А-S-Н гела.....	40
2.3.2.1.2. Алуминијум у структури С-А-S-Н гела.....	41
2.3.2.1.3. Алкални катјони у структури С-А-S-Н гела.....	41
2.3.2.2. Методе карактеризације.....	42
2.3.2.2.1. Рендгенска структурна анализа.....	42
2.3.2.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	44
2.3.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	46
2.3.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активирани ЗВП.....	50
2.3.3.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	50
2.3.3.2. Време везивања.....	53
2.3.3.3. Скупљање при сушењу.....	55
2.4. Хибридни систем $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O} + (\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ – алкално активирана смеша ЕФП-ЗВП.....	56
2.4.1. Синтеза везива на бази алкално активирани смеше ЕФП-ЗВП.....	58
2.4.1.1. Механизам алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП.....	58
2.4.1.2. Структура продуката алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП.....	61
2.4.2. Методе карактеризације везива на бази алкално активирани смеше ЕФП-ЗВП.....	63
2.4.2.1. Рендгенска структурна анализа.....	63
2.4.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	64

2.4.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	66
2.4.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП.....	68
2.4.3.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	68
2.4.3.2. Време везивања.....	71
2.4.3.3. Скупљање при сушењу.....	73
2.5. Синтеза, структура и својства везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.....	75
2.5.1. Механичка активација.....	75
2.5.2. Механичка активација ЕФП.....	77
2.5.3. Методе карактеризације механички активираних ЕФП.....	78
2.5.3.1. Расподела величина честица.....	78
2.5.3.2. Рендгенска структурна анализа.....	80
2.5.3.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	81
2.5.3.4. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопија.....	82
2.5.4. Механичка и алкална активација ЕФП.....	83
2.5.5. Методе карактеризације везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.....	84
2.5.5.1. Рендгенска структурна анализа.....	85
2.5.5.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	86
2.5.5.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	87
2.5.6. Својства везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.....	88
2.5.6.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	88
2.6. Могућност примене алкално везивних материјала на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП (и механички активираних ЕФП).....	91
2.7. Предмет и циљ докторске дисертације.....	92

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА.....	94
3.1. Материјали.....	94
3.2. Синтеза везивних материјала на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП.....	94
3.2.1. Синтеза везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	94
3.2.1.1. Припрема малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	94
3.2.1.2. Припрема пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	96
3.2.2. Синтеза везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.....	97
3.2.2.1. Припрема малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП.....	97
3.2.2.2. Припрема пасти алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП.....	99
3.3. Методе испитивања и карактеризације.....	99
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	101
4.1. Карактеризација везивних материјала на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	101
4.1.1. Својства полазних ЕФП и ЗВП.....	101
4.1.2. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	103
4.1.2.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	103
4.1.2.1.1. Утицај састава везива, модула и концентрације активатора....	103
4.1.2.1.2. Утицај односа вода/везиво.....	110
4.1.2.2. Време везивања.....	113
4.1.2.2.1. Утицај састава везива, модула и концентрације активатора....	113
4.1.2.2.2. Утицај односа вода/везиво.....	115
4.1.2.3. Скупљање при сушењу.....	117
4.1.3. Микроструктурна својства везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	119
4.1.3.1. Рендгенска структурна анализа.....	119
4.1.3.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	121
4.1.3.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	124

4.1.4. Корелација механичких и структурних својстава везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП.....	134
4.2. Карактеризација везивних материјала на бази механички и алкално активираних ЕФП.....	137
4.2.1. Својства полазних/механички активираних ЕФП.....	137
4.2.1.1. Хемијски састав.....	137
4.2.1.2. Расподела величина честица - оптимизација времена механичке активације.....	138
4.2.1.3. Рендгенска структурна анализа.....	143
4.2.1.4. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	144
4.2.1.5. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	146
4.2.2. Механичка и микроструктурна својства везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП.....	147
4.2.2.1. Чврстоће на савијање и притисак.....	147
4.2.2.2. Рендгенска структурна анализа.....	150
4.2.2.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа.....	151
4.2.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа.....	153
4.2.3. Корелација механичких својстава везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и својстава ЕФП.....	160
4.2.4. Корелација механичких и структурних својстава везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП.....	164
5. ЗАКЉУЧЦИ.....	167
6. ЛИТЕРАТУРА.....	171

1. УВОД

Последњих деценија у готово свим индустријским гранама остварује се велики напредак у погледу развоја технологије и производа. Технолошки прогрес, поред побољшања општих услова живота, има и нежељене последице међу којима су интензивно загађење животне средине, убрзано исцрпљивање природних ресурса и увећана потрошња енергије. Из тих разлога у свету постоји оправдано интересовање за отпадне материјале и истраживање могућности њихове рециклаже, односно, примене. Од посебног значаја су индустријски отпадни материјали, као што су електрофилтерски пепео (ЕФП) термоелектрана и згура високе пећи (ЗВП) из производње сировог гвожђа. Количине ових отпадних материјала које непрекидно настају и депонују се на земљиште мере се у милионима тона на годишњем нивоу. Непрекидно одлагање ЕФП и ЗВП доводи до озбиљног загађења, како земљишта (услед непосредног депоновања), тако и подземних и површинских водених токова, јер из депонованог отпада може доћи до излуживања тешких метала и других токсичних компоненти. Са друге стране, интензивна истраживања указују на широк спектар потенцијалне примене ЕФП и ЗВП. Најзначајнији резултати у смислу количина отпада који се може употребити постижу се применом ових материјала у грађевинарству, нарочито у индустрији цемента, где се ЕФП и ЗВП десетинама година традиционално користе као додаци портланд-цементу. Међутим, производња портланд-цемента је технологија коју прати велика потрошња природних минералних сировина и енергије, као и значајно отпуштање великих количина угљен-диоксида (CO_2), гаса са ефектом стаклене баште, у атмосферу. Сматра се да је глобална цементна индустрија одговорна за око 5-8% од укупне количине емитованог CO_2 . Једна од могућности да се потребама инфраструктуре у грађевинарству одговори на адекватан начин јесте употреба нових, алтернативних везивних материјала, мање штетних и у складу са концептом одрживог развоја. С тим у вези, у новије време постоји велико интересовање за проучавање и развој нових врста везивних материјала – алкално активираних везива. Развој нових врста везива на бази алкално активираних индустријских отпадних материјала представља научно-

истраживачку област која се непрестано развија, унапређује и усавршава. Значај истраживања у области везива на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП огледа се у могућности освајања нове технологије за рециклажу ових материјала, односно њихове валоризације и могућности синтезе везивних материјала побољшаних физичко-механичких карактеристика. Поред тога, синтеза везивних материјала на бази алкално активираних електрофилтерског пепела и згуре високе пећи допринела би значајном смањењу емисије CO_2 , као и значајним енергетским уштедама и омогућила искоришћење целокупне количине ових отпадних материјала.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је проучавање услова синтезе и физичко-механичких и структурних карактеристика везивних материјала добијених алкалном активацијом индустријског отпада: ЕФП из термоелектрана на угаљ и гранулисане ЗВП из производње сировог гвожђа. Главни научни циљеви ове докторске дисертације јесу:

- дефинисање утицаја различитих параметара процеса алкалне активације на структуру и својства везивних материјала на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и механички и алкално активираних ЕФП,
- дефинисање механизма алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП и механички и алкално активираних ЕФП
- успостављање корелације синтеза-структура-својства добијених алкално активираних везива.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Алкално активирана везива

Портланд-цемент представља примарни везивни материјал у грађевинарству. Бетон на бази портланд-цемента је према обиму потрошње други материјал у свету [1, 2]. Производња портланд-цемента на глобалном нивоу је у 2008. години износила око 2,9 милијарди тона, а очекује се да ће до 2020. године достићи приближно 4 милијарде тона на годишњем нивоу [3]. Огроман обим производње портланд-цемента повезан је са озбиљним загађењем које се пре свега огледа у емисији CO_2 у атмосферу, што је један од узрока глобалног загревања. Процењује се да производња портланд-цемента узрокује око 5-8% укупне количине CO_2 емитоване услед људских активности [4]. Поред тога, производња портланд-цемента подразумева потрошњу огромних количина природних минералних сировина и енергије. За производњу једне тоне портланд-цемента потребно је око 1,5 t сировинске смеше кречњачке и глиновите компоненте, која се синтерује на температури од 1400-1500 °C (у току синтеровања сировинске смеше долази до отпуштања CO_2). Негативан еколошки утицај цементне индустрије неприхватљив је са становишта одрживог развоја. Смањење емисије CO_2 , одговорног за ефекат стаклене баште и глобално загревање, представља главни мотив за истраживање и развој алтернативних везивних материјала као што су алкално активирана везива. Процењује се да би се употребом алкално активираних везива емисија CO_2 могла смањити и преко 50 % у односу на количину овог гаса која се емитује приликом производње портланд-цемента [2, 5].

Алкално активирана везива представљају групу везивних материјала који се добијају алкалном активацијом прашкастог силикатног материјала концентрованим раствором алкалног активатора. Као полазни материјал за синтезу алкално активираних везива може се користити низ природних и синтетичких силикатних материјала, индустријски отпад и рециклирани алумосиликатни материјали. Најчешће се користе ЕФП термоелектрана, метакаолин и ЗВП из производње сировог гвожђа [3, 6-9]. Иако су алкално

активирана везива на бази поменутих материјала највише проучавана, треба споменути и неке друге материјале који представљају алтернативни избор за синтезу алкално активираних везива. Ту спадају вулкански пепео [10], зеолити [11, 12], природни пуцолани [13], различите минералне врсте [14, 15] и синтетички алумосиликатни прахови [16]. Од посебног значаја је алкална активација индустријског отпадног материјала као што су металуршке згуре [9, 17], отпадни пепели из различитих индустријских грана [18, 19-21], отпадно стакло [22], отпадна керамика [23] и многи други отпадни материјали. Такође су могуће и комбинације два или више полазних материјала [3]. Синтеза везивних материјала на бази алкално активiranог индустријског отпада омогућава уштеду природних минералних сировина, доприноси смањењу загађења животне средине и валоризацији отпадног материјала. Као алкални активатори, који обезбеђују присуство јона алкалних метала, могу се користити раствори алкалних хидроксида, силиката, карбоната, сулфата, алумината или оксида [1]. Најчешће су у употреби раствори на бази хидроксида и растворљивог силицијума као што су натријум-хидроксид (NaOH), калијум-хидроксид (KOH) и натријум-силикат, као и њихове смеше [14, 24]. Заједничко за све комбинације полазних материјала и алкалних активатора је да у реакцији алкалне активације долази до трансформације аморфне фазе полазног прашкастог материјала у материјал везивних својстава поредивих са својствима конвенционалног везива на бази портланд-цемента. Досадашњим истраживањима показано је да, у зависности од избора полазног материјала и услова синтезе, алкално активирана везива могу имати разноврсна побољшана својства у поређењу са везивима на бази портланд-цемента.

2.1.1. Алкални активатори

За иницијацију реакције алкалне активације, поред реактивног чврстог полазног материјала, неопходно је и присуство раствора алкалног активатора. Генерално, за алкалну активацију система са ниским садржајем калцијума потребна је високо базна средина, па су најчешће у употреби раствори алкалних

хидроксида, алкалних силиката, као и смеше ових раствора. За разлику од тога, код алкалне активације система са високим садржајем калцијума довољна је умерено базна средина, па се као алкални активатори (поред алкалних хидроксида и алкалних силиката) могу користити и соли слабих киселина као што су R_2CO_3 , R_2S и RF ($R = Na, K, Li, Ca$), као и соли јаких киселина као што су Na_2SO_4 и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

2.1.1.1. Алкални хидроксиди

Од алкалних хидроксида претежно се користе раствори натријум- и калијум-хидроксида [3, 14]. Употреба раствора на бази литијум-, рубидијум- и цезијум-хидроксида за алкалну активацију је недовољно проучавана услед непрактичности примене ових раствора [1, 6]. У току реакције алкалне активације раствором натријум-хидроксида присуство OH^- јона утиче на растварање Si^{4+} и Al^{3+} из полазног материјала, хидролизом $Si-O-Si$ и $Si-O-Al$ веза. Висока рН вредност у систему је неопходна за растварање полазног материјала и реакције кондензације између присутних реактивних врста у раствору, односно, формирање продуката алкалне активације. Када се као полазни материјал за алкалну активацију користи алумосиликатни материјал (метакаолин, ЕФП), висока концентрација OH^- јона повољно утиче на његово растварање. Растворљивост силицијума из алумосиликата нагло расте са порастом рН изнад 12, док растворљивост алуминијума из алумосиликата расте са порастом рН изнад 7. У базној средини присутне су реактивне врсте $Al(OH)_4^-$, које реагују са раствореним силицијумом при чему се формира N-A-S-H гел ($N-Na_2O$; $A-Al_2O_3$; $S-SiO_2$; $H-H_2O$).

Током алкалне активације алумосиликатног материјала раствором хидроксида у систему се најпре формира метастабилни гел богат алуминијумом који се временом трансформише у гел богатији силицијумом [25, 26]. Алкалном активацијом алумосиликата раствором хидроксида, поред главног продукта реакције (N-A-S-H гела), као секундарни продукти реакције најчешће се формирају различите зеолитске минералне врсте [1]. Пораст концентрације

раствора активатора има позитиван утицај на микроструктуру везива на бази алкално активираниог ЕФП јер доводи до формирања гушће и компактније микроструктуре, што се огледа у вишим чврстоћама везива [27]. Када се као полазни материјал у реакцији алкалне активације користи калцијум-алумосиликатни материјал (ЗВП), растварање силицијума и алуминијума одиграва се на сличан начин као растварање ЕФП. У високо базној средини (рН изнад 11) присутне растворене силикатне и алуминатне врсте реагују формирајући С-А-С-Н гел (С-СаО; А-Аl₂О₃; S-SiO₂; Н-Н₂О), као главни продукт реакције. Међутим, код алкалне активације ЗВП веома висока концентрација ОН⁻ јона није погодна због ниже растворљивости Са²⁺ са порастом рН у систему [3]. Из тог разлога се за алкалну активацију ЗВП обично користе раствори ниже концентрације него што је случај код алкалне активације ЕФП. Оптимална концентрација раствора за алкалну активацију ЗВП зависи од врсте алкалног активатора. Генерално се сматра да пораст концентрације активатора од преко 5% Na₂O (изражено у односу на масу ЗВП) не доприноси значајно чврстоћама.

2.1.1.2. Алкални силикати

Главна разлика између раствора алкалних хидроксида и алкалних силиката је присуство растворљивог силицијума у раствору. Присуство растворљивог силицијума је од кључног значаја за физичко-механичка својства алкално активираних везива. Од алкалних силиката највише је у употреби раствор натријум-силиката. Модул раствора натријум-силиката (масени однос SiO₂/Na₂O) може се модификовати додавањем NaOH, ради повећања рН раствора. Раствори натријум-силиката ниског модула (~1) састоје се углавном од силикатних мономера (SiO₄⁴⁻) и силикантих димера (Si₂O₇²⁻), док се раствори натријум-силиката модула ~3 у већој мери састоје од силикатних полимера [3]. При вредности рН нижој од 10 раствор прелази у стање гела, па је из тог разлога важно контролисати рН. У реакцији алкалне активације алумосиликатних материјала раствором натријум-силиката добија се микроструктура слична стаклу (компактна и без пора). Присуство веће количине растворљивог силицијума утиче на већи

садржај силицијума у структури N-A-S-H гела, односно, већи атомски однос Si/Al у структури N-A-S-H гела у односу на N-A-S-H гел добијен применом алкалног хидроксида као активатора.

Алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-силиката не долази до формирања метастабилног гела [28], већ је у почетку реакције омогућено формирање гела богатог силицијумом, услед присуства реактивних силикатних врста у раствору активатора. Поред тога, најчешће не долази до формирања зеолита као секундарних продуката реакције. Микроструктура везива добијених применом алкалног силиката као активатора хомогенија је и компактнија у поређењу са микроструктуром везива добијеног применом алкалног хидроксида, што се директно огледа у већим чврстоћама. Досадашњим истраживањима је показано да се активацијом раствором алкалног силиката добија везиво бољих механичких својстава [16, 29, 30]. Ипак, веома висока концентрација силицијума у раствору није пожељна јер утиче на снижавање рН и пораст вискозности раствора, што доводи до снижавања степена реакције алкалне активације.

У реакцији алкалне активације ЗВП било да се као активатори користе раствори алкалних хидроксида или алкалних силиката, као главни продукт алкалне активације добија се слабо искристалисали С-А-S-Н гел (С-СаО; А-Аl₂О₃; S-SiO₂; Н-Н₂О). Као секундарни продукти реакције могу се формирати фазе сличне хидроталкиту (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4(H₂O)) у зависности од садржаја алуминијума и магнезијума у полазној ЗВП [1]. Досадашњим истраживањима утврђено је да се алкалном активацијом ЗВП растворима алкалних силиката добијају везива са нижим атомским односом Ca/(Si + Al) у структури и боље умрежености С-А-S-Н гела у односу на везива добијена активацијом ЗВП растворима алкалних хидроксида [1, 31]. То практично значи да се активацијом ЗВП растворима на бази алкалних силиката добијају везива бољих механичких својстава у односу на везива добијена активацијом ЗВП растворима алкалних хидроксида (као што је случај и при алкалној активацији ЕФП) [31-34].

2.1.1.3. Алкални карбонати, сулфати и алуминати

Поред најчешће коришћених раствора алкалних хидроксида и/или алкалних силиката, за реакцију алкалне активације могу се употребити и раствори натријум-карбоната [30, 35-37], натријум-сулфата и натријум-алумината [6].

Раствори на бази натријум-карбоната су интересантни зато што је њихова примена повезана са мање штетним утицајем на околину у односу на растворе алкалних хидроксида и силиката [3]. Међутим, развој чврстоћа везива добијених алкалном активацијом раствором натријум-карбоната је спорији у поређењу са везивима добијеним алкалном активацијом раствором натријум-хидроксида или натријум-силиката. Када се као алкални активатор користи раствор натријум-карбоната, веће чврстоће везива добијају се активацијом калцијум-алумосиликатних система као што је ЗВП него алумосиликатног система као што је ЕФП. У реакцији алкалне активације алумосиликатних материјала присуство јона CO_3^{2-} доводи до појаве алкалних карбоната/хидрогенкарбоната који утичу на снижавање рН средине и смањени степен реакције. Поред тога, микроструктура алумосиликата алкално активираних раствором натријум-карбоната показује мању компактност и већу порозност, што утиче на ниже чврстоће синтетисаних везива [30, 38]. Алкалном активацијом калцијум-алумосиликатних материјала раствором натријум-карбоната добијају се ниже чврстоће везива у раном периоду реакције (у односу на чврстоће које се постижу применом раствора натријум-хидроксида или натријум-силиката). У каснијем периоду реакције развија се С-А-S-Н гел високог степена умрежености који доприноси већим чврстоћама [3].

Примена раствора на бази натријум-сулфата за алкалну активацију није широко распрострањена. Користи се углавном за алкалну активацију ЗВП. Сулфатни јони снижавају базност средине, а тиме и растворљивост силицијума присутног у ЗВП, па је за реакцију неопходно присуство OH^- јона.

Употреба раствора на бази натријум-алумината за реакцију алкалне активације је релативно слабо проучавана [6]. Фаир (*Phair*) и ван Девентер (*van Deventer*) [39] су показали да се алкалном активацијом ЕФП раствором на бази натријум-алумината могу синтетисати везива добре чврстоће на притисак. Мотив

за примену раствора натријум-алумината у реакцији алкалне активације је већа економска исплативост.

2.1.2. Класификација алкално активираних везива

Постоји велики број могућих комбинација полазних материјала и алкалних активатора за синтезу алкално активираних везива. Ипак, према хемијским карактеристикама како полазних материјала тако и главних продуката реакције алкалне активације, алкално активирани везива се могу класификовати у две главне категорије [3, 40]:

- Систем $(\text{Na,K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ или алкално активирани везива са ниским садржајем калцијума

- Систем $(\text{Na,K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ или алкално активирани везива са високим садржајем калцијума

Поред ове две главне категорије, у новије време развија се и трећа категорија алкално активираних везива – хибридни систем $(\text{Na,K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O} + (\text{Na,K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ или хибридна алкално активирани везива [41-43].

2.2. Систем $(\text{Na,K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - Алкално активирани везива са ниским садржајем калцијума

Ова везива се добијају алкалном активацијом материјала који се примарно састоје од алуминијума и силицијума, као што су метакаолин и ЕФП термоелектрана. Главни продукт реакције алкалне активације у овом случају је тродимензионални натријум-алумосиликатни гел или N-A-S-H гел, који се назива и геополимерни гел.

Метакаолин је алумосиликатни материјал који се добија калцинацијом каолинитске глине (каолина) на температурама од 500-800 °C (у зависности од чистоће и степена кристалинитета каолина) и састоји се од наизменичних силикатних и алуминатних слојева [6]. Предност коришћења метакаолина за синтезу алкално активираних везива проистиче из хомогености хемијског састава овог материјала. Синтеза везива алкалном активацијом метакаолина може се спроводити са прилично поузданим предвиђањем како тока синтезе, тако и својстава добијених везива, независно од извора полазног материјала. Хомогеност хемијског састава метакаолина је веома значајна са научног становишта јер омогућава боље разумевање структуре и својстава добијених везива и може да послужи као основа за проучавање комплекснијих система. Међутим, основни недостатак овог материјала за практичну примену у синтези алкално активираних везива је велика специфична површина, као и плочасти облик честица, што узрокује велике потребе за водом приликом синтезе везива [7, 16].

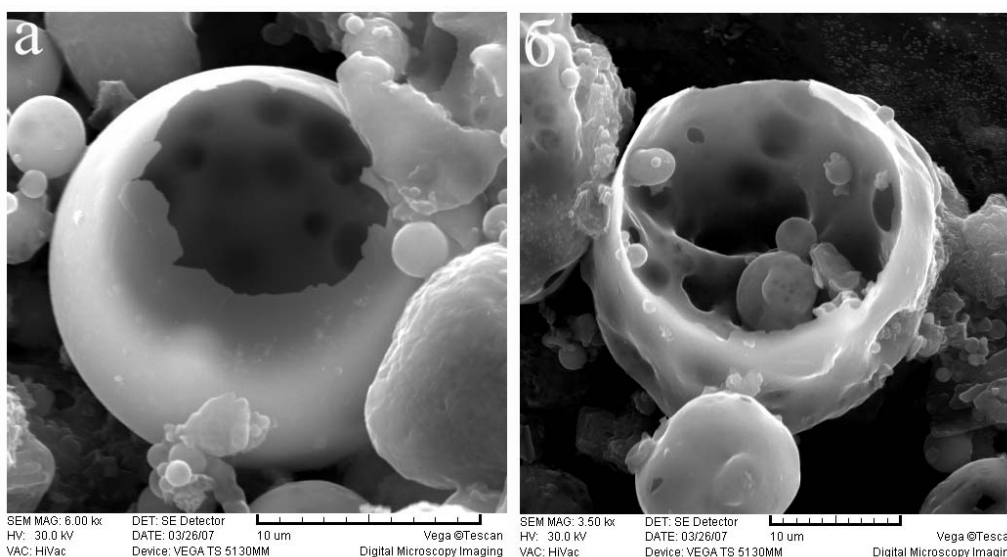
За разлику од метакаолина, ЕФП је индустријски отпадни материјал који не настаје од полазног материјала хомогеног састава. Променљивост састава ЕФП подразумева да се ток реакције алкалне активације, као и својства добијених везива најчешће не могу предвидети, односно, да је за сваки узорак ЕФП потребна оптимизација услова синтезе у циљу добијања везива добрих физичко-механичких својстава. Досадашња истраживања показала су да везива синтетисана алкалном активацијом ЕФП показују веома добра физичко-механичка својства у која спадају чврстоће на савијање и притисак, време везивања и скупљање при сушењу [44, 45]. Поред тога, ова везива показују и добру отпорност на утицај агресивних средина као и добру термичку отпорност [16, 46-50]. Бројна истраживања, као и подаци о конкретној примени у конструктивне сврхе везива на бази алкално активираних ЕФП [2] потврђују огроман потенцијал ових материјала. Међутим, фактор који ограничава ширу примену ЕФП за синтезу геополимера јесте слаба реактивност овог материјала на собној температури, што има као последицу успорен развој чврстоћа и релативно ниске крајње чврстоће [51, 52]. Реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације може се побољшати избором одговарајућих услова реакције, мешањем са ЗВП, као и механичком активацијом овог материјала, о чему ће касније бити више речи.

2.2.1. Синтеза везива на бази алкално активираниог ЕФП

2.2.1.1. ЕФП

ЕФП настаје као отпадни материјал у процесу сагоревања спрашеног угља у термоелектранама. Приликом производње електричне струје, после сагоревања угља највећи део неорганске материје из угља заостаје као пепео. На дну пећи у мањим количинама заостаје шљака, док се финија фракција прикупља на електростатичким филтерима услед чега се и назива електрофилтерски пепео. Хидрауличким путем ЕФП се одлаже на депоније које се обично налазе у непосредној близини саме термоелектране. Количине пепела које депонује једна термоелектрана, у зависности од њеног капацитета, мере се у милионима тона годишње и широм света представљају озбиљан економски и еколошки проблем [53-55].

ЕФП је прашкаст материјал који се састоји од честица различитих димензија – од 0,01 до преко 100 μm [56]. Честице ЕФП су претежно сферног облика (слика 2.1), док су у мањој мери заступљене честице неправилног облика. По хемијском и минералном саставу, ЕФП је хетероген материјал који се углавном састоји од оксида силицијума, алуминијума, гвожђа и калцијума [57-59]. Сферне честице ЕФП се у највећој мери састоје од алумосиликатне аморфне фазе [56, 60]. Ове честице настају топљењем и трансформацијом минералних материја из угља на високим температурама (између 900 и 1700 $^{\circ}\text{C}$). Могу бити шупље са танком чврстом кором када се називају ценосфере, као и испуњене још мањим алумосиликатним честицама (или агрегатима честица) када се називају плеросфере (слика 2.1 б). Сферне честице које су богате гвожђем називају се феросфере. Поред аморфне фазе која је карактеристична за ЕФП, у саставу ЕФП се могу наћи и кристалне фазе, углавном кварц и мулит, а затим и фелдспат, анхидрит, хематит, калцит, волстонит, различити спинели и многе друге минералне врсте, као и честице несагорелог угља [61, 62].



Слика 2.1. Морфологија честица ЕФП: а) ценосфера [63], б) плеросфера [64]

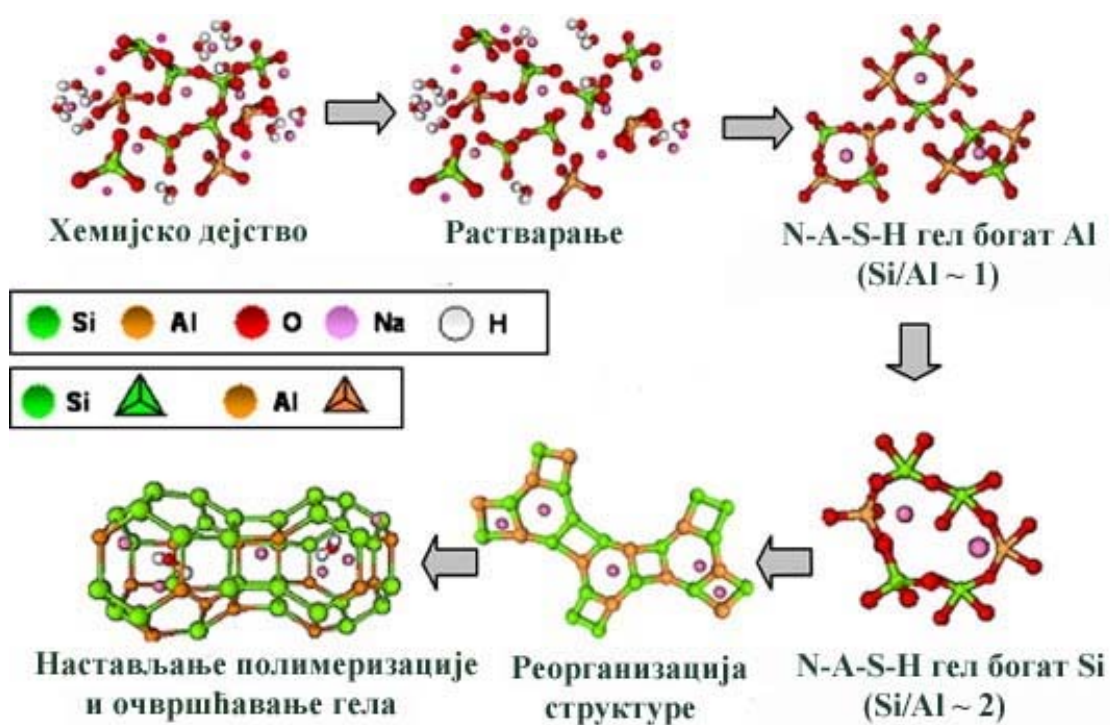
У реакцији алкалне активације ЕФП учествује само алумосиликатна аморфна фаза из ЕФП [65, 66], која реагује делимично или потпуно са алкалним активатором и трансформише се у компактан везивни материјал. Кристални конституенти из ЕФП углавном остају инертни у реакцији алкалне активације. Реактивност одређеног ЕФП, односно мера у којој ће доћи до трансформације ЕФП у компактно везиво, зависи од низа фактора од којих су међу најважнијим садржај и састав аморфне фазе ЕФП и расподела величина честица [67-70].

2.2.1.2. Механизам алкалне активације ЕФП

Реакција алкалне активације ЕФП описује се помоћу модела који је предложио Глуковски (*Glukhovsky*) [3, 40]. Према Глуковском, механизам реакција алкалне активације материјала богатих алуминијумом и силицијумом одвија се у три фазе:

1. Фаза деструкције - коагулације
2. Фаза коагулације - кондензације
3. Фаза кондензације - кристализације

У првој фази реакције долази до растварања полазног материјала, односно, кидања веза Si–O–Si, Al–O–Al и Al–O–Si у полазном материјалу услед дејства OH⁻ јона из раствора активатора. У другој фази реакције формира се коагулисана структура, а затим долази до поликондензације. Трећу фазу карактерише преципитација продуката реакције. У новије време, различити аутори су проширивали теорију Глуковског [16, 71]. Паломо (*Palomo*) и сарадници [25] су предложили модел за описивање механизма реакције алкалне активације који се базира на синтези зеолита, подржан и од стране других аутора [72]. 2005. године предложен је графички модел механизма реакције алкалне активације алумосиликатних материјала [9] приказан на слици 2.2. Под дејством алкалног активатора најпре долази до растварања аморфне компоненте у полазном алумосиликатном материјалу и ослобађања силикатних и алуминатних јона у раствор, највероватније у виду мономера. Интеракцијом силикатних и алуминатних мономера настају силикатни, алуминатни и алумосиликатни олигомери. Услед интензивног растварања полазног материјала у концентрованом алкалном медијуму (висока концентрација OH⁻ јона) долази до презасићености раствора. У тим условима долази до повезивања, односно, полимеризације алумосиликатних олигомера и формирања гела. Овај првобитно формиран гел је метастабилна фаза, богата алуминијумом (однос Si/Al ~ 1), што се објашњава већом концентрацијом Al³⁺ јона у раствору услед бржег растварања реактивног алуминијума у односу на реактивни силицијум (Al–O везе у полазном материјалу су слабије и лакше се кидају него Si–O везе). Формирани метастабилни гел долази у стање равнотеже са раствором кроз реакције деполимеризације / реполимеризације [72]. Почињу да се формирају центри нуклеације, односно делови структуре који су довољно стабилни да одоле деполимеризацији и почиње раст мреже новог гела. Нови гел је богатији силицијумом (однос Si/Al ~ 2), услед повећане концентрације јона силицијума узроковане раскидањем Si–O веза из полазног материјала у каснијој фази реакције.



Слика 2.2. Модел алкалне активације алумосиликатних материјала [9]

Структурна реорганизација, односно, развој новог гела богатијег силицијумом, према многим ауторима одређује састав и микроструктуру синтетизованог везива, а тиме и механичка својства добијеног материјала [9, 40].

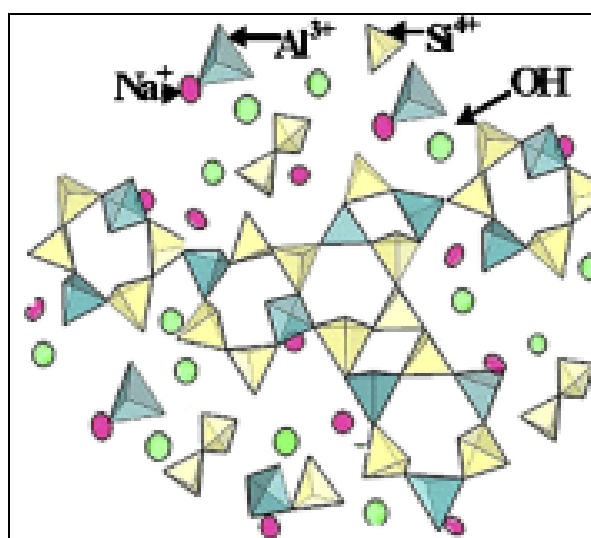
2.2.2. Структура продукта алкалне активације ЕФП и методе карактеризације

2.2.2.1. Структура N-A-S-H гела

Главни продукт алкалне активације ЕФП је аморфни натријум-алумосиликатни гел, чији хемијски састав може да варира у зависности од полазног материјала, типа алкалног активатора и услова синтезе. Термин "N-A-S-H гел", као акроним за аморфни натријум-алумосиликатни гел је опште прихваћен

у научној јавности, а користи се и термин "геополимер", за који се сматра да више има комерцијално значење [6].

N-A-S-H гел има полимеризовану тродимензионалну структуру, изграђену од SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} тетраедара међусобно повезаних преко јона кисеоника смештених у рогљевима тетраедара (слика 2.3). Негативно наелектрисање AlO_4^- групе (које се јавља услед присуства Al^{3+} у тетраедарској координацији) компензује се присуством Na^+ јона. Вода, која је имала улогу реакционог медијума у току растварања полазног материјала, не учествује у формирању тродимензионалне мреже N-A-S-H гела, већ заостаје у порама гела [16].



Слика 2.3. Структура N-A-S-H гела [73]

2.2.2.1.1. Силицијум у структури N-A-S-H гела

Силицијум у структури N-A-S-H гела потиче из полазне компоненте (ЕФП), а може потицати и из раствора алкалног активатора. Бројне студије показале су да је присуство растворљивог силицијума у раствору алкалног активатора од кључног значаја како за растварање ЕФП, тако и за кинетику формирања N-A-S-H гела, његов састав и структуру [6, 74]. У раствору натријум-силиката (једног од најчешће коришћених активатора) силицијум је присутан у

изузетно растворљивом облику и веома брзо се уграђује у структуру N-A-S-H гела. За разлику од N-A-S-H гела синтетисаног активацијом ЕФП раствором натријум-хидроксида, N-A-S-H гел синтетисан активацијом ЕФП раствором натријум-силиката показује виши атомски однос Si/Al, а синтетисано везиво показује веће чврстоће [30, 75]. Пораст концентрације растворљивог силицијума у раствору активатора доприноси структурној стабилности N-A-S-H гела и убрзава његово формирање у току реакције [16, 76]. Висока концентрација растворљивог силицијума у активатору утиче на смањено формирање (зеолитских) кристалних фаза, што се огледа у смањеној структурној уређености гела на већим растојањима. Пораст концентрације растворљивог силицијума утиче на снижавање структурног уређења као и на кинетику реакције, али не утиче на промену самог механизма реакције алкалне активације. Поред концентрације растворљивог силицијума, на структуру гела који се формира у току реакције такође има утицаја и степен полимеризације силикатних врста у раствору активатора, који значајно зависи од модула активатора, то јест масеног односа $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ у раствору активатора [16]. Са порастом односа $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ долази до већег степена полимеризације, што подразумева краће време потребно за реакције између силикатних мономера и димера и формирања гела. Висок проценат присутних силикатних димера убрзава формирање гела. Ранијим истраживањима показано је да алуминатни јони настали растварањем ЕФП преферентно реагују са силикатним мономерима и димерима [16]. Присуство цикличних силикатних тримера или већих силикатних врста доводи до формирања гела стабилније структуре у почетку реакције, чиме се успорава даља реакција ЕФП [6, 76], што значи да за одређени систем постоји оптимална вредност модула активатора. Пораст чврстоће са порастом модула уочава се до вредности модула између 1 и 2 [1], при чему се сматра да оптимална вредност модула зависи од природе полазног алумосиликатног материјала.

2.2.2.1.2. Алуминијум у структури N-A-S-H гела

Присуство растворљивог силицијума није довољно да би се формирао компактан материјал јер су јако концентровани раствори алкалних силиката метастабилни, односно, формирана силикатна једињења имају тенденцију поновног растварања у води [6, 16]. Насупрот томе, растворљивост алкалних алумосиликата је изузетно ниска, чак и када су присутни у веома малим концентрацијама. При контакту силикатних и алуминатних раствора добија се алумосиликатни гел или пре-зеолитски преципитати. Према томе, у алкалним алуминатним системима присуство алуминијума је у хемијском погледу од кључног значаја за иницирање реакција формирања гела. Како алуминијум у реакцији алкалне активације потиче углавном из полазног материјала, количина алуминијума у ЕФП доступног за реакцију активације (реактивни алуминијум) један је од најважнијих фактора за синтезу везива на бази алкално активiranог ЕФП. Према бројним ауторима [7, 16, 69], ослобађање алуминијума из полазног материјала одређује брзину, стехиометрију и степен реакције алкалне активације, односно, реактивност ЕФП и формирање N-A-S-H гела. Такође има утицаја и на физичко-механичка својства као што су време везивања и чврстоће на савијање и притисак синтетисаног везива. Група аутора из Шпаније је утврдила да ЕФП који имају сличне садржаје реактивног силицијума показују различит степен реакције у зависности од садржаја реактивног алуминијума (ЕФП са већим садржајем реактивног алуминијума показали су већи степен реакције) [77]. Доступност алуминијума из аморфне фазе у ЕФП за реакцију активације зависи од природе ове фазе и врсте и концентрације алкалног активатора [7]. Кејте (*Keyte*) [78] је показала да се ЕФП са ниским садржајем алуминијума у аморфној фази показао као лош полазни материјал за синтезу алкално активiranог везива у смислу постигнутих чврстоћа. Ова ауторка је показала да је већи однос Al/Si у синтетисаним везивима утицао на постигнуте веће чврстоће на притисак. Рис (*Rees*) и сарадници [28] су такође утврдили да присуство алуминијума значајно убрзава реакцију алкалне активације. Ови аутори су испитивали механизам и кинетику реакције алкалне активације ЕФП коме су додавали алуминијум у виду наночестица Al_2O_3 . Утврђено је да се додате наночестице понашају као центри

нуклеације и катализатори реакције, јер је њихово присуство убрзало формирање гела у односу на ЕФП коме нису биле додате наночестице Al_2O_3 . Присуство наночестица Al_2O_3 није утицало на механизам настанка гела, већ само скратило време потребно систему да формира стабилне нуклеусе од којих почиње формирање мреже гела [28]. Према томе, могућност повећања количине доступног алуминијума за реакцију активације од велике је важности за синтезу алкално активираниог везива на бази ЕФП.

2.2.2.1.3. Алкални катјони у структури N-A-S-H гела

Катјони алкалних метала су укључени у многе процесе који се дешавају у току реакције алкалне активације, од уређења јонских врста у раствору у току процеса растварања, до учешћа у формирању структуре у току очвршћавања гела. Ван Јарсвелд (*van Jaarsveld*) и ван Девентер [79] су показали да растварање алуминијума и силицијума из ЕФП, као и реакције кондензације између силикатних и алуминатних врста у раствору, у великој мери зависе од врсте присутног катјона (Na^+ или K^+) у раствору активатора. Поред тога, катјони алкалних метала имају утицаја на уређење молекула воде и јонских врста у раствору, односно на процес нуклеације који доводи до формирања и раста структуре гела. Генерално се ипак сматра да је главна улога алкалних катјона у структури N-A-S-H гела компензација негативног наелектрисања до ког долази услед замене силицијума алуминијумом у тетраедарској координацији [6, 16, 40]. Испитујући утицај катјона алкалних метала на уградњу алуминијума у N-A-S-H гел у току алкалне активације метакаолина, Дуксон (*Duxson*) и сарадници [80] су утврдили да натријум може да буде повезан са алуминијумом унутар структуре гела (када компензује вишак негативног наелектрисања) и присутан у раствору у порамма, када неутрализује наелектрисање услед присуства $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ група. Група шпанских аутора је показала да су раствори на бази натријума погоднији за алкалну активацију ЕФП у односу на растворе на бази калијума [81]. Према резултатима ове групе аутора, у почетној фази растварања ЕФП, NaOH показује већи капацитет у ослобађању силикатних и алуминатних мономера у раствор у

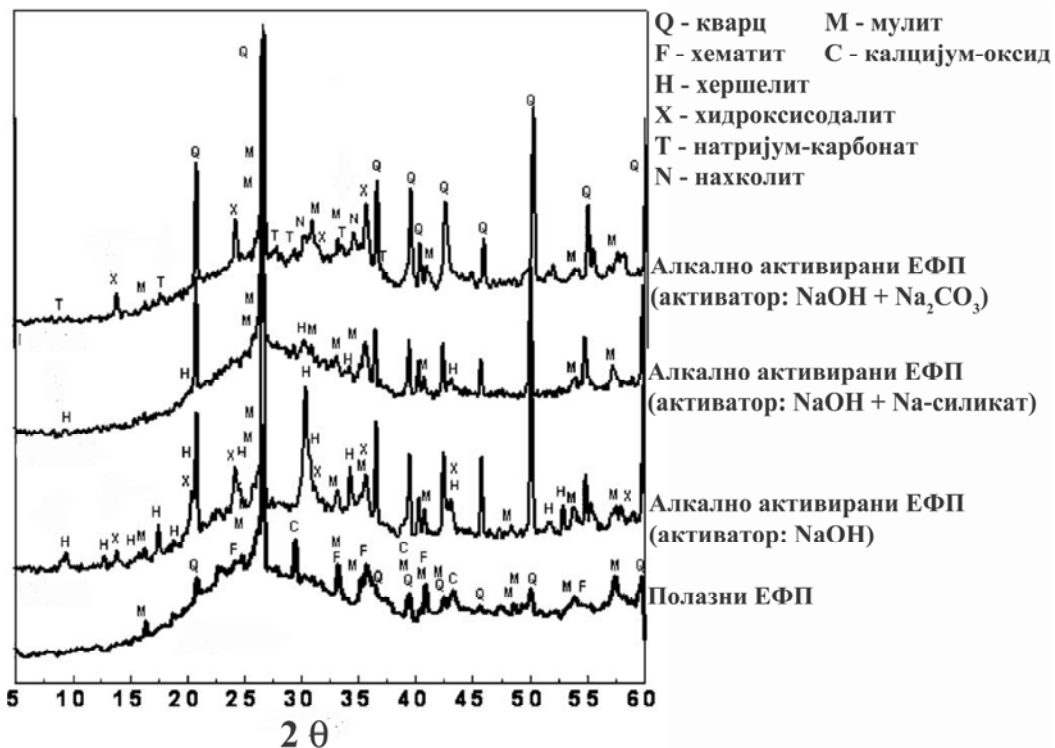
односу на КОН, што утиче кинетику реакције активације. Ово се углавном приписује различитој величини радијуса ових катјона, односно чињеници да су катјони Na^+ мањи у односу на катјоне K^+ , што узрокује бржи развој структуре гела. У системима активираним раствором на бази натријума уочена је боља еволуција гела богатог алуминијумом у гел богат силицијумом. Показано је да при истим условима активације (температура реакције и време неговања), натријум има већу способност да убрза реакције очвршћавања везива на бази алкално активираниог ЕФП [81].

2.2.2.2. Методе карактеризације

2.2.2.2.1. Рендгенска структурна анализа (РСА)

У реакцији алкалне активације ЕФП долази до трансформације алумосиликатне аморфне фазе из ЕФП у алумосиликатни (N-A-S-H) гел који је такође аморфне природе. Кристалне фазе из полазног ЕФП углавном остају инертне у реакцији алкалне активације. То практично значи да се применом методе РСА не могу добити информације о структури самог гела, већ само о присутним кристалним фазама у систему.

РСА се за карактеризацију структуре алкално активираниог ЕФП користи углавном ради идентификације кристалних фаза присутних у полазном ЕФП [29, 67], као и за идентификацију секундарних продуката реакције [30, 75, 77, 82]. На слици 2.4 приказани су рендгенски дифрактограми ЕФП алкално активираниог применом различитих активатора. На свим дифрактограмима приметно је присуство аморфне фазе и кристалних фаза које се разликују у зависности од употребљеног алкалног активатора. Присуство главних, аморфних, продуката реакције се на рендгенским дифрактограмима алкално активираних ЕФП уочава у виду повишеног нивоа базне линије, такозваног "аморфног брега" [16], који се налази између 15 и 40 °2θ. Присуство "брега" може се уочити и на рендгенским дифрактограмима полазних ЕФП, где одговара реактивној аморфној фази у ЕФП.



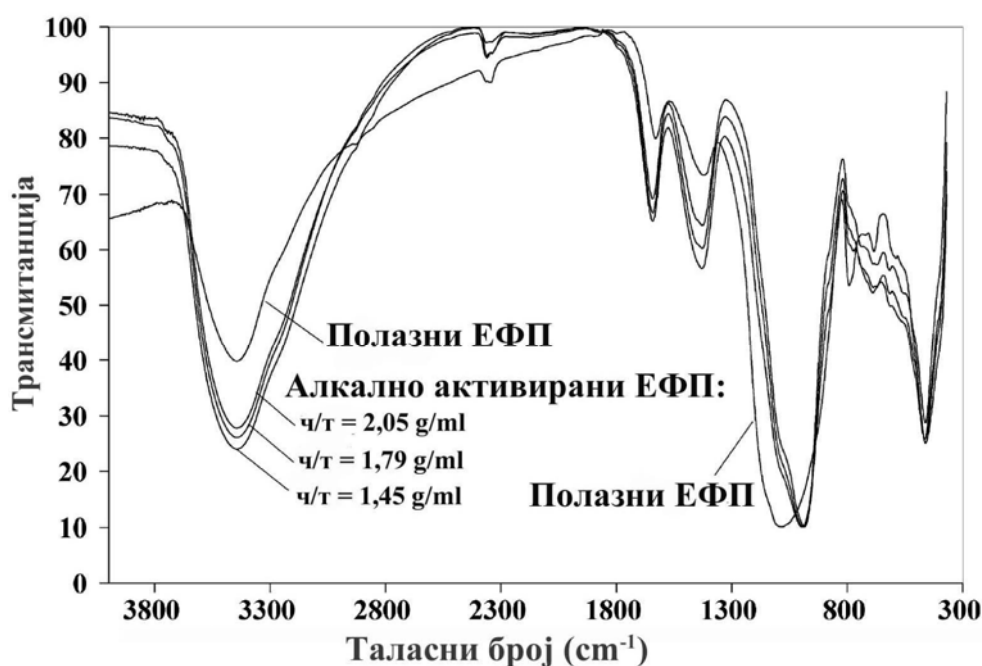
Слика 2.4. Дифрактограми (РСА) полазног ЕФП и алкално активираног ЕФП употребом различитих активатора [30]

Положај "брега" на дифрактограмима полазног ЕФП најчешће се налази на нижим вредностима угла 2θ , у односу на положај овог "брега" на дифрактограму алкално активираног ЕФП, што указује на разлике у саставу између ових аморфних фаза [70]. РСА се такође користи за идентификацију евентуално присутних продуката деградације у алкално активираном материјалу [46, 47, 50, 83].

2.2.2.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа (ИЦСА)

ИЦСА је метода која омогућава диференцијацију различитих типова веза које се јављају у испитиваном материјалу. Испитивање структуре везива на бази алкално активираног ЕФП методом ИЦ спектроскопије у основи је бројних

истраживања механизма и кинетике ових материјала [6]. У спектрима полазних ЕФП и везива на бази алкално активираниог ЕФП најзначајнија трака појављује се на приближно 1000 cm^{-1} и приписује се асиметричним вибрацијама Si–O–T веза у TO_4 тетраедрима, где T представља Si или Al [30, 48, 74, 82, 84]. У спектрима полазних ЕФП ова трака је резултат преклапања трака које се приписују вибрацијама аморфне фазе и кристалних фаза, најчешће кварца и мулита [7]. У спектрима алкално активираних ЕФП, трака на око 1000 cm^{-1} је кумулативни сигнал вибрација фаза које потичу из полазног материјала (непрореаговала аморфна фаза из ЕФП, кварц, мулит) и траке настале услед вибрација новонастале фазе, N-A-S-H гела [26]. На слици 2.5 је приказан изглед спектра (ИЦСА) полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП раствором натријум-силиката [48].



Слика 2.5. Спектри (ИЦСА) полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП раствором натријум-силиката при различитом односу чврсто/течно (ч/т) [48]

Поређењем ИЦ спектра полазног и алкално активираниог ЕФП могу се уочити разлике у облику и положају главне траке која се приписује вибрацијама Si–O–Si и Si–O–Al веза. У спектру полазног ЕФП ова трака је широка и позиционирана на око 1085 cm^{-1} , док у спектрима алкално активираниог ЕФП

постаје оштрија и помера се ка нижим фреквенцијама ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) што је индикација настанка нове аморфне алумосиликатне фазе (N-A-S-H гела), која настаје растварањем аморфне фазе из ЕФП у алкалном раствору. Према ранијим истраживањима [26, 85], промена положаја главне траке указује на продужење Si–O–T везе или на смањење угла везе. До померања главне траке ка нижим фреквенцијама може доћи услед више фактора, али најчешће се доводи у везу са инкорпорацијом Al у структуру гела. Промена положаја ове траке у ИЦ спектрима алкално активираних ЕФП указује на промене релативног Si/Al односа у N-A-S-H гелу [38].

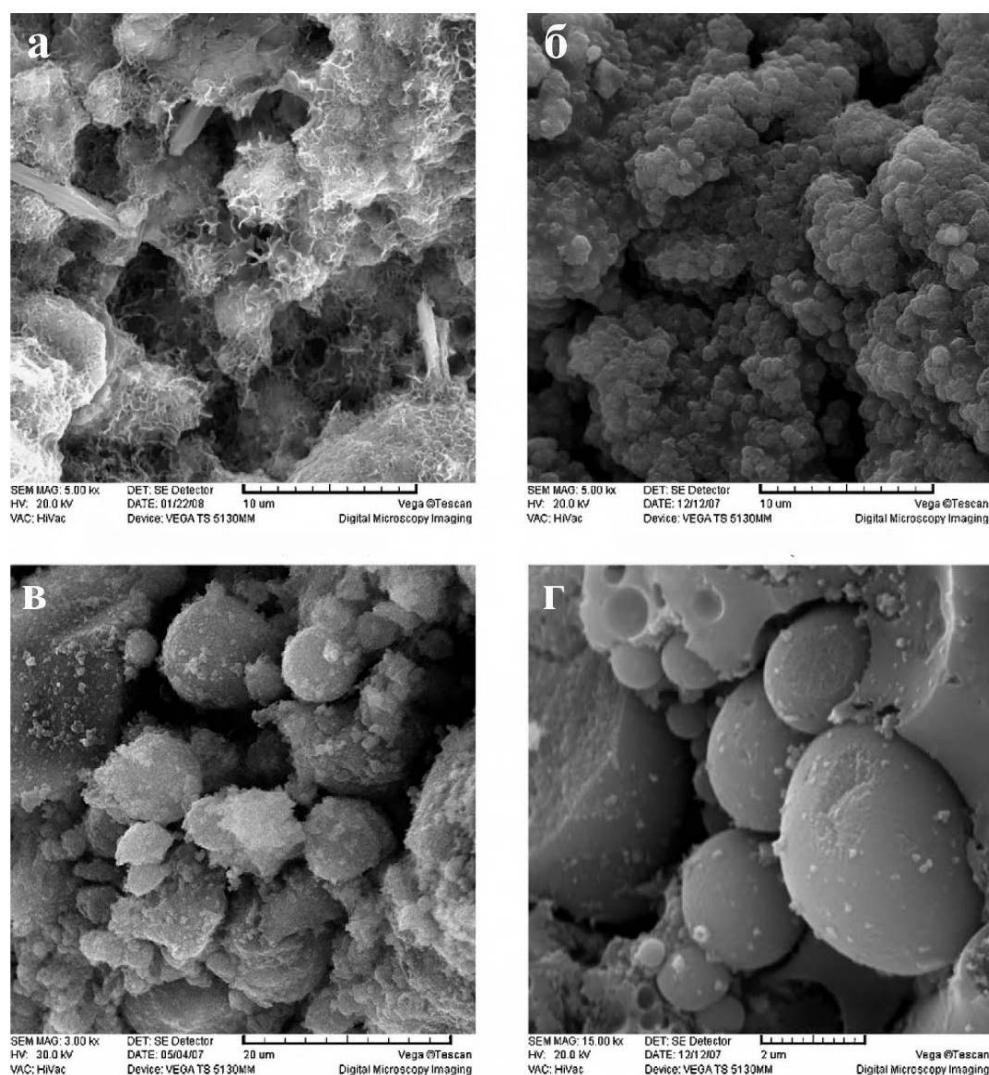
Појава широких трака са максимумима на око 3500 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} у спектрима полазног и алкално активираних ЕФП приписује се вибрацијама –OH и H–O–H група молекула воде која је површински адсорбована или се налази унутар шупљина у структури N-A-S-H гела. Разлике у интензитетима ових трака између полазног и алкално активираних ЕФП указују на разлике у количини воде адсорбоване у структури [48]. Траке лоциране на приближно 1400 cm^{-1} потичу од O–C–O вибрација до којих долази услед присуства карбоната у структури. Присуство карбонатних трака обично је израженије у спектрима алкално активираних ЕФП у односу на спектре полазних ЕФП, услед тенденције ових материјала да карбонатују, односно, реагују са CO_2 из атмосфере [86, 87].

Појава траке на $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ приписује се вибрацијама Si–O–Si и O–Si–O у SiO_4 тетраедрима.

2.2.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) и енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа

Метода СЕМ у спрези са ЕДС анализом представља веома важну инструменталну методу приликом испитивања везива на бази алкално активираних ЕФП. Овим методама је омогућен увид у развој микроструктуре везива и анализу састава N-A-S-H гела, од чега зависе физичко-механичка својства синтетисаних везива [6, 63]. Познато је да везива синтетисана алкалном активацијом ЕФП представљају веома хетероген материјал, како у погледу

хемијског састава, тако и у погледу морфолошких карактеристика. Разлог томе је што се реакција алкалне активације не одвија униформно кроз систем, већ зависи од фактора као што су расподела величина честица и хемијски састав локалног окружења. У микроструктури алкално активираниог ЕФП морфолошки се разликују непрореаговале, као и делимично прореаговале честице из полазног ЕФП и матрикс, односно, продукти реакције алкалне активације (N-A-S-H гел). Типичан изглед микроструктуре везива на бази алкално активираниог ЕФП приказан је на слици 2.6.



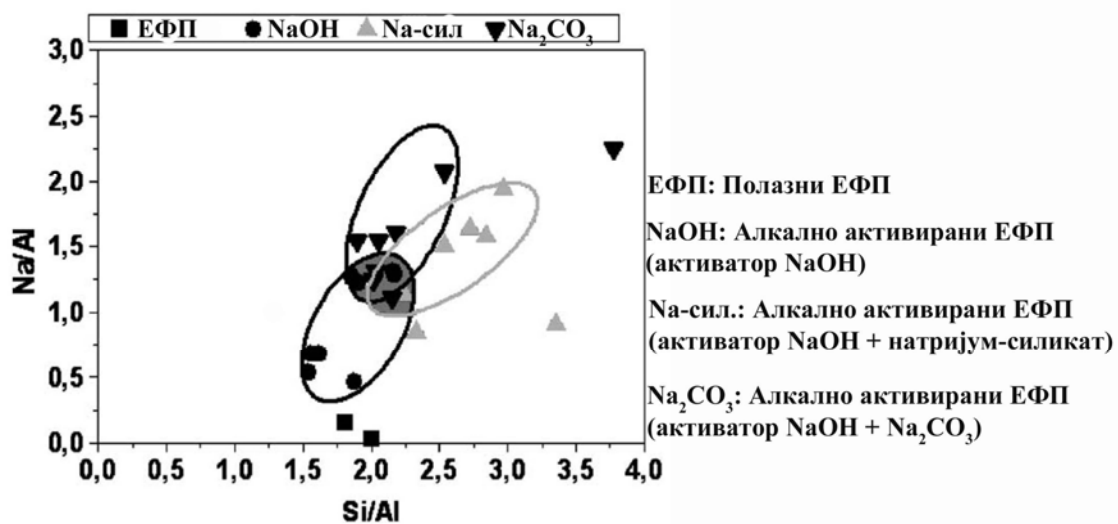
Слика 2.6. Микроструктура (SEM) везива на бази алкално активираниог ЕФП употребом различитих активатора: а) раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, б) раствор NaOH , в) раствор натријум-силиката модула 0,5, г) раствор натријум-силиката модула 1,5 [63]

На слици 2.6 могу се приметити непрореаговале честице ЕФП различитих димензија и облика, инкорпориране у мање или више компактан матрикс. Непрореаговале честице обично се састоје од минералних материја које остају инертне у реакцији алкалне активације, као што су кварц, мулит, честице чађи итд. Непрореаговали део ЕФП може бити и аморфна фаза из полазног ЕФП која у реакцији алкалне активације остаје непрореагована или делимично прореагована услед ограничене растворљивости у алкалном раствору и/или услед ограничене изложености раствору у току реакције (најчешће због формирања слоја продуката реакције на површини честица ЕФП који отежавају њихово даље растварање) [6, 63, 65]. Ранијим анализама утврђено је да је за формирање хомогеније микроструктуре везива на бази алкално активираниог ЕФП од великог значаја присуство растворљивог силицијума у раствору активатора. Активацијом ЕФП раствором натријум-силиката добија се веома компактан матрикс који често подсећа на "тренутно замрзнуту вискозну течност", имплицирајући високе чврстоће овако синтетисаних везива (слика 2.6. г) [30, 57, 63].

ЕДС анализа је метода којом се код алкално активираниог ЕФП испитује хемијски састав како непрореаговалих честица полазног ЕФП, тако и матрикса [65, 88]. Иако се анализом непрореаговалих честица могу добити важне информације везано за процесе који се одигравају у материјалу у току реакције алкалне активације, фаза од примарног значаја за анализу је матрикс, односно N-A-S-H гел. ЕДС анализом добијају се информације о садржају и расподели главних елемената у N-A-S-H гелу (Si, Al и Na) и, што је важније, атомским односима главних елемената у N-A-S-H гелу. Бројним истраживањима показано је да физичко-механичке карактеристике везива на бази алкално активираниог ЕФП зависе од хемијског састава формираног N-A-S-H гела, односно, атомских односа главних елемената у структури овог гела. Код везива на бази алкално активираниог ЕФП однос Si/Al у N-A-S-H гелу обично се креће у интервалу од 1 до 3, мада може бити и већи [89, 90], а зависи од низа параметара у које спадају хемијски састав полазног ЕФП, врста и концентрација алкалног активатора, као и температура реакције и време неговања [91]. Углавном се сматра да је повећање односа Si/Al у N-A-S-H гелу повезано са већим чврстоћама ових везива [63, 91,

92]. Атомски однос Na/Al у N-A-S-H гелу везива на бази алкално активираниог ЕФП оптималних чврстоћа обично је око 1 [1].

На слици 2.7 приказани су резултати СЕМ/ЕДС анализе ЕФП алкално активираниог применом активатора различитог састава [30]. У свим случајевима као главни продукт реакције формира се N-A-S-H гел, али се састав гела и механичке карактеристике разликују у зависности од примењеног активатора. Код узорака активираних раствором натријум-силиката уочена је највећа просечна вредност атомског односа Si/Al у структури N-A-S-H гела и измерена највећа чврстоћа на притисак малтера [30].



Слика 2.7. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа полазног ЕФП и алкално активираниог ЕФП употребом различитих активатора [30]

2.2.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираниог ЕФП

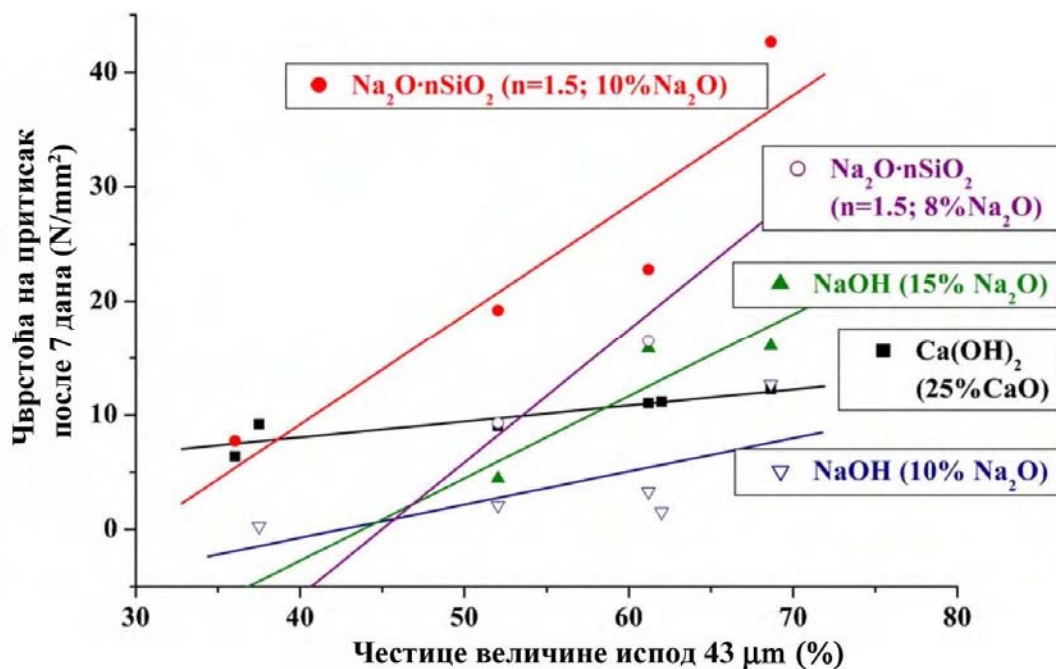
2.2.3.1. Чврстоће на савијање и притисак

Чврстоће на савијање и притисак спадају у најважнија својства конструкционих материјала. Испитивање чврстоће на притисак је релативно једноставна и доступна метода која се уобичајено користи ради брзе процене

употребљивости неког везивног материјала [3, 45]. Поред тога, ова метода може бити од великог значаја за карактеризацију материјала у смислу анализе односа синтеза-структура-својства. Успостављање корелације синтеза-структура-својства алкално активираних везива од кључног је значаја за практичну примену ових материјала. У току реакције алкалне активације аморфна фаза из полазног ЕФП се раствара при чему се формира N-A-S-H гел од чије количине, хемијског састава и структуре зависе механичка својства синтетисаног везива. Ова реакција зависи од низа параметара у које спадају хемијско-физичке карактеристике полазног ЕФП (хемијски састав, расподела величина честица), као и услови синтезе (врста и концентрација алкалног активатора, однос вода/везиво, температура реакције, време неговања) [93-95]. Набројани параметри имају кључни утицај на развој микроструктуре алкално активираних везива, а тиме и на њихова механичка својства, односно чврстоће. За испитивање чврстоћа малтера алкално активираног ЕФП не постоји одговарајући стандард. Обично се користе стандардни поступци за испитивање чврстоћа малтера на бази портланд-цемента (који служе и као контролни узорци за поређење добијених резултата испитивања). Досадашњим истраживањима показано је да се алкалном активацијом ЕФП, у зависности од примењених услова реакције, могу добити малтери чија се чврстоћа на притисак креће у широком опсегу вредности – од веома ниских до изразито високих које превазилазе 100 МПа (N/mm²) [1, 2, 96]. Постигнуте вредности чврстоће на притисак сматрају се индикативним за процену комплетности реакције алкалне активације (степен реакције) ЕФП и уобичајено се користе као мера реактивности одређеног ЕФП [97].

Величина честица полазног ЕФП има веома важну улогу у реакцији алкалне активације. Са смањењем величине честица расте реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације. Група шпанских аутора [67] показала је да је уклањањем честица величине изнад 45 μm могуће постићи чврстоћу на притисак од око 70 МПа малтера на бази алкално активираног ЕФП, након 24 h на температури од 85 °C. Утицај величине честица на чврстоће потврђен је од стране Комљеновића (*Komljenović*) и сарадника [63], који су проучавали утицај услова синтезе на механичка и микроструктурна својства алкално активираног ЕФП. Ови аутори користили су ЕФП из различитих термоелектрана у Републици Србији за

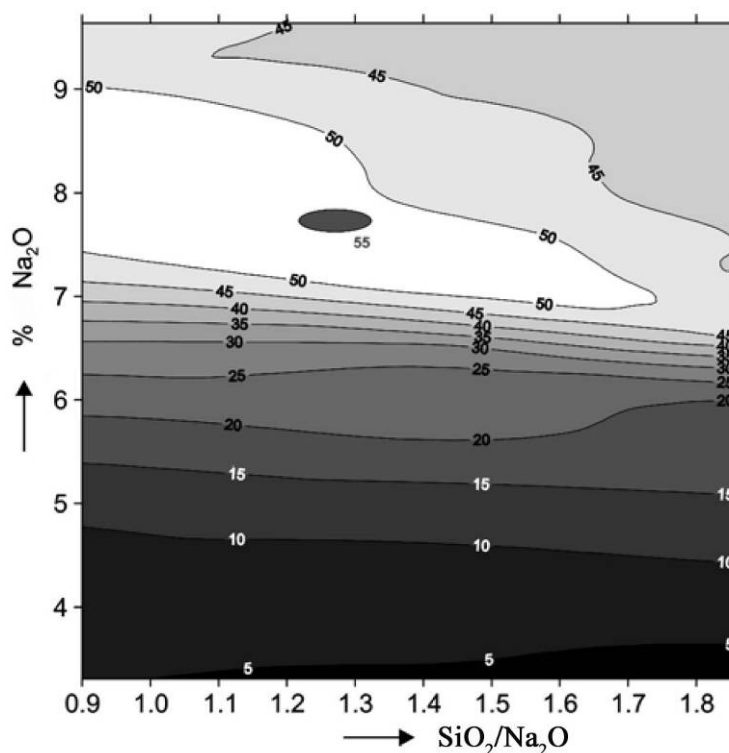
синтезу алкално активираниог везива. Добијени малтери показали су чврстоће на притисак и преко 40 МПа после 7 дана неговања (у току прва 24 h на температури од 20 °С, а затим 6 дана на температури од 55 °С). На слици 2.8 приказана је корелација чврстоће на притисак и удела честица мањих од 43 μm [63]. Са слике 2.8 може се приметити да чврстоћа на притисак малтера алкално активираних ЕФП такође зависи и од врсте и концентрације раствора алкалног активатора. Међутим, без обзира на врсту и концентрацију алкалног активатора, највећу чврстоћу показао је малтер са највећим уделом честица мањих од 43 μm [63].



Слика 2.8. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираниог ЕФП у зависности од удела fine фракције (честица мањих од 43 μm) [63]

Реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације може се побољшати смањењем величине честица полазног узорка ЕФП методама ваздушне сепарације и просејавања [98, 99], као и механичком активацијом [100]. Механичка активација ЕФП за синтезу алкално активираниог везива показала се као веома ефикасна, о чему ће касније бити више речи.

Услови синтезе такође утичу на реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације, односно на чврстоће синтетисаног везива. Резултати ранијих истраживања потврдили су да се највеће чврстоће добијају применом раствора на бази натријум-силиката, услед присуства растворљивог силицијума [101, 95]. Модул ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) и концентрација алкалног активатора спадају у најзначајније параметре. Шквара (*Škvara*) [102] и сарадници су проучавали утицај услова синтезе на чврстоће и микроструктуру везива на бази алкално активираниог ЕФП. Максимална чврстоћа на притисак (преко 45 N/mm^2) постигнута је за вредности модула активатора између 1,0 и 1,5 и при концентрацији активатора у опсегу између 7 и 10% Na_2O у односу на масу ЕФП (слика 2.9) [102].



Слика 2.9. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираниог ЕФП у зависности од модула и концентрације активатора [102]

На слици 2.9 приказане су вредности чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП након 2 дана неговања (у току првих 12 h на температури од $80 \text{ }^\circ\text{C}$, а затим до термина испитивања на температури од $20 \text{ }^\circ\text{C}$), у зависности од модула и

концентрације активатора. Може се приметити да повећање концентрације активатора има позитиван утицај на чврстоћу на притисак. Високе чврстоће на савијање и притисак везива на бази алкално активираниог ЕФП при вредности модула активатора у опсегу од 1,0-1,5 и концентрације активатора у опсегу од 7-10% Na₂O потврђене су резултатима других аутора [51, 103-107].

Вода има важну улогу у синтези везива на бази алкално активираниог ЕФП. Сматра се да вода не учествује у хемијским реакцијама које доводе до формирања N-A-S-H гела, већ служи као транспортни медијум за растворене силикатне и алуминатне врсте [2, 104]. Генерално, чврстоће везива на бази алкално активираниог ЕФП расту са смањењем количине воде потребне за њихову синтезу [48, 108, 109]. Комљеновић и сарадници [63] су показали да са снижењем односа вода/ЕФП расте чврстоћа на притисак малтера алкално активираниог ЕФП раствором натријум-силиката, при концентрацији активатора од 8 и 10 % Na₂O. Максимална чврстоћа постигнута је при најнижем односу вода/ЕФП од 0,54 (43,21 МПа).

Температура на којој се одиграва реакција је један од кључних параметара који утичу на реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације [16]. Познато је да је шира примена ЕФП за синтезу алкално активираниог везива ограничена управо слабом реактивношћу овог материјала на собној температури, што има као последицу успорен развој чврстоћа и релативно ниске крајње чврстоће [41, 51, 52, 110]. Повишена температура (преко 60 °C) убрзава реакцију и доприноси бољим чврстоћама везива на бази алкално активираниог ЕФП [41, 93, 110-115]. Ковалчук (*Kovalchuk*) и сарадници [110] су добили чврстоће на притисак од преко 100 МПа на пастама алкално активираниог ЕФП после 8 h неговања на 95 °C, при чему су узорци у току реакције били заштићени пластичним фолијама. (табела 2.1.).

Табела 2.1. Чврстоћа на притисак пасте алкално активираниог ЕФП у зависности од услова синтезе [110]

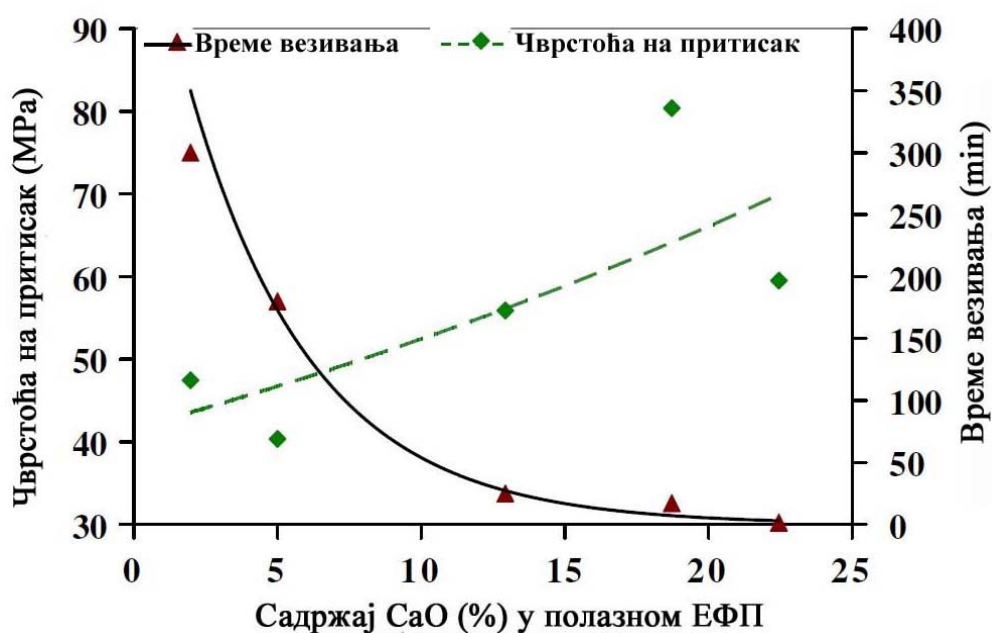
Узорак пасте алкално активираниог ЕФП	Услови синтезе		Чврстоћа на притисак (МПа)		
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8h на 95°C (узорци увијени у пластичне фолије)	2h на 95°C, затим 6 h на 150°C (узорци у контакту са ваздухом)	8h на 95°C (узорци неговани при релативној влажности од 100 %)
1	4	1	102,1	31,8	71,0
2	3,5	1	88,9	57,1	55,5
3	4	0,5	64,1	27,6	76,0
4	3,5	0,5	50,4	45,6	36,4

Као што се може видети из табеле 2.1. неговање узорака у пластичним фолијама доприноси порасту чврстоће на притисак. Узорци неговани на повишеној температури у контакту са ваздухом показали су ниске вредности чврстоће на притисак, услед брзог губитка влаге [110]. Паломо и сарадници [112] су показали да, у погледу степена реакције ЕФП (и постигнуте чврстоће на притисак), алкална активација ЕФП на температури од 85 °C у току 24 h има сличан ефекат као активација истог узорка ЕФП на температури од 65 °C у току 7 дана. Алкалном активацијом ЕФП при повишеној температури након врло кратког времена могуће је добити малтере веома добрих чврстоћа, поредивих са чврстоћама малтера на бази портланд-цемента после 28 дана неговања. Према захтевима квалитета предвиђеним стандардом SRPS EN 197-1:2013 [116], чврстоћа на притисак малтера на бази портланд-цемента после 28 дана неговања мора бити у опсегу од 30-50 МПа, у зависности од класе цемента. Малтери чврстоће од преко 40 МПа добијени су на бази алкално активираниог ЕФП из термоелектрана у Републици Србији, неговањем на температури од 95 °C у трајању од 24 h [50, 83].

Као што се може приметити из напред наведеног, у циљу постизања добрих механичких својстава за одређени полазни ЕФП неопходно је извршити избор одговарајућих услова реакције, односно, оптимизацију услова синтезе.

2.2.3.2. Време везивања

Време везивања је важно својство везивних материјала јер пружа информације о обрадивости материјала, односно времену потребном да се материјал угради у жељену конструкцију. Обично се изражава кроз податке за почетак и крај везивања. За испитивање времена везивања алкално активираних везива не постоји одговарајући стандард, па се користе (модификовани) стандардни поступци и критеријуми квалитета утврђени за везива на бази портланд-цемента. За везива на бази портланд-цемента, време везивања одређује се према поступку предвиђеном стандардом SRPS EN 196-3 (2007) [117]. Према захтевима квалитета предвиђеним стандардом SRPS EN 197-1:2013 за везива на бази портланд-цемента, почетак везивања не сме бити уочен пре 60 min, док крај везивања не сме бити уочен после 10 h [116]. Везивање зависи од карактеристика полазног материјала и услова алкалне активације [16, 118] и може да варира у широком опсегу вредности [119, 70]. Везивање је пре свега условљено брзином растварања полазног материјала и таложена продуката реакције. Познато је да се услед слабе реактивности алкално активираниог ЕФП приликом реакције на собној температури почетак везивања не уочава ни после 12 h [3, 120, 121], а у неким случајевима чак ни после 3 дана [102]. Из тих разлога се неговање алкално активираниог ЕФП спроводи на повишеној температури, обично у температурном опсегу од 40-90 °C. Хардјито (*Hardjito*) и сарадници [122] су проучавали утицај различите температуре реакције на везивање алкално активираниог ЕФП (као активатор је коришћена смеша NaOH и натријум-силиката). Приликом реакције на собној температури почетак везивања пасте алкално активираниог ЕФП није уочен ни после 24 h. Са повећањем температуре реакције на 80 °C почетак везивања алкално активираниог ЕФП уочен је после 120 min [122]. Диаз (*Diaz*) и сарадници [70] су проучавали утицај својстава полазних ЕФП на својства синтетисаних везива и показали да на време везивања значајно утиче садржај СаО. На слици 2.10 приказана је корелација чврстоће на притисак, времена везивања и садржаја СаО у полазном ЕФП. Може се уочити да са опадањем садржаја СаО у полазном ЕФП време везивања експоненцијално расте [70].

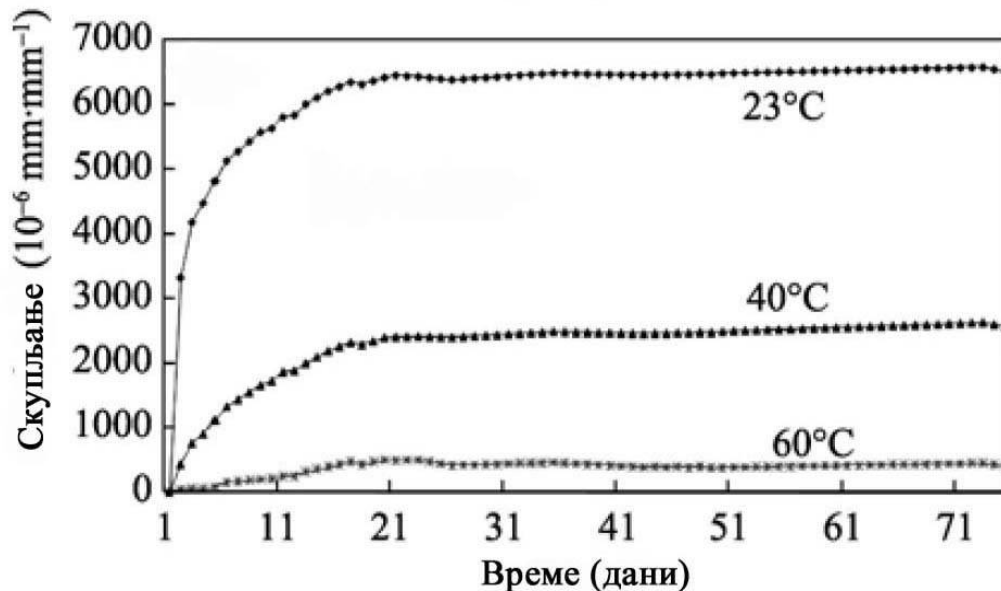


Слика 2.10. Време везивања пасте алкално активираниог ЕФП и чврстоћа на притисак бетона алкално активираниог ЕФП у зависности од садржаја СаО у полазном ЕФП [70].

2.2.3.3. Скупљање при сушењу

Скупљање при сушењу је важно својство везивних материјала јер утиче на трајност материјала. Скупљање указује на могућност деградације материјала услед појаве прелина и пукотина. Како не постоји стандардни поступак за испитивање скупљања алкално активираних везива, у погледу начина испитивања као и интерпретације добијених резултата, уобичајено је поређење са везивима на бази портланд-цемента [123]. Скупљање при сушењу везива на бази портланд-цемента одређује се према поступку предвиђеном стандардом SRPS В.С8.029:1979 [124]. Скупљање алкално активираних везивних материјала зависи од карактеристика полазног материјала и услова алкалне активације [123, 125]. Скупљање при сушењу везива на бази алкално активираниог ЕФП условљено је испаравањем воде из шупљина и пора у току очвршћавања, услед чега долази до контракција, односно, скупљања материјала. Досадашњим испитивањима утврђено је да на интензитет скупљања при сушењу везива на бази алкално

активираниог ЕФП значајно утиче температура неговања. Везива добијена неговањем на собној температури показују знатно веће скупљање у поређењу са скупљањем портланд-цементног везива, док неговање на повишеној температури утиче на смањење интензитета скупљања.



Слика 2.11. Скупљање при сушењу малтера алкално активираниог ЕФП у зависности од времена и температуре реакције у току прва 24 h [125]

Ридтируд (*Ridtirud*) и сарадници [125] су проучавали утицај температуре реакције на скупљање при сушењу малтера ЕФП алкално активираниог смешом NaOH и натријум-силиката. Узорци малтера алкално активираниог ЕФП су неговани у току прва 24 h температури од 20, 40 или 60 °C, а затим на собној температури до термина испитивања. Узорци неговани на собној температури показали су велико скупљање, док су узорци неговани на температури од 60 °C показали веома мало скупљање (слика 2.11). Код свих испитиваних малтера алкално активираниог ЕФП најзначајније скупљање одиграва се у току првих 21 дана, док после овог периода не долази до значајнијег скупљања (слика 2.11). Поред температуре реакције, на скупљање при сушењу значајно утичу и однос течно/чврсто, концентрација активатора (у овом случају концентрација NaOH), као и однос натријум-силикат/NaOH [125].

2.3. Систем $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ - Алкално активирана везива са високим садржајем калцијума

Ова везива се добијају алкалном активацијом материјала богатих калцијумом, као што је ЗВП. У овом случају као главни продукт реакције алкалне активације добија се калцијум-силикохидратни гел у коме је силицијум супституисан алуминијумом у структури или С-А-С-Н гел, сличан С-С-Н гелу који настаје хидратацијом портланд-цемента. Један од најчешће коришћених материјала за синтезу алкално активираних везива је ЗВП из производње сировог гвожђа. ЗВП је индустријски отпадни материјал променљивих карактеристика па је јасно (као и у случају ЕФП) да не постоји универзалан поступак алкалне активације, већ је неопходна оптимизација услова синтезе. Познато је да везива на бази алкално активираних ЗВП показују високе чврстоће, као и добру отпорност на утицај агресивних средина [8, 126-131]. Међутим, поред високих чврстоћа, везива на бази алкално активираних ЗВП имају и нека непожељна својства, као што су лоша обрадивост, брзо везивање и значајно скупљање при сушењу [132-135]. Проблем непожељних својстава везива на бази алкално активираних ЗВП решаван је на различите начине са променљивим успехом. Показано је да употреба различитих хемијских додатака који се уобичајено користе за кориговање својстава везива на бази портланд-цемента, углавном нема значајног утицаја на реолошка и физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних згуре и често је праћена смањењем чврстоћа [136-138].

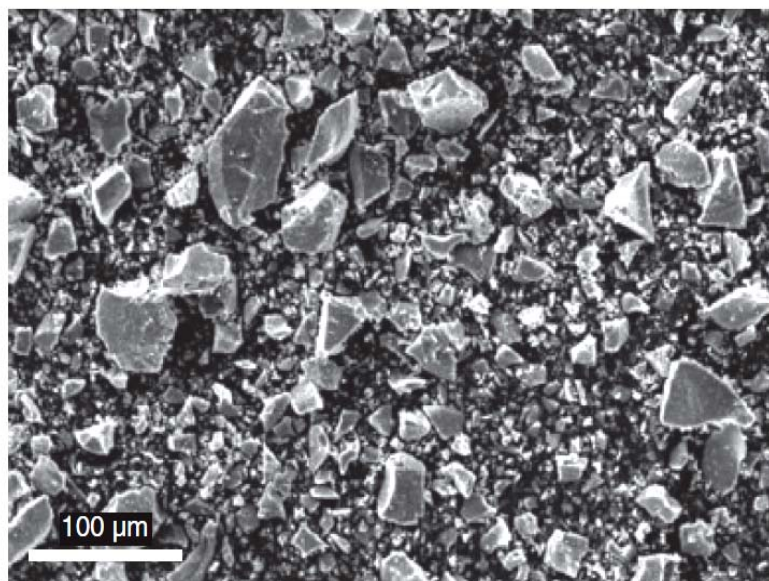
2.3.1. Синтеза везива на бази алкално активираних ЗВП

2.3.1.1. ЗВП

ЗВП се добија као отпадни продукт у процесу производње сировог гвожђа у високим пећима. У току процеса производње гвожђа згура се формира као смеша растопа руде гвожђа, кречњака који се додаје ради снижавања температуре топљења руде гвожђа и несагореле материје из угља. Растопљена згура издваја се

на површини изнад гвожђа које заостаје на дну пећи, на температури између 1400 и 1600 °C и повремено уклања. У зависности од начина хлађења растопа згуре добијају се згуре различитих карактеристика. Наглим хлађењем добија се гранулисана ЗВП (даље само ЗВП), која представља материјал у широкој употреби у индустрији грађевинских (везивних) материјала. Због својих хидрауличких својстава, ЗВП се у индустрији везивних материјала користи најчешће као делимична замена за портланд-цемент [139-142]. Последњих деценија ЗВП је, као и ЕФП, део новог тренда у индустрији грађевинских материјала - развоја алкално активираних везивних материјала. ЗВП је претежно аморфан материјал, прилично хомогеног састава. По свом хемијском саставу углавном се састоји од оксида калцијума, силицијума, алуминијума и магнезијума [40, 143-145]. Сматра се да је садржај аморфне фазе у ЗВП у просеку око 90-95% [40]. Поред аморфне фазе, у саставу ЗВП могу бити заступљене и кристалне фазе, најчешће представљене минералним врстама као што су геленит, акерманит и мервинит [146].

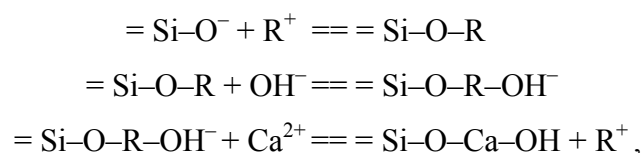
Принципи синтезе алкално активираних везива на бази ЗВП познати су још од четрдесетих година двадесетог века, а индустријска примена везива на бази алкално активираних ЗВП спроведена је у значајној мери у Украјини (стамбене зграде, железнички прагови и др.) [1]. Међутим, систематско проучавање структуре и својстава ових везива спроводи се тек последњих деценија [1, 140]. У реакцији алкалне активације ЗВП учествује калцијум-алумосиликатна аморфна фаза из ЗВП која реагује са алкалним активатором и трансформише се у компактан везивни материјал. Реактивност одређене ЗВП у реакцији алкалне активације у највећој мери зависи од садржаја и састава аморфне фазе и величине честица ЗВП. Уобичајено се за алкалну активацију користи ЗВП самлевена до вредности специфичне површине од 400-600 m²/kg [3, 147, 148]. Морфологија честица самлене ЗВП приказана је на слици 2.12.



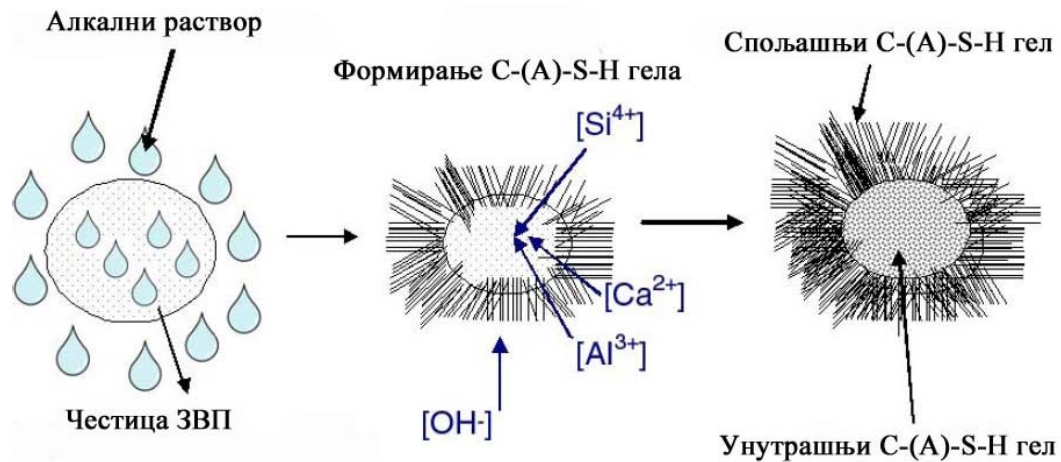
Слика 2.12. Морфологија честица самлевене ЗВП [7]

2.3.1.2. Механизам алкалне активације ЗВП

Реакција алкалне активације ЗВП описује се помоћу модела за описивање алкалне активације материјала богатих калцијумом и силицијумом, који су предложили Глуковски и Кривенко (*Krivenko*) [3, 40]. Према овим ауторима, алкална активација се одиграва кроз низ реакција које се могу представити на следећи начин:



где алкални катјони R^+ имају улогу катализатора у почетним фазама хидратације, кроз реакцију катјонске измене са јонима Ca^{2+} . Сматра се да у току каснијих фаза реакције долази до инкорпорације алкалних катјона у структуру C-A-S-H гела. Графички приказ модела реакције приказан је на слици 2.13.



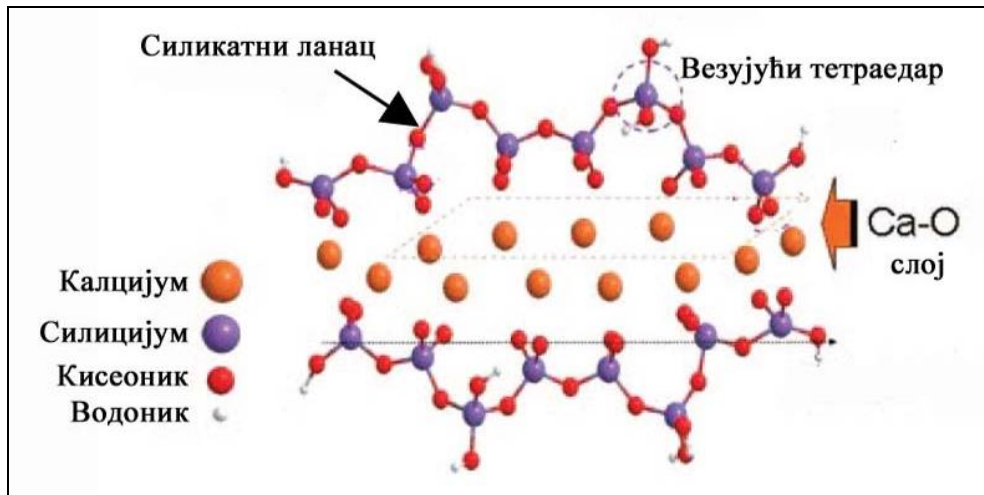
Слика 2.13. Модел алкалне активације ЗВП [3, 40]

Алкална активација ЗВП је комплексна реакција који се састоји од неколико фаза. У првој фази реакције долази до растварања полазног материјала, односно кидања веза Me-O ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$), Si-O-Si , Al-O-Al и Al-O-Si у полазној ЗВП услед дејства OH^- јона из раствора активатора [133, 149]. Везе Me-O у ЗВП су слабије од веза Si-O и Al-O па се јони Ca^{2+} и Mg^{2+} лакше растварају од Si^{4+} и Al^{3+} . На површини честица ЗВП формира се слој богатији Si и Al . Када се као активатор користи натријум-силикат, у раствору постоји висока концентрација јона $[\text{SiO}_4]^{4-}$ па може доћи до реакције између јона $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и јона Ca^{2+} и формирања преципитата, односно продуката реакције (C-A-S-H гела). Када се слој продуката наталожи око честица ЗВП, кинетика хидратације одређена је процесом дифузије [133]. Ванг (*Wang*) и Скривенер (*Scrivener*) [150] су проучавали реакцију алкалне активације ЗВП, при чему су као активатори коришћени раствори NaOH и натријум-силикат. Показано је да се у раним фазама реакције продукти формирају механизмима растварања и преципитације, док у каснијим фазама процес постаје контролисан реакцијама у чврстом стању [150].

2.3.2. Структура продукта алкалне активације ЗВП и методе карактеризације

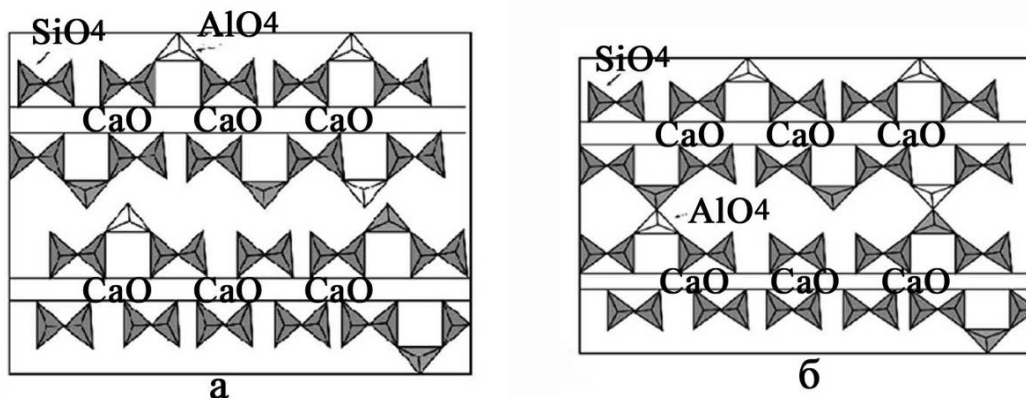
2.3.2.1. Структура C-A-S-H гела

Главни продукт алкалне активације ЗВП је хидратисани калцијум-силикатни гел са супституцијом силицијума алуминијумом у структури, услед чега се уобичајено означава као C-A-S-H гел. Према саставу и структури је сличан C-S-H гелу који настаје хидратацијом портланд-цемента од кога се разликује по нижем атомском односу Ca/Si. Код портланд-цемента атомски однос Ca/Si обично је 1,5-2,0, док се код алкално активираних ЗВП атомски однос Ca/Si креће у интервалу 0,6-1,2 [3, 31, 147]. Модели помоћу којих се описује структура C-(A)-S-H гела углавном се ослањају на аналогију са кристалном фазом најсличнијом овом гелу, односно, тоберморитом [40, 151-153]. Према тим моделима, структура C-S-H гела је најсличнија слабо искристалисалој форми тоберморита 14 \AA и састоји се од силикатних ланаца SiO_4 тетраедара, између којих се налазе слојеви CaO (слика 2.14). У структури силикатних ланаца постоји понављање SiO_4 тетраедара у интервалу од три јединице (три SiO_4 тетраедра) са обе стране CaO слоја. Два SiO_4 тетраедра формирају тетраедарски пар и деле два атома кисеоника са CaO слојем, док трећи SiO_4 тетраедар није везан за CaO слој, већ дели два атома кисеоника са тетраедарским паровима и назива се везујући тетраедар (слика 2.14). У структури C-S-H гела силикатни ланци могу имати дужину од 2, 3, 5, 8 тетраедара итд. Дужина силикатних ланаца у структури одређује се према правилу које гласи $3n - 1$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) [152, 154].



Слика 2.14. Структура C-S-H гела [152]

Када се у структуру C-S-H гела инкорпорира алуминијум, сматра се да AlO_4 тетраедри (који замењују SiO_4 тетраедре) заузимају преферентно места везујућих тетраедара (слика 2.15 а) [31, 40, 155, 156]. Фернандез-Хименез (*Fernandez-Jimenez*) и сарадници [31] су показали да инкорпорација алуминијума у структуру C-S-H гела утиче на појаву дужих ланаца у структури, као и да је од кључног значаја за умрежавање између ланаца, преко веза Si-O-Al (слика 2.15 б).



Слика 2.15. Структура C-A-S-H гела: а) неумрежени силикатни ланци, б) умрежени силикатни ланци [40]

У структури C-A-S-H гела везујући тетраедри AlO_4 представљају места где долази до повезивања, односно, умрежавања, силикатних ланаца. Умрежавање између силикатних ланаца у структури C-A-S-H гела фаворизовано је када се као

активатор користи натријум-силикат и има као последицу веће чврстоће малтера алкално активирани ЗВП [31].

Постојање умрежених тоберморитских силикатних ланаца у структури C-A-S-H гела потврђено је и од стране других аутора [153, 157]. Такође се сматра да у структури C-A-S-H гела могу бити инкорпорирани и јони Na^+ (чиме се компензује вишак негативног наелектрисања које изазива замена силицијума алуминијумом), па се у литератури означава и као C-(N)-A-S-H гел [153]. Хемијски састав и структура C-A-S-H гела може да варира у зависности од карактеристика полазне ЗВП и услова синтезе.

2.3.2.1.1. Силицијум у структури C-A-S-H гела

ЗВП се по саставу у највећем броју случајева карактерише високим садржајем аморфне фазе која се састоји углавном од оксида CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Приликом растварања у алкалном раствору ослобађају се јони Ca^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} који веома брзо граде C-A-S-H гел. Скоро целокупна количина CaO и SiO_2 присутна у полазној ЗВП учествује у преципитацији и формирању C-A-S-H гела. Силицијум у структури C-A-S-H гела може потицати и из раствора алкалног активатора. Присуство већих количина силицијума у раствору утиче на полимеризацију силикатних ланаца и нижи однос $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ у C-A-S-H гелу [1, 3, 158] него у случају активације натријум-хидроксидом. Сматра се да активација ЗВП раствором натријум-силиката доприноси већој чврстоћи везива кроз формирање C-A-S-H гела са високим садржајем силицијума. Ранијим истраживањима показано је да структура C-A-S-H гела синтетисаног активацијом ЗВП раствором натријум-хидоксида има веома мали степен умрежавања силикатних ланаца [31, 159]. Присуство растворљивог силицијума у раствору алкалног активатора утиче на веома брзо формирање спољашњег C-A-S-H гела (слика 2.13) услед презасићености раствора [1]. Присуство силикатних мономера у раствору фаворизује полимеризацију силикатних ланаца у C-A-S-H гелу [154]. Формира се C-A-S-H гел високог степена умрежености ланаца што узрокује већу густину и компактност везива, односно, веће чврстоће. На концентрацију

растворљивог силицијума и структуру гела који се формира у току реакције такође има утицаја и модул активатора. Пораст модула активатора има позитиван утицај на чврстоће везива на бази алкално активираних ЗВП [133]. Сматра се да оптимална вредност модула активатора износи 1,0-1,5 [36, 160].

2.3.2.1.2. Алуминијум у структури С-А-S-Н гела

У реакцији алкалне активације алуминијум потиче из полазне ЗВП где је присутан у тетраедарској координацији у аморфној фази. У алкално активираној ЗВП алуминијум је присутан у С-А-S-Н гелу у виду AlO_4 тетраедара (који у силикатним ланцима замењују SiO_4 тетраедре), као и у октаедарској координацији у секундарним продуктима хидратације као што је хидроталкит [149]. Аутори већине публикација се слажу да је замена SiO_4 тетраедара AlO_4 тетраедрима ограничена на везујуће тетраедарске позиције у структури С-А-S-Н гела, као и да је инкорпорација алуминијума у структуру С-А-S-Н гела кључна за умрежавање између силикатних ланаца, што узрокује боља механичка својства везива на бази алкално активираних ЗВП. Ванг и Скривенер [154] су показали да се инкорпорација алуминијума у позиције везујућих тетраедара одвија преферентно у односу на силицијум који се инкорпорира касније.

2.3.2.1.3. Алкални катјони у структури С-А-S-Н гела

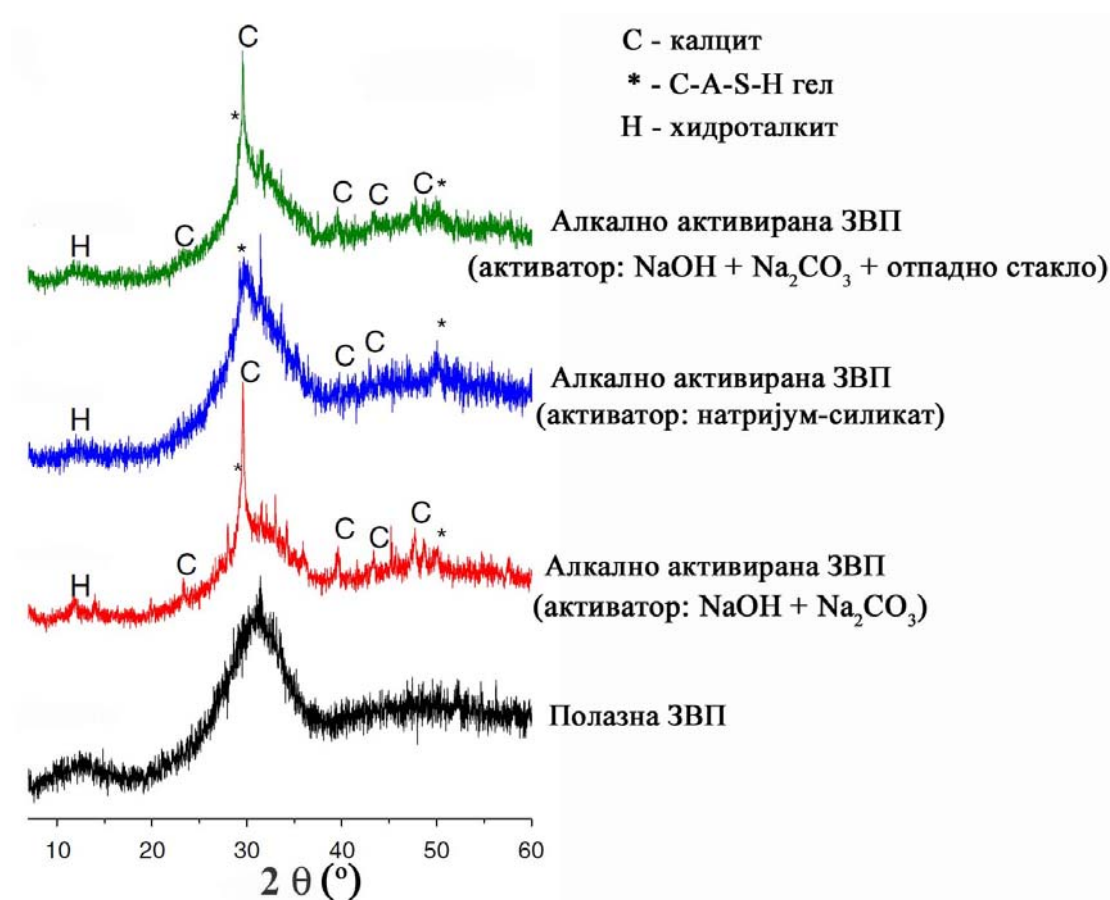
Присуство алкалних катјона је од великог значаја за структуру и својства продуката који се формирају алкалном активацијом ЗВП и других алумосиликатних материјала. Утицај алкалних оксида, пре свих Na_2O , на састав и микроструктуру С-(А)-S-Н гела проучаван је у бројним публикацијама [161, 162]. У структури алкално активираних материјала са високим садржајем Са (као што је ЗВП) катјони алкалних метала могу бити инкорпорирани у структуру С-А-S-Н гела, физички адсорбовани на површини продуката хидратације, као и у виду слободних јона у раствору пора [1, 163]. Поред тога, могуће је и формирање

преципитата као што су натријум-силикат, натријум-карбонат, натријум-сулфат или други облици натријум-алумосиликата или натријум-алумината [31, 164]. У структуру С-А-S-Н гела катјони Na^+ се инкорпорирају ради компензације вишка негативног наелектрисања до ког долази услед замене силицијума алуминијумом у тетраедарској координацији. Хонг (*Hong*) и Гласер (*Glasser*) [163, 165] су показали да се са повећањем садржаја алуминијума у С-А-S-Н гелу (синтетисаном од хемијски чистих реагенса) повећава и сорпција натријума који улази у састав овог гела. Сматра се да је инкорпорација катјона алкалних метала у структури С-А-S-Н гела формираног алкалном активацијом ЗВП присутна у већој мери у односу на структуру С-S-Н гела који се формира хидратацијом портланд-цемента [1].

2.3.2.2. Методе карактеризације

2.3.2.2.1. Рендгенска структурна анализа

У реакцији алкалне активације ЗВП долази до трансформације калцијум-алумосиликатне аморфне фазе у калцијум-алумосиликохидратни (С-А-S-Н) гел који је такође аморфне природе. Кристалне фазе присутне у полазној ЗВП углавном остају инертне у реакцији алкалне активације. Као код карактеризације алкално активираниог ЕФП, РСА се за карактеризацију структуре алкално активирание ЗВП користи углавном ради идентификације кристалних фаза присутних у полазној ЗВП, као и за идентификацију секундарних продуката реакције [35, 36, 158, 159, 166, 167]. РСА се такође користи за идентификацију евентуално присутних продуката разградње приликом излагања алкално активирание ЗВП различитим корозивним агенсима [130, 131, 168, 169]. На слици 2.16 приказани су рендгенски дифрактограми ЗВП алкално активирание применом различитих активатора после 7 дана неговања на собној температури [36].



Слика 2.16. Дифрактограми (РСА) полазне ЗВП и алкално активирани ЗВП употребом различитих активатора [36]

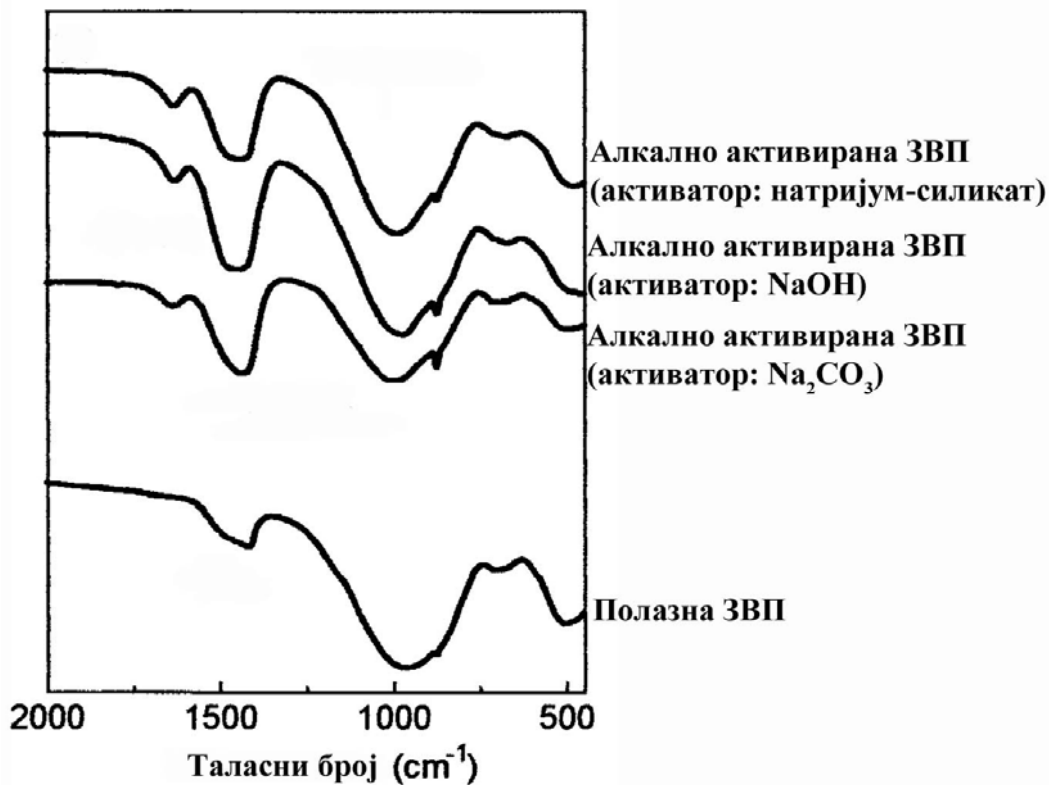
Аморфна фаза продуката реакције алкално активирани ЗВП уочава се на рендгенским дифрактограмима у виду повишеног нивоа базне линије или "брега" у области од око 20-40 $^{\circ}2\theta$. У највећем броју случајева није могуће уочити разлике у саставу аморфне фазе продуката реакције у односу на састав аморфне фазе у полазној ЗВП на основу положаја "брега" [170]. Од кристалних фаза идентификовани су калцит, хидроталкит, као и слабо искристалисали С-(А)-S-Н гел (слика 2.16). Главни дифракциони максимуми слабо искристалисалог С-(А)-S-Н гела и калцита налазе се на $\sim 30^{\circ}2\theta$ и међусобно преклапају [36, 115, 170, 171]. Сматра се да се активацијом ЗВП раствором хидроксида добија структурно уређенији С-(А)-S-Н гел (већег степена кристалинитета) у односу на С-(А)-S-Н

гел који се формира активацијом ЗВП раствором натријум-силиката [150]. Што се тиче присуства хидроталкита, као секундарног продукта реакције алкалне активације ЗВП, према неким ауторима не зависи од врсте употребљеног активатора [154, 169], док су други аутори детектовали присуство ове фазе само после активације згуре натријум-хидроксидом (не и после активације натријум-силикатом) [172]. Појава хидроталкита повезује се са релативно високим садржајем MgO у полазној ЗВП (изнад 5%) [170]. У структури продукта алкално активирани ЗВП хидроталкит је обично измешан са C-A-S-H гелом на нанометарском нивоу.

2.3.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа

У спектрима везива на бази алкално активирани ЗВП најзначајнија трака појављује се на око 1000 cm^{-1} и приписује се асиметричним вибрацијама Si–O и Al–O веза у TO_4 тетраедрима ($T = \text{Si}, \text{Al}$) и настаје преклапањем трака које се приписују вибрацијама аморфне фазе и кристалних фаза [35].

На слици 2.17 приказани су ИЦ спектри полазне ЗВП и алкално активирани ЗВП применом различитих активатора после 7 дана неговања [31]. У спектру полазне ЗВП присутна је веома изражена широка трака на 958 cm^{-1} која се приписује вибрацијама Si–O веза, као и трака на 508 cm^{-1} која потиче од вибрација O–Si–O веза у SiO_4 тетраедрима [31, 172, 173]. У спектрима алкално активирани ЗВП уочава се померај вибрација Si(Al)–O веза (трака на 958 cm^{-1}) ка вишим фреквенцијама ($972\text{-}997\text{ cm}^{-1}$), док се вибрације O–Si–O веза (трака на 508 cm^{-1}) померају ка нижим фреквенцијама ($482\text{-}488\text{ cm}^{-1}$). Уочени помераји су индикација формирања аморфне фазе продукта реакције и кондензованијих тетраедарских врста у C-A-S-H гелу [31, 174]. Трака на 699 cm^{-1} у спектру полазне ЗВП приписује се вибрацијама Al–O у AlO_4 тетраедрима [36, 172].



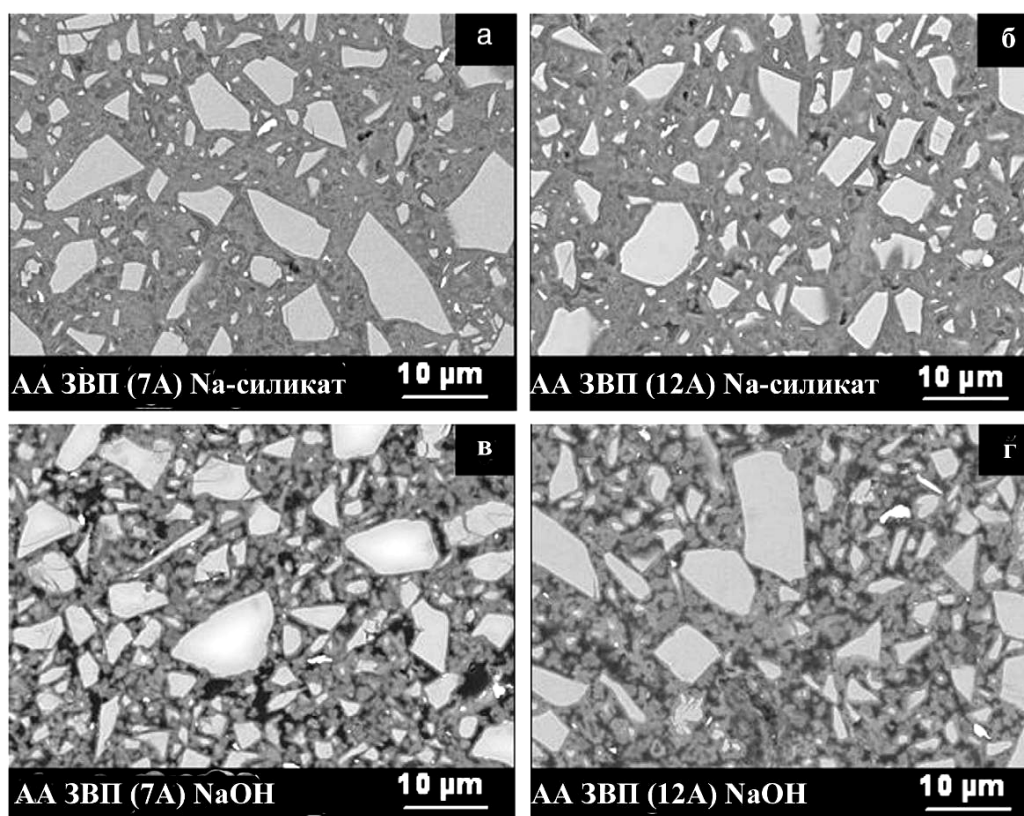
Слика 2.17. Спектри (ИЦСА) полазне ЗВП и алкално активиране ЗВП употребом различитих активатора [31]

У спектрима алкално активиране ЗВП независно од употребљеног алкалног активатора појављују се траке индикативне за присуство калцита (траке на 1440, 876 и 712 cm⁻¹, слика 2.17). Ове траке потичу од вибрација анјона CO₃²⁻. У алкално активираној ЗВП присуство карбоната најчешће је последица карбонатизације материјала. Познато је да је алкално активирана ЗВП веома подложна карбонатизацији, односно реакцији са CO₂ из ваздуха, независно од употребљеног алкалног активатора [174]. У случају активације Na-карбонатом уочене су и траке приписане Na-карбонатној фази (траке на 1419, 876, 718 и 691 cm⁻¹, слика 2.17), које нису уочене активацијом ЗВП растворима NaOH и натријум-силиката [31]. Присуство Na-карбонатне фазе обично је узроковано ефлоресценцијом, односно карбонатизацијом вишка Na₂O присутног у спољашњим слојевима узорка [173]. Поред поменутих трака, у ИЦ спектрима алкално активиране ЗВП обично се могу уочити и траке са максимумима на

приближно 3500 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} које потичу од вибрација -OH и H-O-H група молекула воде [31, 35, 36, 129, 148, 173].

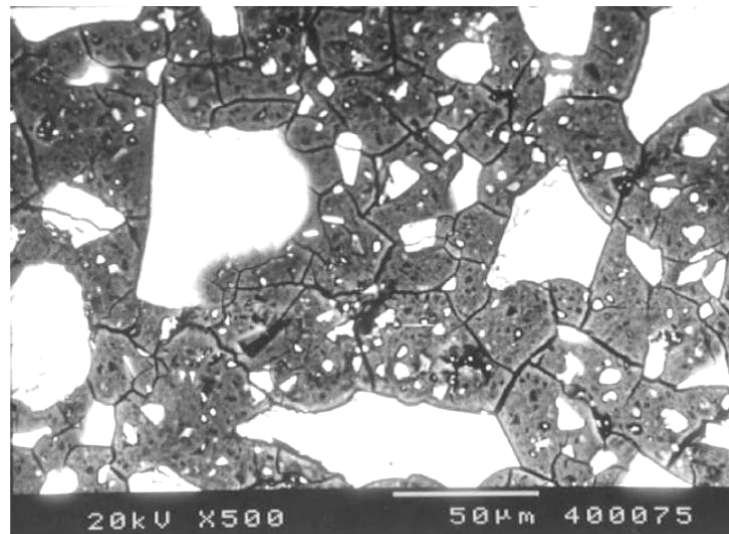
2.3.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) и енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа

У микроструктури алкално активирание ЗВП морфолошки се разликују непрореаговале, као и делимично прореаговале честице из полазне ЗВП и матрикс, односно, продукти реакције алкалне активације (С-А-С-Н гел). Типичан изглед микроструктуре везива на бази алкално активирание ЗВП приказан је на слици 2.18 [158].



Слика 2.18. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активирание ЗВП (АА ЗВП) употребом раствора натријум-силиката или NaOH): а, в) полазна ЗВП активираниа при концентрацији од 7% Al₂O₃ (7A); б, г) полазна ЗВП активираниа при концентрацији од 12% Al₂O₃ (12A) [158]

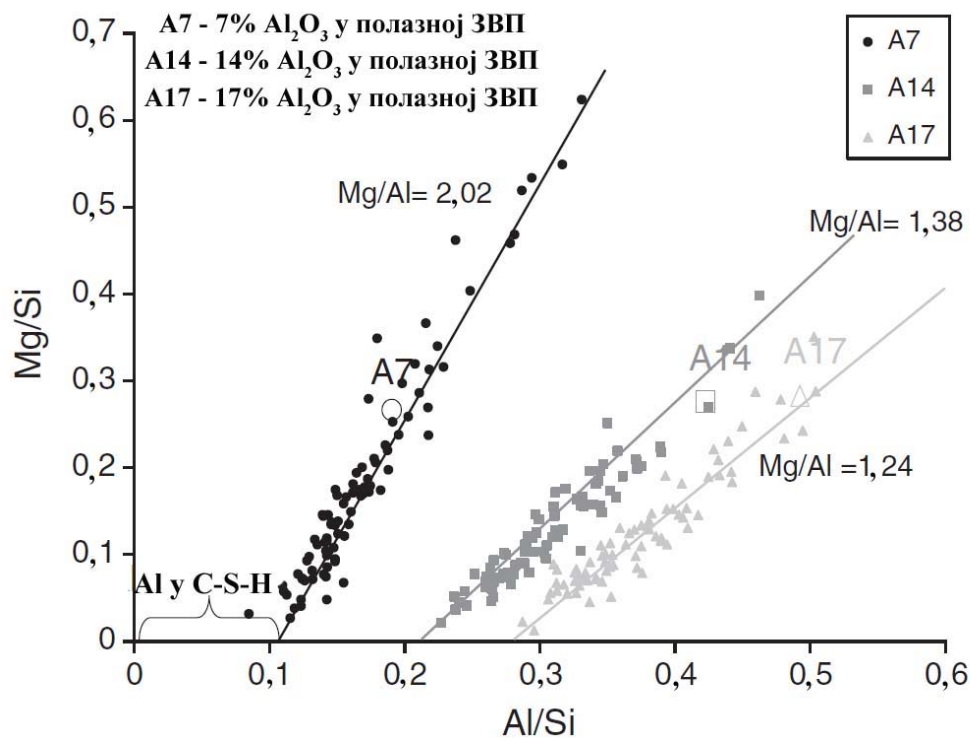
На слици 2.18 приказана је микроструктура узорака ЗВП са различитим садржајем Al_2O_3 алкално активираних растворима натријум-силиката и NaOH , после 28 дана неговања. Независно од садржаја Al_2O_3 у полазним ЗВП и врсте алкалног активатора, у микроструктури везива на бази алкално активираних ЗВП могу се уочити непрореаговале честице ЗВП различитих димензија и неправилног облика инкорпориране у компактан матрикс. Структура матрикса узорака ЗВП алкално активираних раствором натријум-силиката је хомогенија и компактнија у односу на структуру матрикса узорка ЗВП алкално активираних раствором NaOH , што узрокује и много већу чврстоћу на притисак код узорака активираних натријум-силикатом [158]. Поред врсте употребљеног активатора, на чврстоћу на притисак има утицаја и садржај Al_2O_3 у полазној ЗВП. Показано је да ЗВП са већим садржајем Al_2O_3 у оба случаја постиже већу чврстоћу на притисак (за $\sim 20\%$ када се као активатор користи раствор натријум-силиката и $\sim 10\%$ када се као активатор користи раствор NaOH [158]. По ободима честица ЗВП инкорпорираних у матриксу често се може уочити јасно издиференцирана гранична зона између матрикса (С-А-С-Н гела) и непрореаговалог дела честице ЗВП (слика 2.18 в). Ова зона се састоји од такозваних унутрашњих продуката реакције [130, 150, 158, 172, 175]. Сматра се да формирање унутрашњих продуката реакције по ободима честица ЗВП утиче на успоравање даљег тока реакције алкалне активације. У матриксу ЗВП алкално активираних раствором натријум-силиката такође се често могу уочити и пукотине настале услед скупљања [130, 172, 176]. На слици 2.19 приказана је микроструктура ЗВП алкално активираних раствором натријум-силиката, при концентрацији од $4\% \text{Na}_2\text{O}$ после 7 дана неговања [172]. Јасно су уочљиве пукотине које се простиру кроз матрикс и преко честица ЗВП (слика 2.19).



Слика 2.19. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активирани ЗВП раствором натријум-силиката [172]

ЕДС анализа служи за испитивање хемијског састава матрикса алкално активирани ЗВП, као и непрореаговалих и делимично прореаговалих честица. Бројним анализама показано је да је атомски однос Ca/Si у С-А-S-Н гелу обично нижи од 1,5 и креће се у интервалу од приближно 0,6 до 1,2, у зависности од хемијског састава полазне ЗВП, као и врсте алкалног активатора. Бен Хаха (*Ben Haha*) и сарадници [158] су показали да се у случају активације ЗВП натријум-силикатом добија С-А-S-Н гел нешто нижег атомског односа Ca/Si , у односу на С-А-S-Н гел који се добија активацијом ЗВП натријум-хидроксидом, услед присуства додатних количина растворљивог силицијума у раствору активатора. Хидроталкитна фаза се у структури продуката реакције налази измешана са С-А-S-Н гелом на микро- или нанометарском нивоу, па СЕМ методом није могућа диференцијација ових двеју фаза [150, 172]. На присуство хидроталкитне фазе у продуктима реакције указује линеарна зависност атомских односа Mg/Si и Al/Si [158, 167, 175, 177]. На слици 2.20 представљен је атомски однос Mg/Si и Al/Si везива на бази ЗВП алкално активирани раствором натријум-силиката после неговања од 180 дана. Као продукти реакције идентификовани су С-А-S-Н гел и хидроталкит. Атомски однос Mg/Al у хидроталкитној фази у синтетисаним

везивима разликује се у зависности од садржаја Al_2O_3 и атомског односа Mg/Al у полазним ЗВП [167]. Одсечци на x-оси представљају алуминијум који је инкорпориран у C-A-S-H гел. Инкорпорација алуминијума у C-A-S-H гел пре свега зависи од хемијског састава полазне ЗВП. Може се видети да пораст Al_2O_3 у полазној ЗВП утиче на пораст алуминијума инкорпорираног у C-A-S-H гел (слика 2.20). Присуство хидроталкитне фазе у продуктима реакције је од значаја за везива на бази алкално активираних ЗВП. Ранијим истраживањима показано је да присуство хидроталкитне фазе утиче на боља механичка својства и мањи степен карбонатизације везива на бази алкално активираних ЗВП [167, 169].



Слика 2.20. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа: атомски однос Mg/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних ЗВП са различитим садржајем Al_2O_3 [167]

2.3.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних ЗВП

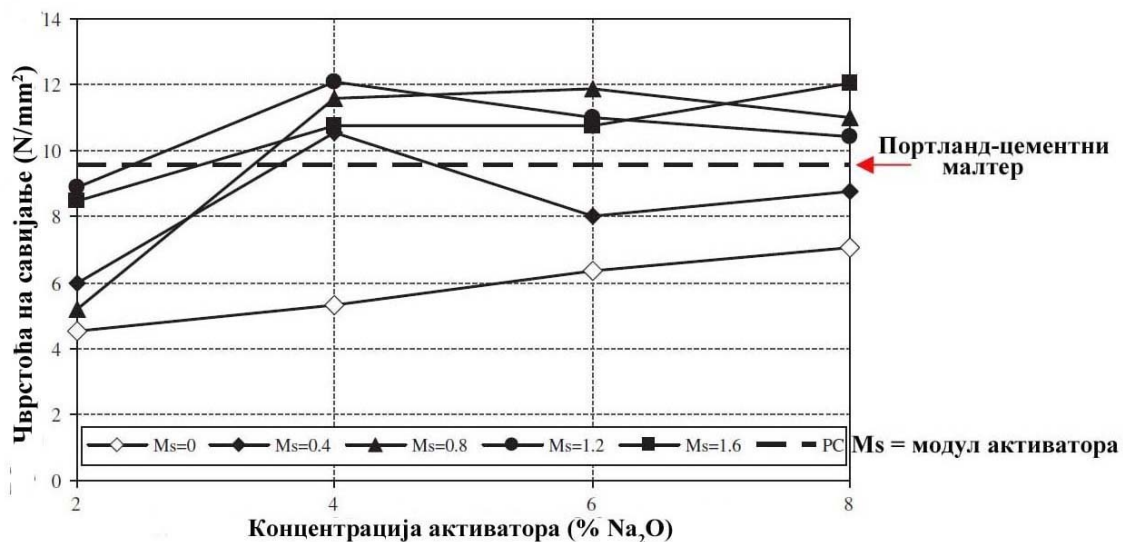
2.3.3.1. Чврстоће на савијање и притисак

Механичка својства везива на бази алкално активираних ЗВП зависе од низа параметара у које спадају хемијско-физичке карактеристике полазне ЗВП, као и услови синтезе [36, 128, 133, 160, 178]. За испитивање чврстоћа малтера на бази алкално активираних ЗВП не постоји одговарајући стандард (као и у случају везива на бази алкално активираних ЕФП), па се користе стандардни поступци предвиђени за испитивање чврстоћа малтера на бази портланд-цемента. Досадашњим истраживањима показано је да се алкалном активацијом ЗВП, у зависности од примењених услова реакције, могу добити малтери чија чврстоћа на притисак после неговања од 24 h на собној температури превазилази 35 МПа, а достиже и 100 МПа после 28 дана [111, 179].

Величина честица и хемијски састав полазне ЗВП имају значајан утицај на чврстоће алкално активираних ЗВП. Познато је да смањење величине честица, односно повећање специфичне површине ЗВП утиче на пораст чврстоће на притисак алкално активираних ЗВП, нарочито у раном периоду реакције [147]. Међутим, повећање специфичне површине полазне ЗВП преко неке граничне вредности може да утиче на брзо везивање, као и да се негативно одрази на чврстоћу услед великих потреба за водом приликом синтезе. Сматра се да је оптимална специфична површина полазне ЗВП у опсегу од 400 до 550 m²/kg [160]. Садржај Al₂O₃ у полазној ЗВП такође има утицаја на чврстоћу на притисак алкално активираних ЗВП. Бен Хаха и сарадници [167] су показали да при истим условима реакције активације, већи садржај Al₂O₃ у полазној ЗВП утиче на спорију реакцију и нешто ниже чврстоће пасти алкално активираних ЗВП у току периода до 7 дана. После 28 дана садржај Al₂O₃ нема значајнијег ефекта на постигнуте чврстоће. Сакулић (*Sakulich*) и сарадници [180] су додавањем праха Al₂O₃ полазној ЗВП (која је затим алкално активирана раствором натријум-силиката) постигли значајан пораст чврстоће на притисак бетона алкално активираних ЗВП. После 28 дана неговања на собној температури, бетон алкално активираних ЗВП са додатим прахом Al₂O₃ показао је чврстоћу на притисак од ~65

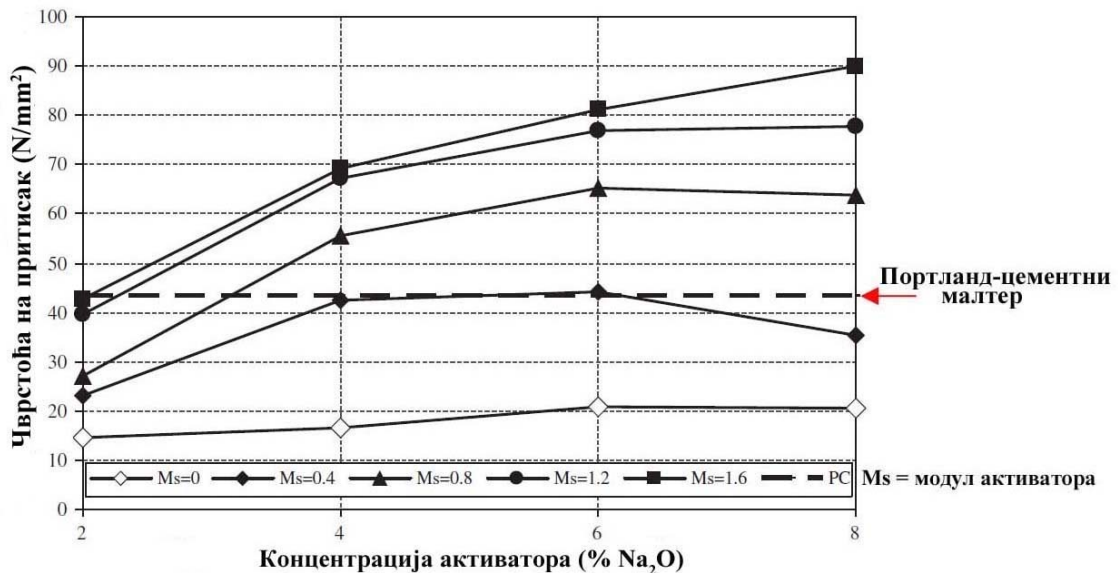
MPa, за разлику од бетона синтетисаног без додатог Al_2O_3 , који је показао чврстоћу од ~ 45 MPa [180].

Чврстоће везива на бази алкално активираних ЗВП у великој мери зависе од услова синтезе, при чему је избор алкалног активатора од највећег значаја. Досадашњим бројним истраживањима показано је да се највеће чврстоће добијају применом раствора на бази натријум-силиката [32, 33, 140, 160], при чему је потребно утврдити оптималне вредности модула и концентрације натријум-силиката. Ајдин (*Aydin*) и Барадан (*Baradan*) [181] су проучавали утицај различитих услова синтезе на чврстоће везива на бази алкално активираних ЗВП. Ови аутори су активирали ЗВП мешом раствора NaOH и натријум-силиката за различите вредности модула и концентрације активатора (изражено преко масе Na_2O у односу на масу ЗВП). Малтери алкално активираних ЗВП су загревани на $100\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 8 h. На сликама 2.21 и 2.22 приказане су чврстоће малтера алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације раствора активатора, заједно са чврстоћама малтера на бази портланд-цемента после 28 дана. Генерално се може приметити да се оптималне чврстоће на савијање постижу при вредности концентрације Na_2O од 4% (слика 2.21).



Слика 2.21. Чврстоћа на савијање малтера алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора [181]

Чврстоћа на притисак расте са порастом модула и концентрације активатора (слика 2.22). Максималне чврстоће постигнуте су при вредности модула од 1,6 и концентрацији активатора од 8% Na_2O (90 МПа, слика 2.22) [181].



Слика 2.22. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора [181]

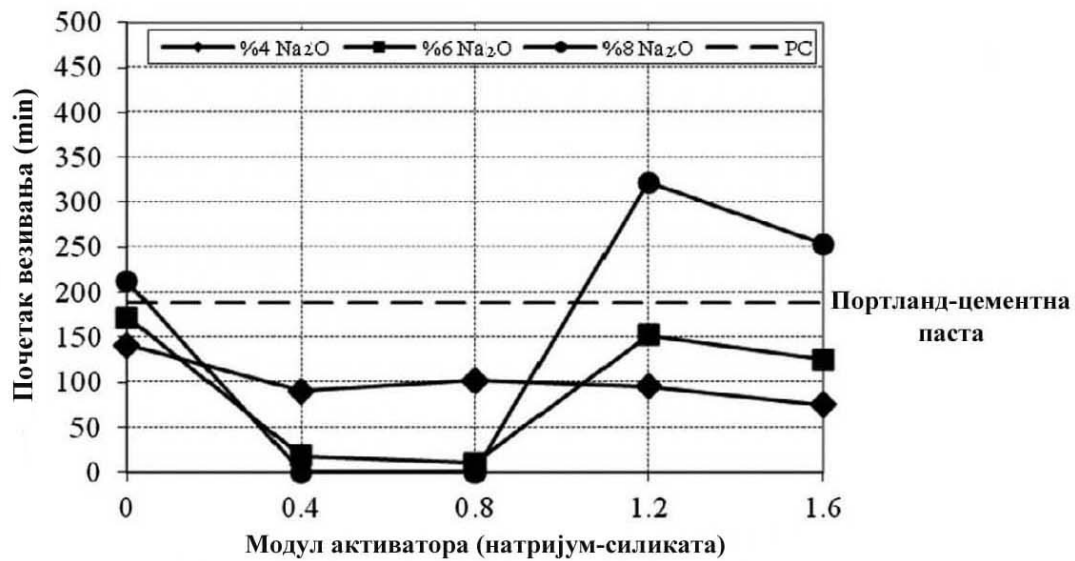
Јанг (*Yang*) и сарадници [182] су испитивали утицај односа вода/везиво на чврстоћу на притисак малтера на бази алкално активираних ЗВП. Као алкални активатор коришћена је смеша NaOH и натријум-силиката. Испитиван је однос вода/везиво у опсегу од 0,3 до 0,6. Показано је да, при истим вредностима модула и концентрације активатора, највеће чврстоће показују малтери синтетисани са најнижим односом вода/везиво (0,3), после свих термина испитивања (1, 3, 7, 28, 56 и 91 дан) [182].

Температура на којој се одиграва реакција спада у најважније параметре у реакцији алкалне активације. Повишена температура убрзава реакцију и доприноси високим чврстоћама за релативно кратко време. Алтан (*Altan*) и Ердоган (*Erdogan*) [183] су проучавали утицај температуре реакције на чврстоћу малтера алкално активираних ЗВП и показали да је на повишеној температури од 80 °C могуће постићи високу чврстоћу на притисак од преко 60 МПа после 24 h. С

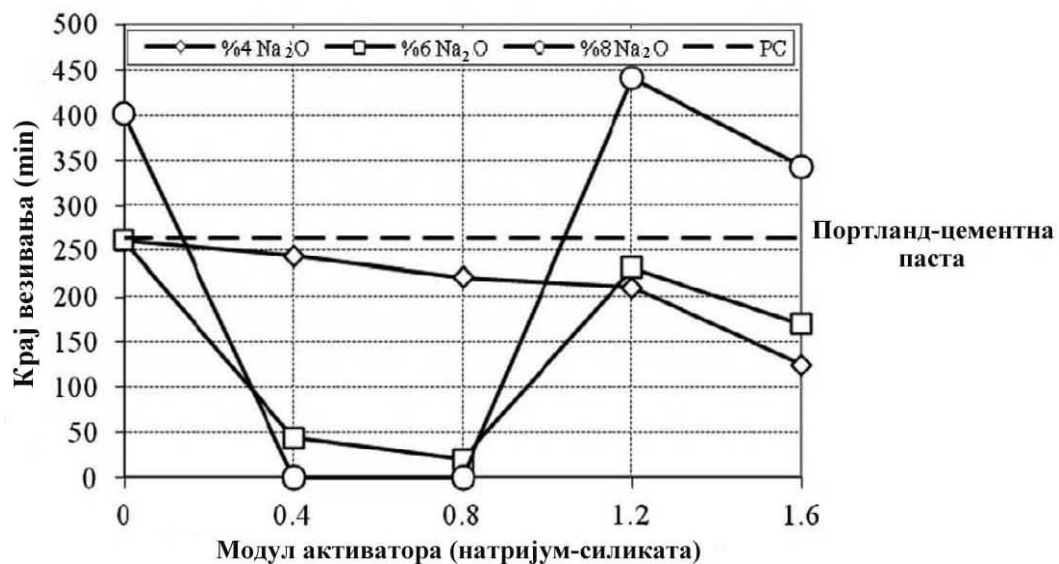
друге стране, неговањем на собној температури тек након 28 дана постигнута је слична чврстоћа на притисак малтера алкално активирани ЗВП. Поред позитивног утицаја који повишена температура има на развој чврстоћа, такође утиче и на смањење скупљања при сушењу алкално активирани ЗВП [181, 184].

2.3.3.2. Време везивања

Најбоље чврстоће везива на бази алкално активирани ЗВП добијају се употребом раствора на бази натријум-силиката као активатора. Међутим, употреба овог активатора утиче и на појаву веома брзог везивања алкално активирани ЗВП. Брзо везивање алкално активирани ЗВП, које се често мери минутима [3, 147, 185], представља веома непожељно својство овог материјала. На време везивања у великој мери утичу модул и концентрација раствора натријум-силиката. Генерално се сматра да повећање модула и концентрације активатора доводи до скраћивања везивања [120, 186, 187]. Ајдин и Барадан [188] су проучавали утицај модула и концентрације активатора на време везивања пасте алкално активирани ЗВП. Као активатор је коришћена смеша NaOH и натријум-силиката. Уочено је да почетак и крај везивања варирају у широком опсегу у зависности од примењених услова активације (слике 2.23 и 2.24). Почетак везивања варира између 2 и 326 min (слика 2.23), док крај везивања варира између 2 и 442 min (слика 2.24) [188]. Приказани резултати јасно указују на значај одабира оптималних услова активације у циљу добијања добрих физичко-механичких својстава везива на бази алкално активирани ЗВП.



Слика 2.23. Почетак везивања пасти алкално активирание ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора [188]



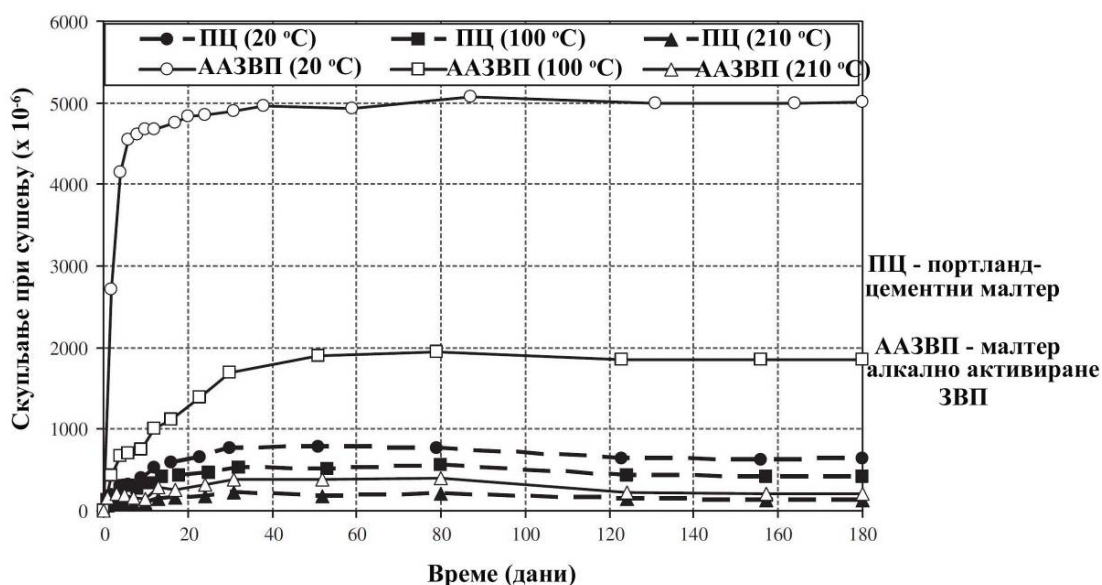
Слика 2.24. Крај везивања пасти алкално активирание ЗВП у зависности од модула и концентрације активатора [188]

2.3.3.3. Скупљање при сушењу

Практична примена везива на бази алкално активираних ЗВП ограничена је непожељним својствима ових материјала као што су брзо везивање и велико скупљање при сушењу. Познато је да скупљање при сушењу малтера и бетона на бази алкално активираних ЗВП може бити вишеструко веће у односу на малтер и бетон на бази портланд-цемента [134, 189-191]. Досадашњим истраживањима је показано да, када се као активатор користи натријум-силикат, скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП може бити 4-6 пута веће од скупљања портланд-цементног малтера, у зависности од модула и концентрације активатора [133, 192, 193]. Повећање модула активатора доводи до интензивнијег скупљања при сушењу. Према неким ауторима [133, 194], велико скупљање највероватније је узроковано скупљањем гела богатог силицијумом, који се поред С-А-S-Н гела формира у току хидратације. Силикатни гел садржи велику количину воде која се избацује током очвршћавања материјала, што доводи до великог скупљања материјала и појаве прелина и пукотина.

На интензитет скупљања везива на бази алкално активираних ЗВП великог утицаја има повишена температура у току реакције. Везива синтетисана на собној температури показују знатно веће скупљање у поређењу са скупљањем портланд-цементног везива, док повишена температура утиче на смањење интензитета скупљања [178, 181, 184].

На слици 2.25 приказано је скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП, у зависности од времена и температуре реакције. ЗВП је алкално активирана при вредности модула активатора од 1,2 и концентрацији активатора од 6% Na_2O . Као контролни узорак употребљен је малтер на бази портланд-цемента. Испитане су три групе узорака: узорци неговани на собној температури (20 °C), узорци неговани на температури од 100 °C у току 8 h и узорци синтетисани у аутоклаву при температури од 210 °C и притиску од 2,0 N/mm^2 у току 8 h. Скупљање је праћено у периоду од 6 месеци.



Слика 2.25. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП у зависности од времена и температуре реакције [181]

Скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП у већини случајева било је знатно веће од скупљања портланд-цементног малтера (слика 2.25), али је значајно редуковано повишеном температуром у току реакције. Такође се може приметити да повишена температура има много значајнији утицај на скупљање при сушењу малтера алкално активираних ЗВП у односу на скупљање при сушењу портланд-цементног малтера (слика 2.25) [181].

2.4. Хибридни систем $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O} + (\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ - алкално активираних смеса ЕФП-ЗВП

У новије време све се више проучава и развија категорија хибридних алкално активираних везива [3, 9, 40]. Ова алкално активираних везива могу се описати као комбинација везива са ниским и високим садржајем калцијума. Добијају се као резултат алкалне активације материјала који садрже CaO , SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$. Хибридни везива се могу поделити на две групе:

Група А обухвата везива која се добијају алкалном активацијом смеше портланд-цементног клинкера и материјала као што су ЕФП и ЗВП (смеша портланд-цементни клинкер + ЗВП, меша портланд-цементни клинкер + ЕФП, меша портланд-цементни клинкер + ЗВП + ЕФП) [42, 43].

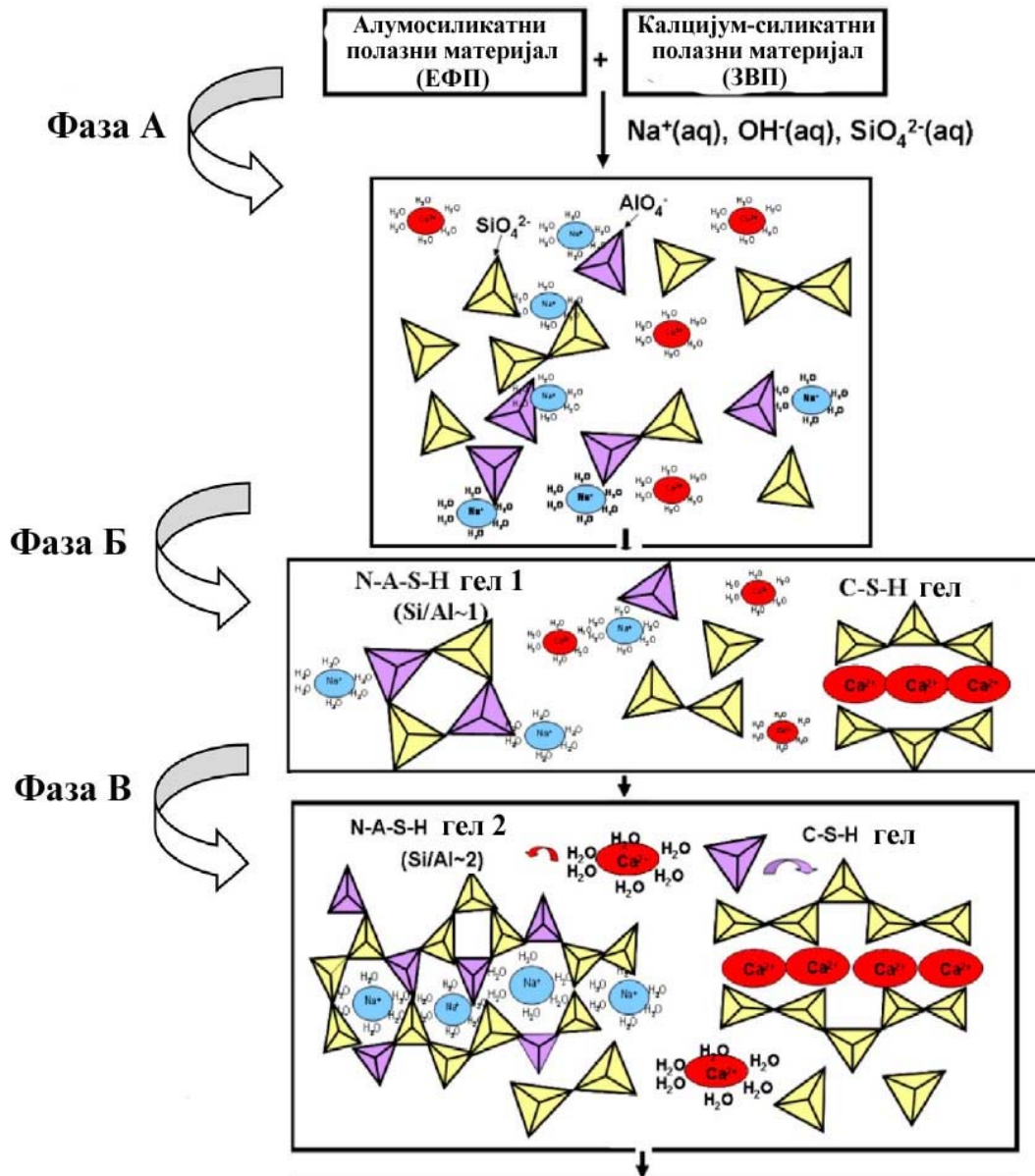
Група Б обухвата везива на бази алкално активираних смеша која не садрже портланд-цементни клинкер (смеша ЕФП + ЗВП (смеша ЕФП-ЗВП), меша ЕФП + различите врсте згуре итд.) [41]. Продукти реакције алкалне активације хибридних везива су веома комплексни и представљају смешу гелова, укључујући С-А-S-Н гел са присутним натријумом у структури и (N,C)-А-S-Н гел, односно, N-А-S-Н гел са знатним садржајем калцијума у структури.

Синтеза везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП веома је интересантна са аспекта побољшања физичко-механичких својстава алкално активираних везива. Поред тога што подразумева могућност употребе различитих врста отпадног материјала, алкалном активацијом смеше ЕФП-ЗВП могуће је компензовати недостатке које ови материјали индивидуално испољавају у процесу алкалне активације. Везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП пре свега показују побољшане чврстоће у односу на чврстоће алкално активираних ЕФП, односно, мешање са ЗВП утиче на побољшање реактивности ЕФП у реакцији алкалне активације [41, 120, 195-198]. С друге стране, мешање ЗВП са ЕФП може допринети продужењу времена везивања и редуковању скупљања при сушењу. У доступној литератури постоји значајан број података који се односе на алкалну активацију како појединачних компоненти (ЕФП и ЗВП), тако и њихових смеша. Међутим, синтеза алкално активираних везива на бази смеша ЕФП-ЗВП оптималних карактеристика у смислу обједињавања високих вредности чврстоће на притисак, задовољавајућег времена везивања и задовољавајућег скупљања при сушењу, до сада није постигнута.

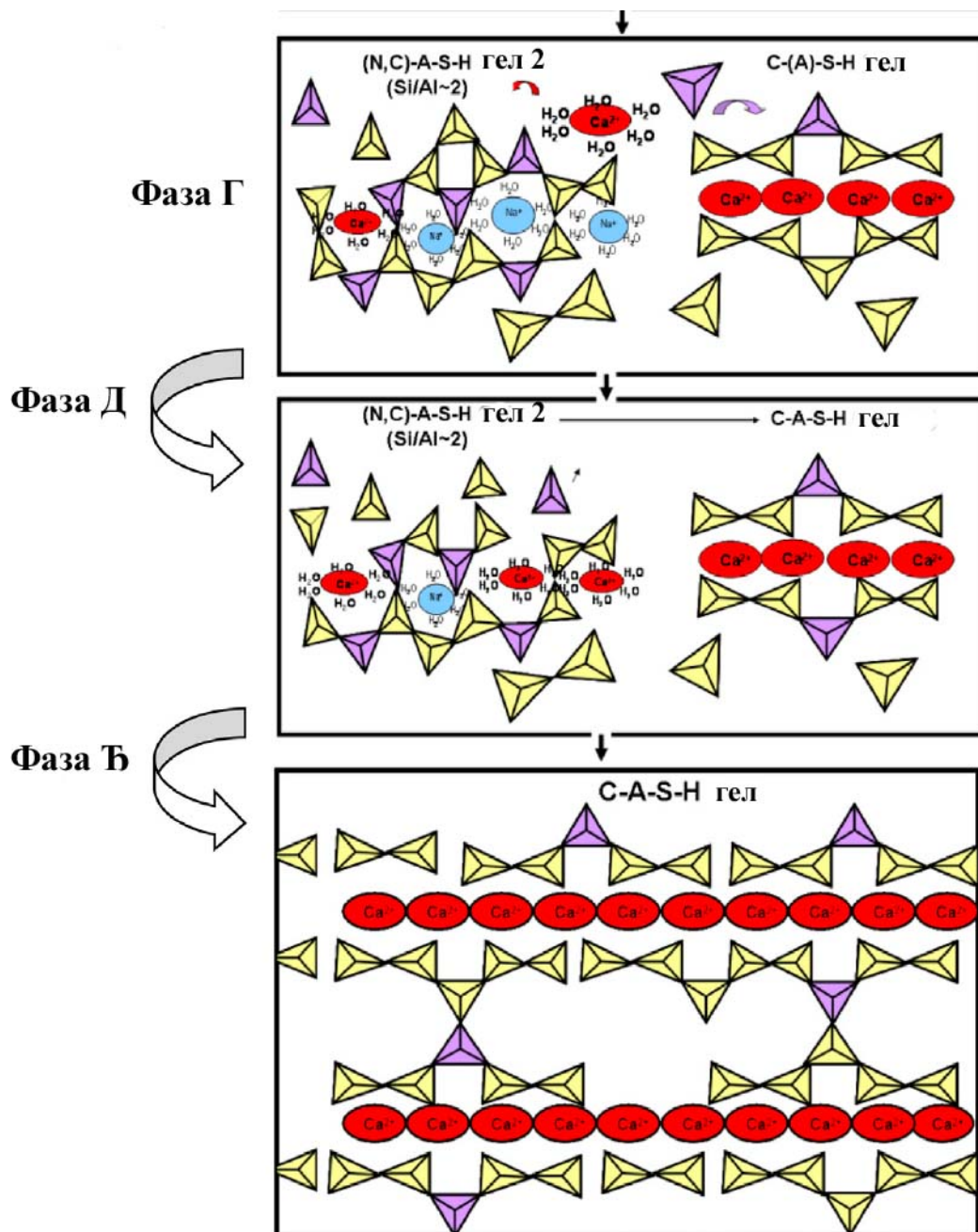
2.4.1. Синтеза везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП

2.4.1.1. Механизам алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП

Механизам реакција алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП може се представити преко модела којим се описује механизам реакција хибридних везива, приказаном на слици 2.26 [3, 40]. Према том моделу (који представља механизам реакције алкалне активације смеше ЕФП и портланд-цемента (70% ЕФП и 30% портланд-цемент)), у првој фази реакције (фаза А, слика 2.26) долази до растварања полазног материјала, односно кидања веза Т–О–Т (Т = Si, Al) у ЕФП, као и кидања веза Са–О и Si–О у ЗВП и ослобађања различитих реактивних врста у раствор. Када дође до zasiћености раствора формира се метастабилни N-A-S-H гел (фаза Б, слика 2.26). У исто време формира се и C-S-H гел. Како реакција напредује раскида се више Si–О група из полазних материјала, услед чега долази до повећане концентрације силицијума у реакционом медијуму и инкорпорације силицијума у оба гела. Инкорпорација силицијума у N-A-S-H гел доводи до развоја N-A-S-H гела 1 у N-A-S-H гел 2, односно, N-A-S-H гел богатији силицијумом. Инкорпорација силицијума у C-S-H гел доводи до продужења силикатних ланаца (фаза В, слика 2.26).



Слика 2.26. Модел алкалне активације смеше алумосиликатног и калцијум-силикатног материјала [40]



Слика 2.26. (наставак). Модел алкалне активације смеше алумосиликатног и калцијум-силикатног материјала [40]

Фазе Б и В (слика 2.26) могу се одиграти веома брзо код система који се састоје од смеше алумосиликатног и калцијум-силикатног материјала. У даљем току реакције (фазе Г и Д, слика 2.26) долази до дифузије јона Ca²⁺ и Al³⁺ кроз

формирани матрикс. Део јона Ca^{2+} реагује са N-A-S-H гелом, при чему се формира (N,C)-A-S-H гел. У структури (N,C)-A-S-H гела јони Ca^{2+} делимично замењују јоне Na^+ и одржавају електронеутралност структуре. На сличан начин део јона Al^{3+} се инкорпорира у структуру C-S-H гела, преферентно заузимајући позиције у везујућим тетраедрима доприносећи формирању C-A-S-H гела. Присуство алуминијума у позицијама везујућих тетраедара може утицати на умрежавање силикатних ланаца у структури формираног C-A-S-H гела (фаза Ђ, слика 2.26). Сматра се да би у финалној фази хидратације (до које може доћи након више година) цео систем еволуирао у термодинамички најстабилнији гел, односно C-A-S-H гел [40].

2.4.1.2. Структура продукта алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП

У продуктима реакције система у коме су истовремено заступљени ЕФП и ЗВП очекује се присуство главних продуката реакције алкално активираних индивидуалних компоненти (ЕФП и ЗВП), односно, присуство N-A-S-H гела и C-A-S-H гела. Продукти реакције као и структурне и физичко-механичке карактеристике везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП зависе од низа параметара као што су: физичке, хемијске и структурне карактеристике полазних ЕФП и ЗВП, однос полазних материјала у смеси и услови реакције алкалне активације (врста и концентрација алкалног активатора, температура реакције, време и услови неговања). Коегзистенција и компатибилност N-A-S-H гела и C-A-S-H гела у алкално активираним систему предмет су бројних проучавања, како у системима синтетичких смеша ових гелова [73, 162, 199-201], тако и у "реалним" системима алкално активираних смеша као што су смеше ЕФП-ЗВП [41, 202, 203] и смеше метакаолин-ЗВП [164, 204, 205, 170].

Гарсија-Лодеиро (*Garcia-Lodeiro*) и сарадници [73, 162] су проучавали синтетичке системе смеша хемијски чистих гелова и узајамни утицај различитих конституената ових гелова. Показно је да при примењеним условима синтезе, присуство алуминијума и натријума у раствору има утицаја на модификацију састава и структуре C-S-H гела, док присуство калцијума у раствору утиче на

модификацију структуре N-A-S-H гела. Инкорпорација алуминијума и натријума у C-S-H гел доводи до повећаног степана умрежености ланаца у C-S-H гелу, док инкорпорација калцијума у N-A-S-H гел доводи до формирања (N,C)-A-S-H гела [73, 162]. Проучавањем копреципитације N-A-S-H гела и C-A-S-H гела у систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ показано је да стабилност ових фаза у систему зависи од концентрације јона OH^- [201].

Пуертас (*Puertas*) и сарадници [41] су проучавали продукте алкалне активације смеше ЕФП-ЗВП при једнаким уделима ЕФП и ЗВП (50%-50%). Као алкални активатор употребљен је раствор NaOH . Као главни продукт реакције идентификован је C-S-H гел са високим степеном алуминијума у тетраедарској координацији и присуством јона натријума у међуслојевима у структури. У каснијој студији истог система, поред C-A-S-H гела идентификовано је и присуство N-A-S-H гела [202]. Темуџин (*Temujin*) и сарадници [206] су показали да присуство калцијума поспешује растварање ЕФП у алкалној средини и утиче на формирање веће количине продукта реакције делујући највероватније као центар нуклеације. Исмаил (*Ismail*) и сарадници [203] су проучавали продукте реакције алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП при различитим уделима ЕФП и ЗВП. Као алкални активатор употребљен је раствор натријум-силиката. Показано је да продукти реакције у великој мери зависе од односа полазних компоненти у смеси. У систему са уделом ЗВП $\geq 50\%$ утврђено је присуство калцијум-силикохидратног гела са алуминијумом и натријумом у структури (C-N-A-S-H гела) као главног продукта реакције. Са повећањем удела ЕФП у систему долази до формирања хибридног гела који се описује као N-C-A-S-H гел са чвршће везаном водом у структури (вода присутна у мањим порима) и већим степеном умрежености у односу на C-A-S-H гел који се формира алкалном активацијом ЗВП [203].

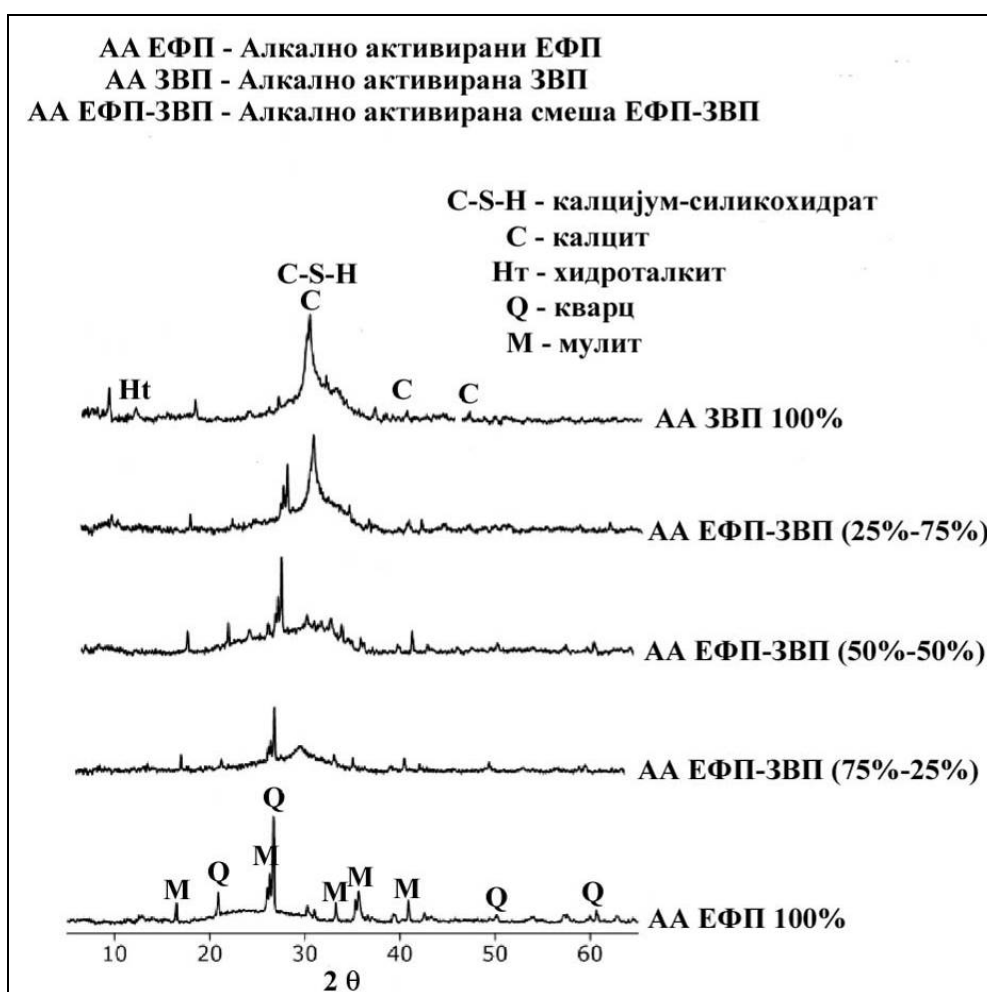
На основу досадашњих истраживања може се рећи да је јасно да постоји узајамни утицај полазних ЕФП и ЗВП у реакцији алкалне активације. Калцијум, који потиче из ЗВП, има утицаја на продукте реакције ЕФП, док силицијум и алуминијум из ЕФП утичу на продукте реакције ЗВП. Међутим, механизам алкалне активације система у коме су истовремено заступљени ЕФП и ЗВП и даље није сасвим разјашњен и представља важну област истраживања [1].

2.4.2. Методе карактеризације везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

2.4.2.1. Рендгенска структурна анализа (РСА)

Као што је већ наведено, метода РСА се користи ради идентификације кристалних фаза присутних у полазним ЕФП и ЗВП. Поред тога, служи и за процену релативне заступљености кристалних фаза из полазних ЕФП и ЗВП у алкално активираним смешама ЕФП-ЗВП, као и за праћење развоја кристалних секундарних продуката реакције током времена [203]. На слици 2.27 приказани су дифрактограми алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП са различитим уделитема полазних ЕФП и ЗВП, после 14 дана неговања на температури од 30 °C. Као активатор је употребљен раствор натријум-силиката.

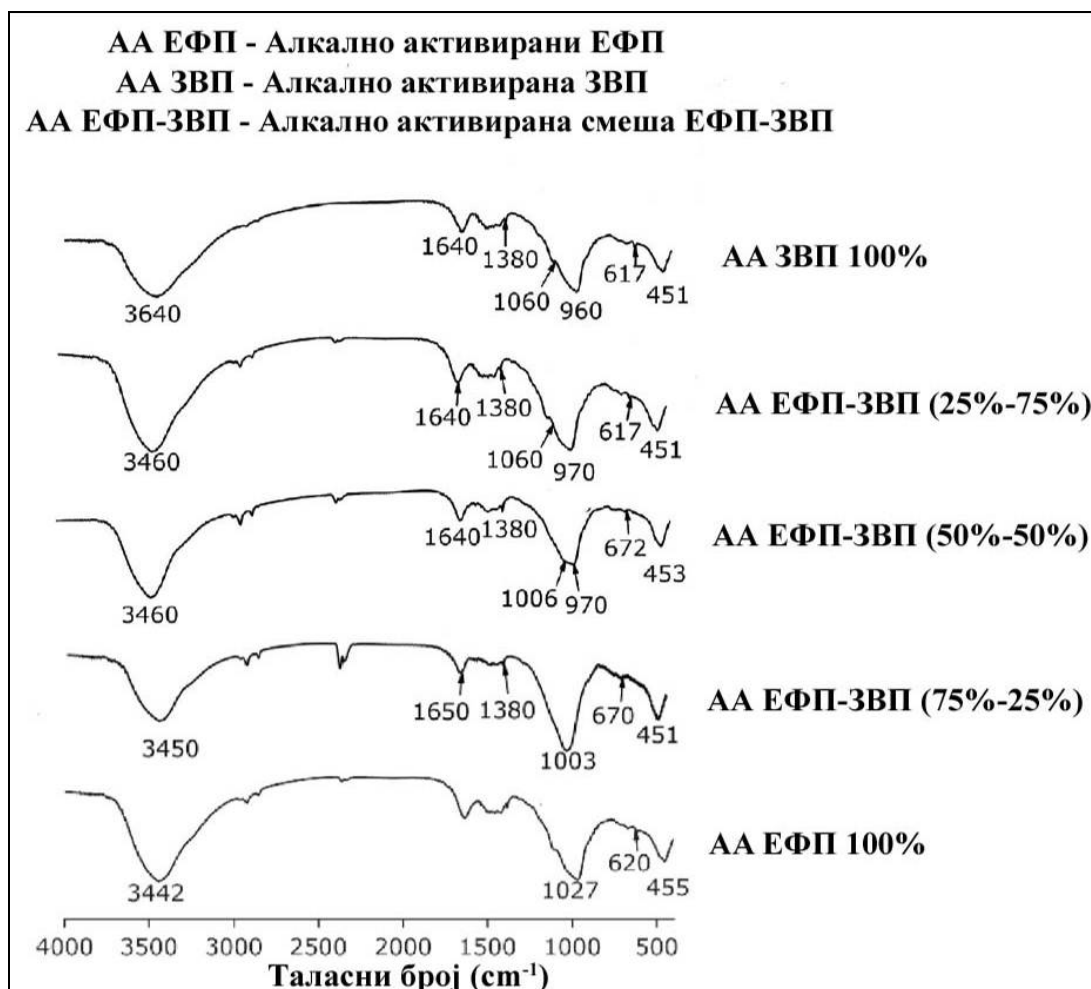
Као што се може видети са слике 2.27, интензитет дифракционих максимума идентификованих кристалних фаза мења се у зависности од удела полазних ЕФП и ЗВП у смеси. На дифрактограмима свих узорака је приметан аморфни "брег" који одговара присуству аморфних продуката реакције. Може се приметити да се положај овог брега помера у зависности од удела полазних ЕФП и ЗВП, што указује на разлике у саставу и структури код присутних продуката реакције. На дифрактограму алкално активираних ЕФП (100%) од кристалних фаза идентификовани су кварц и мулит, док је на дифрактограму алкално активираних ЗВП (100%) идентификован слабо искристалисали С-S-Н гел, као главни продукт реакције. Главни дифракциони максимум слабо искристалисали С-S-Н гела поклапа се са дифракционим максимумом калцита, такође присутног у овом узорку. Дифракциони максимум слабог интензитета на око $10^{\circ}2\theta$ указује на присуство малих количина хидроталкита, као секундарног продукта реакције у узорку алкално активираних ЗВП (100%) [203].



Слика 2.27. Дифрактограми (РСА) алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП [203]

2.4.2.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа (ИЦСА)

Метода ИЦСА користи се за испитивање структуре продуката реакције везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. На слици 2.28 приказани су ИЦ спектри алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП са различитим уделима полазних ЕФП и ЗВП, после 14 дана неговања на температури од 30 °C. Као активатор је употребљен раствор натријум-силиката.



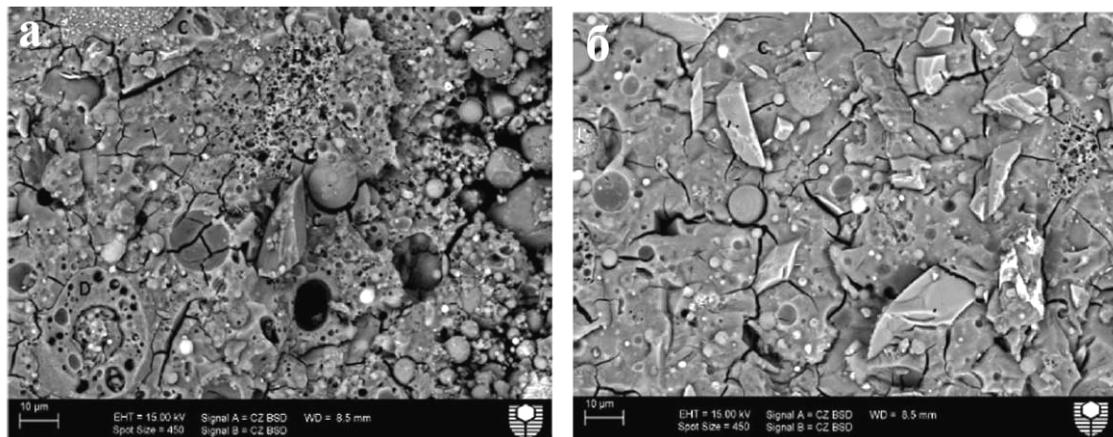
Слика 2.28. Спектри (ИЦСА) алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП [203]

Са слике 2.28 може се видети да везива на бази алкално активиране смеше ЕФП-ЗВП показују вибрационе максимуме у сличним регионима апсорпције као алкално активиране чисте полазне компоненте (ЕФП и ЗВП). Најизраженија трака, индикативна за присуство продуката реакције, у спектрима испитиваних алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП појављује се у области око 950-1000 cm^{-1} . Са повећањем удела ЗВП у смеси уочљиво је померање положаја ове траке ка нижим вредностима таласног броја (са 1027 cm^{-1} код чистог алкално активiranог ЕФП до 960 cm^{-1} код чисте алкално активиране ЗВП), што указује на формирање продуката различите структуре. Појава ове траке на вишем таласном броју индикативна је за присуство продукта са већим степеном полимеризације

(умрежености), односно, N-A-S-H гела, у случају алкално активираних полазних ЕФП. Са порастом удела ЗВП у смеши, у систему највероватније коегзистирају N-A-S-H гел и C-A-S-H гел [203]. У случају алкално активираних полазних ЗВП, као главни продукт реакције присутан је C-A-S-H гел. Поред C-A-S-H гела идентификовано је и присуство хидроталкита, на основу траке на 1060 cm^{-1} , у узорцима са доминантним уделом ЗВП (75-100% ЗВП у смеши). Појава трака у областима између 3600 и 3200 cm^{-1} и између 1640 - 1630 cm^{-1} одговара вибрацијама -OH и H-O-H група молекула воде. Трака на $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ одговара вибрацијама O-C-O веза у CO_3^{2-} групи и указује на присуство карбоната у систему.

2.4.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) и енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа

У микроструктури везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП морфолошки се разликују непрореаговале честице, као и делимично прореаговале честице из полазних ЕФП и ЗВП и матрикс, односно продукти реакције алкалне активације. Изглед микроструктуре везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП после 28 дана неговања на температури од $20\text{ }^\circ\text{C}$ приказан је на слици 2.29 [207]. Као алкални активатор употребљена је смеша раствора NaOH и натријум-силиката.



Слика 2.29. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активирание смеше ЕФП-ЗВП при различитим уделима ЗВП у смеси: а) удео ЗВП 10%, б) удео ЗВП 50% [207]

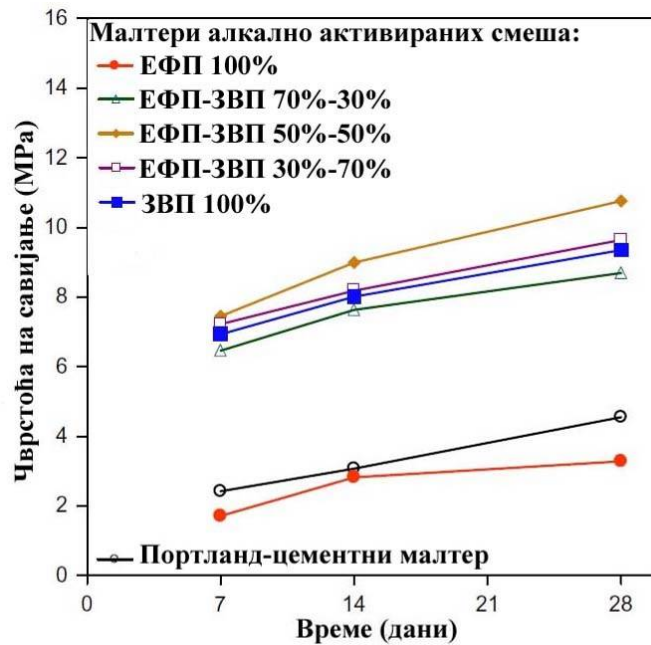
Као што се може видети са слике 2.29, микроструктура узорка са 50% ЗВП у смеси изгледа хомогеније и компактније (у односу на микроструктуру узорка са 10% ЗВП у смеси), чему одговара и већа постигнута чврстоћа на притисак [207].

Хемијски састав матрикса, односно продуката реакције алкално активирание смеше ЕФП-ЗВП веома је комплексан и пре свега зависи од односа полазних ЕФП и ЗВП у смеси и услова алкалне активације. На основу испитивања методом ЕДС анализе и добијених вредности односа главних елемената (Ca/Si и Al/Si) и њихове расподеле, неки аутори сматрају да у продуктима реакције постоји коегзистенција издиференцираних N-A-S-H гела и C-A-S-H гела [52, 208-211], док је према другим ауторима у продуктима реакције поред N-A-S-H гела и C-A-S-H гела присутна и хибридна фаза (C-N-A-S-H гел) [203, 212]. Међутим, у већини доступних публикација приказане вредности односа главних елемената добијених ЕДС анализом представљају резултат малог броја индивидуалних анализа (неколико ЕДС мерења по узорку).

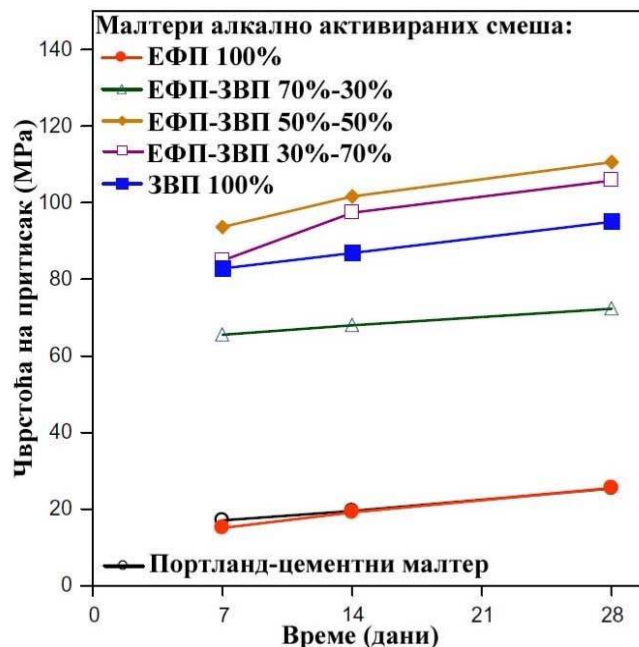
2.4.3. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП

2.4.3.1. Чврстоће на савијање и притисак

Везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП пре свега показују побољшане чврстоће у односу на чврстоће чистог алкално активираних ЕФП. Доминантан фактор у развоју чврстоћа везива на бази смеше ЕФП-ЗВП представља удео ЗВП у смеши. Са порастом удела ЗВП у смеши расту чврстоће пасти [41, 52, 121, 195, 196, 211, 213], малтера [120, 197, 207, 214, 215] и бетона [198, 216, 217] алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП. Чврстоће алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП обично се налазе између чврстоћа алкално активираних индивидуалних полазних компоненти (ЕФП и ЗВП), што значи да у највећем броју случајева, при истим условима активације, алкално активирани ЗВП показује највеће чврстоће [41, 120]. Међутим, оптимизацијом услова алкалне активације могуће је постићи веће чврстоће алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП у односу на чврстоће алкално активираних ЗВП. Чи (*Chi*) и Хуанг (*Huang*) [197] су проучавали физичко-механичка својства алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП при различитим уделима ЗВП у смеши и при различитој концентрацији активатора (израженој као % Na_2O у односу на масу везива). Као алкални активатор коришћена је смеша раствора NaOH и натријум-силиката. Највеће чврстоће на савијање и притисак показала је смеша ЕФП-ЗВП са једнаким уделима полазних ЕФП и ЗВП (50%-50%), алкално активираних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији од 6% Na_2O (слике 2.30 и 2.31) [197].



Слика 2.30. Чврстоћа на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na_2O [197]



Слика 2.31. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na_2O [197]

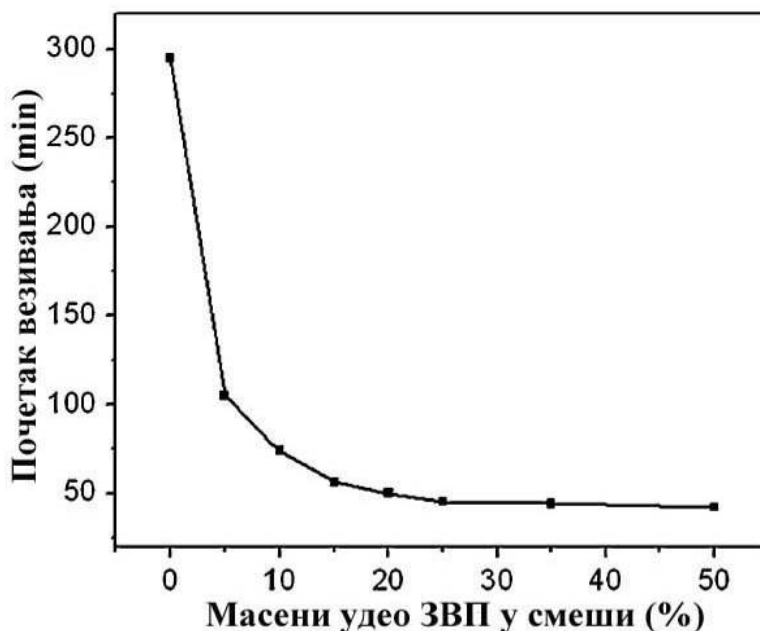
Са слика 2.30 и 2.31 се може уочити да, при наведеним условима активације, смеша ЕФП-ЗВП са уделом ЗВП од 70% такође показује веће чврстоће у односу на алкално активiranу ЗВП. Сви малтери алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП (са изузетком алкално активiranог ЕФП) показали су много веће чврстоће у односу на чврстоће портланд-цементног малтера. Пораст удела ЗВП у смеси пре свега подразумева пораст садржаја растворљивог калцијума. Присуство растворљивог калцијума значајно убрзава процес очвршћавања алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. Сматра се да је присуство растворљивог калцијума од кључног значаја за чврстоће у раном периоду реакције, због убрзаног формирања N-A-S-H гела. Механизам одвијања реакција између калцијумских, силикатних и алуминатних врста у алкално активiranом систему ЕФП-ЗВП још увек није сасвим разјашњен.

Пулигиља (*Puligilla*) и Мондал (*Mondal*) [121] су проучавали развој микроструктуре и очвршћавање алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП при различитим уделима ЗВП. Као алкални активатор употребљен је раствор на бази К-силиката. Ови аутори сматрају да се калцијум раствара рано у почетку реакције при чему долази до преципитације С-А-S-H гела који највероватније има улогу центара нуклеације за формирање и развој алумосиликатног гела. У току реакције развија се интимна мешавина С-А-S-H гела и (у овом случају) К-А-S-H гела, а могуће је и формирање алумосиликатног гела са инкорпорираним калцијумом који има улогу неутрализатора наелектрисања у структури [121, 218]. Убрзано формирање алумосиликатног гела одвија се не само због преципитације С-А-S-H гела који делује као центар нуклеације, већ и због поспешеног растварања ЕФП услед уградње силицијума у структуру С-А-S-H гела. Поред тога, преципитација С-А-S-H гела подразумева и инкорпорацију воде у структуру, што утиче на повећану алкалност, односно, боље растварање честица ЕФП у току реакције. Описани механизам реакције, према коме преципитати С-А-S-H гела делују као центри нуклеације и поспешују формирање алумосиликатног (N-A-S-H гела), подржан је и од стране других аутора [15, 206, 219]. Високе чврстоће алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП обично се приписују коегзистенцији С-А-S-H гела и N-A-S-H гела, као и већим количинама N-A-S-H гела. Поред тога, присуство С-

A-S-H гела омогућава боље попуњавање пора и шупљина у материјалу у односу на N-A-S-H гел (који хемијски не везује воду у току реакције), па је резултујућа структура компактнија и хомогенија [204, 220].

2.4.3.2. Време везивања

Пораст удела ЗВП у смеши ЕФП-ЗВП утиче на пораст чврстоћа везива на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП, али узрокује лошију обрадивост (пасте, малтера и бетона) и скраћење времена везивања [52, 120, 121, 198, 207, 211, 217]. Кумар (*Kumar*) и сарадници [52] су проучавали време везивања и чврстоћу на притисак пасте алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП у зависности од удела ЗВП у смеши. Као алкални активатор употребљен је раствор 6М NaOH. Најспорије везивање (почетак везивања уочен после 300 min) и најнижа чврстоћа уочени су, као што је и очекивано, код алкално активираних ЕФП. Пораст удела ЗВП утицао је на пораст чврстоће, али и на драстично скраћење времена везивања (слика 2.32).



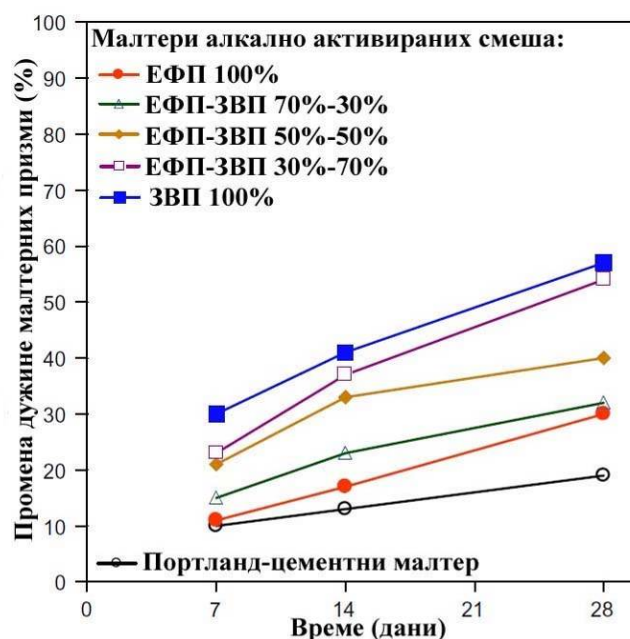
Слика 2.32. Почетак везивања пасте алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП у зависности од удела ЗВП у смеши [52]

Чврстоћа на притисак од приближно 30 МПа постигнута је при уделу ЗВП од 50% после 28 дана неговања, али је у том случају уочен неповољан почетак везивања, после 45 min (слика 2.32). Повољно везивање уочено је при уделу ЗВП од 5% (почетак везивања после 100 min), али је чврстоћа на притисак после 28 дана неговања била изузетно ниска – испод 5 МПа [52]. Поред удела ЗВП у смеши, на време везивања утичу и услови алкалне активације, пре свих модул и концентрација активатора. Читирапутиран (*Chitiraputhiran*) и Нејталат (*Neithalath*) [120] су показали да са повећањем модула и концентрације раствора на бази натријум-силиката долази до скраћења времена везивања (и повећања чврстоће на притисак) алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. Високу чврстоћу на притисак после 28 дана неговања (~50 МПа) показао је малтер алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисан са једнаким уделима ЕФП и ЗВП (50%-50%) при вредности модула активатора од 2 и концентрације активатора од 7,5% Na₂O. Међутим, уочен почетак везивања ове смеше (активираних под датим условима) био је испод 60 min., док је крај везивања уочен после 114 min. Неки аутори покушали су да модификују везивање алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП употребом различитих суперпластификатора, али се показало да то најчешће има негативан утицај на чврстоћу на притисак. Јанг (*Jang*) и сарадници [211] су проучавали утицај суперпластификатора на бази поликарбоксилата и нафталена на обрадивост, везивање и чврстоће на притисак пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. Као алкални активатор употребљена је смеша NaOH и натријум-силиката. Према овим ауторима, додавање поликарбоксилатног суперпластификатора утицало је на повећање чврстоће у периоду до 7 дана, али након овог периода је примећен тренд опадања чврстоће у односу на узорке без додатог суперпластификатора. Додавање нафталенског суперпластификатора није имало значајнијег утицаја на обрадивост и време везивања испитиваних алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП [211]. Ли (*Lee*) и Ли (*Lee*) [198] су продужили време везивања пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП употребом фосфорне киселине као ретардера, али је постигнута нижа чврстоћа на притисак у односу на узорак без додате фосфорне киселине. На време везивања алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП могуће је утицати модификовањем количине воде потребне за

синтезу алкално активираниог везива, али је јасно да повећање количине воде у систему може да има негативан утицај на механичка својства.

2.4.3.3. Скупљање при сушењу

Пораст удела ЗВП у смеси ЕФП-ЗВП узрокује повећање скупљања при сушењу малтера алкално активирание смеше ЕФП-ЗВП. Поред удела ЗВП у смеси, на скупљање при сушењу значајно утичу и услови алкалне активације. Чи и Хуанг [197] су проучавали скупљање при сушењу малтера алкално активирание смеше ЕФП-ЗВП при различитој концентрацији активатора (израженој као %Na₂O у односу на масу везива). Као алкални активатор коришћена је смеша раствора NaOH и натријум-силиката. Узорци су неговани на температури од 25 °C и при релативној влажности од 80% (у влажном простору). Малтери синтетисани при концентрацији активатора од 6% Na₂O показали су мање скупљање при сушењу у односу на малтере синтетисане при концентрацији активатора од 4% Na₂O. На слици 2.33 приказано је скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП активираних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na₂O [197].



Слика 2.33. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при вредности модула активатора од 1,0 и концентрацији активатора од 6% Na_2O [197]

Као што се може видети са слике 2.33 сви испитивани малтери алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП показали су значајно веће скупљање при сушењу у односу на малтер на бази портланд-цемента.

У доступној литератури постоји значајан број података који се односе на алкалну активацију смеша ЕФП-ЗВП. Међутим, с обзиром на велики број утицајних параметара, као и на чињеницу да су ЕФП и ЗВП индустријски нуспроизводи са променљивим карактеристикама, не постоји једноставан поступак алкалне активације који би могао универзално да се примењује. Синтеза алкално активираних везива на бази смеше ЕФП-ЗВП оптималних карактеристика у смислу обједињавања високих вредности чврстоће на притисак, задовољавајућег времена везивања и задовољавајућег скупљања при сушењу, није постигнута. Високе вредности чврстоће на притисак постижу се махом на уштрб времена везивања, односно, великог скупљања. На сличан начин, оптимално време везивања обично подразумева релативно ниске чврстоће на притисак. Кориговање

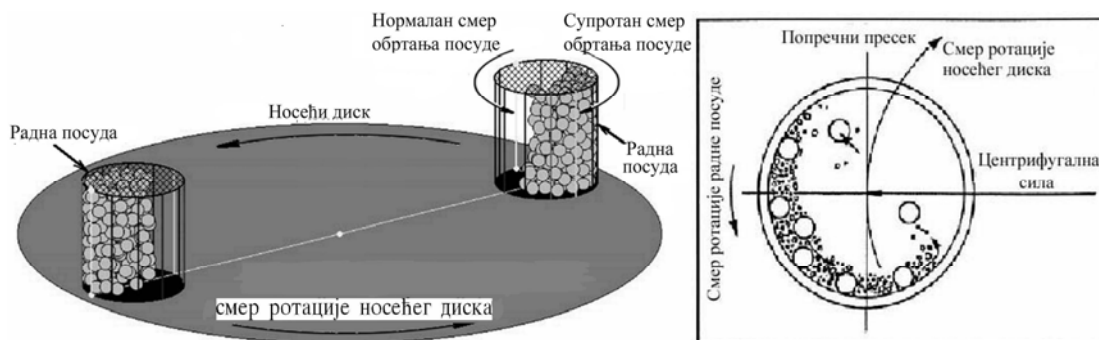
ових нежељених својстава применом различитих додатака најчешће има за последицу пад чврстоћа. У литератури такође нема података о синтези малтера на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП на повишеној температури неговања. Као што је познато, синтеза на повишеној температури може да буде од великог значаја за производњу бетонских префабриката јер обезбеђује високе ране чврстоће.

2.5. Синтеза, структура и својства везива на бази механички и алкално активираних ЕФП

2.5.1. Механичка активација

Механичка активација је метода модификовања својстава чврстих материјала која се базира на структурној дезинтеграцији материјала услед интензивног млевења у високоенергетским млиновима. Главни циљ механичке активације је повећање реактивности материјала, пре свега кроз смањење величине честица, а затим и промене које се индукују у материјалу дејством механичке активације [221-223]. За разлику од механохемијске реакције која подразумева хемијску реакцију између две или више компоненти и настанак новог једињења [224-226], механичка активација је процес у коме расте реакциона способност материјала, али без његове хемијске промене. Ова метода је актуелна како због своје једноставности, тако и због релативно лако доступне опреме и применљивости на готово све врсте материјала. У току механичке активације материјалу у чврстом стању саопштава се извесна количина механичке енергије услед чега долази до читавог низа промена, као што су смањење величине честица, повећање специфичне површине и нарушавање уређености кристалне структуре (аморфизација материјала) формирањем дислокација и различитих дефеката унутар кристалне решетке. Механичка активација чврстих материјала спроводи се у високо-енергетским млиновима од којих се најчешће користе вибрациони млинови, атрициони млинови и планетарни млинови са куглама.

Принцип рада планетарног млина заснива се на центрифугалном убрзању [227, 228]. Радне посуде причвршћене су за носећи диск који ротира, тако да се у току рада посуде млина окрећу одређеном брзином истовремено око осе носећег диска и око сопствене осе (слика 2.34).



Слика 2.34. Принцип рада планетарног млина са куглама [227, 228]

Центрифугална сила настала услед ротације посуде око сопствене осе и осе носећег диска, делује на садржај посуде, односно, на кугле и материјал који се механички активира. Радне посуде и носећи диск ротирају у супротним смеровима. Центрифугална сила делује на кугле млина тако да се оне крећу заједно са материјалом по унутрашњем зиду посуде. На тај начин основни механизам деструкције материјала је трење. Поред тога, кугле се одвајају од зида и заједно са материјалом усмеравају ка унутрашњости посуде, ударајући заједно у супротну страну зида посуде. На овај начин је материјал који се механички активира позициониран између кугли и зида посуде и поред трења трпи и ефекте удара [228]. Активација честица материјала на микронивоу огледа се у следећем: у тренутку удара кугли млина великом брзином на површину материјала који се механички активира, у зони контакта долази до акумулације енергије. У веома кратком временском периоду настаје високо побуђено стање које карактерише разарање решетке и избацивање атома и електрона. Услед еластичне деформације у области удара настаје неуређена структура коју карактеришу дислокације. Са повећањем интензитета механичке обраде, после првобитне пластичне деформације долази до појаве микропукотина које иницирају даље разарање

материјала. Појава пукотина један је од основних процеса у току механичке активације. Промене настале на материјалу услед механичког дејства су вишеструке, а посебно се одражавају на морфолошке промене, праћене повећањем специфичне површине и променом величине и облика честица механички активираниог материјала.

2.5.2. Механичка активација ЕФП

Као што је познато, фактор који ограничава ширу примену ЕФП за синтезу алкално активираних везива јесте слаба реактивност овог материјала (на собној температури), што има као последицу успорен развој чврстоћа и релативно ниске крајње чврстоће. Реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације може се побољшати мешањем са ЗВП, што је у новије време посебно актуелна опција с обзиром да пружа могућност искоришћења различитих врста индустријског отпадног материјала и добијање везивних материјала задовољавајућих физичко-механичких својстава. Поред мешања са ЗВП, реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације може се побољшати механичком активацијом овог материјала.

Механичка активација ЕФП са циљем повећања његове реактивности обично се спроводи у високо-енергетским млиновима. Механичка активација, као метода којом се може побољшати реактивност ЕФП, примењује се са циљем различите примене овог материјала. Побољшана реактивност ЕФП пре свега је повећане специфичне површине и површинске енергије. Познато је да финије честице ЕФП и без додатног механичког импулса (у смислу механичке активације) представљају реактивнији материјал, независно од врсте примене. Ранијим истраживањима показано је да фракције ЕФП величина честица испод 45 μm , добијене различитим методама сепарације, утичу на побољшање механичких својстава када се користе као додатак цементу [229-232]. Бројни аутори су проучавали утицај млевења ЕФП на својства ЕФП као додатка портланд-цементу. Показано је да млевење ЕФП доводи до побољшаних пуцоланских својства ЕФП и бољих својстава малтера на бази портланд-цемента са додатим млевеним ЕФП [233-238]. Модификовање својстава ЕФП механичком активацијом ЕФП у високо-

енергетским млиновима, као и механо-хемијском активацијом, за употребу ЕФП као додатка портланд-цементу такође представља област обимног истраживања [239-246]. Кумар и сарадници [241, 242] су показали да механички активиран ЕФП може заменити портланд-цемент и преко 60%, при чему се постижу веће чврстоће после 28 дана у односу на комерцијални портланд-цемент. Поред тога, механо-хемијска активација ЕФП може се користити за побољшање адсорпционих карактеристика ЕФП у сврху примене ЕФП као замене за активни угаљ [247], за побољшање термичке стабилности ЕФП за потенцијалну примену у производњи нано-композитних материјала [248], као и за синтезу композитних везивних материјала [249, 250].

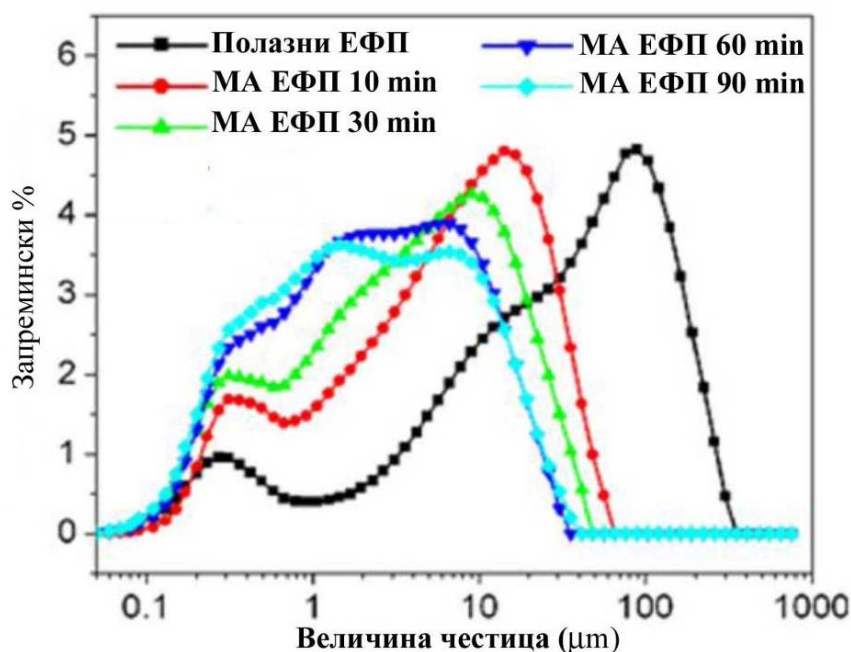
2.5.3 Методе карактеризације механички активираног ЕФП

Механичка активација ЕФП има утицај на физичка и структурна својства полазног ЕФП и доводи до промена у погледу величине и морфологије честица, њихове специфичне површине и кристалинитета минералних фаза у полазном ЕФП. Промене својстава ЕФП индиковане механичком активацијом од кључног су значаја за структуру и физичко-механичка својства алкално активираног везива на бази механички активираног ЕФП.

2.5.3.1. Расподела величина честица

Током механичке активације долази до смањења величине честица полазног ЕФП, при чему се расподела величина честица ЕФП мења у зависности од времена механичке активације. Кумар и Кумар [251] испитивали су утицај времена механичке активације на расподелу величине честица ЕФП. ЕФП је механички активиран (МА ЕФП) у вибро-млину. Употребљене су челичне кугле пречника 12,5 mm, а однос масе ЕФП и кугли био је 1 : 35. ЕФП је механички активиран у трајању од 10, 30, 60 и 90 min. На основу резултата мерења расподеле величине честица приказаним на слици 2.35 може се приметити широка расподела

величине честица у полазном ЕФП (од 0,1 до преко 100 μm). Највеће промене у погледу смањења величине честица уочене су после 10 min механичке активације (слика 2.35). Ови резултати допуњени су каснијим истраживањем утицаја механичке активације на физичка и структурна својства ЕФП исте групе аутора [100].



Слика 2.35. Расподела величина честица полазног/механички активираниог ЕФП

[251]

Табела 2.2. Карактеристичне вредности пречника честица полазног/механички активираниог ЕФП [100]

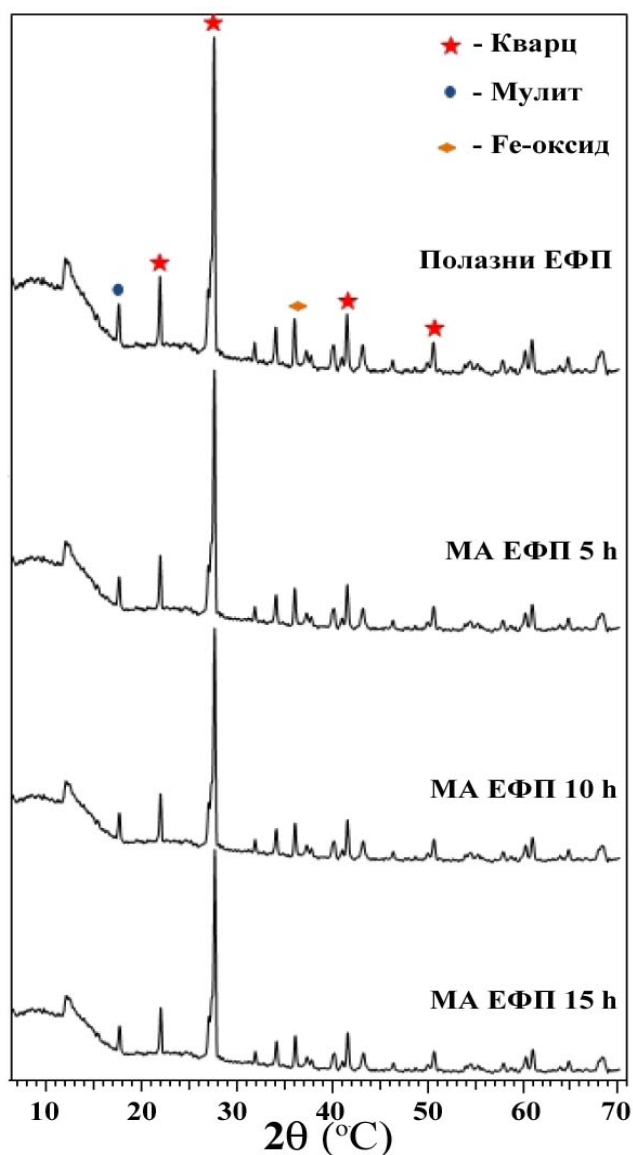
Време механичке активације (min)	Карактеристични пречник честица (μm)			Специфична површина (m^2/g)
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
0	1,28	37,73	158,49	0,969
5	0,51	7,23	28,59	1,439
10	0,49	5,88	24,99	1,502
20	0,38	4,17	19,72	1,781
30	0,37	3,82	18,43	2,065
45	0,35	3,40	18,28	2,316
60	0,35	2,57	14,26	2,333
90	0,34	2,57	13,62	2,570

У табели 2.2. приказане су карактеристичне вредности пречника честица полазног и механички активираниог ЕФП. Из података приказаних у табели 2.2., може се видети да је, после дејства механичке активације од 5 min, средња вредност величина честица d_{50} и d_{90} смањена за више од 5 пута, док после дејства механичке активације од 10 min нема већих разлика у погледу вредности d_{10} и d_{50} . Са продужењем времена механичке активације (30, 45, 60 и 90 min) не долази до значајнијег смањења величине честица [100]. Са смањењем величине честица ЕФП долази до повећања њихове специфичне површине (табела 2.2.), што води повећању реактивности овог материјала.

2.5.3.2. Рендгенска структурна анализа

Ранијим истраживањима показано је да механичка активација најчешће не доводи до промена у минералном саставу ЕФП, али може доћи до снижавања степена кристалинитета појединих минералних фаза, односно, повећања удела аморфне фазе [100, 252-254].

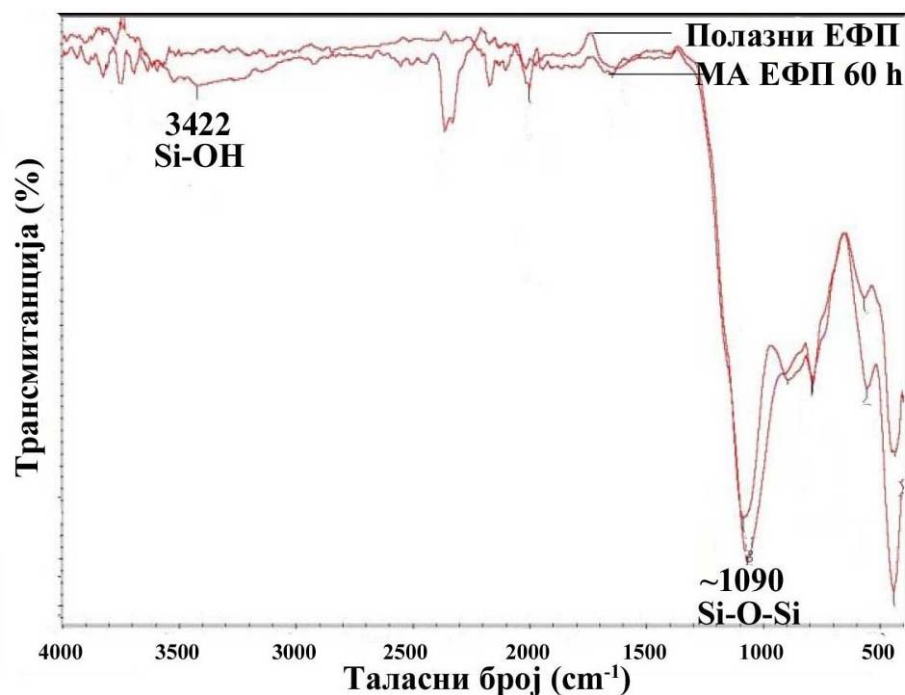
Шарма (*Sharma*) и сарадници [252] су проучавали утицај механичке активације на структуру ЕФП. ЕФП је механички активирани у планетарном млину са куглама. Употребљене су ахатне кугле пречника 5 mm, а однос масе ЕФП и кугли био је 1 : 10. ЕФП је механички активирани у трајању од 5, 10 и 15 h, при брзини ротације од 250 o/min. На основу разлике у интензитету дифракционих максимума појединих кристалних фаза (кварца и мулита) на дифрактограмима РСА (слика 2.36) показано је да је механичком активацијом узроковано смањење величине кристалита полазног ЕФП, што је резултирало повећањем удела аморфне фазе у механички активираниом ЕФП [252]. Кумар и сарадници [100] уочили су благо снижење дифракционих максимума кварца и мулита после 90 min механичке активације ЕФП у вибро-млину. Трансформација кристалне материје у аморфну утиче на повећање реактивности материјала.



Слика 2.36. Дифрактограми (РСА) полазног/механички активираниог ЕФП [252]

2.5.3.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Промене у структури фаза присутних у полазном ЕФП применом механичке активације могу се пратити методом ИЦСА. Патил (*Patil*) и Анандан (*Anandhan*) [253] су проучавали карактеристике полазног и механички активираниог ЕФП у планетарном млину са куглама. Употребљене су кугле од волфрам-карбида пречника 10 mm, а однос масе ЕФП и кугли био је 1 : 10. ЕФП је механички активираан у трајању од 60 h, при брзини ротације од 300 o/min.



Слика 2.37. Спектри (ИЦСА) полазног/механички активираниог ЕФП [253]

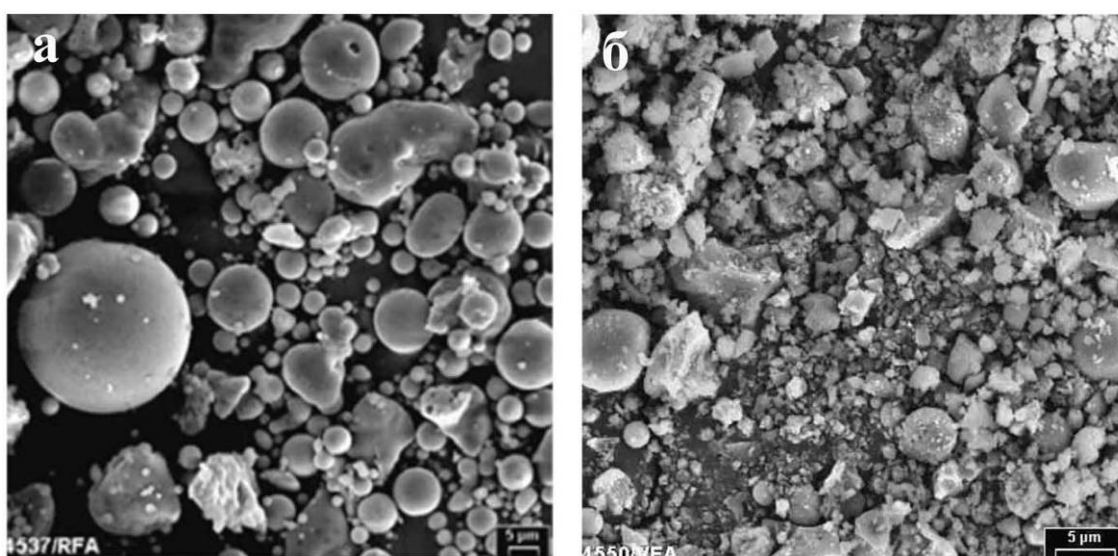
Показано је да механичка активација узрокује ширење траке позициониране на $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ која се приписује вибрацијама Si–O–Si веза у ЕФП (слика 2.37), што је индикација структурног реаранжирања ЕФП под утицајем механичке активације [100, 252-254].

2.5.3.4. Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) и енергетско дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа

Разлике у величини као и у морфологији честица између полазног и механички активираниог ЕФП јасно се могу уочити испитивањем методом СЕМ. Типична морфологија полазног/механички активираниог ЕФП приказан је на слици 2.38 [100].

Као што је познато, полазни ЕФП претежно се састоји од честица сферног облика и различитих димензија (слика 2.38 а). После механичке активације у

вибро-млину у трајању од 30 min дошло је до уочљивих промена у величини честица, које су у највећој мери уситњене до субмикронских величина (слика 2.38 б). Поред очигледних промена у величини честица, механичка активација утиче и на промене у морфологији честица ЕФП. Бројним истраживањима показано је да се под дејством механичке активације већина првобитно сферних честица из полазног ЕФП трансформише у честице неправилног облика [100, 248, 253, 255-257].



Слика 2.38. Морфологија (СЕМ) полазног/механички активаног ЕФП: а) полазни ЕФП и б) механички активан ЕФП у вибро-млину [100]

2.5.4. Механичка и алкална активација ЕФП

Иако постоји бројна литература на тему механичке активације ЕФП за различите примене овог материјала, релативно је мали број података о синтези везива на бази механички и алкално активаног ЕФП. Главна предност примене механичке активације ЕФП за синтезу алкално активаног везива јесте могућност искоришћења целокупне количине овог материјала, а не само одређене (финије) фракције. Најзначајније резултате у области истраживања везива на бази

механички и алкално активираниог ЕФП остварила је индијска група аутора [100, 242, 251, 255, 258]. Најважнија последица употребе механички активираниог ЕФП за синтезу алкално активираниог везива јесу значајно побољшана механичка својства.

Услови који се примењују за синтезу везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП разликују се у погледу параметара механичке активације (тип млина, однос материјал/кугле, пречник кугли, време механичке активације), и параметара алкалне активације (врста и концентрација активатора, температура и време реакције). За развој високих чврстоћа синтетисаног везива од кључног значаја је тип млина који се користи за механичку активацију ЕФП. Кумар и сарадници [255] су добили пасте веће чврстоће механичком активацијом ЕФП у вибро-млину у односу на везиво добијено механичком активацијом ЕФП у атриционом млину, при чему је величина честица оба механички активираниог ЕФП била слична. Механичка активација ЕФП је најчешће вршена употребом челичних кугли при чему је пречник кугли био опсегу између 10 и 50 mm [100, 251, 255, 256, 259], а масени однос ЕФП и кугли износио 1 : 35 [100]. Механичке активације ЕФП за синтезу алкално активираниог везива креће се углавном између 5 и 120 min. Кумар и сарадници су оптимизацију времена механичке активације ЕФП у различитим типовима млинова оптимизовали према жељеној средњој величини честица d_{50} ($\sim 5 \mu\text{m}$) [255]. За алкалну активацију механички активираниог ЕФП коришћени су раствори NaOH и натријум-силиката [100, 251, 255, 256, 259].

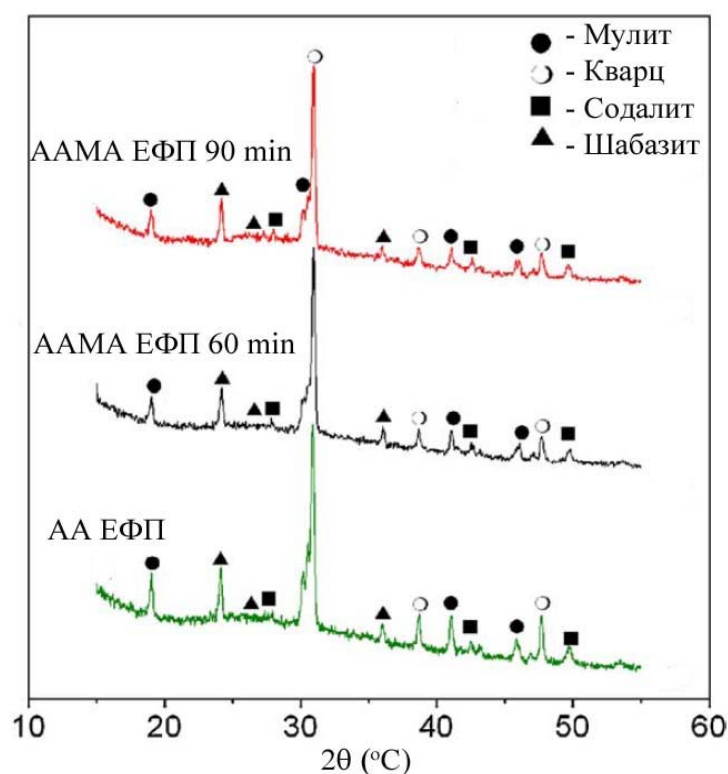
2.5.5. Методе карактеризације везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП

Механичком активацијом у високо-енергетским млиновима повећава се реактивност ЕФП што консеквентно доводи до компактније микроструктуре, односно, побољшаних чврстоћа везива на бази алкално активираниог ЕФП.

2.5.5.1. Рендгенска структурна анализа

У доступној литератури је веома мало података о карактеризацији алкално активаног везива на бази механички активаног ЕФП (ААМА ЕФП) методом РСА [100, 251, 255]. На слици 2.39 приказани су рендгенски дифрактограми везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП [100]. ЕФП је механички активан у вибро-млину при различитом времену механичке активације, а затим је алкално активан раствором 6М NaOH.

Са дифрактограма приказаних на слици 2.39 може се приметити снижавање дифракционих максимума кварца и мулита са продужењем времена механичке активације, односно, аморфизација ових кристалних фаза [100]. Као секундарни производи алкалне активације идентификовани су зеолити содалит и шабазит. Појава зеолита као секундарних продуката алкалне активације уобичајена је код активације раствором NaOH.

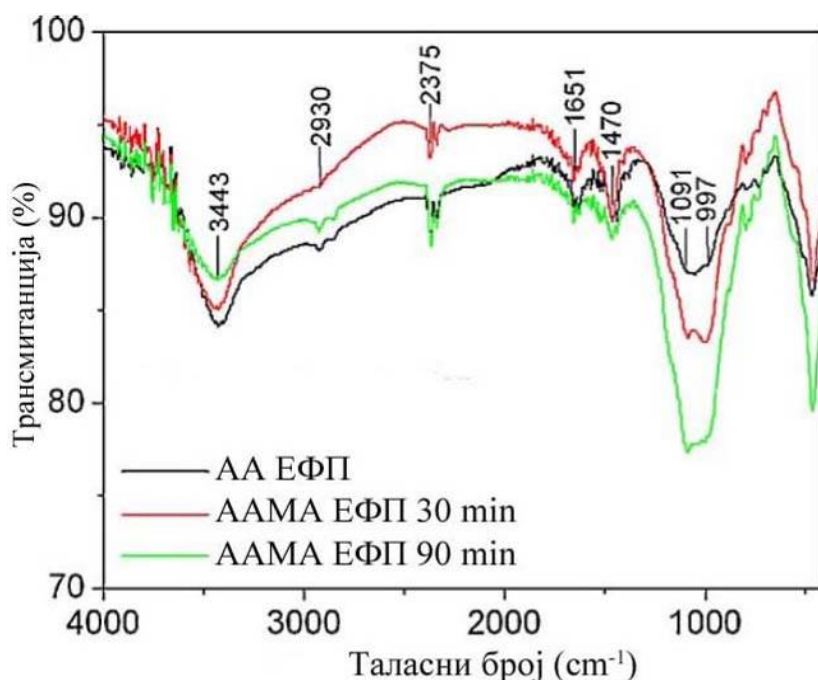


Слика 2.39. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активаног полазног/механички активаног ЕФП [100]

2.5.5.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Карактеризацијом везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП методом ИЦСА могу се уочити структурне промене продуката реакције. На слици 2.40 приказани су спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП [100].

Са слике 2.40 уочљиве су промене у интензитету главне траке позициониране на $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (која се приписује асиметричним вибрацијама Si–O и Al–O веза у $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ тетраедрима). Већи интензитет главне траке у спектрима везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП указује на већи степен реакције, односно, формирање веће количине N-A-S-H гела [100, 259]. У спектрима везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП такође се може приметити нижи интензитет траке позициониране на 3443 cm^{-1} (која се приписује вибрацијама молекула воде) у односу на спектар везива на бази полазног ЕФП. Ово се приписује мањој инкорпорацији воде у структури N-A-S-H гела везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП [100].

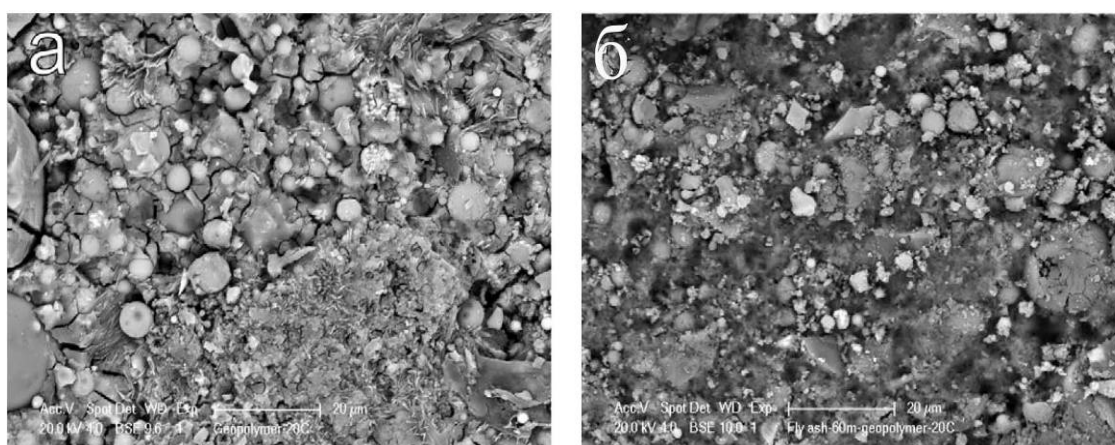


Слика 2.40. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП [100]

2.5.5.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа

Испитивањем микроструктуре везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП методом СЕМ могуће је уочити морфолошке разлике у структури између ових везива. Темуџин и сарадници [256] су проучавали утицај механичке активације ЕФП на структуру и својства везива на бази механички и алкално активiranог ЕФП. ЕФП је механички активиран у вибро-млину у трајању од 60 min, при чему су коришћене челичне кугле пречника 10 mm а однос масе ЕФП и кугли износио 1 : 10. Полазни/механички активирани ЕФП алкално је активиран смешом NaOH и натријум-силиката. На слици 2.41 приказан је изглед микроструктуре везива на бази алкално активiranог полазног/механички активiranог ЕФП после 28 дана неговања на температури од 20 °C.

Са слике 2.41 може се приметити да је микроструктура везива на бази алкално активiranог полазног ЕФП веома хетерогена и порозна са великим бројем непрореаговалих честица ЕФП (слика 2.41 а). Насупрот томе, везиво на бази механички и алкално активiranог ЕФП (слика 2.41 б) показује хомогенију и компактнију микроструктуру, имплицирајући боља механичка својства.



Слика 2.41. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активiranог полазног/механички активiranог ЕФП: а) полазни ЕФП и б) механички активiran ЕФП [256]

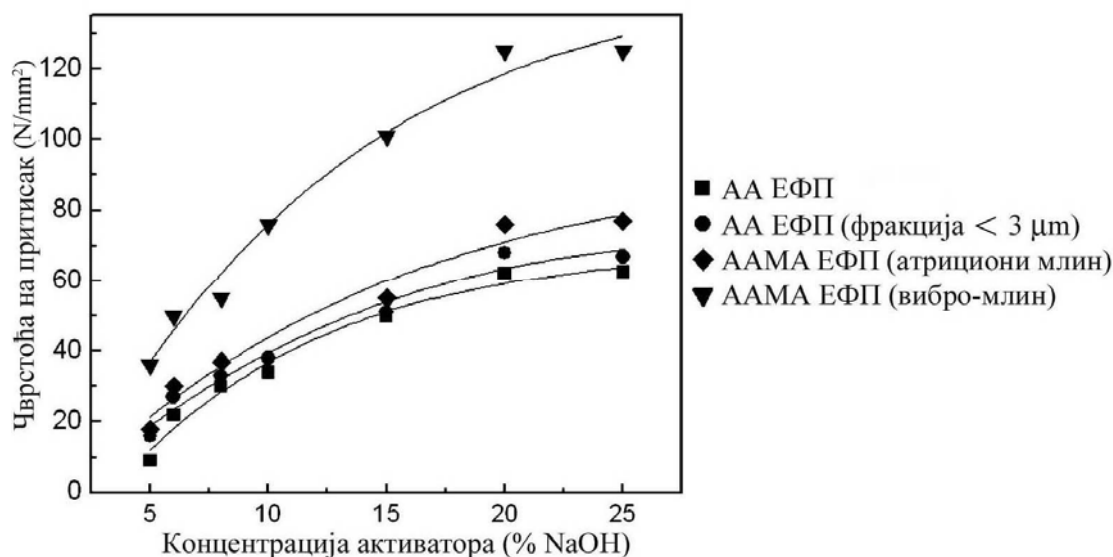
Подаци везани за анализу хемијског састава продуката реакције везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП методом ЕДС су веома слабо заступљени у доступној литератури. Кумар и Кумар [251] су показали пораст односа главних елемената Si/Al и Si/Na у продуктима реакције (N-A-S-H гелу) везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП у односу на продукте реакције алкално активираниог полазног ЕФП. Међутим, приказане вредности односа главних елемената добијених ЕДС анализом представљају резултат малог броја индивидуалних анализа (неколико ЕДС мерења по узорку). Детаљна анализа везива на бази механички активираниог ЕФП у погледу хемијског састава продуката реакције је неопходна у циљу успостављања боље корелације између структуре и својстава везива на бази механички активираниог ЕФП.

2.5.6. Својства везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП

2.5.6.1. Чврстоће на савијање и притисак

Најважнија последица употребе механички активираниог ЕФП за синтезу алкално активираниог везива јесте побољшана чврстоћа на притисак. Чврстоћа на притисак везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП пре свега зависи од типа млина употребљеног за механичку активацију. Досадашњим истраживањима показано је да се алкалном активацијом механички активираниог ЕФП, у зависности од типа млина, могу добити пасте чија чврстоћа на притисак достиже преко 120 МПа [242]. На слици 2.42 приказана је чврстоћа на притисак пасти алкално активираниог везива на бази полазног/механички активираниог ЕФП у зависности од типа млина и концентрације раствора NaOH (изражене као % NaOH у односу на масу ЕФП).

Са слике 2.42 може се приметити да је највећу чврстоћу показало везиво на бази механички активираниог ЕФП у вибро-млину, која је за око 50% већа у односу на чврстоћу везива на бази полазног ЕФП (слика 2.42).

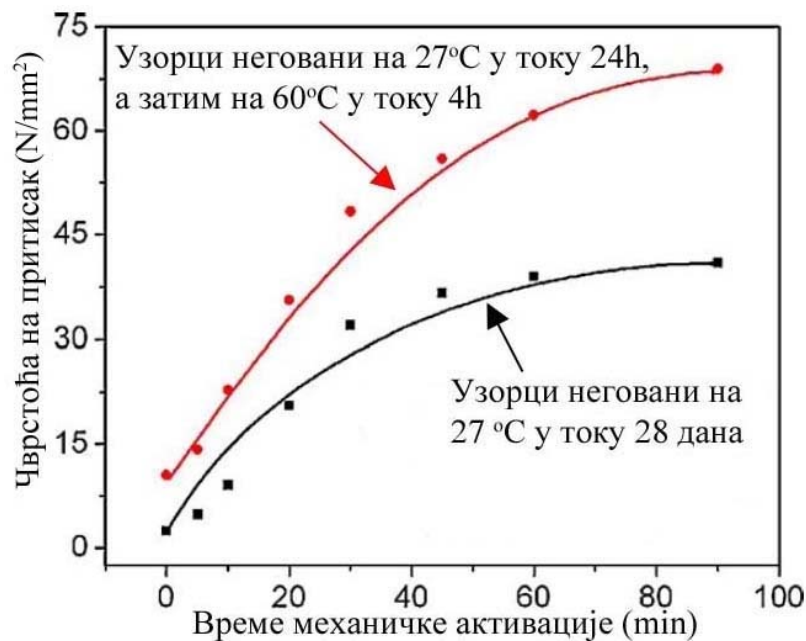


Слика 2.42. Чврстоћа на притисак пасти на бази алкално активираниог ЕФП: полазног ЕФП, ЕФП класификоване величине честица (фракција < 3 μm) и механички активираниог ЕФП, у зависности од концентрације активатора [242]

Чврстоћа на притисак везива на бази ЕФП механички активираниог у вибро-млину већа је и у поређењу са везивом на бази ЕФП сличне величине честица (~5 μm) механички активираниог у атриционом млину, као и у поређењу са везивом на бази ЕФП веће финоће честица добијеног класификацијом ЕФП, али без примене механичке активације [242, 255]. Ово указује да су структурне промене у материјалу под дејством механичке активације, поред смањења величине честица, од кључног значаја за добра механичка својства везива синтетисаног алкалном активацијом механички активираниог ЕФП.

Услови синтезе такође имају утицаја на чврстоћу везива синтетисаног алкалном активацијом механички активираниог ЕФП. Кумар и сарадници [258] су проучавали утицај модула натријум-силиката на чврстоћу везива на бази механички активираниог ЕФП. Узорци пасти су у току првих 6 h неговани на температури од 20 °C, а затим 2 h на 60 °C. Оптимална чврстоћа на притисак пасти (~35 МПа) постигнута је при вредности модула натријум-силиката од 1,7. На чврстоћу везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП утиче и

концентрација активатора. Кумар и сарадници [255, 258] су показали да са порастом концентрације NaOH (када се као алкални активатор користи раствор NaOH) расте чврстоћа на притисак пасти механички и алкално активираниог ЕФП. Пoviшена температура реакције алкалне активације доприноси већој чврстоћи везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП. На слици 2.43 приказана је чврстоћа пасти алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП у зависности од времена механичке активације и температуре реакције, одакле се може видети да пораст температуре на којој се одиграва реакција алкалне активације утиче на значајан пораст чврстоће на притисак пасти алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП [100].



Слика 2.43. Чврстоћа на притисак пасти алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП у зависности од времена механичке активације и температуре реакције [100]

Досадашња испитивања везива синтетисаних на бази механички и алкално активираниог ЕФП обављена су само на пастама (везиво и вода), али нема података о карактеристикама малтера (везиво, песак и вода). Поред тога, у доступној

литератури веома мало пажње је посвећено структурним променама, што за последицу има недостатак јасне везе између структуре и испитиваних својстава везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП.

2.6. Могућност примене везивних материјала на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП

Најважнија примена алкално активираних везива је у области грађевинарства, где се ови материјали могу употребити као алтернативни везивни материјали, односно, као замена за традиционална везива на бази портланд-цемента. Главна предност везивних материјала синтетисаних алкалном активацијом индустријског отпада над традиционалним везивним материјалима је пре свега у значајно смањеној емисији угљен-диоксида у атмосферу приликом њихове синтезе [2, 5, 260]. Не мање значајна је и чињеница да се синтеза алкално активираних везива може спровести на релативно ниским температурама (~100 °C), што доприноси значајним енергетским уштедама у односу на процес синтезе портланд-цементног клинкера који се одиграва на температурама од приближно 1500 °C. Употреба индустријског отпада као полазног материјала за синтезу везива такође има позитивне ефекте у еколошком погледу, као што су уштеда природних минералних сировина, смањено загађење животне средине и валоризација индустријског отпадног материјала. Поред тога, везива синтетисана алкалном активацијом индустријског отпада показују физичко-механичка својства поредива са својствима портланд-цемента, а у неким случајевима и боља. У та својства спадају високе чврстоће на савијање и притисак, споро или брзо везивање, ниско скупљање, ниска пермеабилност, добра термоотпорност и отпорност на дејство различитих корозивних агенса. Због добрих физичко-механичких својстава и могућности синтезе на повишеној температури, везива синтетисана алкалном активацијом индустријског отпада се могу се користити за производњу бетонских елемента и префабрикованих конструкционих материјала, као што су армиране бетонске цеви, зидни елементи, елементи за поплочавање и ивичњаци, железнички прагови, грађевински монтажни елементи (укључујући

мостове и индустријске објекте), итд. [40]. Захваљујући добрим термичким својствима [261-264], везива синтетисана алкалном активацијом индустријског отпада би могла наћи примену у производњи зидних панела и за облагање тунела ради заштите од пожара [265]. Због веома добре отпорности на дејство хемијских корозивних агенса ова везива су веома погодна за имобилизацију токсичних и радиоактивних материјала [219, 266-270]. У том погледу неки облици потенцијалне примене обухватају снижавање пермеабилности депонија (ради спречавања излуживања контамината у подземне воде), изградњу насипа (као и за стабилизацију јаловине на насипима), изградњу хоризонталних преграда у маси различитих отпада (ради стабилног чувања масе отпада), јефтину и трајну енкапсулацију опасног отпада као што је токсични и радиоактивни отпад.

Својства везива синтетисаних алкалном активацијом индустријског отпада зависе од карактеристика полазних материјала и услова синтезе (алкалне активације). Из тих разлога је избор одговарајућих услова синтезе, у смислу њихове оптимизације, од кључног значаја за добијање везивних материјала жељених побољшаних својстава.

2.7. Предмет и циљ докторске дисертације

Предмет истраживања ове докторске дисертације је проучавање услова синтезе, физичко-механичких и структурних карактеристика везивних материјала добијених алкалном активацијом индустријског отпада: електрофилтерског пепела (ЕФП) из термоелектрана на угљ и згуре високе пећи (ЗВП) из производње сировог гвожђа.

У литератури постоји значајан број радова који се односе на алкалну активацију како појединачних материјала (ЕФП и ЗВП), тако и њихових смеша. Досадашња истраживања су указала на могућност добијања везива задовољавајућих физичко-механичких својстава, пре свега високих чврстоћа, алкалном активацијом смеше ЕФП-ЗВП. Структура и својства алкално активираних везива зависе како од карактеристика полазних материјала (хемијски састав, количина и састав аморфне фазе, расподела величине честица), тако и од

услова синтезе, односно параметара реакције алкалне активације (врста и концентрација алкалног активатора, температура реакције, релативна влажност, време реакције). Везива добијена алкалном активацијом индивидуалног материјала (ЕФП или ЗВП) поседују одређене предности али и недостатке. Комбинацијом ЕФП и ЗВП, оптимизацијом састава смеше и услова реакције алкалне активације, могуће је да се присутне мане сведу на најмању могућу меру, уз истовремено задржавање добрих карактеристика индивидуалног везива. Према томе, у оквиру првог правца докторске дисертације, а за одабране полазне материјале (ЕФП и ЗВП) из индустријских погона у Републици Србији, извршена је оптимизација услова синтезе, као и физичко-механичких и структурних својстава везива на бази алкално активираних смеше ЕФП и ЗВП. Неопходан предуслов на путу ка практичној примени ове врсте материјала је успостављање корелације између услова синтезе, формиране структуре и карактеристика алкално активираних везива на бази ЕФП и ЗВП.

С друге стране, познато је да модификацијом карактеристика полазних материјала може да се повећа њихова реактивност у реакцији алкалне активације. Реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације може да се повећа механичком активацијом у високо-енергетским млиновима и на тај начин побољшају физичко-механичке карактеристике везива на бази алкално активираних ЕФП. Међутим, у доступним публикованим радовима веома мало пажње је посвећено структурним променама алкално активираних везива на бази механички активираних ЕФП, што за последицу има недостатак јасне везе између структуре и испитиваних својстава. Према томе, у оквиру овог правца докторске дисертације, а за одабране полазне материјале (ЕФП) из различитих термоелектрана у Републици Србији, биће извршена оптимизација услова синтезе, структуре и карактеристика везива на бази механички и алкално активираних ЕФП, као и успостављање одговарајуће корелације.

Дакле, основни циљ ове дисертације је успостављање корелације синтеза-структура-својства везива синтетизованог алкалном активацијом индустријског отпада:

1. смеше ЕФП-ЗВП
2. механички активираних ЕФП

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА

3.1. Материјали

У току овог истраживања коришћени су следећи полазни материјали:

1. ЕФП Свилајнац, ТЕ Морава, Свилајнац
2. ЕФП ТЕНТ А, ТЕ Никола Тесла, блок А, Обреновац
3. ЕФП ТЕНТ Б, ТЕ Никола Тесла, блок Б, Обреновац
4. ЕФП Колубара, ТЕ Колубара, Велики Црљани
5. ЕФП Костолац Б₁, ТЕ Костолац Б₁, Костолац
6. ЗВП железаре Смедерево, Смедерево
7. Портланд-комполитни цемент (СЕМ II/B-M (S-L) 42.5N, даље у тексту ЦЕМ II), фабрика цемента Холцим, Нови Поповац

За припрему раствора алкалних активатора коришћени су раствори натријум-силиката, произвођача Галеника-Магмасил, д.о.о., Београд, следећег састава:

натријум-силикат 1: 26,50 % SiO₂, 8,72 % Na₂O и 64,78 % H₂O

натријум-силикат 2: 26,25 % SiO₂, 13,60 % Na₂O, 60,15 % H₂O

Модули (*n*, масени однос SiO₂/Na₂O) раствора натријум-силиката модификовани су додавањем гранула NaOH чистоће 99%, произвођача VWR, Немачка.

3.2. Синтеза везивних материјала на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП

3.2.1. Синтеза везивних материјала на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

3.2.1.1. Припрема малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

У току овог правца истраживања као полазни материјали коришћени су ЕФП Свилајнац и ЗВП железаре Смедерево. Од полазних материјала

припремљене су смеше са различитим масеним уделима ЕФП и ЗВП. Припремљене смеше су затим алкално активирани при одређеним вредностима модула и концентрације активатора (концентрација активатора одређена је у односу на масу смеше ЕФП-ЗВП). Састав испитиваних смеша као и услови алкалне активације дати су у табели 3.1.

Табела 3.1. Састав смеша ЕФП-ЗВП и услови алкалне активације

Масени удео (%)		Ознака смеше	Услови алкалне активације		
ЕФП Свилајнац	ЗВП Смедерево		Модул n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	Концентрација Na_2O (%)	Температура и време неговања
100	0	ЕФП 100	0,5; 1,0; 1,5	4; 7; 10	95 °C 24 h
75	25	ЕФП-ЗВП 75-25			
50	50	ЕФП-ЗВП 50-50			
25	75	ЕФП-ЗВП 25-75			
0	100	ЗВП 100			

Малтерне призме су израђене од смеше једног масеног дела испитиваног материјала (ЕФП; ЗВП; смеша ЕФП-ЗВП) и три масена дела стандардног песка. Испитиване смеше ЕФП-ЗВП су алкално активирани раствором натријум-силиката, при чему је активатор одређене концентрације најпре помешан са водом, а затим са испитиваном смешом. Оптимална количина воде за сваки узорак одређена је методом распростирања (вода потребна да се постигне распростирање малтера од 125 ± 5 mm на потресном столу). Малтери алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП уграђени су у калупе на вибростолу.

За испитивање чврстоћа на савијање и притисак узорци су припремани на следећи начин: калупи са по три малтерне призме димензија $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ су покривени пластичном фолијом (ради спречавања губитка влаге током неговања), при чему је температура реакције била 95 °C у току 24 h [110]. Након 24 h калупи су охлађени на ваздуху до собне температуре. Затим су малтерне призме извађене из калупа и подвргнуте испитивању чврстоћа.

За испитивање скупљања при сушењу коришћене су малтерне призме идентичних димензија (40 mm × 40 mm × 160 mm). Као референтни материјал код испитивања скупљања при сушењу коришћен је малтер ЦЕМ II који је припремљен и негован према поступку описаном у стандарду SRPS B.C8.029 (1979) [124]. Према том поступку, неговање портланд-цементних малтерних призми спроведено је у влажном простору на температури од 20 °C и > 90 % релативне влажности у току првих 24 h, при чему су у току овог периода малтерне призме биле у калупима. После првих 24 h, малтерне призме су извађене из калупа и неговане у води у току наредних 48 h.

За припрему и неговање узорака малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП неговање у води није препоручљиво, јер може доћи до излуживања алкалног активатора и смањеног ефекта активације [32]. Из тог разлога уместо неговања у води, малтери алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП неговани су у влажном простору (на температури од 20 °C и > 90 % релативне влажности) до 72 h, после чега су неговани на ваздуху на собној температури до предвиђених термина испитивања. Упоредо са неговањем у влажном простору, припремљени су и узорци малтера ЕФП-ЗВП 25-75 при температури од 95 °C у току првих 24 h, затворени у пластичне вреће, након чега су неговани на ваздуху на собној температури до предвиђених термина испитивања.

3.2.1.2. Припрема пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Пасте су припремљене мешањем узорака смеша ЕФП-ЗВП са раствором активатора у истим пропорцијама као код одговарајућих малтера, при температури од 95 °C у току 24 h. После тог периода пасте су охлађене до собне температуре. Узорци предвиђени за испитивања методама РСА и ИЦСА најпре су издробљени у авану, а затим уситњени у ахатном млину (Netzsch Pulverisette, Немачка) у трајању од 15 min. Уситњавање у ахатном млину настављено је у присуству изопропанола у трајању од 60 min да би се из узорака истиснуо вишак воде и на тај начин зауставила реакција. Узорци су затим филтрирани и испирани ацетоном како би се уклонио вишак изопропанола, а затим су осушени у сушници

на 50 °C у трајању од 60 min и затворени у пластичне врећице до тренутка испитивања.

Узорци пасти за испитивање методом СЕМ припремани су тако што су фрагменти пасти потопани у изопропанол у току 24 h, како би се зауставила реакција. После 24 h у изопропанолу узорци су сушени у сушници на температури од 50 °C у трајању од 60 min и затворени у пластичне врећице до тренутка испитивања.

3.2.2. Синтеза везива на бази механички и алкално активираних ЕФП

У току овог правца истраживања као полазни материјали коришћени су ЕФП ТЕНТ А, ЕФП ТЕНТ Б, ЕФП Колубара и ЕФП Костолац Б₁. Узорци ЕФП механички су активирани у лабораторијском планетарном млину са куглама (Fritsch Pulverisette, type 05 102, Немачка). Коришћене су челичне посуде запремине 500 ml и челичне кугле пречника ~13 mm. Однос масе ЕФП и кугли је био 1 : 20 [271]. Узорци ЕФП су механички активирани у трајању од 15, 30, 45 и 60 min, при максималној брзини ротације од 380 o/min.

3.2.2.1. Припрема малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Приликом припреме малтера механички и алкално активираних ЕФП узето је у обзир да време протекло између механичке активације ЕФП и припреме малтера буде у оквиру 24 h. Услови алкалне активације полазних/механички активираних ЕФП дати су у табели 3.2.

Табела 3.2. Услови алкалне активације полазних/механички активираних ЕФП

Узорак	Време механичке активације (min)	Услови алкалне активације		
		Модул n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	Концентрација Na_2O (%)	Температура и време неговања
ЕФП ТЕНТА	0, 15	1,5	10	95 °C 4 h
ЕФП ТЕНТ Б				
ЕФП Колубара				
ЕФП Костолац Б ₁				

Активатор је у назначеној концентрацији (одређеној у односу на масу ЕФП) најпре помешан са водом, а затим са полазним/механички активираним ЕФП и стандардним песком. Однос ЕФП : стандардни песак је износио 1 : 3. Оптимална количина воде за узорке малтера алкално активираних полазних ЕФП одређена је методом распростирања. Оптимална количина воде за узорке малтера механички и алкално активираних ЕФП одређена је само за ЕФП ТЕНТ Б, јер су остали малтери механички и алкално активираних ЕФП показали изразито брзо очвршћавање (у току неколико минута). Из тог разлога, количина воде установљена приликом синтезе малтера механички и алкално активираних ЕФП ТЕНТ Б употребљена је и за синтезу малтера механички и алкално активираних ЕФП ТЕНТ А, ЕФП Колубара и ЕФП Костолац Б₁. Малтери алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП уграђени су у калупе на вибростолу. Калупи са по три малтерне призме димензија 40 x 40 x 160 mm затварани су у пластичне вреће и неговани на температури од 95 °C у току 4 h (непубликовани подаци, резултат истраживања на пројекту ТР 34026) [272]. Након истека 4 h, калупи су извађени из пластичних врећа и охлађени на ваздуху до собне температуре. Затим су малтерне призме извађене из калупа и подвргнуте испитивању чврстоћа на савијање и притисак.

3.2.2.2. Припрема пасти алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Узорци пасти припремљени су мешањем полазних/механички активираних ЕФП са раствором активатора у истој пропорцији као код одговарајућих малтера, при температури реакције од 95 °C у току 4 h (табела 3.2.). Димензије узорака пасти биле су приближно 40 mm x 40 mm x 40 mm. Након истека предвиђеног времена, узорци пасти предвиђени за испитивање методама РСА и ИЦСА су издробљени најпре у авану, а затим уситњени у ахатном млину (Netzsch Pulverisette, Немачка) у трајању од 15 min. Уситњавање у ахатном млину настављено је у присуству изопропанола у трајању од 60 минута (ради заустављања реакције). Узорци су затим филтрирани и испирани ацетоном како би се уклонио вишак изопропанола, а затим су осушени у сушници на 50 °C у трајању од 60 min и затворени у пластичне врећице до тренутка испитивања.

Узорци пасти алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП, предвиђени за испитивање методом СЕМ припремани су тако што су фрагменти пасти потапани у изопропанол у току 24 h. После 24 h у изопропанолу узорци су сушени у сушници на температури од 50 °C у трајању од 60 min и затворени у пластичне врећице до тренутка испитивања.

3.3. Методе испитивања и карактеризације

Хемијски састав полазних ЕФП и ЗВП одређен је методом алкалног топљења.

Испитивање чврстоћа на савијање и притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП извршено је на преси Controls model 65-L1300/P, Италија, према стандарду SRPS EN 196-1 (2008) [273].

Време везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП одређено је Викатовим апаратом према поступку предвиђеном стандардом SRPS EN 196-3 (2007) [117].

Скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП праћено је на основу промене линеарних димензија малтерних призми употребом челичних репера, према поступку датом у стандарду SRPS B.C8.029 (1979).

Расподела величина честица полазних/механички активираних ЕФП, обављена је методом ласерске дифракције светлости, на уређају Particle size analyzer (PSA) Mastersizer 2000 Malvern Instruments Ltd., Велика Британија.

Минералозна карактеризација полазних ЕФП и ЗВП, везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, као и везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП извршена је методом РСА, дифрактометром за прах PHILLIPS PW 1710, Холандија. Услови испитивања су били следећи: употребљено је зрачење са антикатоде бакра таласне дужине $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ и графитни монохроматор. Радни напон на цеви износио је 40 kV, а јачина струје 30 mA. Сви узорци су испитани под истим експерименталним условима у опсегу $5\text{-}50^\circ 2\theta$, са кораком $0,02^\circ$ и временским задржавањем од 1 s на сваком кораку. За идентификацију кристалних фаза употребљен је софтвер PCPDFWIN и PDF (Powder Diffraction Files) база података JCPDS-ICDD.

Структурна карактеризација везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, као и везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП обављена је методом ИЦСА (АТР-ФТИР), на уређају Nicolet 6700/Smart iTR, фирме Thermoscientific, у опсегу $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, при резолуцији од 2 cm^{-1} и 64 понављања.

Испитивање микроструктурних карактеристика везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, као и везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП извршено је методом СЕМ на уређају VEGA TS 5130 MM, Tescan, Чешка Република. ЕДС анализа обављена је уређајем типа INCAPentaFET-x3, OXFORD Instruments, Велика Британија. Узорци за ЕДС анализу припремљени су полирањем припремљених фрагмената пасти. Узорци су ручно полирани у трајању од по 10 минута силицијум-карбидним абразивним папирима ознаке 300, 600, 800, 1200 и 2000, при чему је за квашење узорака коришћен ацетон. Пре анализе узорци су направани златом.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Карактеризација везивних материјала на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

4.1.1. Својства полазних ЕФП и ЗВП

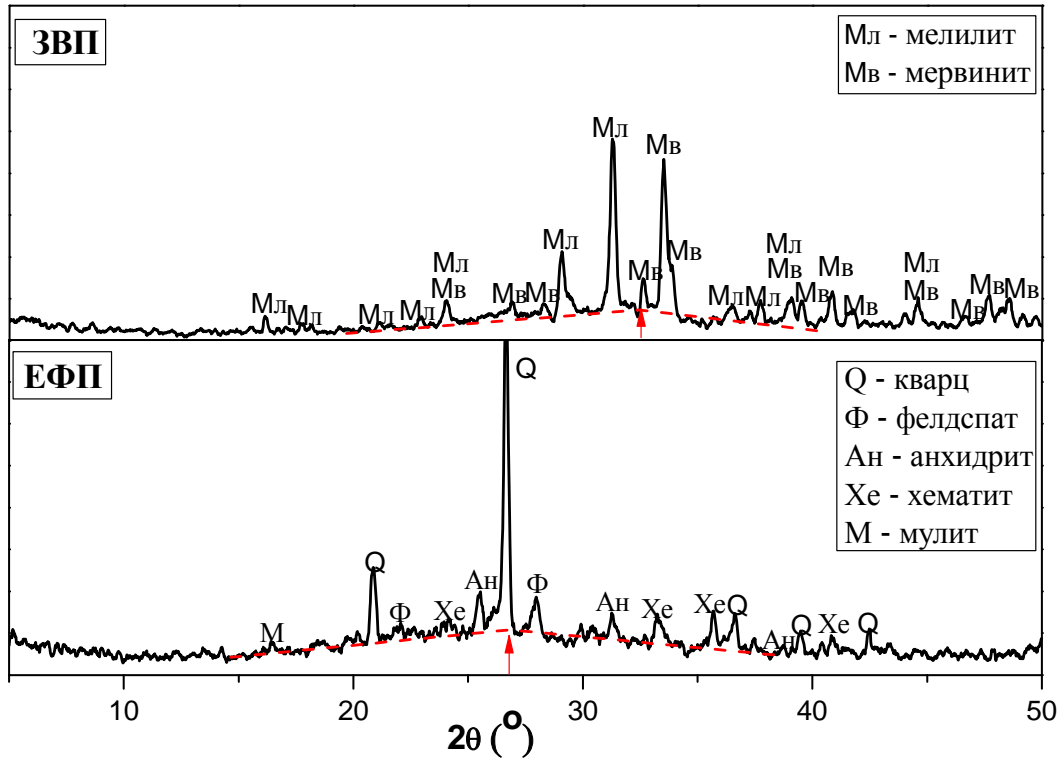
Хемијски састав полазних ЕФП и ЗВП дат је у табели 4.1. Минерални састав полазних ЕФП и ЗВП дат је на слици 4.1. Испитивани ЕФП према интернационалној ASTM класификацији [274] припада класи Ф. Поменута класификација подразумева да се подела ЕФП врши на основу хемијског састава на две класе: ЕФП класе Ц ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70$) и ЕФП класе Ф ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70$). Полазна ЗВП је самлевена тако да је њена специфична површина по Блену износила приближно $440 \text{ m}^2/\text{kg}$ [147]. Специфична површина полазног ЕФП износила је $615 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Табела 4.1. Хемијски састав полазних ЕФП и ЗВП

Узорак	Хемијски састав (%)							Губитак жарењем на 1000°C	Укупно
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃			
ЕФП Свилајнац	55,23	21,43	7,43	7,94	2,61	0,81	1,66	97,10	
ЗВП Смедерево	37,50	7,27	0,73	38,48	10,86	0,39	2,13	97,36	
Сума оксида (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)				Класификација ЕФП [274]					
ЕФП Свилајнац	84,08			Ф					

На основу резултата РСА, у полазном узорку ЕФП утврђено је присуство аморфне фазе на основу повишеног нивоа базне линије, такозваног "брега" који се налази између 15 и $40^\circ 2\theta$ (слика 4.1). Од кристалних фаза идентификовани су кварц (SiO₂, PDF 46-1045), фелдспат Ca-Na типа ((Ca_{0,98}Na_{0,02})(Al_{1,98}Si_{0,02})Si₂O₈,

PDF 89-1477), анхидрит (CaSO_4 , PDF 06-0226), хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 88-2359) и мулит ($\text{Al}_{5,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_{9,33}$, PDF 85-1460).



Слика 4.1. Дифрактограми (РСА) полазних ЕФП и ЗВП

Полазни узорак ЗВП такође садржи аморфну фазу, на шта указује појава "брега" између ~ 20 и $40^\circ 2\theta$ (слика 4.1). Разлика у положају аморфног "брега" код полазних ЕФП и ЗВП указује на различит састав и структуру аморфне фазе у овим узорцима. Максимум рефлексije аморфног "брега" код узорка ЗВП је померен ка вишим угловима 2θ , што се може повезати са већим садржајем Са у аморфној фази који модификује структуру [70, 275]. Од кристалних фаза у узорку ЗВП идентификовани су геленит-акерманит (мелилит, $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7)$, PDF 79-2423) и мервинит ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, PDF 89-2432).

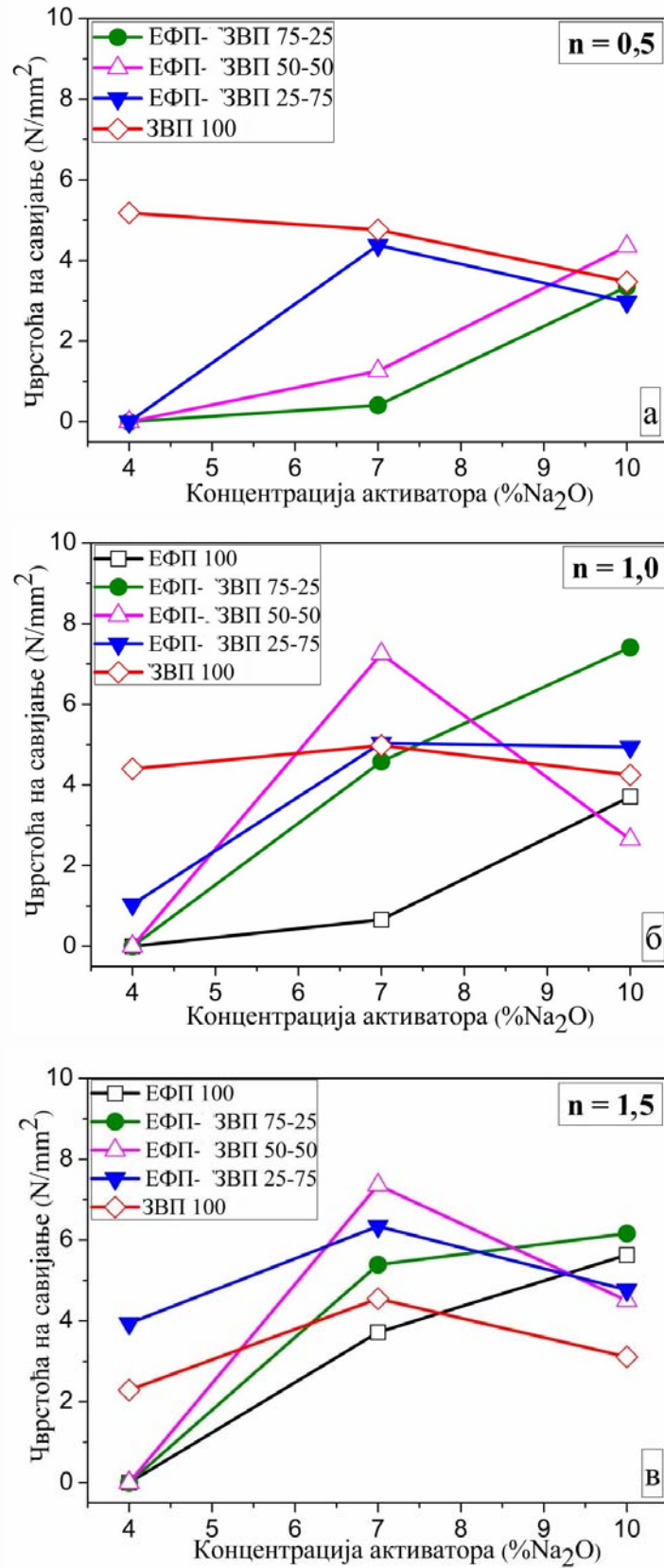
4.1.2. Физичко-механичка својства везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

4.1.2.1. Чврстоће на савијање и притисак

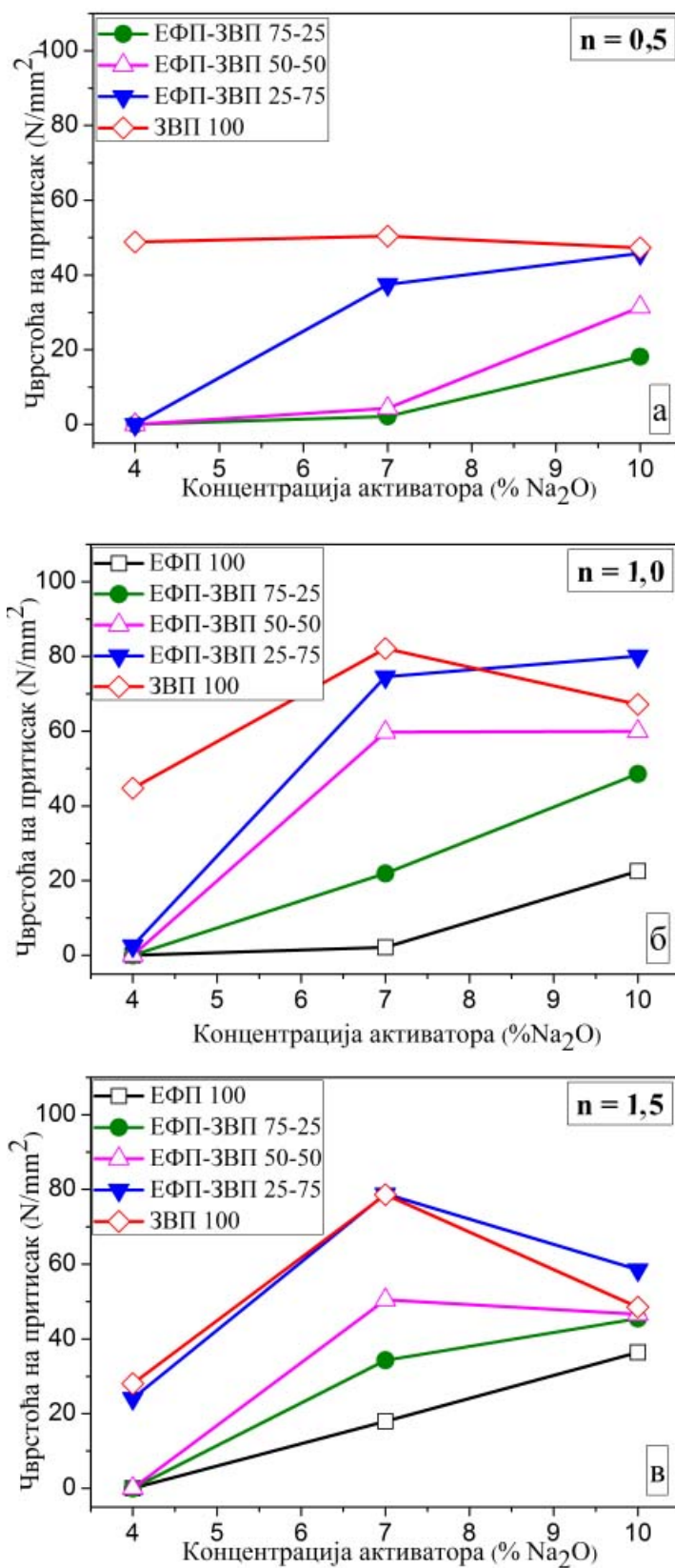
4.1.2.1.1. Утицај састава смеше ЕФП-ЗВП, модула и концентрације активатора

Чврстоће малтера у функцији састава смеше ЕФП-ЗВП, модула и концентрације активатора приказане су на сликама 4.2 и 4.3.

Чврстоће малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП значајно зависе од састава везива, односно удела полазних ЕФП и ЗВП у смеси. При ниској вредности модула активатора (0,5) и при концентрацијама активатора од 4% Na₂O и 7% Na₂O, повећање удела ЗВП позитивно утиче на чврстоћу на савијање (слика 4.2 а). При вишим вредностима модула (1,0 и 1,5) и концентрацији од 7% Na₂O чврстоћа на савијање опада са порастом удела ЗВП у смеси. Утицај састава смеше на чврстоће израженији је када су у питању чврстоћа на притисак. Наиме, са порастом удела ЗВП у смеси чврстоћа на притисак расте независно од вредности модула и концентрације активатора, тако да највећу чврстоћу на притисак показују малтери ЗВП 100 и ЕФП-ЗВП 25-75 (слика 4.3).

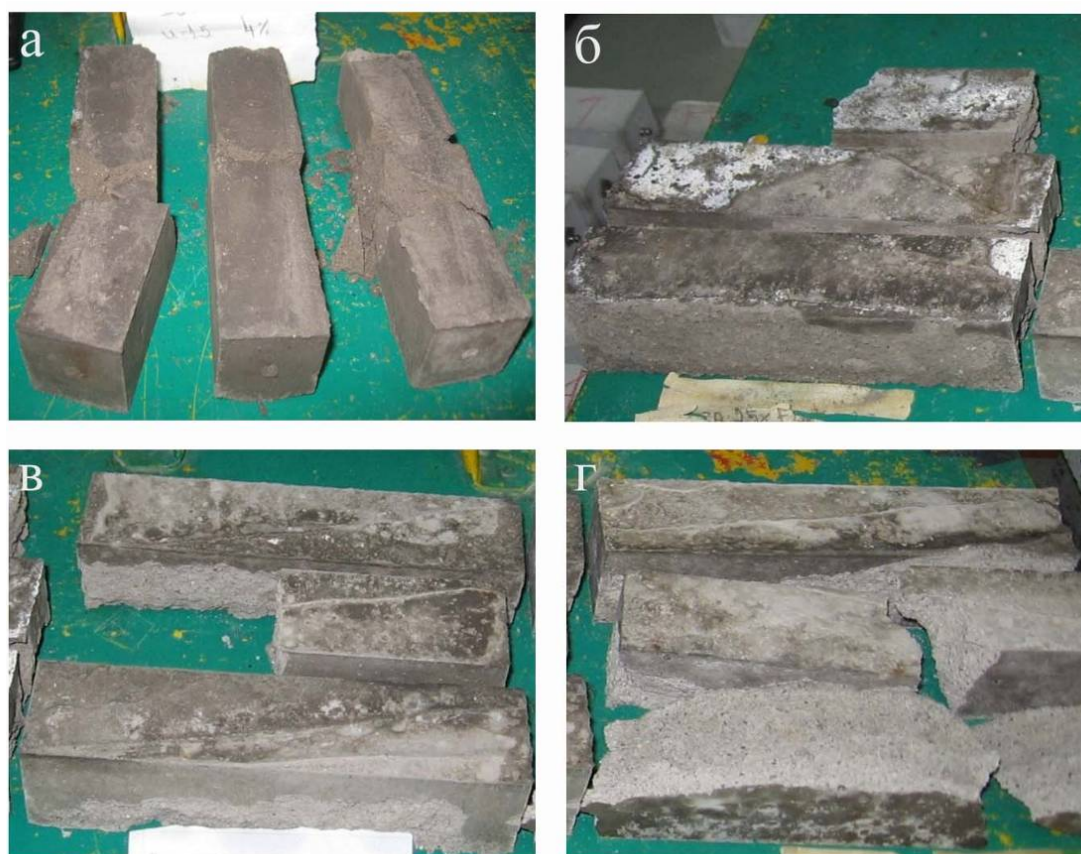


Слика 4.2. Чврстоћа на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора



Слика 4.3. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора

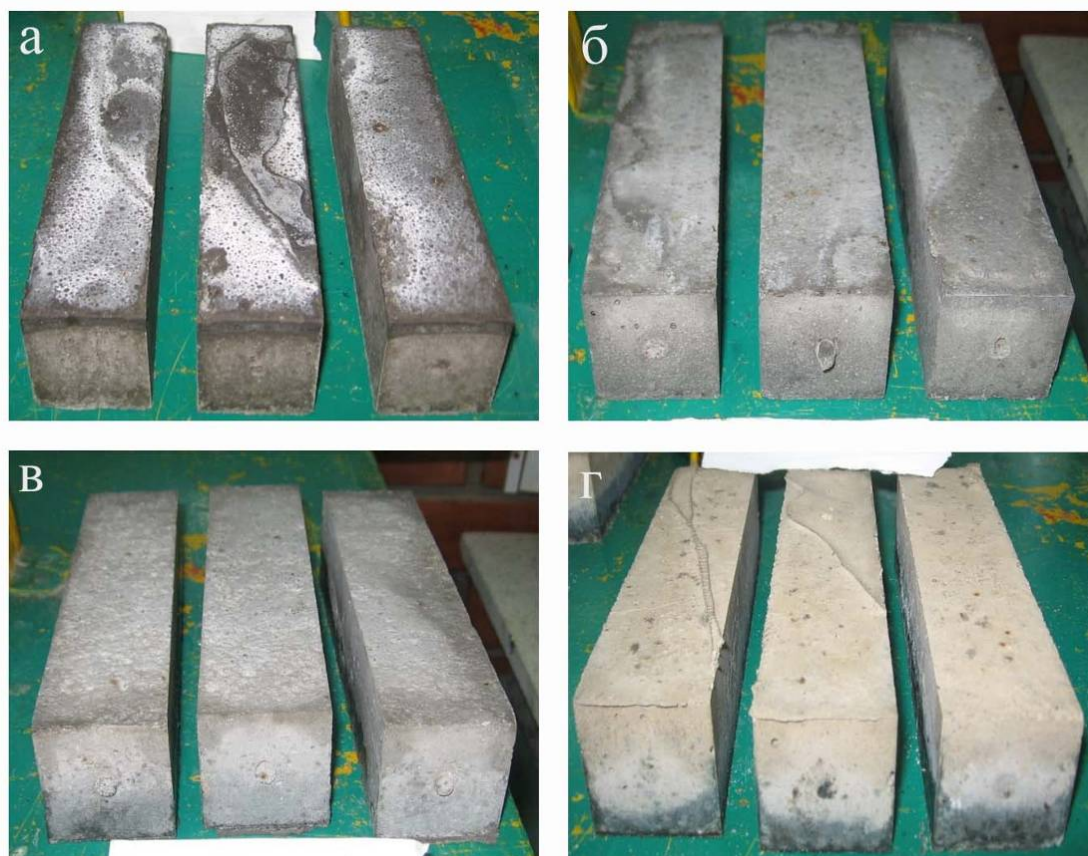
Генерално посматрано, пораст модула активатора позитивно утиче на чврстоће на савијање и притисак. Са порастом модула активатора повећава се количина растворљивог силицијума у систему и поспешује кондензација-полимеризација растворених Si^{4+} и Al^{3+} комплекса, односно долази до формирања компактних структура и већих чврстоћа [30, 48]. Међутим, чврстоће истовремено зависе од састава везива и од концентрације активатора. При концентрацији од 4% Na_2O у већини испитаних случајева развиле су се веома ниске чврстоће. Узорци малтера синтетисаних при концентрацији од 4% Na_2O показали су се као веома крти и ломили се приликом вађења малтерних призми из калупа (слика 4.4).



Слика 4.4. Изглед малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при концентрацији активатора од 4% Na_2O : а) ЕФП 100, б) ЕФП-ЗВП 75-25, в) ЕФП-ЗВП 50-50 и г) ЕФП-ЗВП 25-75

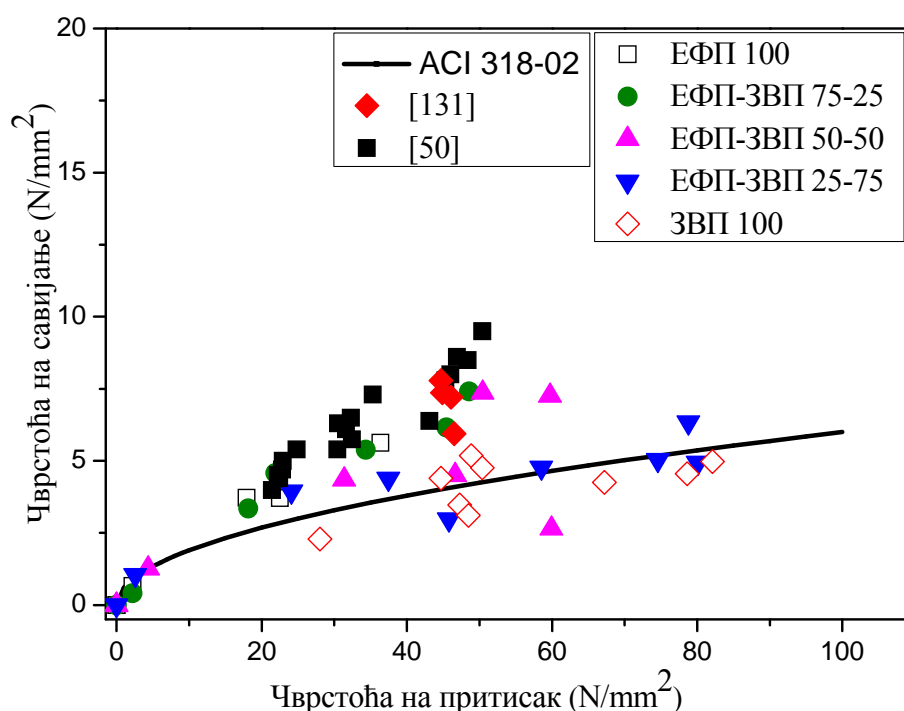
Повећање концентрације активатора до 7% Na₂O утицало је на пораст чврстоће на притисак без обзира на састав смеше и модул активатора (слика 4.3), што значи да модул и концентрација активатора показују кумулативни ефекат на чврстоће малтера. Повећање концентрације активатора, односно повећање алкалности раствора повољно утиче на реакцију алкалне активације. Висока количина OH⁻ јона у раствору убрзава растварање Si⁴⁺ и Al³⁺ из полазних материјала и делује као катализатор реакције [30, 48, 97]. У распону концентрације активатора од 7% до 10% Na₂O утицај модула и концентрације активатора на чврстоће првенствено зависи од састава смеше. Повећање концентрације активатора до 10% Na₂O повољно утиче на чврстоће на савијање и притисак малтера код којих у саставу смеше преовлађује ЕФП (ЕФП 100, ЕФП-ЗВП 75-25), док неповољно утиче на чврстоће малтера код којих у саставу смеше доминира ЗВП (ЗВП 100, ЕФП-ЗВП 25-75). Ово је посебно изражено при вишим вредностима модула активатора (1,0 и 1,5). Највећу чврстоћу на савијање (7,41 N/mm²; слика 4.2 б) показао је малтер ЕФП-ЗВП 75-25, синтетисан раствором модула 1,0 и при концентрацији од 10% Na₂O. Доминантно присуство натријум-алумосиликатног гела (N-A-S-H гела) у продуктима реакције повољно утиче на чврстоћу на савијање (или већу жилавост) малтера активираних при високој концентрацији активатора. Ранијим истраживањима показано је да повећање удела метакаолина у смеси ЗВП-метакаолин, што подразумева повећање N-A-S-H гела у продуктима реакције, утиче на повећање чврстоће на савијање пасти и бетона алкално активираних раствором натријум-силиката [276, 277]. Поред тога што поспешује формирање продукта реакције ЕФП, висока концентрација активатора у исто време инхибира формирање продукта реакције ЗВП. Највероватније се у току алкалне активације ЗВП, реакцијом раствореног Ca²⁺ из ЗВП и OH⁻ јона из раствора активатора, формира Ca(OH)₂ у виду преципитата око честица ЗВП [164]. При ниској концентрацији активатора (ниској концентрацији OH⁻ јона) слој Ca(OH)₂ је релативно мале дебљине и не омета значајно дифузију раствореног Ca²⁺ из честица ЗВП. При високој концентрацији OH⁻ јона, дифузија Ca²⁺ из честица ЗВП је ограничена услед формирања дебљег слоја Ca(OH)₂. То значи да је мање Ca²⁺ доступно за реакцију са раствореним Si⁴⁺ и Al³⁺ и формирање С-А-S-H гела, што се одражава у нижим чврстоћама. Поред тога,

формирање С-А-S-Н гела такође може бити ограничено у физичком смислу, недостатком простора око честица ЗВП услед формираних слојева $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На слици 4.5 приказан је изглед малтерних призми синтетизованих при концентрацији активатора од 10% Na_2O , након вађења из калупа.



Слика 4.5. Изглед малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних при концентрацији активатора од 10% Na_2O : а) ЕФП 100, б) ЕФП-ЗВП 50-50, в) ЕФП-ЗВП 25-75 и г) ЗВП 100

На слици 4.6 приказан је однос чврстоћа на савијање и чврстоћа на притисак малтера на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, заједно са АСИ 318 02 релацијом која се односи на портланд-цементни бетон [1]. АСИ 318 02 представља емпиријску релацију, одређену од стране Америчког института за бетон (American Concrete Institute) и добијену на основу бројних литературних података.



Слика 4.6. Однос чврстоћа на савијање и притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Малтери и бетони алкално активираних ЕФП, ЗВП, и смеша ЕФП-ЗВП обично показују веће чврстоће на савијање у односу на портланд-цемент [1, 50, 131]. На основу резултата добијених у овом истраживању може се приметити да малтери алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП са доминантним уделом ЕФП (ЕФП 100 и ЕФП-ЗВП 75-25) показују већи однос чврстоћа на савијање/чврстоћа на притисак у односу на емпиријску криву АСИ 318 02. Међутим, боље чврстоће на притисак показују малтери код којих је овај однос нижи или приближно исти

вредностима предвиђеним АСИ 318 02 спецификацијом (ЕФП-ЗВП 50-50, ЕФП-ЗВП 25-75, ЗВП 100; слика 4.6).

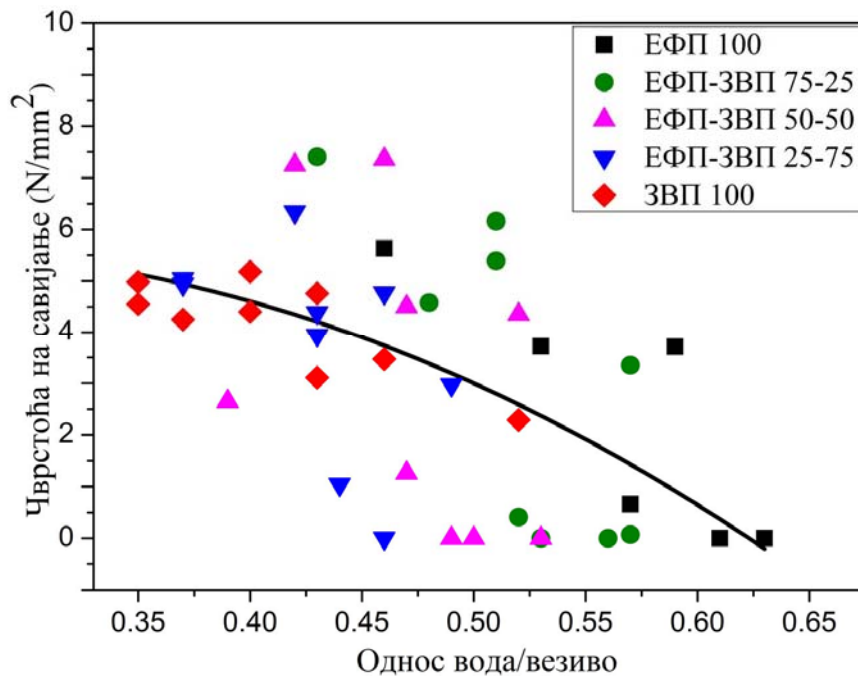
4.1.2.1.2. Утицај односа вода/везиво

У табели 4.2. дат је однос вода/везиво за сваки испитивани узорак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. Однос вода/везиво рачунат је тако да вода представља укупну количину воде у систему, односно, воду садржану у раствору активатора и воду која је додата за постизање одговарајућег распрострањања малтера. Везиво у односу вода/везиво представља збир масе смеше ЕФП-ЗВП и чврстог дела активатора.

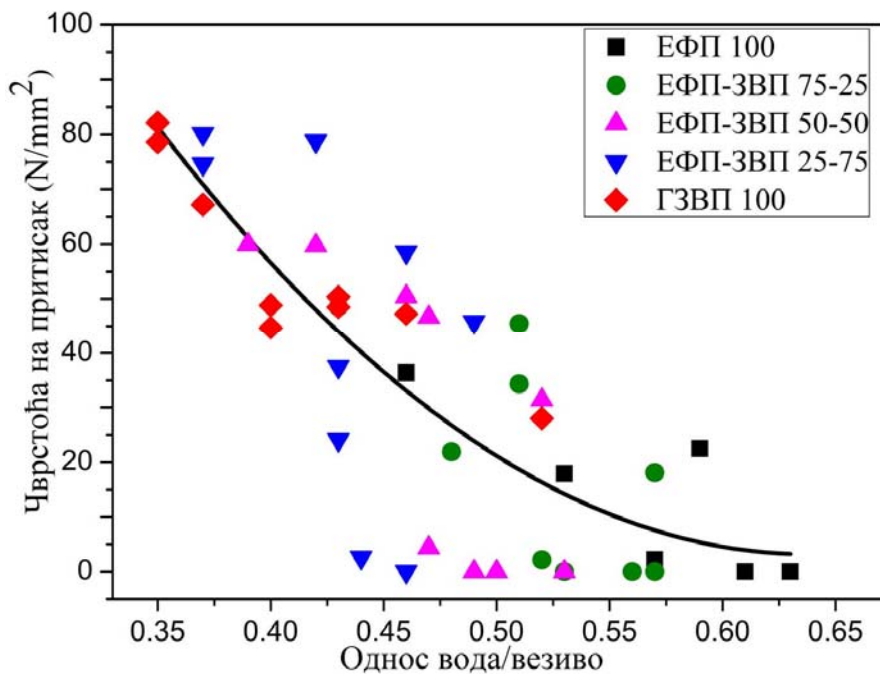
Табела 4.2 Однос вода/везиво при синтези малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Смеша	Модул и концентрација активатора								
	Модул n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)								
	0,5			1,0			1,5		
	Концентрација Na_2O (%)								
	4	7	10	4	7	10	4	7	10
ЕФП 100				0,61	0,57	0,59	0,63	0,53	0,46
ЕФП-ЗВП 75-25	0,56	0,52	0,57	0,53	0,48	0,43	0,57	0,51	0,51
ЕФП-ЗВП 50-50	0,50	0,47	0,52	0,49	0,42	0,39	0,53	0,46	0,47
ЕФП-ЗВП 25-75	0,46	0,43	0,49	0,44	0,37	0,37	0,43	0,42	0,46
ЗВП 100	0,40	0,43	0,46	0,40	0,35	0,37	0,52	0,35	0,43

Малтер алкално активираниог ЕФП 100 показује највећу потребу за водом за оптималну уградљивост (распрострањање од 125 ± 5 mm на потресном столу), што је у складу са претходним истраживањима [50, 63]. Повећање масеног удела ЗВП у смеси снижава потребу за водом. На сликама 4.7 и 4.8 приказане су чврстоће на савијање и чврстоће на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, редом, у зависности од односа вода/везиво.



Слика 4.7. Чврстоћа на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше и односа вода/везиво



Слика 4.8. Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше и односа вода/везиво

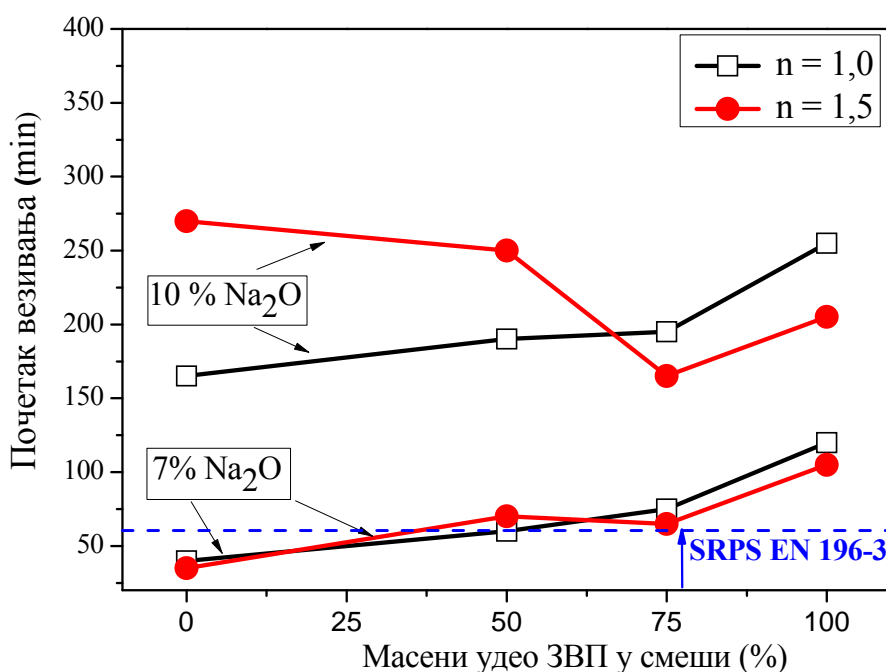
Из резултата приказаних на сликама 4.7 и 4.8 може се уочити генерални тренд смањења чврстоћа са повећањем садржаја воде у систему. Највеће чврстоће постижу се при најнижем односу вода/везиво и обрнуто. Овај тренд је израженији код чврстоће на притисак (слика 4.8). Опадање чврстоћа са порастом односа течно/чврсто примећено је у претходним истраживањима код бетона на бази алкално активираних смеше ЕФП-ЗВП [217]. Оптимална количина воде за припрему малтера (одређена методом распростирања) смањује се са повећањем удела ЗВП у смеси. Највећи однос вода/везиво уочен је код малтера ЕФП 100, а најнижи код малтера ЗВП 100. Ово је највероватније последица тога што се са смањењем удела ЕФП у смеси смањује садржај честица несагорелог угља (чађи), које су најчешће веома порозне [61, 278]. Познато је да, када се ЕФП користи као додаток портланд-цементу, присуство већег садржаја честица несагорелог угљеника утиче на повећану потребу за водом приликом припреме малтера [279]. Мања количина воде у систему подразумева већу концентрацију активатора и брже растварање реактивних компоненти. Код синтезе везива на бази алкално активираних ЕФП, вода служи као транспортни медијум за растворене супстанце, али није везана у структури продукта [2, 280]. Велика количина воде разблажује раствор активатора и успорава реакцију услед споријег растварања полазног материјала и слабије интеракције Si^{4+} и Al^{3+} мономера и олигомера [48, 109]. Већа концентрација активатора убрзава растварање и поспешује поликондензацију Si^{4+} и Al^{3+} мономера и олигомера, доприносећи формирању компактније структуре, што је праћено већим чврстоћама. Садржај воде у алкално активираним систему ЕФП-ЗВП значајно утиче на чврстоће али није од пресудног значаја. Ово се јасно може илустровати чињеницом да се за исти однос вода/везиво постижу сасвим различите чврстоће, пре свега у зависности од састава смеше, а затим и модула и концентрације активатора (слике 4.7 и 4.8).

4.1.2.2. Време везивања

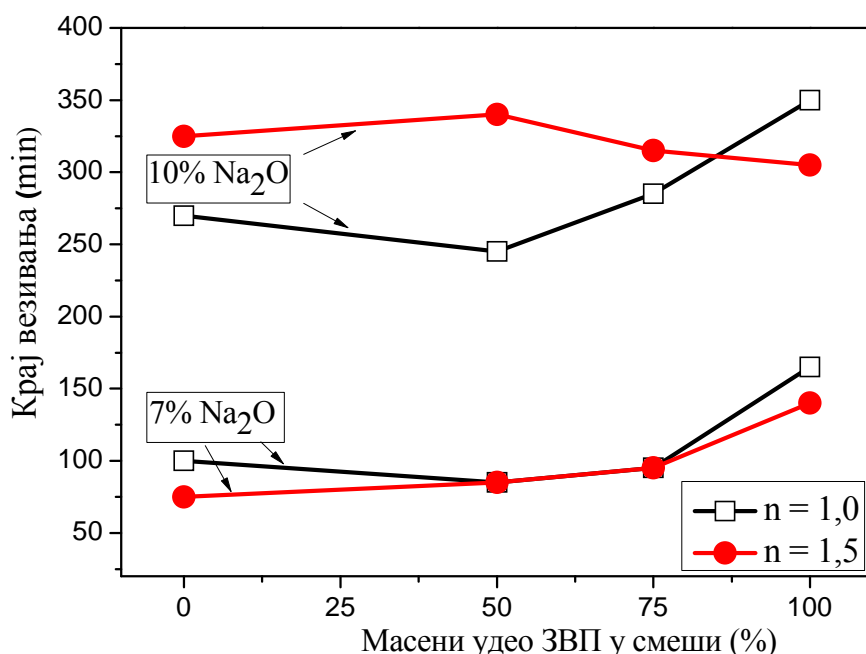
4.1.2.2.1. Утицај састава везива, модула и концентрације активатора

За испитивање времена везивања припремљене су пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП 50-50 и 25-75. Критеријум за одабир смеша, као и услова алкалне активације биле су постигнуте високе чврстоће на притисак одговарајућих малтера. Време везивања испитано је за исте услове алкалне активације и на пастама ЕФП 100 и ЗВП 100.

Почетак и крај везивања испитиваних пасти, у зависности од услова алкалне активације, дати су на сликама 4.9 и 4.10, редом. Већина испитиваних пасти показује време везивања у границама предвиђеним стандардом SRPS EN 196-3 (2007): почетак везивања не пре 60 min (слика 4.9) и крај везивања не после 10 h (слика 4.10). Изузетак је паста ЕФП 100 која показује брзо везивање при концентрацији од 7% Na₂O за обе испитиване вредности модула (почетак везивања ≤ 40 min).



Слика 4.9. Почетак везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора



Слика 4.10. Крај везивања пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од састава смеше, модула и концентрације активатора

Све испитиване пасте показују брже везивање при нижој концентрацији активатора (7% Na₂O). При концентрацији од 7% Na₂O почетак везивања варира у интервалу од 35 до 120 min, док при концентрацији од 10% почетак везивања варира између 165 и 270 min. На сличан начин, крај везивања када је концентрација активатора 7% креће се у опсегу између 75 и 165 min, а када је концентрација 10% крај везивања варира између 245 и 350 min. Поред тога, код већине пасте активираних при концентрацији активатора од 7% Na₂O временски интервал између почетка и краја везивања је веома кратак (између 15 и 30 min), што је непожељно за практичну примену. Паста ЕФП-ЗВП 25-75, активирана раствором модула 1,0 при концентрацији од 10% Na₂O, изузетно високе чврстоће на притисак одговарајућег малтера (80,09 N/mm²), показала је време везивања у границама предвиђеним стандардом SRPS EN 196-3 (почетак везивања после 3 h и 15 min, крај везивања после 4 h и 45 min).

Познато је да време везивања везива на бази алкално активираних ЕФП, ЗВП или њихових смеша може да варира у широком опсегу у зависности од

хемијског састава полазних материјала, састава смеше, као и услова алкалне активације [70, 120, 188, 210]. Везивање пре свега зависи од брзине растварања полазног материјала и таложења продуката реакције. Брзо везивање пасте ЕФП 100 при концентрацији активатора од 7% Na₂O је вероватно последица брзог формирања продуката реакције на површини честица ЕФП, који инхибирају даље растварање честица ЕФП и дифузију продуката растварања. На тај начин очвршћавање гела почиње, али у систему још увек има значајних количина непрореаговалог материјала, што има за последицу ниске чврстоће (слика 4.3). Са повећањем удела ЗВП у смеси, а нарочито са повећањем концентрације активатора време везивања се продужава, највероватније услед тога што се при високој концентрацији активатора успоставља боља равнотежа између растварања полазног материјала и формирања продуката реакције. Продужење времена везивања са порастом концентрације натријум-силиката, примећено је и раније код везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП [198].

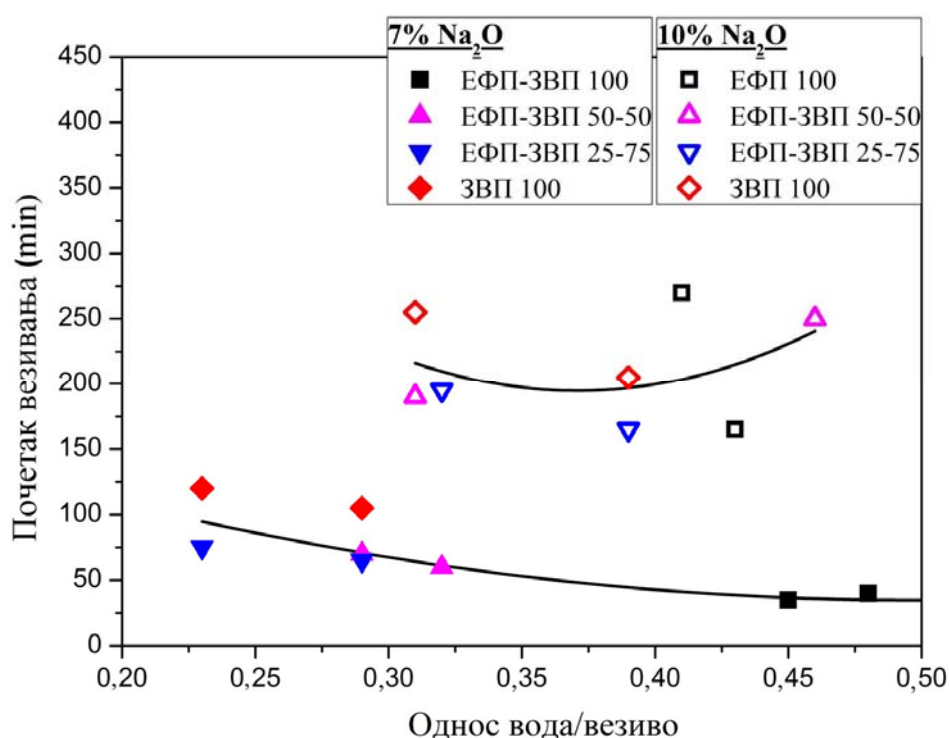
4.1.2.2.2. Утицај односа вода/везиво

У табели 4.3 дат је однос вода/везиво за сваки испитивани узорак пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. На сликама 4.11 и 4.12 приказане су зависности почетка, односно, краја везивања од односа вода/везиво.

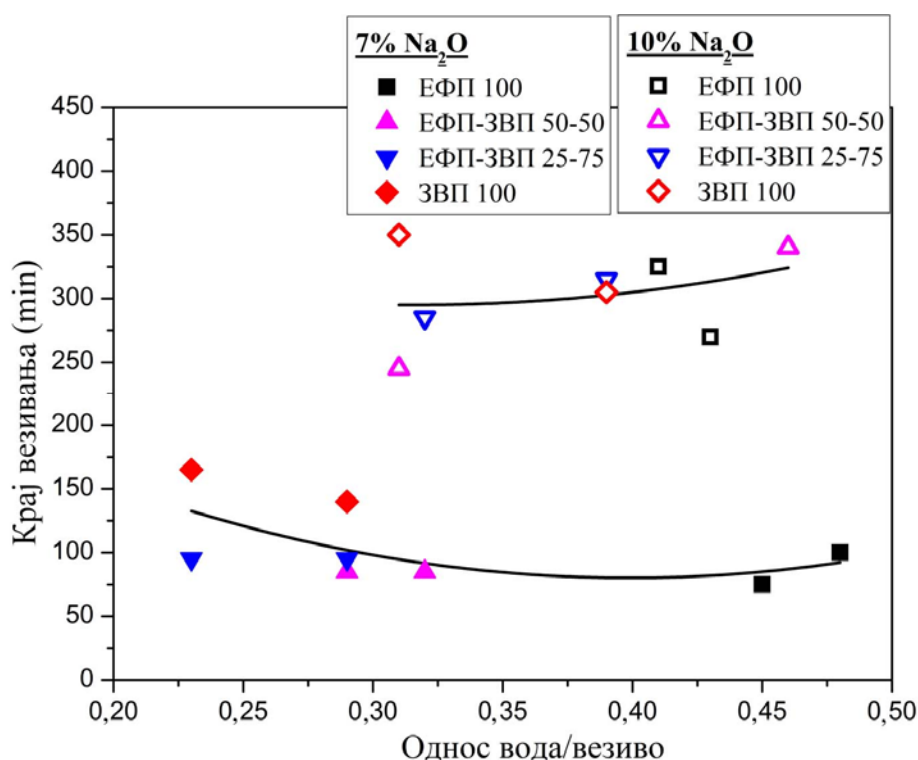
Табела 4.3. Однос вода/везиво при синтези пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Смеша	Модул и концентрација активатора			
	Модул n (SiO ₂ /Na ₂ O)			
	1,0		1,5	
	Концентрација Na ₂ O (%)			
	7	10	7	10
ЕФП 100	0,48	0,43	0,45	0,41
ЕФП-ЗВП 50-50	0,32	0,31	0,29	0,46
ЕФП-ЗВП 25-75	0,23	0,32	0,29	0,39
ЗВП 100	0,23	0,31	0,29	0,39

Време везивања испитиваних узорака пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП генерално не зависи од количине воде у систему. У зависности од услова алкалне активације, пасте различитог састава смеше код којих је однос вода/везиво исти (ЕФП-ЗВП 50-50, ЕФП-ЗВП 25-75, ЗВП 100) показују различито време везивања. Паста ЕФП 100 показује најбржи и најспорији почетак везивања у односу на остале испитиване узорке (слика 4.11) у зависности од концентрације и модула активатора, а при сличним вредностима односа вода/везиво. Такође се може уочити да су пасте које показују готово идентичан почетак и крај везивања (ЕФП-ЗВП 50-50, ЕФП-ЗВП 25-75) активиране при различитим односима вода/везиво.



Слика 4.11. Почетак везивања пасте алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од односа вода/везиво



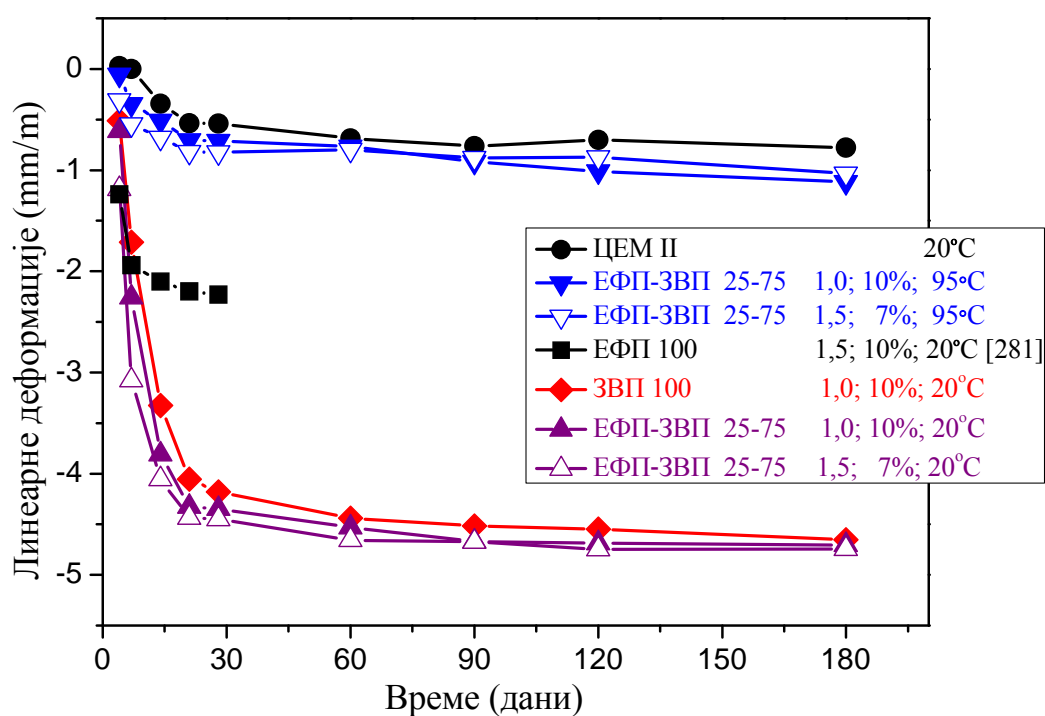
Слика 4.12. Крај везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од односа вода/везиво

4.1.2.3. Скупљање при сушењу

Услови синтезе малтера употребљених за испитивање скупљања при сушењу дати су у табели 4.4. Критеријум при одабиру узорка смеше ЕФП-ЗВП биле су постигнуте високе чврстоће на притисак. Резултати праћења скупљања при сушењу у периоду до 6 месеци приказани су на слици 4.13. У периоду после прва 24 h до назначених термина испитивања (табела 4.4.) узорци су неговани на температури од 20 °C.

Табела 4.4. Састав малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и услови синтезе код испитивања скупљања при сушењу

Смеша	Услови синтезе			Термини испитивања (дани)
	Модул n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	Концентрација Na_2O (%)	Температура у прва 24 h ($^{\circ}\text{C}$)	
ЕФП 100	1,5	10	20	3, 4, 7, 14, 21, 28, 60, 90, 120, 180
ЕФП-ЗВП 25-75	1,0	10	95	
	1,5	7		
	1,0	10	20	
	1,5	7		
ЗВП 100	1,0	10	20	
ЦЕМ II	вода		20	



Слика 4.13. Скупљање при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП у зависности од времена и услова алкалне активације

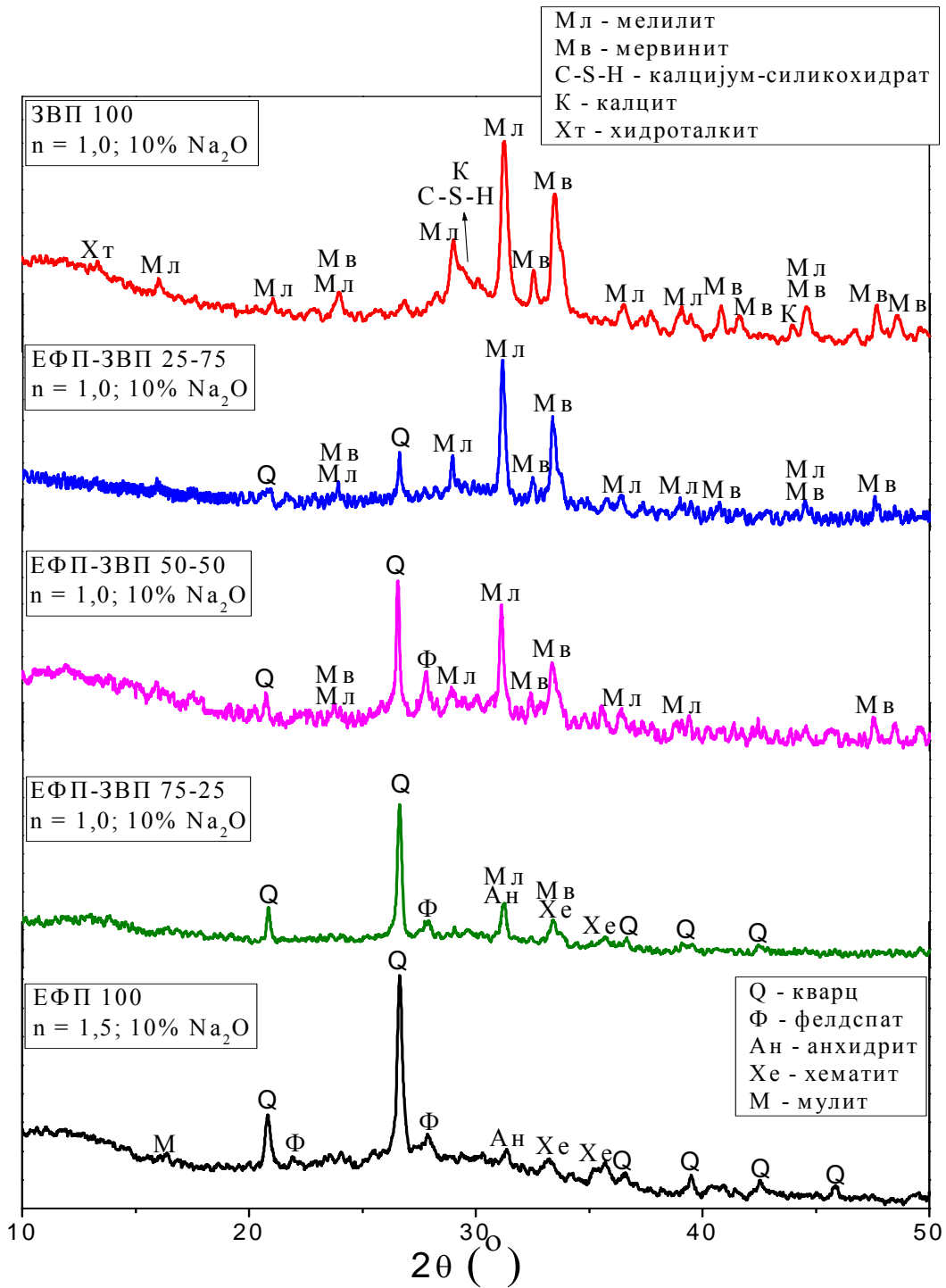
Код свих испитиваних малтера најзначајније скупљање одиграва се у току првих 28 дана (слика 4.13). После овог периода не долази до значајнијег

скупљања како портланд-композитног цемента (ЦЕМ II), тако и малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП. Малтер ЦЕМ II показује најмање скупљање у поређењу са осталим испитиваним узорцима, док малтер ЗВП 100 показује значајно скупљање. Скупљање малтера ЕФП 100 је око два пута мање у односу на скупљање малтера ЗВП 100, али знатно веће од скупљања малтера ЦЕМ II. Малтери смеше ЕФП-ЗВП 25-75 (алкално активирани при различитим модулима и концентрацијама активатора) синтетисани на температури од 95 °C у току првих 24 h показују скупљање готово идентично скупљању малтера ЦЕМ II. Интензитет скупљања ових малтера остаје на приближно истом нивоу и у току наредног периода до 180 дана. Малтери смеше ЕФП-ЗВП 25-75 неговани у влажном простору у току првих 24 h показују изражено скупљање, слично скупљању малтера ЗВП 100. Редуковано скупљање малтера на бази алкално активираних ЗВП реакцијом на повишеној температури уочили су и други аутори [178, 181, 194]. На интензитет скупљања алкално активираних малтера испитиваних у овом истраживању у највећој мери утиче температура реакције у прва 24 сата. Показано је да је значајно редуковање скупљања малтера на бази смеше ЕФП-ЗВП (25-75) могуће уколико се реакција алкалне активације у прва 24 сата изврши на температури од 95 °C. Редуковано скупљање малтера након реакције на повишеној температури највероватније је последица формирања С-А-S-Н гела са нижим садржајем воде у структури, што има повољан утицај на интензитет скупљања [178, 181].

4.1.3. Микроструктурна својства везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

4.1.3.1. Рендгенска структурна анализа

Резултати РСА везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, синтетисаних на температури од 95 °C у току 24 h дати су на слици 4.14.



Слика 4.14. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Широка дифузна рефлексија – "брег" на дифрактограмима свих испитиваних узорка указује на присуство аморфне фазе, која одговара

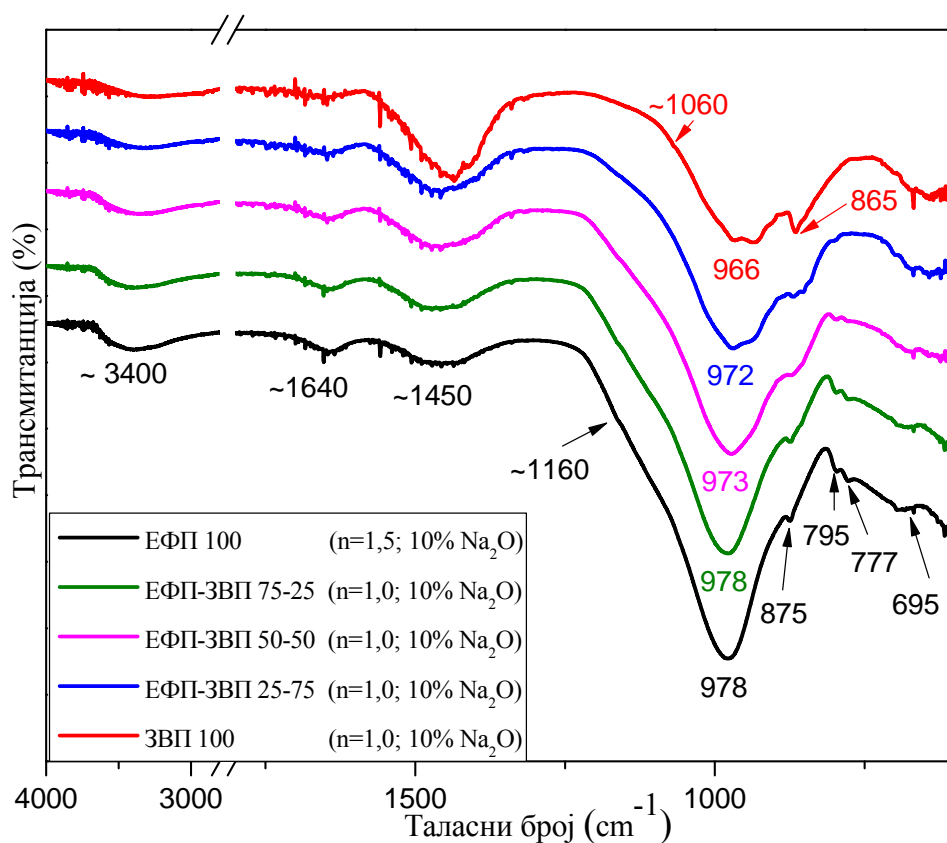
продуктима алкалне активације ЕФП и ЗВП. Код алкално активираниог ЕФП 100 "брег" се налази у области између ~ 15 и $40^\circ 2\theta$, док се код алкално активираниог ЗВП 100 простире између ~ 25 и $40^\circ 2\theta$. Од кристалних фаза идентификовани су кварц, фелдспат, анхидрит, хематит и мулит који потичу из полазног ЕФП, као и мелилит и мервинит који потичу из полазне ЗВП (слика 4.14). Ове кристалне фазе остају инертне у реакцији алкалне активације. Интензитети дифракционих максимума идентификованих кристалних фаза варирају у зависности од састава смеше: са повећањем удела ЗВП у смеси опадају интензитети непрореагованих фаза које потичу из ЕФП, односно, расту интензитети непрореагованих кристалних фаза из узорка ЗВП. Поред непрореагованих кристалних фаза у алкално активираној ЗВП 100 идентификован је хидроталкит $((Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5})$, PDF 89-0460). Рефлексија на $29,4^\circ 2\theta$ у узорку алкално активираниог ЗВП 100 индикативна је за присуство слабо искристалисале С-А-S-Н фазе, структуре сличне тобермориту 14\AA $(Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 8H_2O)$, PDF 29-0331). Међутим на блиским вредностима угла $^\circ 2\theta$ појављује се и рефлексија калцита $(CaCO_3)$, PDF 72-1937), па долази до преклапања ових двеју рефлексија. Висока концентрација OH^- приликом синтезе испитиваних узорка погодује формирању аморфног С-А-S-Н гела пре него формирању кристалних форми С-(А)-S-Н фазе [204]. У узорку ЗВП 100 нису идентификоване кристалне форме $Ca(OH)_2$, али не треба искључити могућност присутних аморфних преципитата $Ca(OH)_2$ који су очекивани у високо концентрованом алкалном раствору [204].

4.1.3.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП синтетисаних на температури од $95^\circ C$ у току 24 h приказани су на слици 4.15.

Везива на бази алкално активираних чистих ЕФП (ЕФП 100) и ЗВП (ЗВП 100), као и смеша ЕФП-ЗВП са различитим масеним уделима ових компоненти, показују вибрационе максимуме (траке) у сличним регионима апсорпције (слика 4.15). На свим спектрима уочљиво је присуство широке траке у региону 3700–

3000 cm^{-1} , као и траке на приближно 1640 cm^{-1} . Ове траке приписују се О–Н и Н–О–Н вибрацијама физички и хемијски везане воде у материјалу [35, 148, 173]. Ове траке су интензивније на спектрима узорка синтетисаних са већом количином воде (смеше са већим уделом ЕФП) и указују на већи степен апсорпције молекула воде у продуктима реакције [48]. Широка апсорпциона трака позиционирана на $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, као и трака слабијег интензитета на $860\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ приписују се вибрацијама О–С–О веза у CO_3^{2-} групи, што указује на присуство карбоната у испитиваним везивима. Појава ових трака индикативна је за присуство калцита који се може формирати карбонатизацијом [138, 205, 282]. Са повећањем удела ЗВП у смеши приметно је повећање интензитета карбонатних трака. Познато је да је ЗВП материјал који је веома подложен карбонатизацији у току неговања [170, 205].



Слика 4.15. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

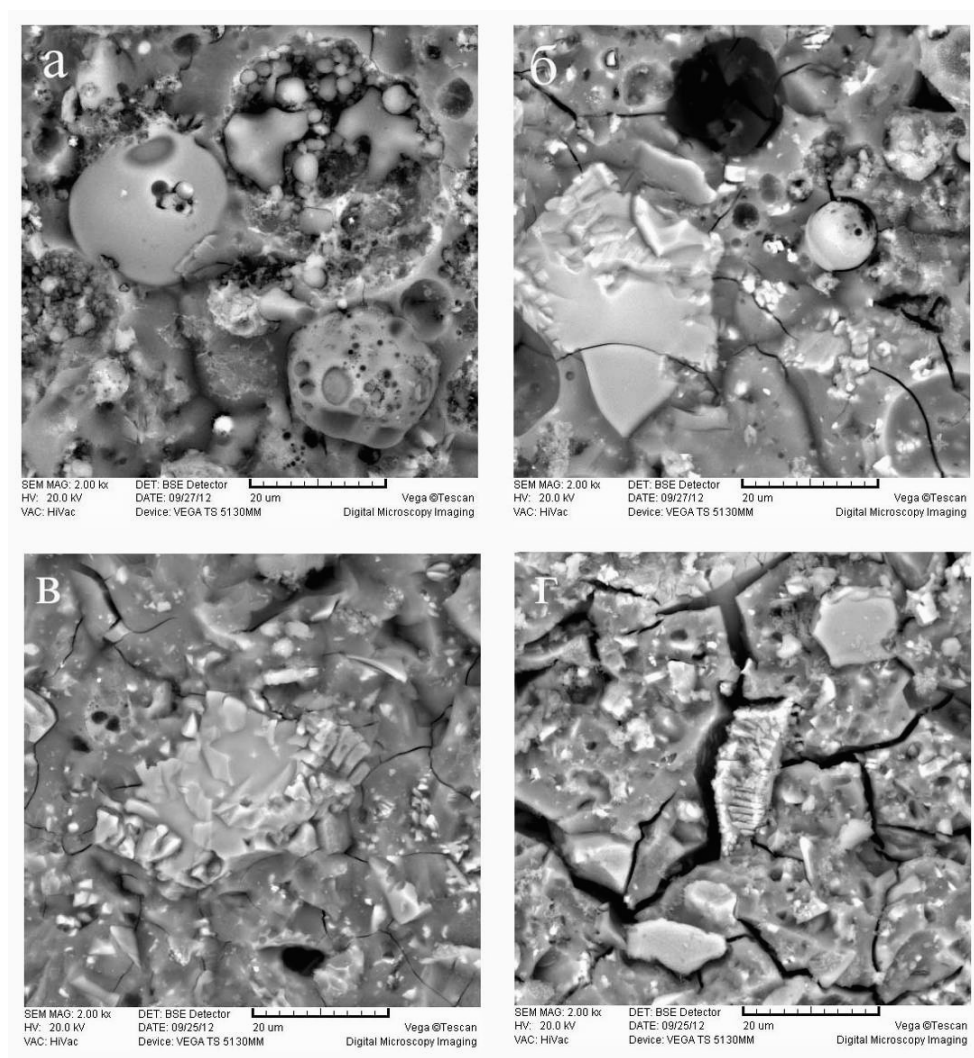
Најизраженија трака у спектрима испитиваних узорака појављује се у области око $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Појава траке у овој области приписује се асиметричним вибрацијама Si–O–T веза у TO_4 тетраедрима (T = Si или Al) у структури продуката реакције и алкално активираниог ЕФП и алкално активирание ЗВП [26, 41, 73, 74, 200, 202]. Са слике 4.15 може се приметити да се положај главне траке помера у зависности од састава везива, што указује на формирање продуката различите структуре. Код алкално активираниог ЕФП 100 положај ове траке је на 978 cm^{-1} , што је у складу са формирањем N-A-S-H гела као доминантног продукта реакције [103]. Са повећањем удела ЗВП у смеши положај ове траке помера се ка нижим вредностима таласног броја. Код алкално активирание ЗВП 100 ова трака се налази на 966 cm^{-1} , што одговара формирању калцијум-силикохидратног гела са супституцијом силицијума алуминијумом у структури (C-A-S-H гела), као главног продукта реакције алкалне активације [36, 138, 171]. Положај траке која одговара вибрацијама Si–O–T веза у продуктима реакције алкалне активације на нижим таласним бројевима генерално се доводи у везу са нижим степеном полимеризације у структури [203, 282, 283].

Повећање удела ЗВП до 25% у смеши (код ЕФП-ЗВП 75-25) не утиче значајно на промене у саставу и структури продуката реакције алкално активираниог ЕФП, јер се положај главне траке не мења у односу на ЕФП 100. Поред главне траке која одговара N-A-S-H гелу, у спектрима ЕФП 100 и ЕФП 75-25 такође се могу уочити траке које потичу од кварца из полазног ЕФП: појава "рамена" на приближно 1160 cm^{-1} , дублета на 777 и 795 cm^{-1} и траке на око 695 cm^{-1} [26, 76]. Интензитет трака које се приписују кварцу опада са смањењем удела ЕФП у смеши. У ЕФП-ЗВП 50-50 и ЕФП-ЗВП 25-75 положај главне траке налази се на 973 cm^{-1} и 972 cm^{-1} , редом, што указује да повећање удела ЗВП у смеши у количинама од $\geq 50\%$ доводи до промена у саставу и структури продуката реакције. Положај главне траке на вишем таласном броју у односу на положај ове траке код алкално активирание ЗВП 100 указује да су у структури везива са 50% и 75% ЗВП заступљени продукти већег степена полимеризације. На спектру везива ЗВП 100, поред главне траке (на 966 cm^{-1}) која је индикативна за доминантно присуство C-A-S-H гела, може се уочити и појава слабо израженог "рамена" на

приближно 1060 cm^{-1} , која одговара присуству хидроталкита у продуктима реакције алкалне активације код ЗВП 100 [203].

4.1.3.3. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа

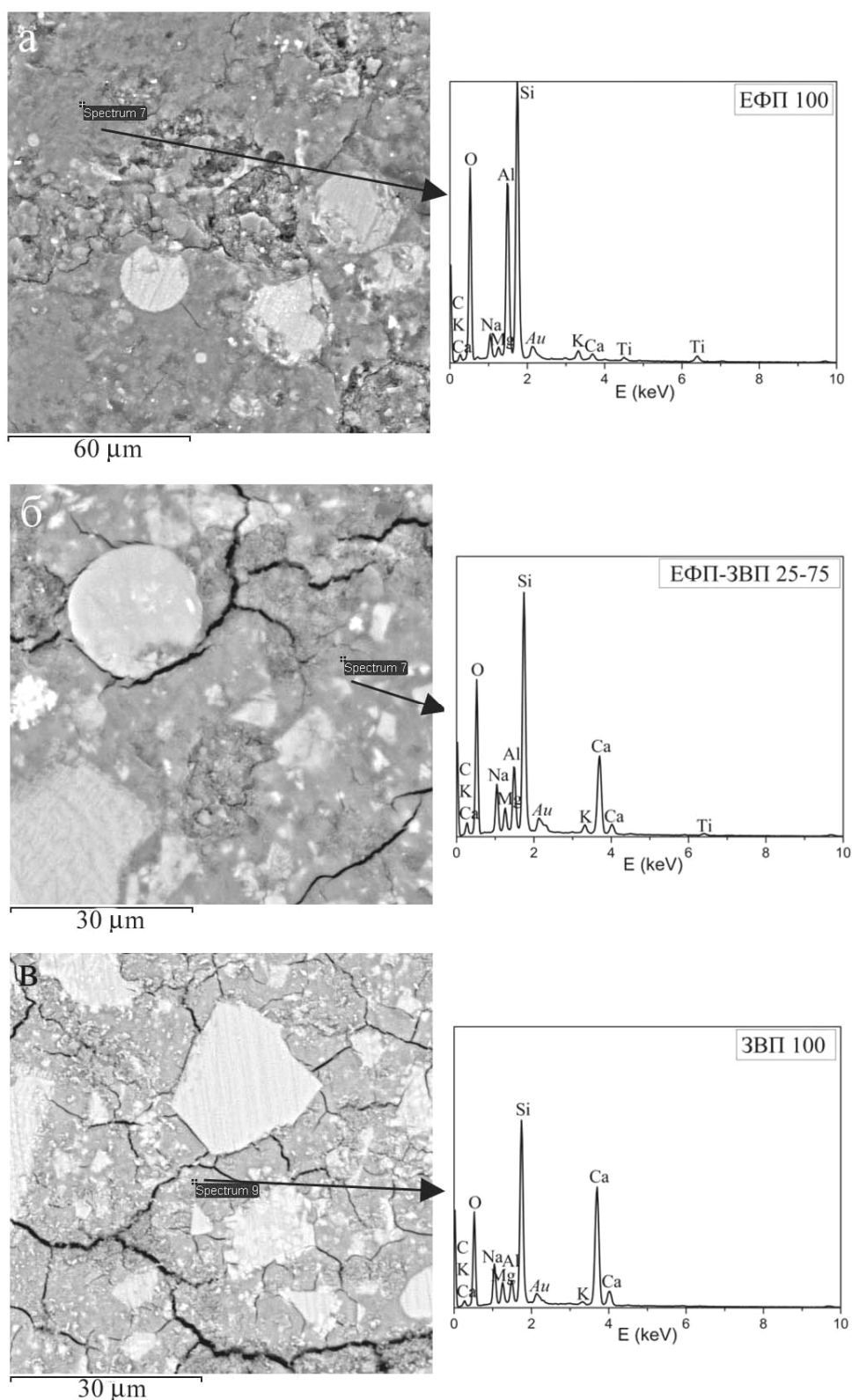
Микроструктура везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП приказана је на слици 4.16.



Слика 4.16. Микроструктура (SEM) везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП: а) ЕФП 100 ($n = 1,5$; 10 % Na_2O); б) ЕФП-ЗВП 50-50 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O); в) ЕФП-ЗВП 25-75 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O) и г) ЗВП 100 ($n = 1,0$; 10 % Na_2O)

Код свих испитиваних узорака уочена је микроструктура карактеристична за везива на бази алкално активираних ЕФП и ЗВП – непрореаговале честице ЕФП и/или ЗВП инкорпориране у компактном матриксу (слика 4.16). Непрореаговале честице ЕФП и ЗВП показују јасне морфолошке разлике: честице ЕФП су претежно сферног облика, док су честице ЗВП изразито неправилног облика. У матриксу везива ЗВП 100 приметно је присуство пукотина, насталих највероватније услед скупљања.

Хемијски састав матрикса испитиваних везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП варира у зависности од састава смеше, као што се може видети из резултата приказаних на слици 4.17 и у табели 4.5. У табели 4.5 дат је просечан садржај главних елемената (атомски %) као и њихови међусобни односи у матриксу синтетисаних везива. У заградама су дате стандардне девијације. Резултати приказани у табели 4.5 представљају просечну вредност најмање 30 индивидуалних ЕДС анализа по узорку. Током анализе се водило рачуна да на видљивој површини узорака ЕДС анализом не буду обухваћене непрореаговале честице ЕФП или ЗВП.

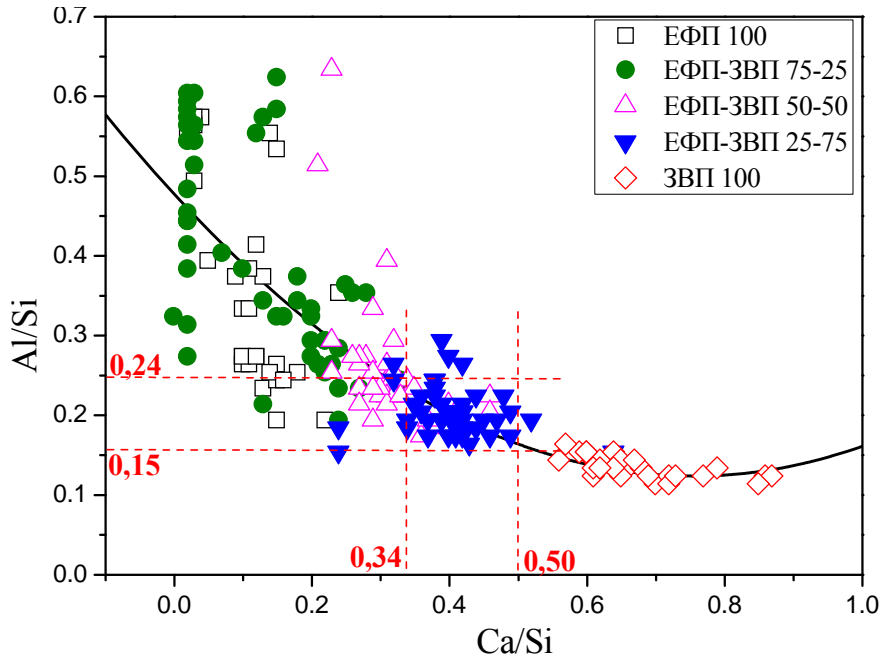


Слика 4.17. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП: а) ЕФП 100 ($n = 1,5$; 10% Na_2O), б) ЕФП-ЗВП 25-75 ($n = 1,0$; 10% Na_2O) и в) ЗВП 100 ($n = 1,0$; 10% Na_2O)

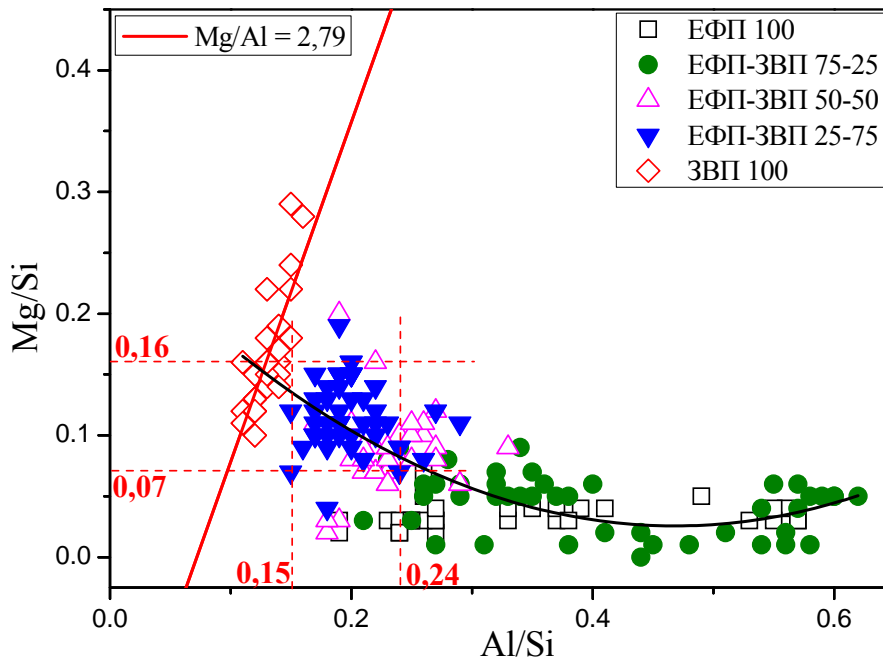
Табела 4.5. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Смеша	Si	Al	Na	Ca	Mg	Al/Si	Ca/Si	Na/Si	Na/Al	Mg/Si
ЕФП 100 (n = 1.5; 10% Na ₂ O)	18,14 (1,56)	6,31 (2,26)	5,54 (1,51)	2,20 (1,13)	0,61 (0,16)	0,35 (0,12)	0,12 (0,08)	0,31 (0,09)	0,95 (0,50)	0,03 (0,01)
ЕФП-ЗВП 75-25 (n = 1.0; 10% Na ₂ O)	16,31 (2,85)	6,58 (2,90)	4,67 (2,49)	2,07 (1,59)	0,70 (0,32)	0,40 (0,13)	0,13 (0,10)	0,31 (0,19)	0,95 (0,72)	0,04 (0,02)
ЕФП-ЗВП 50-50 (n = 1.0; 10% Na ₂ O)	14,87 (1,12)	3,72 (1,13)	5,56 (0,61)	4,73 (1,13)	1,27 (0,50)	0,25 (0,09)	0,32 (0,06)	0,37 (0,07)	1,55 (0,40)	0,09 (0,03)
ЕФП-ЗВП 25-75 (n = 1.0; 10 % Na ₂ O)	14,57 (1,13)	2,95 (0,59)	4,31 (0,62)	5,80 (0,90)	1,78 (0,68)	0,20 (0,03)	0,40 (0,06)	0,29 (0,05)	1,49 (0,17)	0,12 (0,05)
ЗВП 100 (n = 1.0; 10% Na ₂ O)	12,12 (0,83)	1,59 (0,19)	6,27 (0,68)	8,09 (1,21)	2,00 (0,59)	0,13 (0,01)	0,67 (0,09)	0,52 (0,09)	4,04 (0,83)	0,16 (0,05)

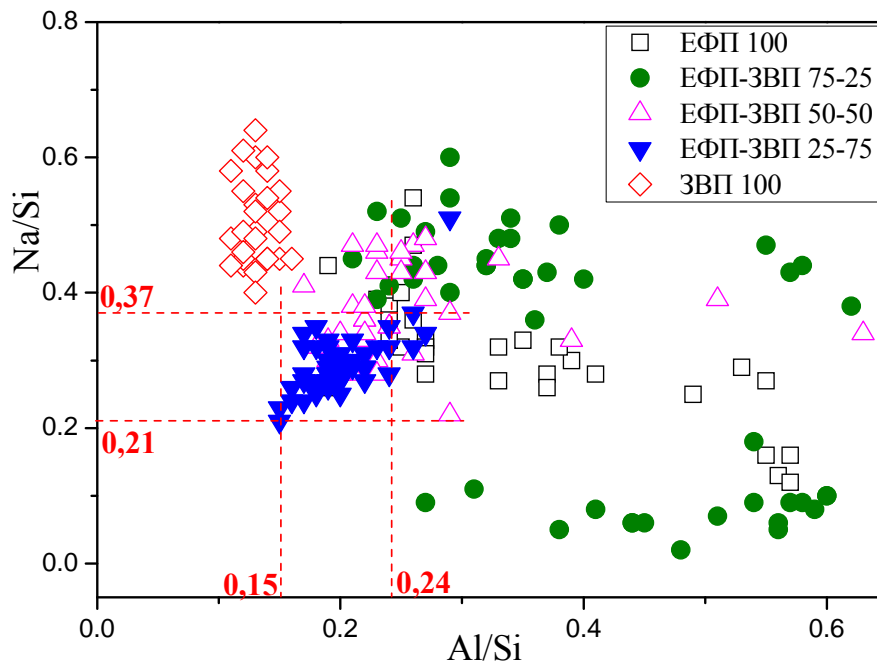
Продукт алкалне активације ЕФП 100 претежно се састоји од Si, Al и Na, док је садржај Ca и Mg релативно низак (слика 4.17, табела 4.5). Са повећањем удела ЗВП у везиву расте садржај Ca и Mg, док садржај Si и Al опада. Атомски односи главних елемената (Al/Si, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si и Na/Al) такође варирају у зависности од састава смеше (табела 4.5, слике 4.17 - 4.20). Са повећањем удела ЗВП у смеси повећава се однос Ca/Si, док се однос Al/Si смањује. Највећи однос Ca/Si уочен је код ЗВП 100, док је висок Al/Si однос уочен у узорцима ЕФП 100 и ЕФП-ЗВП 75-25.



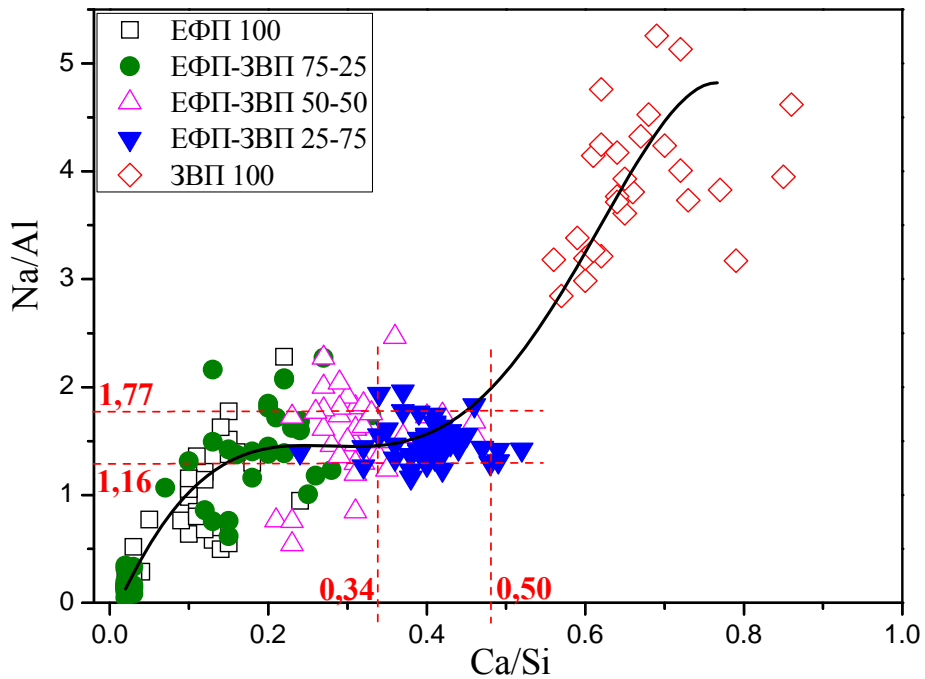
Слика 4.18. Атомски однос Al/Si и Ca/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП



Слика 4.19. Атомски однос Mg/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП



Слика 4.20. Атомски однос Na/Si и Al/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП



Слика 4.21. Атомски однос Na/Al и Ca/Si у матриксу везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП)

Разлике у садржају и односима главних елемената у функцији састава смеше указују пре свега на формирање продуката различитог састава, а затим и различите структуре. Натријум-алумосиликатни гел (N-A-S-H гел) је присутан код ЕФП 100, док је калцијум-алумосиликохидратни гел са супституцијом силицијума алуминијумом (С-А-S-H гел) присутан код ЗВП 100, што се јасно може уочити из резултата ЕДС анализе (слике 4.17 - 4.21). Поред С-А-S-H гела, у узорку ЗВП 100 присутан је и хидроталкит, на шта указује линеарна зависност Mg/Si од Al/Si односа, уочена код овог узорка (слика 4.19) [158]. Присуство хидроталкитне фазе детектовано ЕДС анализом конзистентно је са резултатима РСА и ИЦСА. Познато је да се у продуктима реакције ЗВП са садржајем MgO већим од 5%, алкално активирани раствором натријум-силиката формира хидроталкитни гел [158, 169]. Ова фаза је највероватније диспергована у С-А-S-H гелу на микро- или наноструктурном нивоу. Нагиб праве на слици 4.19 представља однос Mg/Al у хидроталкитној фази који у овом случају износи 2,79, што је у складу са са литературним подацима [130, 169, 175]. При високим уделитема ЕФП у смеси доступни Al^{3+} у систему првенствено се уграђује у структуру N-A-S-H гела [203]. Вредности Na/Si односа у продуктима реакције испитиваних алкално активираних ЕФП-ЗВП смеша крећу се углавном у опсегу од 0,2-0,6, изузимајући узорак ЕФП-ЗВП 75-25 и (у мањој мери) ЕФП 100, који показују шире варијације Na/Si односа (слика 4.20). Вредности односа Na/Al се у већини испитиваних смеша крећу у опсегу од око 1 - 1,5 (табела 4.5., слика 4.21), с изузетком узорка ЗВП 100 који показује знатно више вредности односа Na/Al . Познато је да Na^+ у структури N-A-S-H гела и С-А-S-H гела доприноси одржању електронеутралности [16, 41, 48, 202, 284]. Сматра се да у N-A-S-H гелу оптимална вредност односа Na/Al износи 1, јер то одговара количини катјона који су потребни да неутралишу Al^{3+} у тетраедарској координацији [28, 285]. Код алкално активираних ЗВП, поред тога што могу бити инкорпорирани у структуру С-А-S-H гела, јони Na^+ могу бити присутни и у виду слободних јона у раствору пора [177], као и адсорбовани на површини продуката хидратације [1]. Присуство Na^+ могуће је и услед формирања преципитата као што су Na-силикат, Na-карбонат, Na-сулфат или други облици Na-алумосиликата или Na-алумината [164]. Са повећањем удела

ЗВП у смеси продукти реакције постају хомогенији у погледу хемијског састава (табела 4.5., слике 4.18 - 4.20).

У случају алкално активираниог ЕФП 100 уочена је значајна варијација односа Al/Si (0,19-0,57), док се однос Ca/Si креће у релативно уском интервалу (0,05-0,24). Значајне варијације указују на изражено нехомоген хемијски састав N-A-S-H гела, највероватније узрокован различитим брзинама растварања силикатних и алуминатних реактивних врста из честица ЕФП [103]. Повећање удела ЗВП до 25% (ЕФП-ЗВП 75-25) не утиче значајно на промену Al/Si и Ca/Si односа у продуктима реакције. Сличне вредности Al/Si и Ca/Si односа овог узорка и узорка ЕФП 100 указују на то да у структури продукта реакције код ЕФП-ЗВП 75-25 доминира N-A-S-H гел који се формира кондензацијом растворених силикатних и алуминатних врста присутних у раствору. Количина ових реактивних врста зависи од њихове растворљивости у датом систему. Услови високе концентрације активатора (10% Na₂O) поспешују растварање ЕФП, а тиме и кондензацију N-A-S-H гела, на чије формирање мала количина додате ЗВП (до 25%) не утиче значајно, што је примећено и у ранијим истраживањима [164, 203, 220].

Продукти реакције ЕФП-ЗВП 50-50 и ЕФП-ЗВП 25-75 се по хемијском саставу налазе између продукта реакције крајњих чланова (алкално активираних ЕФП 100 и ЗВП 100). Међутим, није могуће са сигурношћу утврдити да ли у овим узорцима коегзистирају N-A-S-H гел - продукт реакције ЕФП и C-A-S-H гел - продукт реакције ЗВП, или постоји један хибридни гел (C-N-A-S-H гел), као што је документовано у претходним истраживањима [203]. Коегзистенција различитих продуката реакције (N-A-S-H гела и C-A-S-H гела) у једном систему углавном зависи од односа полазних компоненти и концентрације активатора [164, 204, 208]. У овом истраживању микроскопском анализом узорака алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП није утврђено присуство морфолошки јасно издвојених N-A-S-H гела и C-A-S-H гела. Ca/Si однос код ЕФП-ЗВП 50-50 креће се у опсегу од 0,21-0,46, док се Al/Si однос код овог узорка креће у широком интервалу (0,17 - 0,63), карактеристичном за продукте реакције ЕФП 100 и ЕФП-ЗВП 75-25. Могуће је да се код ЕФП-ЗВП 50-50 у продуктима реакције формира N-A-S-H гел са делимично инкорпорираним Ca²⁺ у структури. Формирање N-A-S-H гела

фаворизовано је условима високе концентрације активатора (10% Na₂O) и повишене температуре реакције (95 °C) [52, 277]. Већи Ca/Si однос у продуктима реакције код ЕФП-ЗВП 50-50, у односу на Ca/Si однос код алкално активираних ЕФП 100 и ЕФП-ЗВП 75-25, указује на могућност инкорпорације Ca²⁺ у структури N-A-S-H гела, доступног услед значајног садржаја ЗВП у смеши. Повишена температура реакције (95 °C) такође је повољна за уградњу Ca²⁺ у структуру алумосиликатне мреже N-A-S-H гела [206].

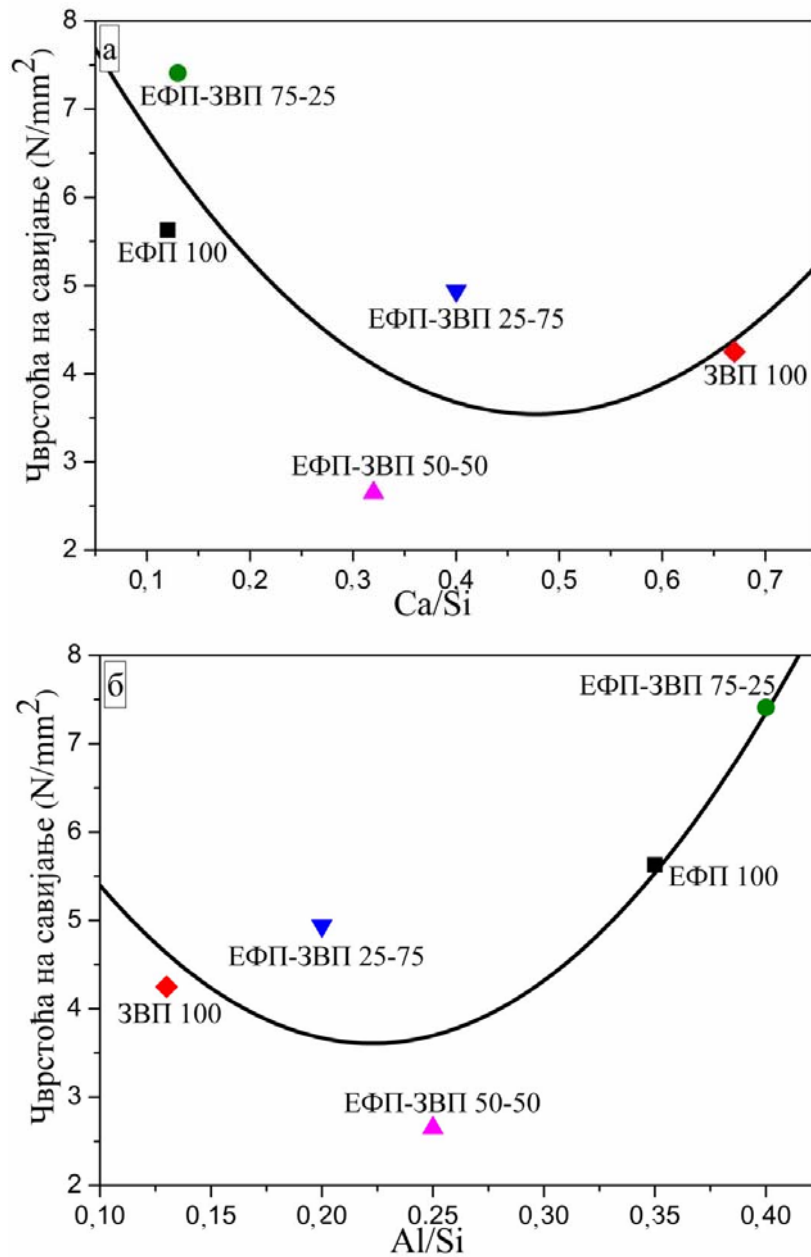
Продукти реакције алкално активираних смеши ЕФП-ЗВП 25-75 у погледу хемијског састава су јасно издиференцирани између продуката реакције ЕФП 100 и продуката реакције ЗВП 100. Према вредностима односа Al/Si (0,15-0,24) и Ca/Si (0,34 - 0,50) продукти хидратације показују сличности са продуктима реакције алкално активираних ЗВП 100. Релативно хомоген хемијски састав продуката реакције код ЕФП-ЗВП 25-75 може да укаже да је услед примењених услова алкалне активације дошло до формирања једног хибридног C-N-A-S-H гела или да се продукти реакције састоје од C-A-S-H гела и N-A-S-H гела (што изгледа вероватније с обзиром на постигнуте високе чврстоће) измешаних у матриксу на нивоу неодвојивом за ЕДС анализу. Удео ЗВП од 75% подразумева значајне количине растворљивог Ca²⁺ доступних у току реакције активације. У почетној фази реакције, у току растварања, поред присутних растворених силикатних и алуминатних врста присутне су и значајне количине раствореног Ca²⁺, па највероватније долази до преципитације C-A-S-H гела који се понаша као центар нуклеације и промовише брзо формирање и даљи раст N-A-S-H гела [15, 121, 206]. Центри нуклеације, као места на којима почиње формирање и раст гела, имају кључну улогу у механизму формирања N-A-S-H гела [72]. Центри нуклеације (C-A-S-H гел) релативно хомогено су дистрибуирани у материјалу па су формирано продукти интимно измешани на нанометарском нивоу. Поред тога, у структури N-A-S-H гела који се формира највероватније постоји делимична инкорпорација Ca²⁺, чиме се може објаснити хомоген хемијски састав и неиздиференцираност региона C-A-S-H гела и N-A-S-H гела у структури везива. Преципитација C-A-S-H гела такође подразумева уградњу воде у структуру овог продукта, чиме је додатно поспешено растварање ЕФП и степен кондензације (полимеризације) N-A-S-H гела, услед повећане алкалности, односно,

концентрације активатора у систему [121, 206]. Симултано формирање ова два гела доприноси бољем попуњавању простора између непрореагованих честица полазног материјала, резултујући у компактнијем матриксу. Алуминијум, додатно снабдевен из ЕФП, утиче на повећану умреженост алумосиликатних ланаца у структури С-А-S-Н [276]. Изузетно висока чврстоћа на притисак узорка ЕФП-ЗВП 25-75 ($80,09 \text{ N/mm}^2$), синтетисаног при модулу од 1,0 и концентрацији од 10% Na_2O , последица је веће компактности материјала услед боље умрежености, односно већег степена полимеризације у структури продукта реакције [153, 203]. Могуће је да се преципитација С-А-S-Н гела који се понаша као центар нуклеације одиграва и приликом формирања продукта код ЕФП-ЗВП 50-50, са том разликом што је због мањег удела ЗВП (50%) количина растворљивог Ca^{2+} код овог узорка знатно мања што узрокује формирање продукта у мањој мери и са нижим степеном полимеризације, што доводи до нижих чврстоћа у односу на ЕФП-ЗВП 25-75.

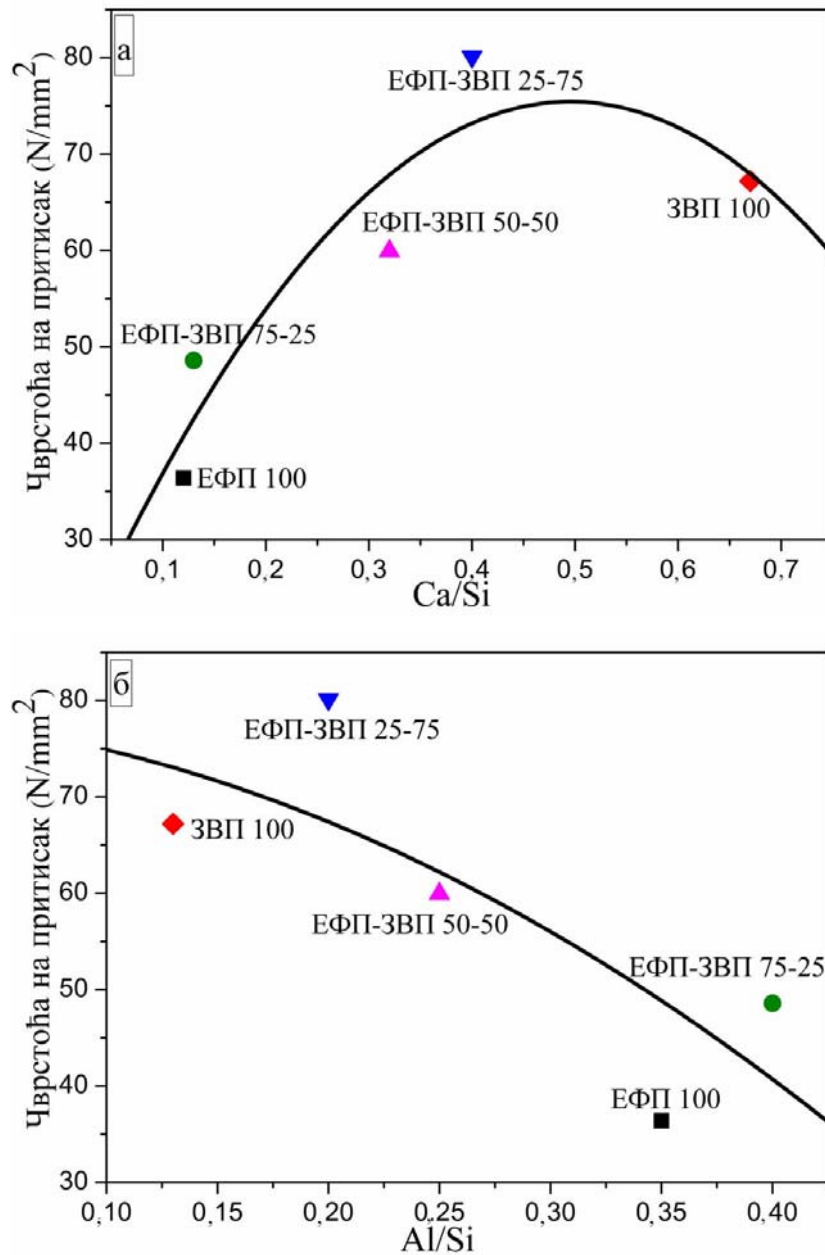
У продуктима реакције алкално активирани ЗВП 100 однос Al/Si налази се у уском интервалу вредности (0,11 - 0,16), што је у складу са претходним публикацијама [130, 131]. Ca/Si однос у продуктима реакције код алкално активирани ЗВП 100 варира у опсегу вредности од 0,56-0,87, са просечном вредношћу од 0,67 (табела 4.5.). У условима високе концентрације OH^- јона формирају се преципитати у виду $\text{Ca}(\text{OH})_2$, па је мања количина Ca^{2+} доступна за формирање С-А-S-Н гела [164, 204]. Варирање односа Na/Al у широком опсегу (2,84 - 5,26), као и његова висока просечна вредност од 4,04 указују на то да је код ЗВП 100 Na^+ присутан у количинама које превазилазе потребе за балансирање наелектрисања и одржање електронеутралности С-А-S-Н гела, па је могуће да је Na^+ код ЗВП 100 највероватније присутан у виду слободних јона у раствору пора или у виду Na -преципитата у количинама недовољним за идентификацију методом РСА. Код ЗВП 100 вредности односа Na/Al крећу се у опсегу од приближно 3-5, што је конзистентно са претходним публикацијама [130, 131].

4.1.4. Корелација механичких и структурних својстава везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

Корелација чврстоћа малтера испитиваних алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и просечних вредности Ca/Si и Al/Si односа у матриксу одговарајућих пасти, добијених на основу ЕДС анализе (табела 4.5.), дата је на сликама 4.22 и 4.23.



Слика 4.22. Корелација чврстоће на савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и односа: а) Ca/Si и б) Al/Si у матриксу



Слика 4.23. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП и односа: а) Ca/Si и б) Al/Si у матриксу

Генерално посматрано, за дате услове алкалне активације, вредности чврстоћа на савијање показују тренд опадања са порастом Ca/Si односа, док су са порастом Al/Si односа чврстоће на савијање у порасту (слика 4.22). Из тога се може закључити да присуство N-A-S-H гела у продуктима реакције повољно

утиче на чврстоће на савијање. При високој концентрацији активатора (10% Na₂O) фаворизовано је формирање полимеризованог N-A-S-H гела. Међутим, у току свог формирања N-A-S-H гел не везује воду у хемијском погледу, па у структури заостају поре [2, 280]. На тај начин формирана скелетна мрежа N-A-S-H гела узрокује жилавост узорка, односно, високе чврстоће на савијање код узорка у којима у саставу смеше преовлађује ЕФП, али не подразумева и високе чврстоће на притисак. Присуство малих количина Ca²⁺ (у ЕФП-ЗВП 75-25) утиче на већи степен полимеризације N-A-S-H гела, па највероватније из тог разлога узорак са 25% ЗВП показује највеће вредности чврстоће на савијање (7,41 N/mm²), док су чврстоће на притисак релативно ниске (48,57 N/mm²). Са повећањем Ca/Si односа, што је конзистентно повећању удела ЗВП у смеси, расту чврстоће на притисак (слика 4.23). Присуство С-А-S-Н гела у продуктима реакције утиче на боље попуњавање шупљина и пора у структури, јер С-А-S-Н гел у току свог формирања хемијски везује воду, снижавајући на тај начин порозност у синтетисаном везиву [204, 209, 220]. Оптимална вредност чврстоће на притисак за дате услове алкалне активације постигнута је при односу Ca/Si ~ 0,4, код везива са 75% ЗВП. Са даљим порастом Ca/Si односа (Ca/Si ~ 0,7 у узорку ЗВП 100), чврстоћа на притисак опада услед ограничене дифузије Ca²⁺ јона из честица ЗВП, односно формирања С-А-S-Н гела у мањој мери.

4.2. Карактеризација везивних материјала на бази механички и алкално активираних ЕФП

4.2.1. Својства полазних/механички активираних ЕФП

4.2.1.1. Хемијски састав

Хемијски састав полазних ЕФП дат је у табели 4.6.

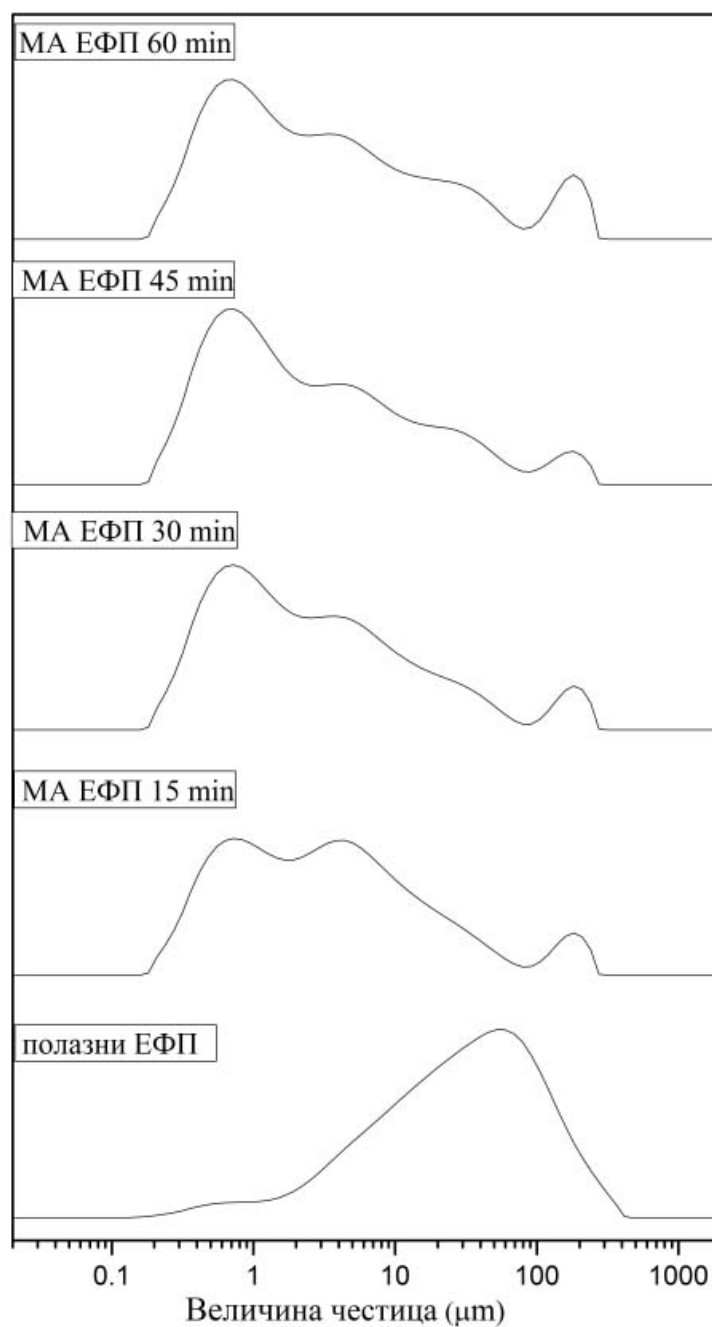
Табела 4.6. Хемијски састав полазних ЕФП

Узорак ЕФП	Хемијски састав (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Губитак жарењем на 1000°C	Укуп но
ТЕНТ А	48,71	24,60	6,81	8,92	2,83	1,00	4,38	97,21
ТЕНТ Б	54,26	24,90	6,50	6,34	1,89	2,51	2,06	98,49
Колубара	62,13	17,20	5,95	5,67	2,00	0,67	2,88	96,50
Костолац Б ₁	46,85	23,20	12,14	8,26	2,77	1,48	4,44	99,10
Сума оксида (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)				Класификација ЕФП [274]				
ТЕНТ А	80,12			Ф				
ТЕНТ Б	85,66							
Колубара	85,28							
Костолац Б ₁	82,19							

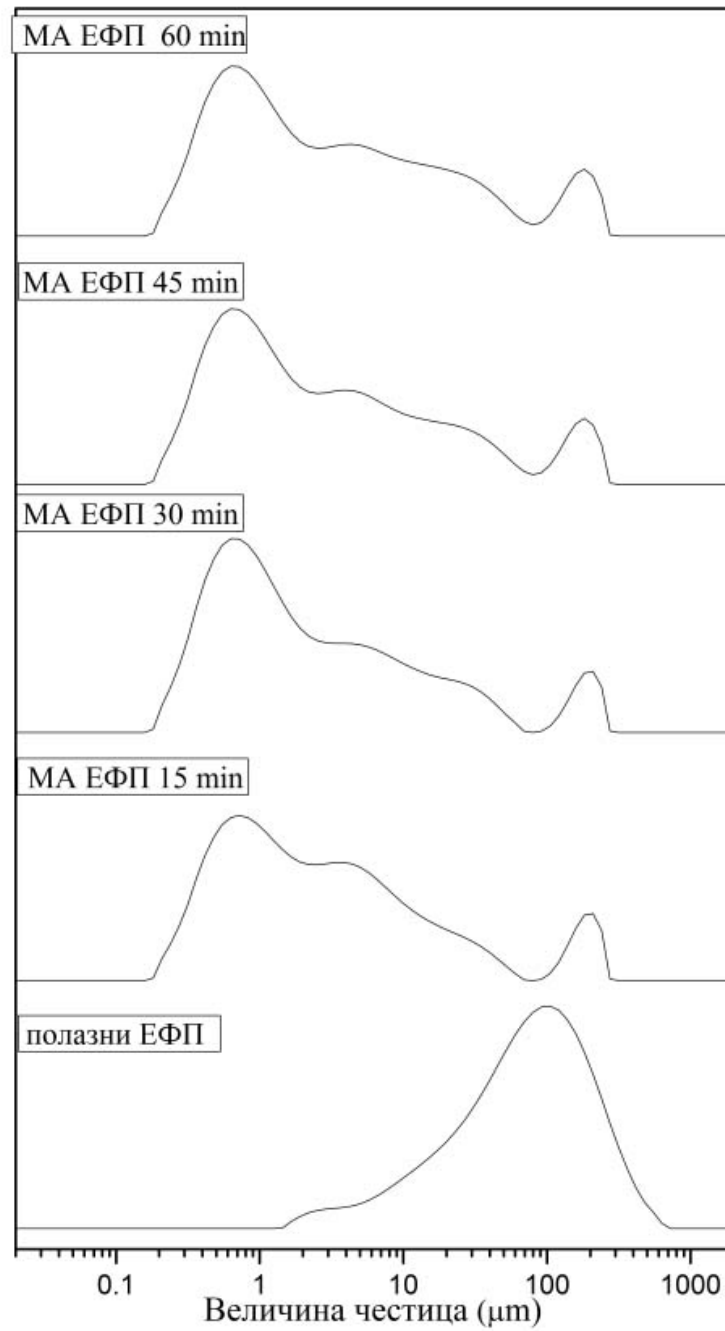
На основу резултата приказаних у табели 4.6 може се приметити да ЕФП Колубара садржи највише SiO₂ и најмање Al₂O₃ у односу на остале испитиване узорке ЕФП. Удео Al₂O₃ код ЕФП ТЕНТ А, ЕФП ТЕНТ Б и ЕФП Костолац Б₁ креће се у врло уском опсегу (од 23,20 - 24,90 %). ЕФП Костолац Б₁ садржи значајно више Fe₂O₃ у односу на остала три узорка ЕФП. Сви испитивани ЕФП показују садржај CaO нижи од 10 %. Испитивани узорци ЕФП према интернационалној ASTM класификацији [274] припадају класи Ф.

4.2.1.2. Расподела величина честица - оптимизација времена механичке активације

Оптимизација времена механичке активације ЕФП извршена је на основу резултата мерења расподеле величина честица полазних/механички активираних ЕФП. Резултати су приказани на сликама 4.24 - 4.27.

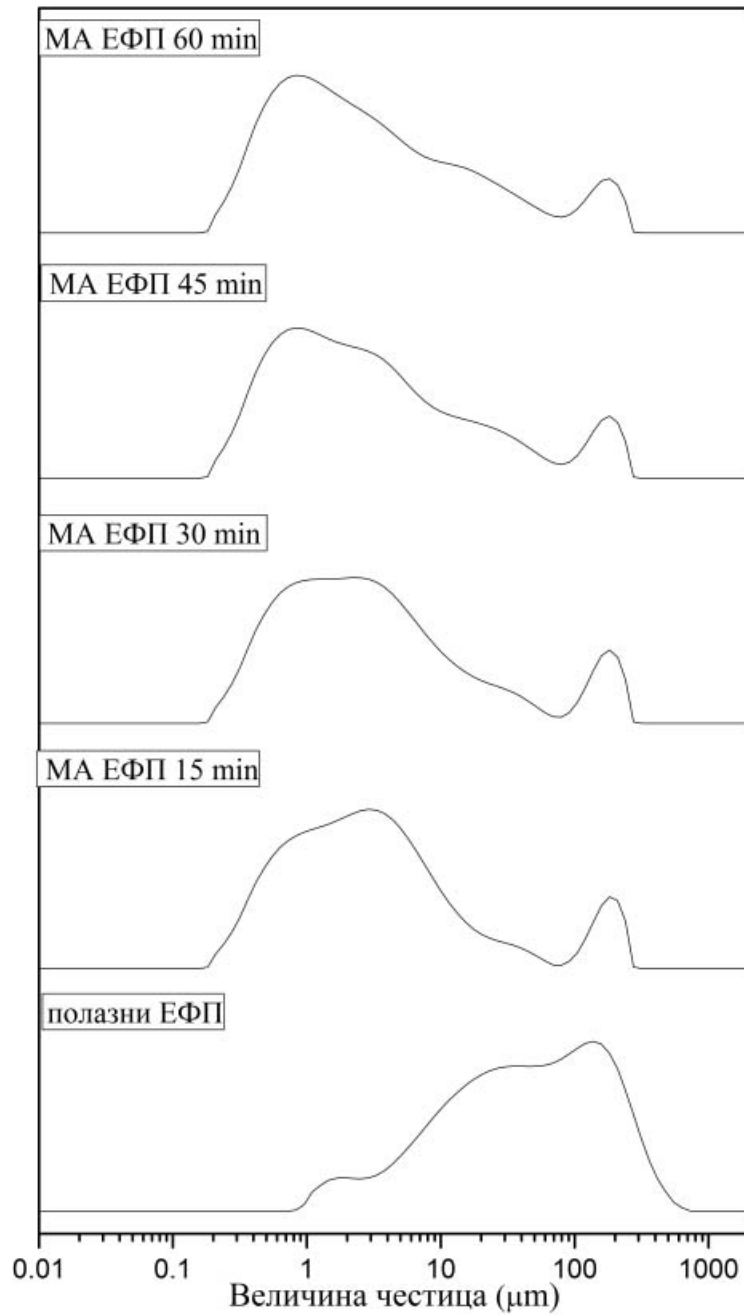


Слика 4.24. Расподела величина честица полазног/механички активираног ЕФП
ТЕНТ А

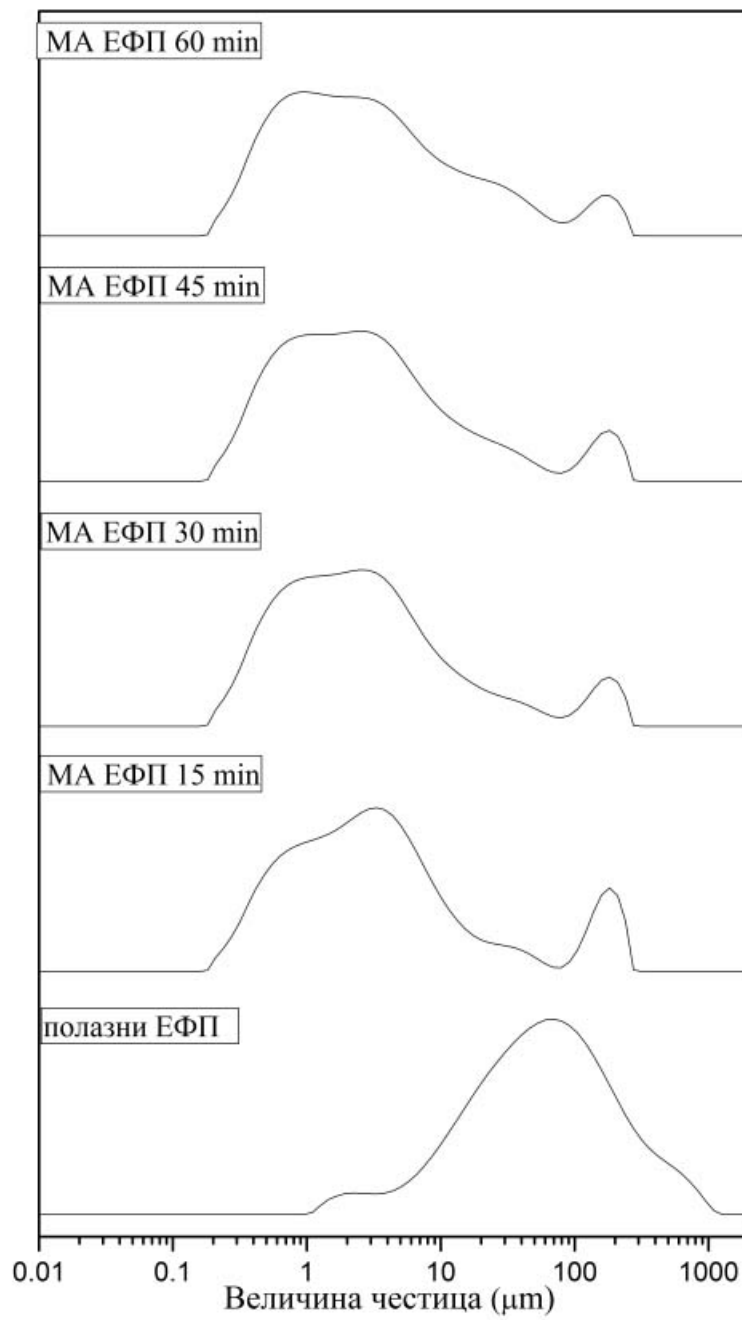


Слика 4.25. Расподела величина честица полазног/механички активираниог ЕФП

ТЕНТ Б



Слика 4.26. Расподела величина честица полазног/механички активираниог ЕФП
Колубара



Слика 4.27. Расподела величина честица полазног/механички активираниог ЕФП
Костолац Б₁

Табела 4.7. Карактеристичне вредности пречника честица полазних/механички активираних ЕФП

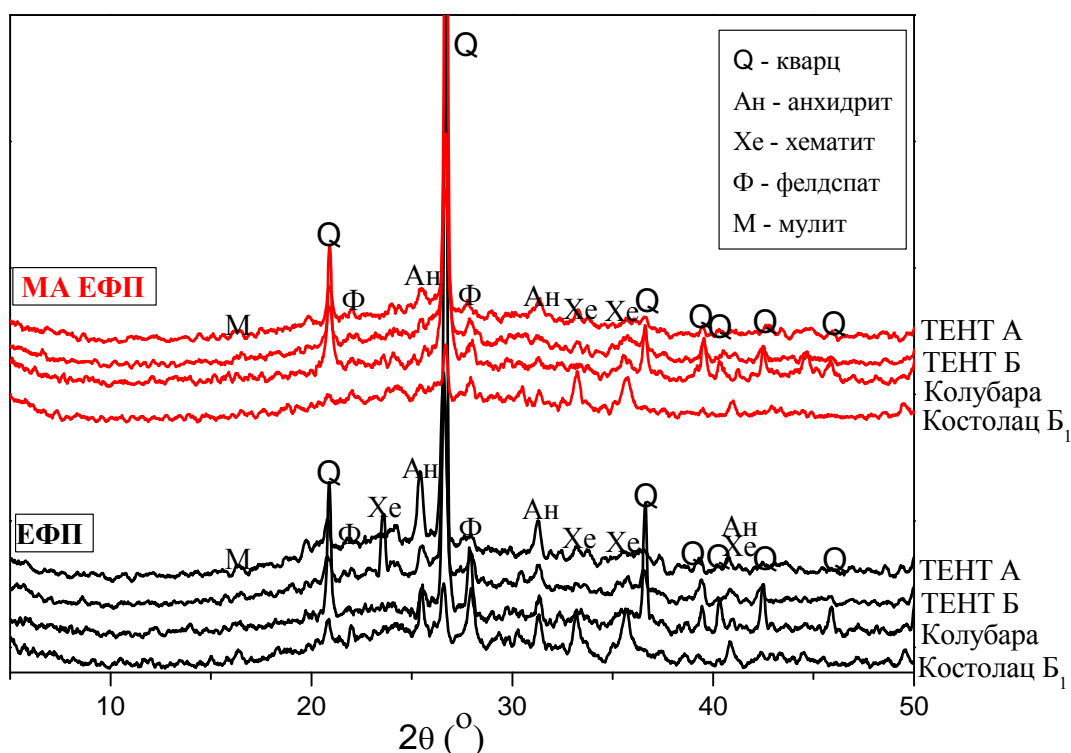
Узорак ЕФП	Карактеристични пречник честица (μm)	Време механичке активације (min)				
		0	15	30	45	60
ТЕНТ А	d_{10}	4,16	0,52	0,47	0,46	0,47
	d_{50}	33,3	3,15	2,26	2,01	2,51
	d_{90}	140,60	31,39	30,65	33,35	51,57
ТЕНТ Б	d_{10}	13,20	0,48	0,44	0,45	0,46
	d_{50}	79,90	2,30	1,67	2,17	2,41
	d_{90}	252,20	33,11	32,72	50,71	54,95
Колубара	d_{10}	5,97	0,57	0,55	0,51	0,51
	d_{50}	47,50	2,88	2,74	2,54	2,38
	d_{90}	230,20	40,81	53,78	51,75	46,39
Костолац Б ₁	d_{10}	10,96	0,58	0,54	0,53	0,53
	d_{50}	62,04	3,08	2,52	2,59	2,71
	d_{90}	299,10	102,20	29,96	32,55	36,04

На основу приказаних резултата расподеле величина честица (слике 4.24-4.27) и карактеристичних пречника честица полазних/механички активираних ЕФП (табела 4.7.), може се уочити широка расподела величина честица у полазним ЕФП. У свим полазним ЕФП заступљене су честице величине између 1 до приближно 1000 μm . У свим полазним ЕФП најзаступљеније су честице величине 100 - 200 μm . Међутим, без обзира на значајне разлике у расподели величина честица полазних ЕФП, после дејства механичке активације од 15 min, узорци МА ЕФП се мало разликују у погледу вредности d_{10} и d_{50} . Значајније одступање уочено је једино код МА ЕФП Костолац Б₁ у погледу вредности d_{90} . После механичке активације у трајању од 15 min, средња вредност величине честица d_{50} се смањује за више од 10 пута. Код свих испитиваних МА ЕФП са продужењем времена механичке активације (30, 45 и 60 min) не долази до значајнијег смањења величине честица. После 45 и 60 min код свих испитиваних ЕФП долази до пораста d_{90} вредности, односно агломерације честица услед статичког привлачења [286].

На основу резултата мерења расподеле величине честица, утврђено је да се највеће промене у ЕФП у смислу смањења величине честица дешавају после механичке активације у трајању од 15 min. Према томе, за синтезу малтера са аспеката карактеристика МА ЕФП и утршка енергије, оптимално време механичке активације спроведене под наведеним експерименталним условима је 15 минута.

4.2.1.3. Рендгенска структурна анализа

Резултати анализе полазних/механички активираних ЕФП методом РСА дати су на слици 4.28.



Слика 4.28. Дифрактограми (РСА) полазних/механички активираних ЕФП

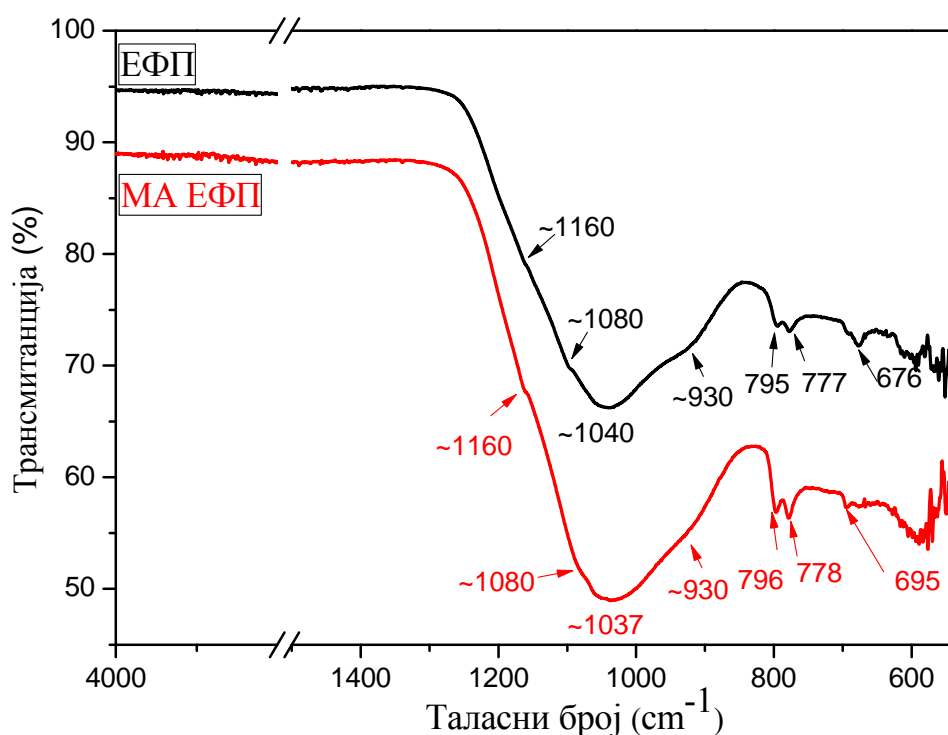
На дифрактограмима полазних ЕФП евидентно је присуство значајне количине аморфне фазе. Код свих испитаних узорка полазних ЕФП аморфни "брег" се простире између 15 и 40° 2θ. Сви полазни ЕФП показују сличан минерални састав: кварц (PDF 46-1045), фелдспат Са-На типа (PDF 89-1477),

анхидрит (PDF 06-0226) и хематит (PDF 88-2359). Мулит (PDF 85-1460) је идентификован у ЕФП ТЕНТ А, ЕФП ТЕНТ Б и ЕФП Костолац Б₁. ЕФП Колубара у свом саставу показује највеће количине кварца (у односу на остале испитиване ЕФП), што се може закључити на основу интензитета дифракционих максимума ове кристалне фазе на дифрактограму ЕФП Колубара. Поређењем са ЕФП Свилајнац, анализираним у погледу минералног састава у првом делу овог истраживања (слика 4.1), може се приметити да ЕФП из свих термоелектрана у Србији показују готово идентичан минерални састав.

Механичка активација ЕФП у трајању од 15 минута не узрокује промене у минералном саставу. Међутим, долази до промена у степену кристалинитета појединих минералних фаза, што се огледа у значајном смањењу интензитета дифракционих максимума, посебно код анхидрита, хематита и фелдспата. Очигледно је да механичка активација доводи до готово комплетне аморфизације анхидрита и фелдспата, док кварц остаје непромењен (слика 4.28). Различита подложност присутних кристалних фаза дејству механичке активације може бити повезана са тврдоћом ових фаза која је последица њихове кристалне структуре. Познато је да применом механичке активације може доћи до снижавања степена кристалинитета минералних фаза, односно, повећања удела аморфне фазе [256, 257, 287, 288]. Трансформација кристалне материје у аморфну утиче на повећање реактивности материјала.

4.2.1.4. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Спектри (ИЦСА) полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б приказани су на слици 4.29. Узорак ЕФП ТЕНТ Б је одабран за ИЦ анализу из тог разлога што је код овог ЕФП после механичке активације у трајању од 15 min у највећој мери дошло до смањења величине честица у погледу d_{10} и d_{50} вредности.



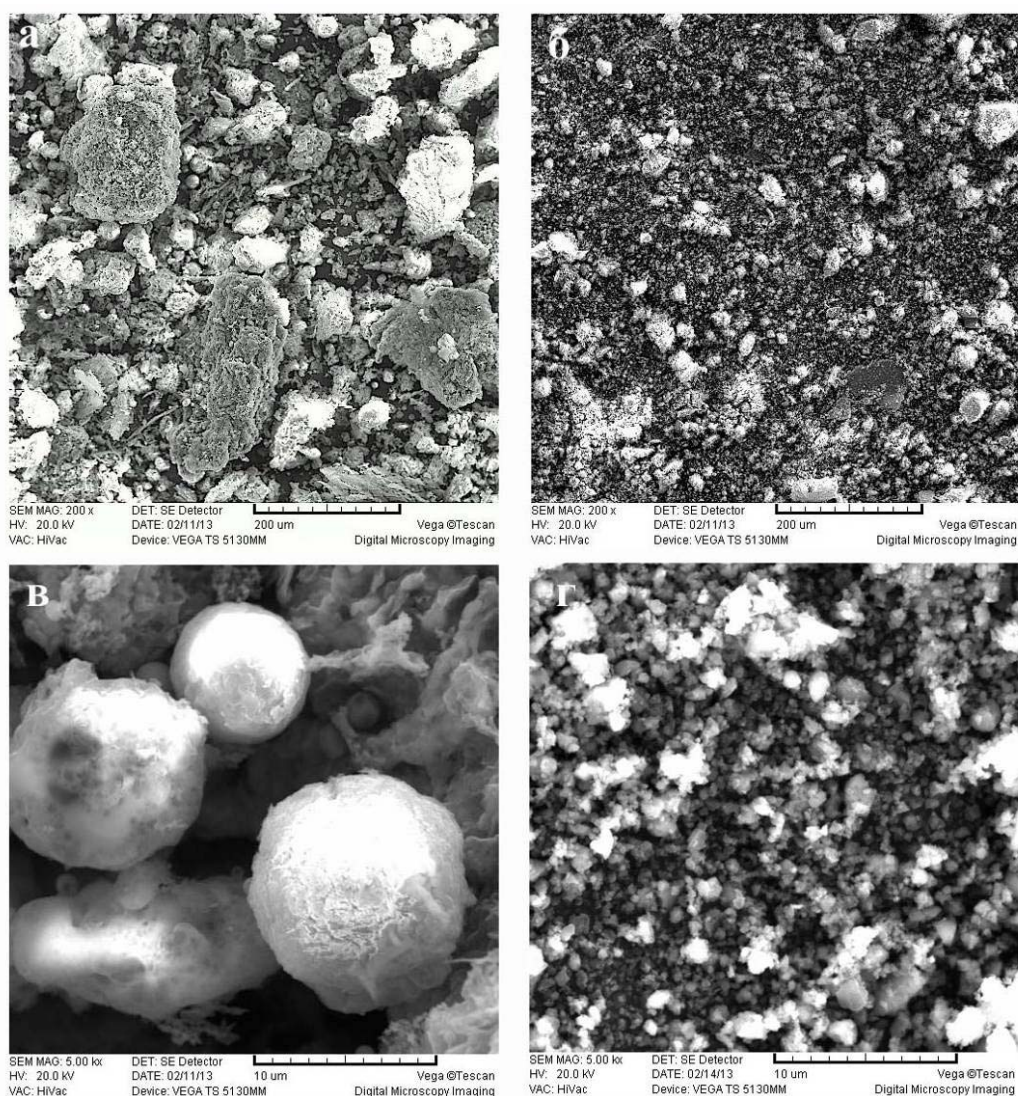
Слика 4.29. Спектри (ИЦСА) полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б

Са слике 4.29 може се видети да се на оба спектра појављују траке у истим регионима апсорпције. Најуочљивија карактеристика спектра испитиваних ЕФП је широка трака јаког интензитета, позиционирана на $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$, која се приписује Si–O–(Al, Si) вибрацијама [48, 74, 76]. Ова трака резултат је кумулативних сигнала различитих фаза у ЕФП и потиче од вибрација кварца, мулита и аморфне фазе [76]. Положај ове траке код механички активираниог ЕФП померен је ка нижим фреквенцијама (за 3 cm^{-1}) у односу на положај ове траке код полазног узорка ЕФП. Међутим, ово је сувише мали помак да би се приписао утицају механичке активације и евентуалним променама у структури. Дублет на 795 и 777 cm^{-1} код полазног узорка ЕФП (односно на 796 и 778 cm^{-1} код механички активираниог ЕФП) као и трака на 695 (676) cm^{-1} , приписују се вибрацијама кварца [26, 30, 38]. Појава "рамена" у области $1180\text{--}1130 \text{ cm}^{-1}$ и око $950\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$ приписује се вибрацијама Al различите координације у мулиту [26]. Могуће је да је нешто већи интензитет траке позициониране на $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ у

узорку МА ЕФП узрокован већом количином аморфне фазе, што је у складу са резултатима РСА.

4.2.1.5. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа

На слици 4.30 приказана је микроструктура полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б.



Слика 4.30. Микроструктура (СЕМ) полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б: а, в) полазни ЕФП и б, г) механички активирани ЕФП

Полазни ЕФП састоји се из честица упадљиво различитих димензија и облика. Поред сферних честица различитих величина, истиче се присуство крупних и порозних честица неправилног облика, димензија неколико стотина μm (слика 4.30 а). После механичке активације у трајању од 15 min долази до драстичних промена у величини честица, које су у највећој мери уситњене до субмикронских величина (слика 4.30 б). Промене у облику честица су такође уочљиве, јер је под дејством механичке активације велики број првобитно сферних честица трансформисан у честице неправилног облика (слика 4.30 в, г).

4.2.2. Механичка и микроструктурна својства везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

4.2.2.1. Чврстоће на савијање и притисак

У табели 4.8. дате су чврстоће на савијање и притисак малтера алкално активираних полазних и механички активираних ЕФП, као и однос вода/везиво приликом синтезе ових узорака малтера. Однос вода/везиво рачунат је на начин описан у поглављу 4.1.2.1.2 овог истраживања.

Из резултата приказаних у табели 4.8. може се приметити да је за синтезу малтера на бази алкално активираних полазних ЕФП била потребна различита количина воде, као и да је однос вода/везиво код ових малтера релативно висок. Насупрот томе, за синтезу малтера механички и алкално активираних ЕФП потребна је значајно мања количина воде [270, 289]. Ово је највероватније последица деструкције порозних честица несагорелог угља (чађи) под дејством механичке активације. Сви малтери механички и алкално активираних ЕФП су непосредно након мешања компоненти у току синтезе (ЕФП + активатор + вода + стандардни песак) показали екстремну течљивост, а затим у наредних неколико минута изузетно брзо очвршћавање (како је већ напоменуто у поглављу 3.2.2.1. овог истраживања). Брзо очвршћавање малтера механички и алкално активираних ЕФП примећено је и у ранијим истраживањима и објашњава се променама у

начину паковања честица механички активiranог ЕФП. Полазни ЕФП састоји се од претежно сферних честица чије величине варирају у широком опсегу, чиме се омогућава добро паковање ових честица. Механичком активацијом већина сферних честица бива здробљена и ова промена у морфологији честица умањује такозвани "ефекат кугличног лежаја", односно, утиче на смањену обрадивост малтера [254].

Табела 4.8. Однос вода/везиво и чврстоће на савијање и притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

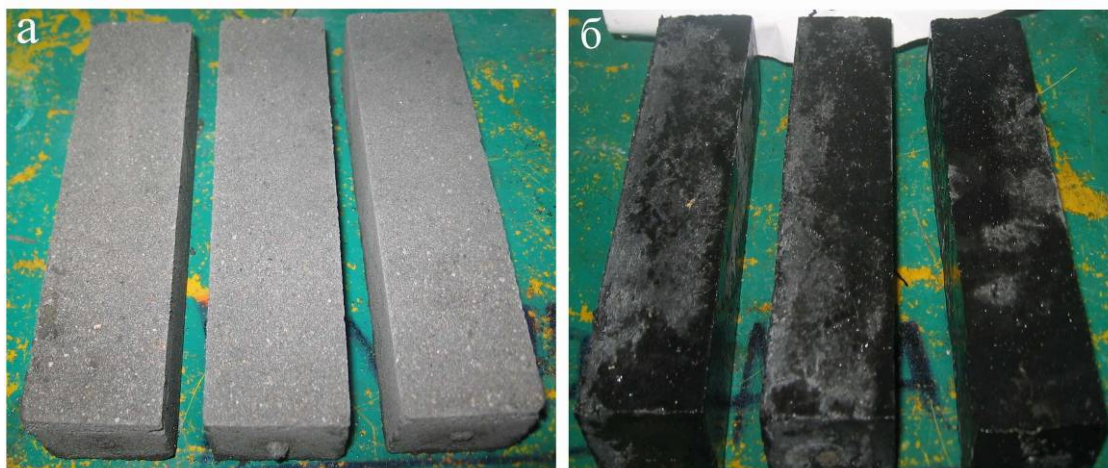
	ЕФП				
	ТЕНТ А	ТЕНТ Б		Колубара	Костолац Б ₁
	Полазни ЕФП				
Однос вода/везиво	0,85	0,80	0,37	0,65	0,69
Чврстоће на савијање – $\sigma_{сЕФП}$ (N/mm ²)	0,00*	0,34	1,23	0,88	0,74
Чврстоће на притисак – $\sigma_{пЕФП}$ (N/mm ²)	0,00*	1,83	5,24	4,32	3,10
	Механички активирани ЕФП				
Однос вода/везиво	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Чврстоће на савијање – $\sigma_{сМАЕФП}$ (N/mm ²)	6,69	7,96		6,70	5,90
Чврстоће на притисак – $\sigma_{пМАЕФП}$ (N/mm ²)	56,83	70,72		51,37	55,67
	Релативан однос чврстоћа (механички активирани ЕФП/полазни ЕФП)				
На савијање - $\sigma_{сМАЕФП}/\sigma_{сЕФП}$	∞	23,41	6,47	7,61	7,97
На притисак - $\sigma_{пМАЕФП}/\sigma_{пЕФП}$	∞	38,64	13,50	11,89	17,96

*Чврстоће нису могле бити измерене. Малтерне призме су се дробиле под руком

Чврстоће малтера на бази полазних ЕФП су у свим случајевима веома ниске (табела 4.8.). Насупрот томе, чврстоће малтера механички и алкално активираних ЕФП без изузетка прелазе 50 N/mm². Највеће чврстоће на савијање и

притисак у односу на све испитиване узорке постиже малтер механички и алкално активираниог ЕФП ТЕНТ Б. Чврстоћа на притисак код овог малтера ($70,72 \text{ N/mm}^2$, табела 4.8.) је преко 35 пута већа у односу на малтер полазног ЕФП ТЕНТ Б ($1,83 \text{ N/mm}^2$, табела 4.8.). Овако високе чврстоће последица су пре свега механичке активације ЕФП, а не мање количине воде потребне за синтезу малтера механички активираних ЕФП, као што се може приметити на примеру ЕФП ТЕНТ Б. Наиме, малтер полазног ЕФП ТЕНТ Б, синтетисан при истом односу вода/везиво као у случају синтезе малтера механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б (0,37) постиже много нижу чврстоћу на притисак ($5,24 \text{ N/mm}^2$, табела 4.8.) у односу на малтер механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б. Утицај механичке активације ЕФП на постигнуте чврстоће је тиме јасно истакнут. Може се дакле недвосмислено закључити да се применом механичке активације драстично повећава реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације.

Изглед малтерних призми (димензија 40 x 40 x 160 mm) алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б приказан је на слици 4.31.



Слика 4.31. Изглед малтера алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП

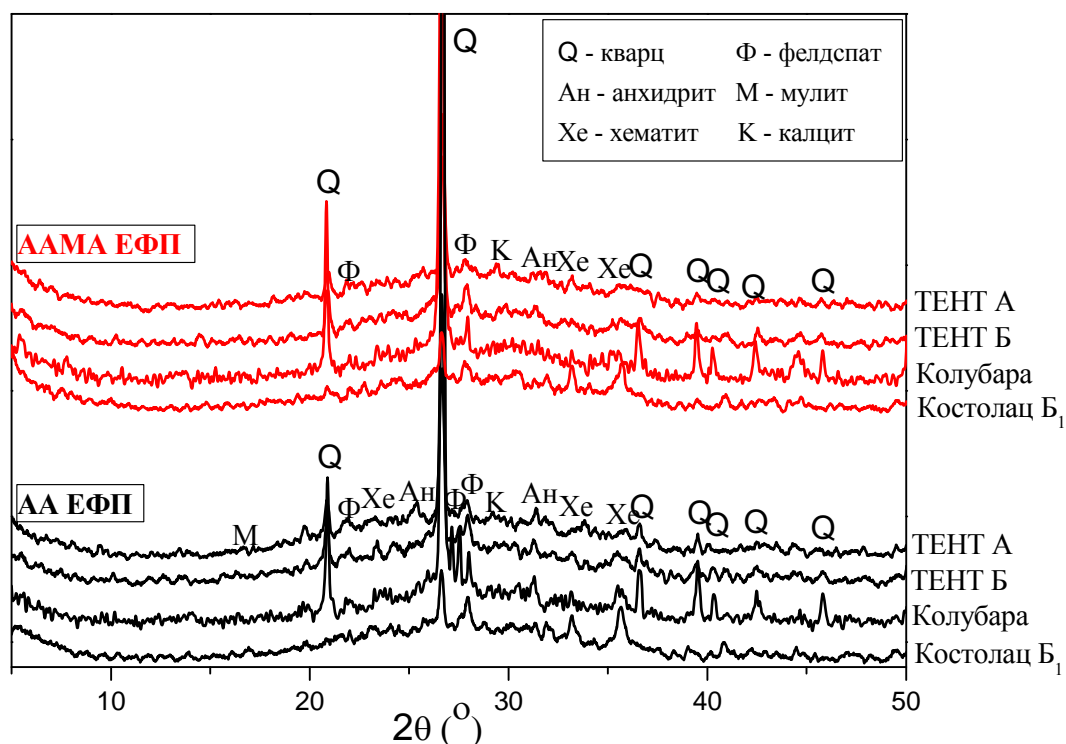
На малтерним призмама полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б визуелно није уочљиво присуство деформација, у смислу напрелина или

пукотина. Приметно је да је боја малтера трансформисана од светло сиве (слика 4.31 а) у тамно сиву, скоро црну боју (слика 4.31 б). Ова појава запажена је у мањој или већој мери код свих малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП испитиваних у овом истраживању, а највероватније је последица равномернијег дисперговања честица несагорелог угља (чађи) услед механичке активације. Познато је да се ове честице могу користити као замена за "угаљ црни" пигмент [61].

4.2.2.2. Рендгенска структурна анализа

Резултати РСА везива на бази алкално активираних полазних ЕФП (АА ЕФП) и механички активираних ЕФП (ААМА ЕФП) приказани су на слици 4.32.

Као што је већ утврђено у току овог истраживања, производи алкалне активације ЕФП су аморфне природе, што потврђује широка дифузна рефлексација која се простире од 15 до $40^\circ 2\theta$. Идентификоване кристалне фазе, које потичу из полазних узорака ЕФП нису значајно измењене у реакцији алкалне активације. Мале количине калцита детектоване код везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП ТЕНТ А највероватније су последица карбонатизације овог узорка у току припреме материјала за анализу, јер калцит није детектован у полазном/механички активираним ЕФП ТЕНТ А.

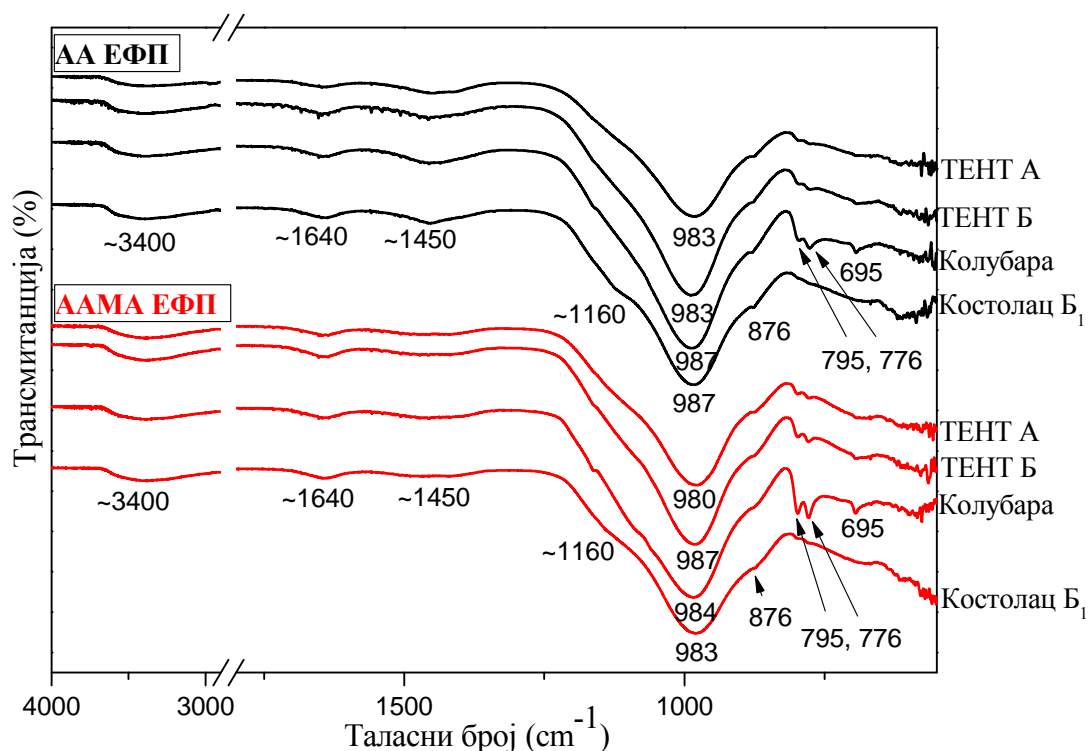


Слика 4.32. Дифрактограми (РСА) везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

4.2.2.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа

Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП дати су на слици 4.33.

На спектрима свих испитиваних везива приметно је присуство нових апсорпционих максимума у односу на спектре узорка ЕФП. Широка трака која се појављује на свим спектрима у региону $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, као и трака на приближно 1640 cm^{-1} повезане су са водом апсорбованом у продуктима реакције. Иако су везива на бази полазних ЕФП синтетисана са знатно већом количином воде у односу на везива на бази механички активираних ЕФП, на спектрима нису уочљиве разлике у интензитету ових трака.



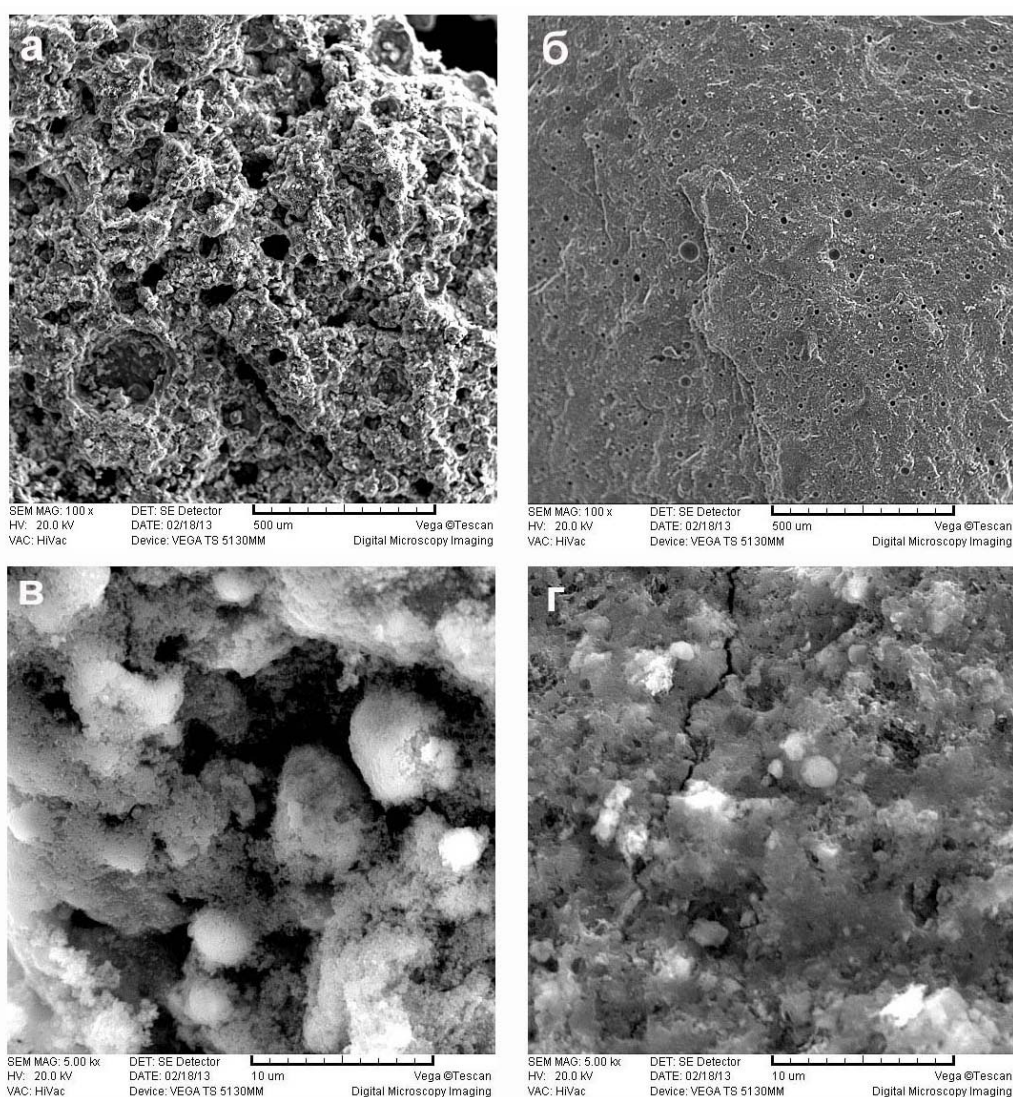
Слика 4.33. Спектри (ИЦСА) везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Појава широке траке веома слабог интензитета на $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ и траке на 876 cm^{-1} указује на присуство карбоната у систему. Ове траке највероватније указују на присуство калцита формираног процесом карбонатизације у току неговања узорака. Дублет трака у региону $\sim 776\text{--}798 \text{ cm}^{-1}$, као и трака на 695 cm^{-1} , потичу од кварца из полазних ЕФП. Траке индикативне за присуство кварца најизраженије су код везива на бази ЕФП Колубара, што је конзистентно са резултатима РСА ЕФП Колубара. Најзначајнија трака, која се и код ЕФП и код синтетисаних везива повезује са вибрацијама Si–O–T веза, налази се у региону $1200\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$. На спектрима везива је ова трака оштрија и њен положај се налази на нижим фреквенцијама ($987\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$) у односу на изглед и положај ове траке ($\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$) на спектрима ЕФП. Разлике у изгледу и положају ове траке између везива и ЕФП индикација су структурне реорганизације и настанка Na-алумосиликатног гела у реакцији алкалне активације. Међутим, иако се везива на бази полазних ЕФП и везива на бази механички активираних ЕФП по

постигнутим чврстоћама драстично разликују, методом ИЦСА нису утврђене значајне разлике у структури ових везива.

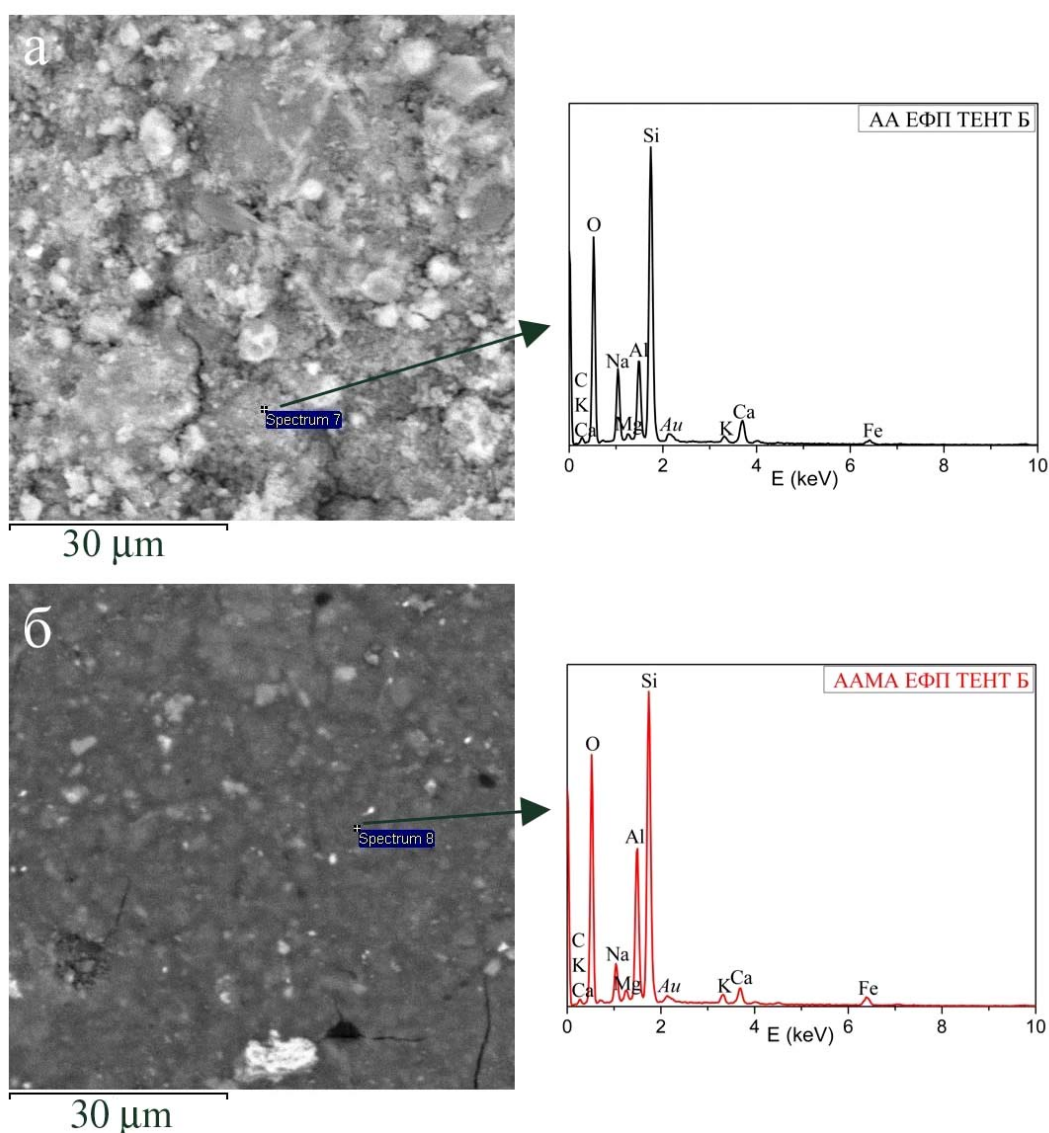
4.2.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија и енергетско дисперзивна спектроскопска анализа

На слици 4.34 приказана је микроструктура алкално активираниог везива на бази полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б.



Слика 4.34. Микроструктура (СЕМ) везива на бази алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б: а, в) полазни ЕФП и б, г) механички активирани ЕФП

Морфолошке разлике у структури између ових везива су јасно уочљиве. Везиво на бази алкално активираниог полазног ЕФП (слика 4.34 а, в) изгледа веома хетерогено и порозно са великим шупљинама у структури. Насупрот томе, везиво на бази механички и алкално активираниог ЕФП (слика 4.34 б, г) показује веома густу и компактну микроструктуру, што је конзистентно са високим чврстоћама на савијање и притисак.

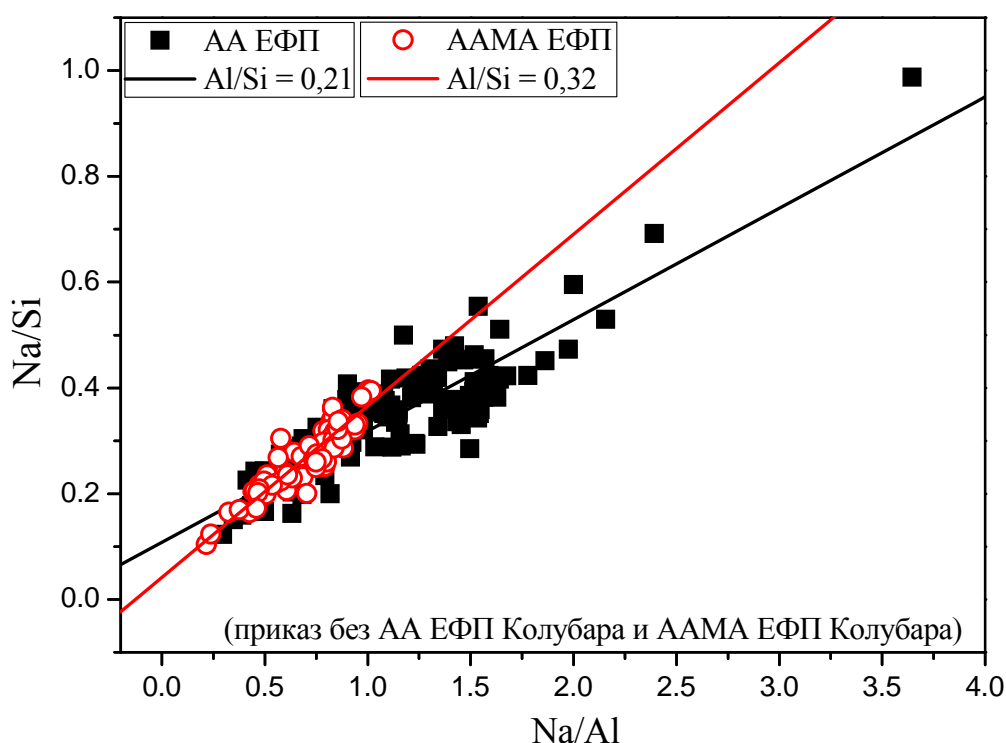


Слика 4.35. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа везива на бази алкално активираниог полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б: а) полазни ЕФП и б) механички активирани ЕФП

У табели 4.9. дат је просечан садржај главних елемената (атомски %) као и њихови међусобни односи у матриксу везива на бази полазних/механички активираних ЕФП. У заградама су дате стандардне девијације. Резултати приказани у табели 4.9. представљају просечну вредност најмање 20 индивидуалних ЕДС анализа по узорку. Током анализе се водило рачуна да на видљивој површини узорака анализом не буду обухваћене непрореаговале честице.

Табела 4.9. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у матриксу везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Узорак ЕФП	Време механичке активације (min)	Si	Al	Na	Ca	Mg	Al/Si	Na/Si	Na/Al	Ca/Si	Mg/Si
АА ТЕНТ А	0	14,71 (3,43)	5,25 (1,48)	4,90 (1,25)	2,95 (1,23)	0,95 (0,42)	0,33 (0,06)	0,36 (0,14)	1,11 (0,55)	0,24 (0,15)	0,07 (0,04)
АА ТЕНТ Б		17,61 (2,15)	5,53 (1,39)	5,89 (0,55)	1,90 (0,57)	0,54 (0,14)	0,31 (0,06)	0,33 (0,09)	1,10 (0,47)	0,10 (0,04)	0,03 (0,01)
АА Колубара		17,36 (4,83)	4,02 (1,64)	4,09 (1,39)	1,29 (1,03)	0,38 (0,23)	0,24 (0,07)	0,26 (0,08)	1,09 (0,21)	0,08 (0,05)	0,02 (0,01)
АА Костолац Б ₁		18,61 (2,90)	5,38 (1,11)	6,54 (1,58)	2,19 (0,96)	0,49 (0,28)	0,29 (0,08)	0,36 (0,11)	1,33 (0,35)	0,12 (0,06)	0,03 (0,02)
ААМА ТЕНТ А	15	15,73 (1,24)	6,64 (1,00)	4,56 (1,08)	1,71 (0,37)	0,88 (0,13)	0,40 (0,03)	0,32 (0,05)	0,79 (0,15)	0,11 (0,03)	0,05 (0,01)
ААМА ТЕНТ Б		17,63 (1,05)	6,99 (0,98)	4,57 (0,80)	1,11 (0,20)	0,67 (0,18)	0,40 (0,06)	0,26 (0,05)	0,67 (0,16)	0,06 (0,01)	0,04 (0,01)
ААМА Колубара		21,89 (1,54)	5,66 (0,66)	5,18 (0,41)	1,47 (0,38)	0,53 (0,15)	0,27 (0,04)	0,23 (0,04)	0,92 (0,11)	0,07 (0,02)	0,02 (0,01)
ААМА Костолац Б ₁		18,48 (1,49)	7,21 (1,37)	4,23 (1,33)	0,35 (0,06)	0,71 (0,09)	0,39 (0,06)	0,23 (0,08)	0,63 (0,25)	0,02 (0,00)	0,04 (0,01)



Слика 4.36. Атомски однос Na/Si и Na/Al у матриксу алкално активираних везива на бази полазних/механички активираних ЕФП

По свом хемијском саставу, продукти алкалне активације полазних/механички активираних ЕФП претежно се састоје од Si, Al и Na (слика 4.35, табела 4.9.), што одговара натријум-алумосиликатном гелу, односно N-A-S-N гелу. Код везива на бази механички и алкално активираних ЕФП запажа се нешто повећан садржај Al у односу на садржај овог елемента код везива на бази алкално активираних полазних ЕФП (слика 4.35, табела 4.9.). Такође, код већине везива на бази механички и алкално активираних ЕФП постоји јасан тренд повећања односа Al/Si у односу на везива на бази алкално активираних полазних ЕФП (табела 4.9., слика 4.36). Изузетак је ЕФП Колубара код кога је однос Al/Si након механичке активације незнатно повећан. Однос Na/Al код везива на бази механички и алкално активираних ЕФП нижи је у односу на везива на бази полазних ЕФП. Поређењем односа Ca/Si и Mg/Si код везива на бази полазних и

механички активираних ЕФП не запажају се значајне разлике (табела 4.9.). Механичком активацијом продукти реакције постају хомогенији у погледу хемијског састава (слика 4.36).

Већи однос Al/Si код везива на бази механички активираних ЕФП указује на већи степен инкорпорације Al у N-A-S-H гелу, што је повезано са већом доступношћу алуминатне реактивне компоненте у току реакције алкалне активације. Веће учешће Al у гелу може се повезати са местима где најпре долази до нуклеације, односно места на којима почиње да се формира и расте N-A-S-H гел [290]. Како је већ напоменуто, нуклеација има кључну улогу у механизму формирања N-A-S-H гела у реакцији алкалне активације ЕФП. Као што је познато, у почетку реакције реактивни Al из честица ЕФП брже се раствара и хидролизује од Si. Алуминатне врсте присутне у раствору поспешују кондензацију јер брзо реагују са лако доступним Si из активатора градећи нуклеусе, односно центре нуклеације од којих се даље формира мрежа N-A-S-H гела [291, 292]. Рис и сарадници [72] показали су да је додавањем наночестица Al₂O₃ узорцима ЕФП могуће брже формирање N-A-S-H гела, захваљујући томе што се додате наночестице Al₂O₃ у систему понашају као центри нуклеације у току реакције. Реактивни Al се у ЕФП налази у алумосиликатним сферним честицама од којих се састоји аморфна компонента из ЕФП. Познато је да су сферне честице у ЕФП најчешће шупље и да могу садржати велики број мањих алумосиликатних сферних честица (плеросфере) [62, 63, 293-295]. Механичка активација омогућава ослобађање мањих алумосиликатних честица услед деструкције већих сферних честица из ЕФП, чиме се повећава површина која ступа у реакцију и растварање већих количина Al из ЕФП које се поред тога и равномерније распоређују у материјалу [296], понашајући се као центри нуклеације. На тај начин код механички активаног ЕФП већа доступност Al подразумева већи број места нуклеације релативно хомогено дистрибуираних у систему услед чега долази до изузетно брзог формирања N-A-S-H гела, што је конзистентно са уоченим брзим очвршћавањем малтера на бази механички активираних ЕФП. Ранијим истраживањима показано је да се брже очвршћавање везива на бази алкално активаног метакаолина може повезати са већим односом Al/Si у матриксу везива [297, 298]. Поред тога у систему има довољно реактивног Si (које потичу

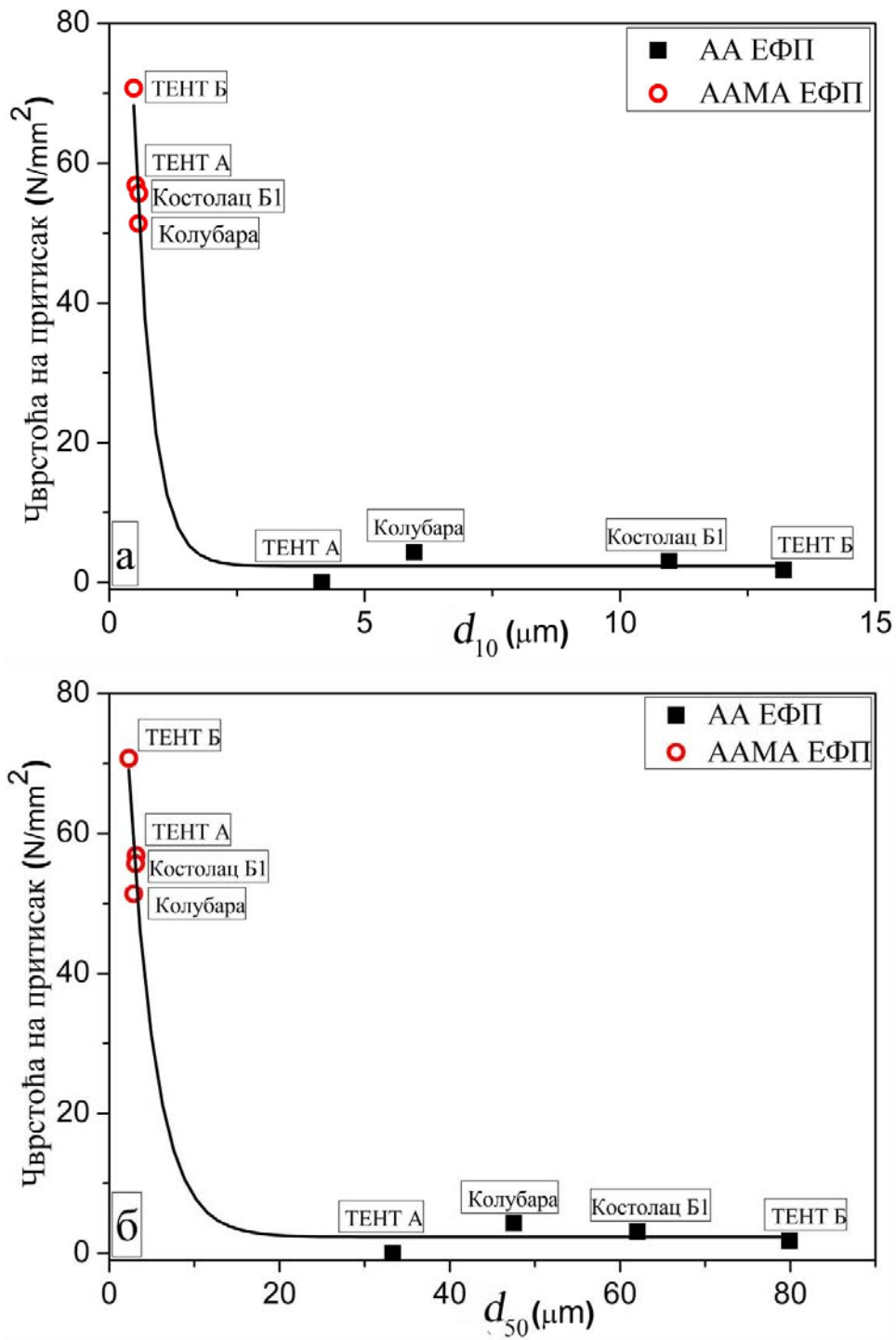
из честица ЕФП и алкалног активатора) за реакцију и уградњу у структуру гела, па је N-A-S-H гел који се формира алкалном активацијом механички активираних ЕФП стабилан и хомогенији у погледу хемијског састава [299]. Изузетно високе чврстоће малтера механички активираних ЕФП могу се повезати са развијеном компактном структуром услед боље умрежености Al и Si у структури гела.

Са слике 4.36 приметно је да се однос Na/Al код везива на бази механички активираних ЕФП креће у опсегу вредности 0,21 - 1,01 и готово да не прелази 1. Код везива на бази полазних ЕФП однос Na/Al показује значајне варијације, што јасно указује на разлику у хомогености гела. Код везива на бази полазних ЕФП опсег вредности односа Na/Al знатно прелази 1, а могу се уочити и вредности преко 2. У реакцији алкалне активације натријум углавном потиче из раствора активатора. Јон Na^+ је заједно са OH^- јонима укључен у многе процесе који се одигравају у току реакције алкалне активације, али се сматра да доминантну улогу има као стабилизатор структуре N-A-S-H гела [28, 108]. Као што је споменуто, генерално је прихваћено да у N-A-S-H гелу оптимална вредност односа Na/Al износи 1, јер то одговара количини катјона који су потребни да неутралишу негативно наелектрисање услед присуства Al^{3+} у тетраедарској координацији. Међутим код аморфних структура, услед изразите неуређености структуре, одступања од тетраедарске геометрије дозвољавају компензацију наелектрисања која не подразумева стриктно неутралисање једног Al^{3+} центра једним алкалним катјоном [300]. Како је у овом истраживању, приликом синтезе везива на бази алкално активираних полазних и механички активираних ЕФП, у току реакције активације концентрација натријума била иста (10% Na_2O), могуће је да је код механички активираних ЕФП брза нуклеација довела до формирања гела веома неуређене структуре и уградње мањих количина Na^+ довољних за компензацију наелектрисања. Вредности односа Na/Al веће од оптималне, подразумевају вишак Na^+ јона, што нарушава структуру N-A-S-H гела и има негативан утицај на механичка својства [79, 301].

4.2.3. Корелација механичких својстава везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и својстава ЕФП

Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних геополимера на бази полазних/механички активираних ЕФП и карактеристичног пречника честица ЕФП приказана је на слици 4.37.

Механичка активација ЕФП узрокује драстично побољшање механичких својстава синтетисаних везива. Повећање чврстоће на притисак је резултат промена физичких и хемијских карактеристика ЕФП узрокованих механичком активацијом. Пре свега, драстично повећање чврстоћа малтера на бази механички активираних ЕФП може се јасно довести у корелацију са расподелом величине честица ЕФП, како је приказано на слици 4.37. Претходна испитивања су показала да већи удео честица ЕФП мањих од 43 μm повећава реактивност ЕФП, посматрано кроз побољшане чврстоће малтера [63]. Резултати приказани у овом истраживању потврђују да смањење величине честица драматично утиче на повећање реактивности ЕФП. Са смањењем средњег пречника честица (d_{50}) ЕФП испод вредности од 10 μm чврстоће везива интензивно расту (слика 4.37 б). Слична зависност се може уочити и када су у питању најфиније честице (d_{10}), са том разликом што се нагли пораст чврстоћа одиграва испод границе од 2 μm (слика 4.37 а).



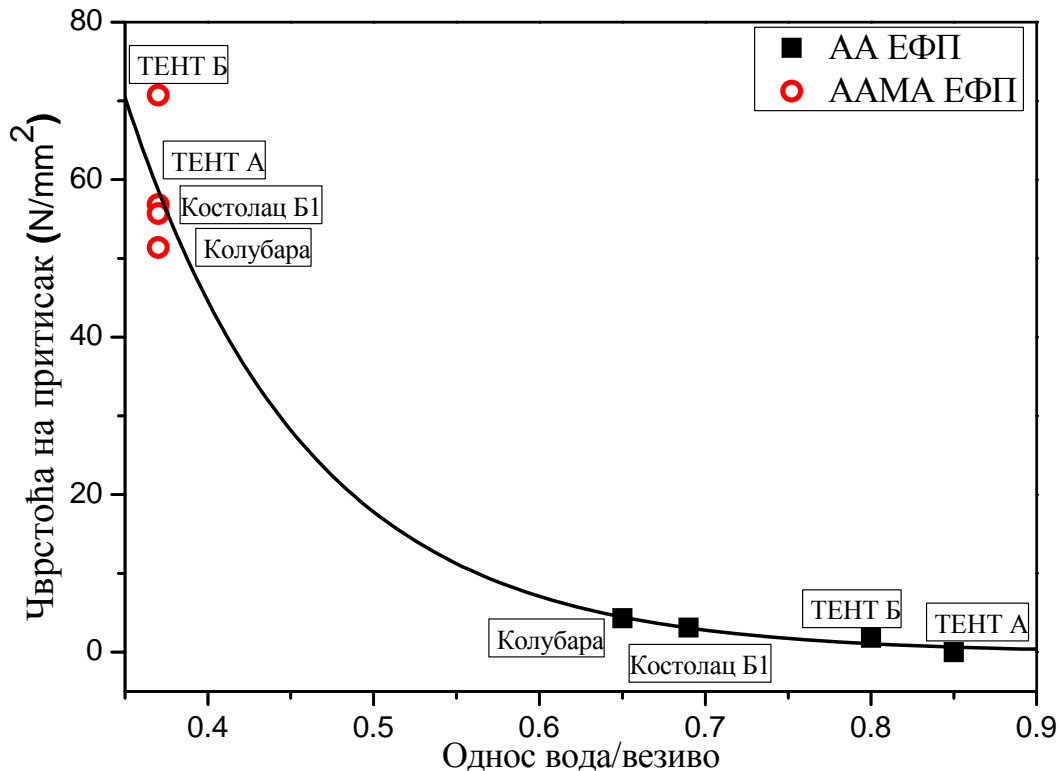
Слика 4.37. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и карактеристичног пречника честица ЕФП: а) d_{10} и б) d_{50}

Највеће чврстоће уочене су код везива на бази механички и алкално активираниог ЕФП ТЕНТ Б ($70,72 \text{ N/mm}^2$, табела 4.8.), који истовремено поседује најситније честице ($d_{10} = 0,48 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 2,30 \text{ }\mu\text{m}$). Везива на бази механички и алкално активираних ЕФП ТЕНТ А и ЕФП Костолац Б₁ су такође показала изузетне чврстоће ($56,83 \text{ N/mm}^2$ и $55,67 \text{ N/mm}^2$, редом), али ипак слабије за приближно 19-20% у односу на везиво на бази механички и алкално активираниог ЕФП ТЕНТ Б, што је такође повезано са величином честица. Најниже чврстоће уочене су код везива механички и алкално активираниог ЕФП Колубара ($51,37 \text{ N/mm}^2$). Иако механички активирани ЕФП Колубара поседује веома ситне честице ($d_{10} = 0,57 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 2,88 \text{ }\mu\text{m}$), овај ЕФП се разликује од осталих ЕФП најпре у погледу значајног садржаја кварца (слика 4.28), а затим и у погледу укупно присутног алуминијума (табела 4.6.). Значајна количина кварца у ЕФП Колубара подразумева да је код овог ЕФП мањи део силицијума доступан за реакцију алкалне активације, али то не би требало да буде од пресудне важности јер се активацијом раствором натријум-силиката уноси довољна количина растворљивог силицијума за реакцију алкалне активације. С друге стране, имајући у виду да су услови синтезе везива били идентични за све испитиване ЕФП, највероватније је да нижа количина укупно присутног алуминијума подразумева и нижу количину реактивног алуминијума код ЕФП Колубара, што је за последицу имало најниже чврстоће. Значајно већа количина гвожђа присутна у форми кристалних фаза код ЕФП Костолац Б₁ није посебно утицала на чврстоће везива на бази овог ЕФП.

На слици 4.38 приказана је корелација чврстоћа малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа вода/везиво.

Корелација чврстоћа малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и количине воде потребне за њихову синтезу је такође очигледна. За синтезу малтера механички и алкално активираних ЕФП било је потребно < 10 % количине воде потребне за синтезу малтера алкално активираних полазних ЕФП. Утицај механичке активације ЕФП на чврстоће истакнут је константним односом вода/везиво (константном количином воде приликом синтезе) код малтера механички и алкално активираних ЕФП. На тај начин

постигнуте чврстоће могу да послуже као мера реактивности различитих узорака ЕФП.



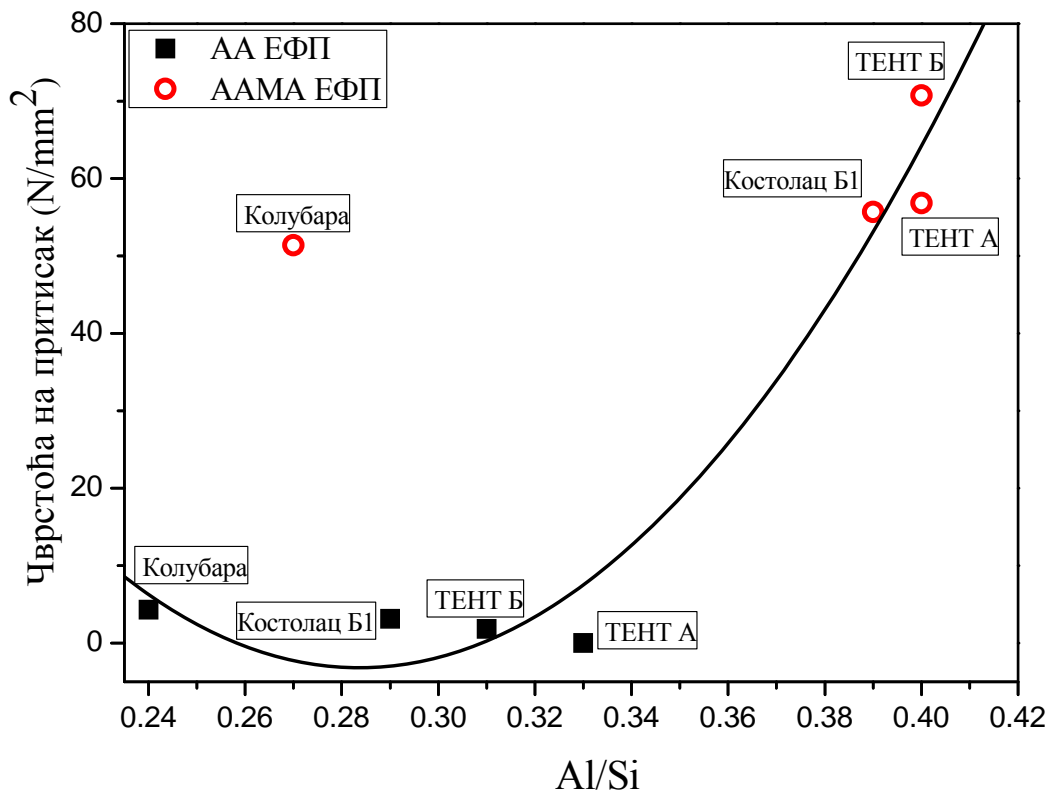
Слика 4.38. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа вода/везиво

Чврстоћа на притисак алкално активираних везива уобичајено се користи за процену комплетности процеса реакције алкалне активације [97]. Као што је већ напоменуто (одељак 4.1.2.1.2.), мања количина воде у систему подразумева већу концентрацију активатора, односно брже растварање реактивних компоненти и брже формирање продукта реакције, што као последицу има веће чврстоће. Међутим, иако различита потреба за водом значајно утиче на чврстоће, на основу резултата приказаних у табели 4.8. очигледно није од пресудног значаја за уочене велике разлике у чврстоћи на притисак између везива на бази алкално активираних полазних ЕФП и везива на бази механички и алкално активираних ЕФП. Ово се јасно може илустровати чињеницом да се при истом односу

вода/везиво (0,37) код полазног/механички активираниог ЕФП ТЕНТ Б постижу драстично различите чврстоће.

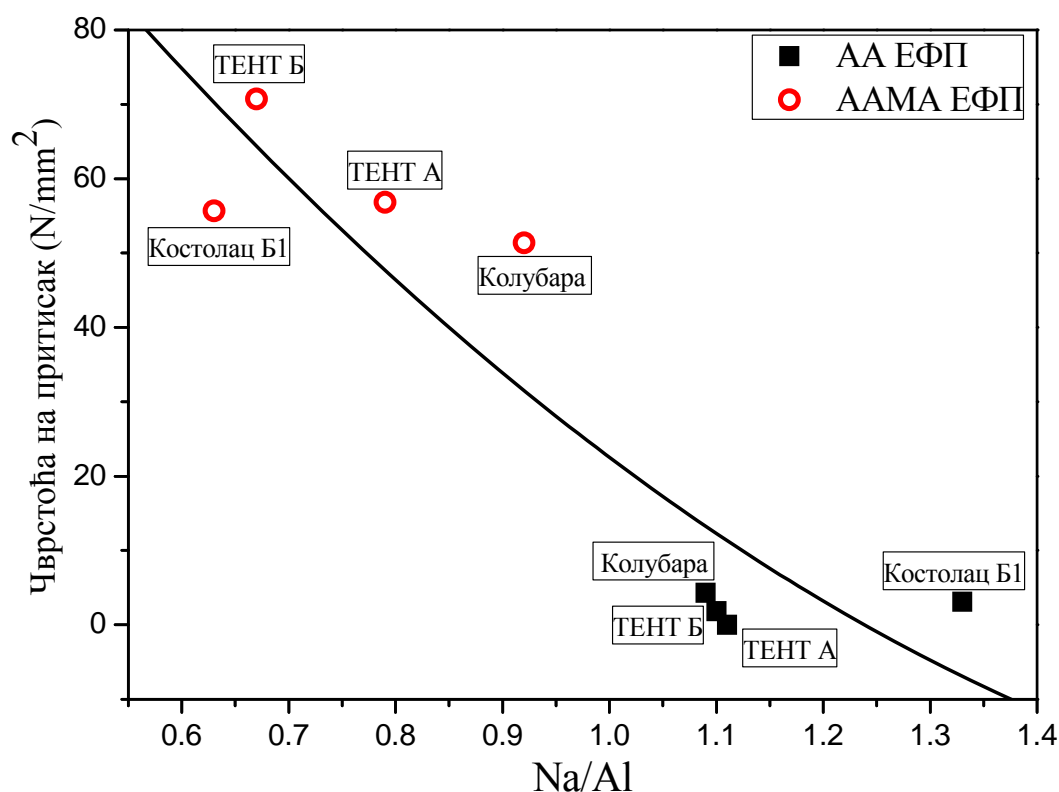
4.2.4. Корелација механичких и структурних својстава везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП

Корелација чврстоћа малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и просечних вредности Al/Si и Na/Al односа у матриксу одговарајућих пасти, добијених на основу ЕДС анализе (табела 4.9.), дата је на сликама 4.39 и 4.40.



Слика 4.39. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа Al/Si у матриксу

Чврстоћа на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП генерално расте са порастом Al/Si односа (слика 4.39), а опада са порастом Na/Al односа (слика 4.40). Из тога се може закључити да присуство алуминијума у продуктима реакције повољно утиче на чврстоће на притисак. Ранијим истраживањима показано је да је количина доступног алуминијума, као и брзина његовог растварања у току реакције алкалне активације од великог значаја за својства N-A-S-H гела јер утиче на бољу хомогеност гела и веће чврстоће [297-299]. Механичком активацијом ЕФП омогућена је доступност већих количина алуминијума из честица ЕФП, који се брзо раствара при датим условима високе концентрације активатора и равномерније распоређује у материјалу. Како је у исто време у систему присутна и довољна количина реактивног силицијума, реактивне алуминатне и силикатне врсте брзо кондензују формирајући хомогени компактни N-A-S-H гел високог степена полимеризације, што доприноси изванредним чврстоћама малтера.



Слика 4.40. Корелација чврстоће на притисак малтера алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и односа Na/Al у матриксу

Са слике 4.40 може се приметити да повећање Na/Al односа преко 1 негативно утиче на чврстоће на притисак, што може указати да код везива на бази алкално активираних полазних ЕФП постоји вишак натријума који нарушава и слаби структуру N-A-S-H гела. Генерално се сматра да је оптимална вредност односа Na/Al , до које могу да расту чврстоће на притисак алкално активираних везива на бази ЕФП (и других алумосиликатних материјала) приближно једнака 1, док са даљим порастом овог односа чврстоће опадају [28, 108, 301, 302]. С обзиром на изузетно високе чврстоће малтера механички и алкално активираних ЕФП, очигледно је да се у структуру N-A-S-H гела код ових везива уградила количина натријума довољна да се компензује наелектрисање алуминијума и одржи стабилност гела, доприносећи уједно и високим чврстоћама.

5. ЗАКЉУЧЦИ

Предмет истраживања ове докторске дисертације било је проучавање услова синтезе, физичко-механичких и структурних карактеристика везивних материјала синтетисаних алкалном активацијом ЕФП термоелектрана и ЗВП из производње сировог гвожђа, са циљем успостављања корелације синтеза-структура-својства добијених везива. Као алкални активатор током истраживања коришћен је раствор натријум-силиката. Истраживање је спроведено у два основна правца:

1. Синтеза и карактеризација везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП, и
2. Синтеза и карактеризација везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.

На основу остварених резултата могу се извести најважнији закључци:

1. Синтеза и карактеризација везива на бази алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП

- Чврстоће на притисак и савијање малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП зависе од састава смеше, модула и концентрације раствора натријум-силиката, као и односа вода/везиво.

- Време (почетак и крај) везивања пасти алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП доминантно зависи од концентрације раствора натријум-силиката.

- Интензитет скупљања при сушењу малтера алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП доминантно зависи од температуре реакције алкалне активације.

- Продукти реакције алкалне активације смеша ЕФП-ЗВП у погледу хемијског састава и структуре пре свега зависе од састава смеше. Главни продукт алкалне активације ЕФП 100% је натријум-алумосиликатни гел или N-A-S-H гел, док су главни продукти алкалне активације ЗВП 100% калцијум-силикохидратни гел са супституцијом силицијума алуминијумом у структури или C-A-S-H гел и хидроталкит. При уделу ЗВП од 25% у смеси, као главни продукт реакције

највероватније се формира N-A-S-H гел са делимично инкорпорираним Ca^{2+} у структури, или C-N-A-S-H гел. При уделима ЗВП од 50-75%, продукти реакције састоје се од C-A-S-H и C-N-A-S-H гела измешених у структури на нанометарском нивоу.

- Пораст удела ЗВП у смеши утиче на пораст садржаја растворљивог Ca^{2+} у систему, услед чега долази до реакције са силикатним и алуминатним реактивним врстама у раствору и преципитације C-A-S-H гела. Преципитати C-A-S-H гела имају улогу центара нуклеације од којих се формира и гради мрежа (C)-N-A-S-H гела већег степена полимеризације доприносећи већој компактности везива.

- Утврђена је корелација механичких и структурних карактеристика везива на бази алкално активираних смеша ЗВП-ЕФП. Са порастом односа Al/Si у матриксу везива, односно са порастом удела (C)-N-A-S-H гела у продуктима реакције, расте чврстоћа на савијање. Пораст односа Ca/Si у матриксу, што је конзистентно порасту удела ЗВП у везиву и присуству C-A-S-H гела у продуктима реакције, утиче на пораст чврстоће на притисак.

- Оптималне карактеристике везива алкално активираних смеша ЕФП-ЗВП (висока чврстоћа на притисак, задовољавајуће време везивања и низак интензитет скупљања при сушењу) постигнуте су при саставу смеше ЕФП 25% - ЗВП 75%, алкално активираним раствором Натријум-силиката модула 1,0 и при концентрацији Na_2O од 10%.

2. Синтеза и карактеризација везива на бази механички и алкално активираних ЕФП

- Механичка активација ЕФП у планетарном млину са куглама (пречник кугли ~ 13 mm, однос масе ЕФП и кугли 1 : 20) у трајању од 15 минута доводи до смањења величине честица ЕФП за више од 10 пута. Механичка активација у трајању дужем од 15 минута не доводи до значајних промена у погледу даљег смањења величине честица ЕФП.

- Механичка активација ЕФП не узрокује промене у минералном саставу ЕФП, али долази до смањења степена кристалинитета, односно аморфизације појединих минералних фаза полазних ЕФП.

- Механичка активација ЕФП утиче на снижење односа вода/везиво код синтезе малтера механички активираних ЕФП.

- Механичка активација ЕФП узрокује изузетан пораст чврстоћа везива на бази механички и алкално активираних ЕФП

- Главни продукт реакције алкалне активације полазних/механички активираних ЕФП је натријум-алумосиликатни гел или N-A-S-H гел

- Механичка активација ЕФП утиче на пораст садржаја растворљивог Al^{3+} и његову равномернију расподелу у систему. Al^{3+} реагује са реактивним силикатним врстама раствору градећи центре нуклеације од којих се формира и даље гради мрежа N-A-S-H гела већег степена полимеризације доприносећи већој компактности везива.

- Утврђена је корелација механичких карактеристика везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП и карактеристика ЕФП. Смањење величине честица ЕФП доводи до повећања површине која ступа у реакцију у току алкалне активације, што узрокује пораст чврстоће на притисак малтера механички и алкално активираних ЕФП. Нижи однос вода/везиво код везива на бази механички и алкално активираних ЕФП утиче на брже растварање реактивних алуминатних и силикатних врста из ЕФП и формирање полимеризованог N-A-S-H гела, узрокујући побољшану чврстоћу на притисак код ових везива.

- Утврђена је корелација механичких и структурних карактеристика везива на бази алкално активираних полазних/механички активираних ЕФП. Пораст односа Al/Si у матриксу везива на бази механички и алкално активираних ЕФП узрокује веће чврстоће на притисак у односу на везива на бази алкално активираних полазних ЕФП код којих је однос Al/Si нижи. Већим чврстоћама на притисак такође одговара и нижи однос Na/Al у матриксу везива на бази механички и алкално активираних ЕФП.

- Највећа вредност чврстоће на притисак везива на бази механички и алкално активираног ЕФП постигнута је алкалном активацијом механички активираног ЕФП ТЕНТ Б.

На крају се може закључити да присуство ЗВП (односно пораст удела ЗВП) у смеши са ЕФП, као и механичка активација ЕФП утичу на повећану реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације. Повећана реактивност ЕФП у оба случаја огледа се у великом порасту чврстоћа на притисак синтетисаних везива, услед физичко-хемијских промена које се индукују у материјалу. Најважније промене до којих долази услед присуства ЗВП у смеши ЕФП-ЗВП су снижење односа вода/везиво приликом синтезе везива и доступност растворљивог Ca^{2+} у току реакције активације. С друге стране, најважније промене до којих долази услед механичке активације ЕФП су смањење величине честица ЕФП, снижење односа вода/везиво приликом синтезе везива и већа доступност растворљивог Al^{3+} у реакцији алкалне активације.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. J.L. Provis and J.S.J. van Deventer (Editors), Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer, 2014.
2. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson: "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement", Minerals Engineering, Vol. 29, 2012, pp. 89-104.
3. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt (Editors), Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54, ISBN 978-1-78242-276-1 (print), 2014.
4. K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick: "Innovation in use and research on cementitious material", Cement and Concrete Research, Vol. 38, 2008, pp. 128-136.
5. B.C. Mclellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder: "Costs and Carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement", Journal of Cleaner Production, Vol. 19, 2010, pp. 1080-1090.
6. J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Editors), Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-449-4 (book), 2009.
7. P. Duxson, J.L. Provis: "Designing precursors for Geopolymer Cements", Journal of the American Ceramic Society", Vol 91, 2008, pp 3864-3869.
8. M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker: "Advances in alternative cementitious binders", Cement and Concrete Research Vol 41, 2011, pp 1232-1243.

9. C. Shi, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement", *Cement and Concrete Research*, Vol 41, 2011, pp 750-763.
10. H. Kouamo Tchakoute, A. Elimbi, B.B. Dikko Kenne, J.A. Mbey, D. Njopwouo: "Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda-volcanic ash", *Ceramics International*, 39, 269-276, 2013.
11. E.A. Ortega, C. Cheeseman, J. Knight, M. Loizidou: "Properties of alkali-activated clinoptilolite", *Cement and Concrete Research*, 30, 1641-1646, 2000.
12. C. Villa, E.T. Pecina, R. Torres, L. Gomes: "Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite", *Construction and Building Materials*, Vol 24, 2010, pp 2084-2090.
13. D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezani-pour: "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans", *Cement and Concrete Composites*, 33, 251-260, 2011.
14. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali: "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture", *Construction and Building Materials*, Vol 22, 2008, pp 1315-1322.
15. C.K. Yip, G.C. Lukey, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: "Effect of calcium silicate sources on geopolymerization", *Cement and Concrete Research*, 38, 554-564, 2008.
16. P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer: "Geopolymer technology: the current state of the art", *Journal of Materials Science*, 42, 9, 2917-2933, 2007.

17. C. Shi, J. Qian: "High performance cementing materials from industrial slags – a review", *Resources, Conservation & Recycling*, Vol 29, 2000, pp 195-207.
18. S. Detphan, P. Chindapasirt: "Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16, 6, 720-726, 2009.
19. H. Xu, Q. Li, L. Shen, W. Wang, J. Zhai: "Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis", *Waste Management*, 30,4, 667-672, 2010.
20. Lancellotti, C. Ponzoni, L. Barbieri, C. Leonelli; "Alkali activation processes for incinerator residues management", *Waste Management*, 33, 1740-1749, 2013.
21. Islam, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, I. I. Bashar: "The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer mortar", *Materials & Design*, 56, 833-841, 2014.
22. R. Redden, N. Neithalath: "Microstructure, strength and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders", *Cement and Concrete Composites*, 45, 46-56, 2014.
23. Z. Sun, H. Cui, H. An, D. Tao, Y. Hu, J. Zhai, Q. Li: "Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramics", *Construction and Building Materials*, Vol 49, 2013, pp 281-287.
24. K.Srinivasan, A. Sivakumar: "Geopolymer Binders: A Need for Future Concrete Construction", *Hindawi Publishing Corporation ISRN Polymer Science*, Volume 2013, Article ID 509185, 8 pages, 2013.

<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/509185/>

25. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jimenez.: "Alkaline activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 87, 2004, pp. 1141-1145.
26. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 86, 2005, pp. 207-214.
27. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, M. Criado: "'Geopolymers': same basic chemistry, different microstructures", Materiales de Construcción, Vol. 54, 2004, pp. 77-91
<http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/249/295>
28. C. A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "In situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation", Langmuir, 23, 9076-9082, 2007.
29. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco: "Alkali-activated fly ashes. A cement for the future", Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999, pp. 1323-1329.
30. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator", Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, pp. 1984-1992.
31. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz: "Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the type of Alkaline Activator", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, 2003, 1389-1394.
32. Shi: "Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars", Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, pp.1789-1799.

33. Fernandez-Jimenez, J.G. Palomo, F. Puertas: "Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 1313-1321.
34. B.S. Gebregziabher, R. Thomas, S. Peethampan: "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 55, 2015, pp. 91-102.
35. P. Rovnanik, P. Bayer, P. Rovnanikova: "Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures", *Construction and Building Materials* 47, 1479-1487, 2013.
36. F. Puertas, M. Torres-Carasco: "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization", *Cement and Concrete Research*, Vol 57, 2014, pp. 95-104.
37. F. Puertas, C. Varga, M.M. Alonso: "Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 53, 2014, pp. 279-288.
38. M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez: "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products", *Fuel*, 84, 2048-2054, 2005.
39. J.W. Phair, J.S.J. van Deventer: "Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, 2002, pp. 4242-4251.
40. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez: "A review on alkaline activation: New analytical perspectives", *Materiales de Construcción*, Vol. 64, 2014, e022. ISSN-L: 0465-2746. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>

41. F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso, T. Vasquez: "Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp. 1625-1632.
42. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, G. Kovalchuk, L.M. Ordonez, M.C. Naranjo: "Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration", *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 2007, pp 2958-2966.
43. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. palomo: "Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 39, 2013, pp 82-92.
44. S. Jahanian, H. Rostami: "Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement", *Engineering Structures*, Vol. 23, 2001, pp. 736-742.
45. B. Majidi: "Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review", *Materials Technology*, Vol. 24, 2009, pp.79-87.
46. T. Bakharev: "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, 1233-1246.
47. T. Bakharev: "Resistance of geopolymer materials to acid attack", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, 658-670.
48. D. Papias, I.P. Giannopoulou, T.Perraki: "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 301, 2007, 246-254.
49. M.-R. Wang, D.-C. Jia, P.-G. He, Y. Zhou: "Microstructural and mechanical characterization of fly ash cenosphere/metakaolin-based geopolymeric composites", *Ceramics International*, Vol. 37, 2011, pp. 1661-1666.

50. Z. Baščarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, H. Marjanović, Z. Žujović, R. Petrović: "Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers", *Construction and Building Materials*, Vol. 41, 2013, pp. 570-579.
51. F. Winnefeld, A. Leemann, M. Lucuk, P. Svoboda, M. Neuroth: "Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials", *Construction and Building Materials*, Vol. 24, 2010, 1086-1093.
52. S. Kumar, R. Kumar, S.P. Mehrotra: "Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer", *Journal of Materials Science*, 45, 607-615, 2010.
53. D.M. Roy: "Alkali-activated cements. Opportunities and challenges", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 249-254.
54. R.S. Iyer, J.A. Scott: "Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 31, 2001, pp. 217-228.
55. M. Ahmaruzzaman: "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, 2010, pp. 327-363.
56. S.V. Vassilev, R. Menendez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona: "Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates", *Fuel*, Vol. 83, 2004, pp. 585-603.
57. Z. Xie, Y. Xi: "Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 1245-1249.

58. Q. Jueshi, S. Caijun, W. Zhi: "Activation of blended cements containing fly ash", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 1121-1127.
59. S.V. Vassilev, R. Menendez, D. Alvarez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona: "Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes", 2003., *Fuel*, 82, 14, 1793-1811.
60. B.G. Kutchko, A.G. Kim: "Fly ash characterization by SEM-EDS", *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 2537-2544.
61. S.V. Vassilev, R. Menendez, A.G. Borrego, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona: "Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates", 2004., *Fuel* 83, 11-12, 1563-1583.
62. S.V. Vassilev, R. Menendez: "Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues", 2005., *Fuel*, 84, 7-8, 973-991.
63. M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Bradić: "Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers", *Journal of Hazardous materials*, 181, 35-42, 2010.
64. M. Komljenović, Lj. Petrašinović, V. Bradić, Z. Baščarević, M. Ršumović: "Microstructural Characterization of Alkali-Activated Fly Ash, Proceedings of the 3rd Serbian Congress for Microscopy, 2007, September 25-28, Belgrade, Serbia, pp. 55-56.

65. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: "Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, 2009, pp. 608-619.
66. R.P. Williams, A. van Riessen: "Determination of the reactive component for geopolymer production using XRF and XRD", *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 3683-3692.
67. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements", *Fuel*, Vol. 82, 2003, pp. 2259-2265.
68. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey: "The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers", *Materials Letters*, Vol. 57, 2003, pp. 1272-1280.
69. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda: "Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity", *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 625-634.
70. E.I. Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund: "Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers", *Fuel*, 89, 992-996, 2010.
71. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado: "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 1204-1209.
72. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation", *Colloids and Surfaces A*, 318, 97-105, 2008.

73. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, DE. Macphee: "Effect of Calcium Additions on N–A–S–H Cementitious Gels", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, 2010, pp. 1934-1940.
74. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: "Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 211, 2002, pp. 49-66.
75. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo: "An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp. 671-679.
76. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 106, 2007, pp. 180-191.
77. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda: "Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction", *Fuel*, Vol. 85, 2006, 1960-1969.
78. L. Keyte: "What's wrong with Tarong?: the importance of coal fly ash glass chemistry in inorganic polymer synthesis", PhD Thesis, 2008, University of Melbourne, <https://minerva-access.unimelb.edu.au/handle/11343/38684>
79. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer: "Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, 3932-3941, 1999.
80. P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer: "Effect of Alkali Cations on Aluminium Incorporation in Geopolymeric Gels", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, 2005, 832-839.

81. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado: "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators", *Materiales de Construcción*, Vol. 56, 2006, 51-65.
82. E. Alvarez-Ayuso, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Moreno, M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, E. Vasquez, M. Barra: "Environmental, physical and structural characterization of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, 2008, pp. 175-183.
83. Z. Bašćarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, R. Petrović: "Impact of sodium sulfate solution on mechanical properties and structure of fly ash based geopolymers", *Materials and Structures*, DOI 10.1617/s11527-014-0325-4.
84. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer: "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, 1189-1200.
85. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "Attenuated Total Reflectance fourier transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging", *Langmuir*, Vol. 23, 2007, 8170-8179.
86. J.C. Swanepoel, C.A. Strydom: "Utilisation of fly ash in a geopolymeric structure", *Applied Geochemistry*, Vol. 17, 2002, 1143-1148.
87. Md.S. Badar, K. Kupwade-Patil, S.A. Bernal, J.L. Provis, E.N. Allouche: "Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes", *Construction and Building Materials*, Vol. 61, 2014, pp. 79-89.

88. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: "Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, 2009, pp. 620-631.
89. D. Hardjito: "Studies of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete", PhD Thesis, Curtin University of Technology, 2005,
http://espace.library.curtin.edu.au/cgi-bin/espace.pdf?file=/2008/09/16/file_1/18580
90. M.M.A. Abdullah, K. Hussin, M. Bnhussain, K.N. Ismail, W.M.W. Ibrahim: "Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement – A Review", *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, Vol. 6, 2011, pp. 35-44.
91. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz: "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, 2006, pp. 111-119.
92. V. Nikolić, M. Komljenović, Z. Bašćarević, N. Marjanović: "Characterization of Fly Ash-based Geopolymers activated with Sodium Silicate", *Proceedings of the 46th International October Conference on Mining and Metallurgy*, 01-04 October 2014, Bor Lake, Bor, Serbia, pp. 305-308.
93. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description", *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 3185-3192.
94. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, I. Sobrados, A. Palomo, J. Sanz: "Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, 2012, pp. 2799-2807.
95. E.D. Rodriguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Paya, J.M. Monzo, M.V. Borrachero: "Effect of nanosilica-based activators on the performance of an

- alkali-activated fly ash binder", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 35, 2013, pp. 1-11.
96. H.W. Nugteren, V.C.L. Butselaar-Orthlieb, M. Izquierdo: "High strength geopolymers produced from coal combustion fly ash", *Global NEST Journal*, Vol. 11, 2009, pp. 155-161.
97. K. Komnitsas, D. Zaharaki: "Geopolymerization: A review and prospects for the minerals industry", *Minerals Engineering*, Vol. 20, 2007, pp. 1261-1277.
98. P. Chindapasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, T. Cao: "High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 23, 2011, pp. 264-270.
99. A. van Riessen, N. Chen-Tan: "Beneficiation of Collie fly ash for synthesis of geopolymer: Part 2 – Geopolymers", *Fuel*, Vol. 111, 2013, pp. 829-835.
100. S. Kumar, R. Kumar: "Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer", *Ceramics International*, Vol. 37, 2011, pp. 533-541.
101. A.M. Rashad, S.R. Zeedan: "The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load", *Construction and Building Materials*, Vol. 25, 2011, pp. 3098-3107.
102. F. Škvara, T. Jilek, L. Kopecky: "Geopolymer materials based on fly ash", *Ceramics – Silikaty*, Vol. 49, 2005, 195-204.
103. T. Bakharev: "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 1224-1232.

104. F. Škvara, L. Kopecky, V. Šmilauer, Z. Bittnar: "Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, 2009, pp. 711-720.
105. J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J. van Deventer: "Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 336, 2009, pp. 57-63.
106. X. Guo, H. Shi, W.A. Dick: "Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, pp. 142-147.
107. E. Deir, B.S. Gebregziabher, S. Peethamparam: "Influence of starting material on the early age hydration kinetics, microstructure and composition of binding gel in alkali activated binder systems", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 48, 2014, pp. 108-117.
108. M. Steveson, K. Sagoe-Crentsil: "Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers", *Journal of Materials Science*, Vol. 40, 2005, pp. 4247-4259.
109. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa: "Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, 2009, pp. 44-50.
110. G. Kovalchuk, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: "Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II", *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp. 315-322.

111. F. Puertas, T. Amat, A. Fernandez-Jimenez, T. Vasquez: "Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 2031-2036.
112. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jimenez: "Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, 2004, pp. 1141-1145.
113. S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, L. Santoro: "Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products", *Waste Management*, Vol. 28, 2008, pp. 416-423.
114. U. Rattanasak, P. Chindaprasirt: "Influence of solution on the synthesis of fly ash geopolymer", *Minerals Engineering*, Vol. 22, 2009, pp. 1073-1078.
115. D. Ravikumar, S. Peethamparan, N. Neithalath: "Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, pp. 399-410.
- 116.** SRPS EN 197-1:2013
117. SRPS EN 196-3:2010, Metode ispitivanja cementa – Određivanje vremena vezivanja i stalnosti zapremine
118. M. Irfan Khan, K. Azizli, S. Sufian, Z. Man: "Sodium silicate-free geopolymers as coating materials: Effects of Na/Al and water/solid ratios on adhesion strength", *Ceramics International*, Vol. 41, 2015, pp. 2794-2805.
119. Sindhunata, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu: "Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, 2006, pp. 3559-3568.

120. S. Chitiraputhiran, N. Neithalath: "Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends", *Construction and Building Materials*, Vol. 45, 2013, pp. 233-242.
121. S. Puligilla, P. Mondal: "Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer", *Cement and Concrete Research*, Vol. 43, 2013, pp. 70-80.
122. D. Hardjito, C.C. Cheak, C.H.L. Ing: "Strength and Setting Times of Low Calcium Fly Ash-based Geopolymer Mortar", *Modern Applied Science*, Vol. 2, 2008, pp. 3-11.
123. SRPS B.C8.029:1979, Cement – Skupljanje cementnog maltera usled sušenja
124. Y. Ma, G. Ye: "The shrinkage of alkali activated fly ash", *Cement and Concrete Research*, Vol. 68, 2015, pp. 75-82.
125. C. Riddirud, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa: "Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 18, 2011, pp. 100-104.
126. F. Puertas, M. Palacios, A. Gil-Maroto, T. Vasquez: "Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 31, 2009, pp. 277-284.
127. J. Eun Oh, P.J.M. Monteiro, S.S Jun, S. Choi, S.M. Clark: "The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, 189-196.

128. V. Bilek: "Preparation and Stability of Alkali Activated Materials from Slag and Fly Ashes, Proceedings of the 12th International Ceramic Congress, part of CIMTEC 2010 – 12th ICC and 5th Forum on New Materials, (CD, part H), Montecatini Terme, Italy, June 6-11, 2010.
129. H. El-Didamony, A.A. Amer, H. A. Ela-ziz: "Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water", *Ceramics International*, 38, 3773-3780, 2012.
130. M.M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović: "Decalcification resistance of alkali-activated slag", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 233-234, 2012, pp. 112-121.
131. M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, V. Nikolić: "External sulfate attack on alkali-activated slag", *Construction and Building Materials*, Vol. 49, 2013, pp. 31-39.
132. F. Collins, J.G. Sanjayan: "Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete", *Cement and Concrete Research*, 30, 9, 1401-1406, 2000.
133. D. Krizan, B. Zivanović: "Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp. 1181-1188.
134. A.A. Melo Neto, M.A. Cincotto, W. Repette: "Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement", *Cement and Concrete Research*, 38, 565-574, 2008.
135. J.J. Thomas, A.J. Allen, H.M. Jennings: "Density and water content of nanoscale solid C-S-H formed in alkali-activated slag (AAS) paste and

- implications for chemical shrinkage", *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012, pp. 377-383.
136. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng: "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete", *Cement and Concrete Research*, 30, 1367-1374, 2000.
137. M. Palacios, F. Puertas: "Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 1358-1367.
138. M. Palacios, F. Puertas: "Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, 37, 691-702, 2007.
139. J. Bien: "Benefits of slag and fly ash", *Construction and Building Materials*, Vol. 10, 1996, pp. 309-314.
140. C. Shi, J. Qian: "High performance cementing materials from industrial slags – a review", *Resources, Conservation & Recycling*, Vol. 29, 2000, pp. 195-207.
141. B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton: "Supplementary cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 217-219.
142. M.H. Hubler, J.J. Thomas, H.M. Jennings: "Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 842-846.
143. L. Yongde, S. Yao: "Preliminary study on combined- alkali – slag paste materials", *Cement and Concrete Materials*, Vol. 30, 2000, pp. 963-966.

144. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane: "Activation of Algerian slag in mortars", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, 2009, pp. 542-547.
145. Z. Huaiwei, H. Xin: "An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 55, 2011, pp. 745-754.
146. J. Davidovits: "Application of Ca-based geopolymer with blast furnace slag, a review", *Proceedings of the Second International Slag Valorisation Symposium, the Transition to Sustainable Materials Management*, 18-20. April, 2011, Leuven, Belgium.
147. D. Križan: "Proučavanje procesa sinteze i hidratacije veziva na bazi alkalno aktivirane zgre visokih peći", doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2005.
148. M. Heikal, M.Y. Nassar, G. El-Sayed, S.M. Ibrahim: "Physico-chemical, mechanical, microstructure and durability characteristics of alkali activated Egyptian slag", *Construction and Building Materials*, Vol. 69, 60-72, 2014.
149. C. Li, H. Sun, L. Li: "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, pp. 1341-1349.
150. S.-D. Wang, K.L. Scrivener: "Hydration products of alkali activated slag cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, 1995, pp. 561-571.
151. H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, 1964 (Second Printing 1972), Volume I, Academic Press, London and New York.

152. H. Manzano, J.S. Dolado, A. Ayuela: "Aluminium Incorporation to Dreierketten Silicate Chains", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, 2009, pp. 2832-2839.
153. R.J. Myers, S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis: "Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model", *Langmuir*, Vol. 29, 2013, pp. 5294-5306.
154. S.-D. Wang, K.L. Scrivener: "²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkali-activated slag", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 769-774.
155. I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson: "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase", *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 1994, pp. 813-829.
156. P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit: "Triple-Quantum Two-Dimensional ²⁷Al Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminium Incorporation in Calcium Silicate Hydrates", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, 1998, pp. 12075-12082.
157. F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodriguez: "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, 2011, pp. 2043-2056.
158. M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach: "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 301-310.

159. J. Schneider, M.A. Cincotto, H. Panepucci: "²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 993-1001.
160. S.-D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt: "Factors affecting the strength of alkali-activated slag", *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 1994, pp. 1033-1043.
161. S.-D. Wang: "The role of sodium during the hydration of alkali-activated slag", *Advances in Cement Research*, Vol. 12, 2000, pp. 65-69.
162. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee: "Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, pp. 27-32.
163. S.-Y. Hong, F.P. Glasser: "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina", *Cement and Concrete Research*, 32, 1101-1111, 2002.
164. S.-Y. Hong, F.P. Glasser: "Alkali binding in cement phases. Part I. The C-S-H phase", *Cement and Concrete Research*, 29, 1893-1903, 1999.
165. C.K. Yip, J.S.J. van Deventer: "Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, 2003, pp. 3851-3860.
166. Buchwald, H. Hilbig, Ch. Kaps: "Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence of their composition", *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 2007, pp. 3024-3032.

167. M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld: "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali activated blast-furnace slag – Part II: Effect of Al_2O_3 ", *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012, pp. 74-83.
168. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng: "Sulfate attack on alkali-activated slag concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp. 211-216.
169. S.A. Bernal, R. San Nicolas, R.J. Myers, R.M. de Gutierrez, F. Puertas, J.S.J van Deventer, J.L. Provis: "MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders", *Cement and Concrete Research*, 57, 33-43, 2014.
170. S.A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, R.M. de Gutierrez: "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends", *Cement and Concrete Composites*, 33, 46-54, 2011.
171. A.R. Sakulich: "Characterization of Environmentally-Friendly Alkali Activated Slag Cements and Ancient Building Materials", PhD Thesis, 2009, Drexel University, Philadelphia
<https://idea.library.drexel.edu/islandora/object/idea%3A3209>
172. F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez, M.T. Blanco-Varela: "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34, 139-148, 2004.
173. Allahverdi, B. Shaverdi, E. Najafi Kani: "Influence of Sodium Oxide on Properties of Fresh and Hardened Paste of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag", *International Journal of Civil Engineering*, Vol. 8, 304-314, 2010.

174. F. Puertas, M. Palacios, T. Vazquez: "Carbonation process of alkali-activated slag mortars", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, 2006, pp. 3071-3082.
175. M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld: "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – Part I: Effect of MgO", *Cement and Concrete Research*, 41, 955-963, 2011.
176. A.R. Brough, M. Holloway, J. Sykes, A. Atkinson: "Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part II. The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30. 2000, pp. 1375-1379.
177. A.R. Brough, A. Atkinson: "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part. I. Strength, hydration and microstructure", *Cement and Concrete Research*, Vol 32, 2002, pp. 865-879.
178. M. Chi: "Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 35, 2012, pp. 240-245.
179. K.-H. Yang, J.-K. Song, A.F. Ashour, E.-T. Lee: "Properties of cementless mortars activated by sodium silicate", *Construction and Building Materials*, Vol. 22, 2008, pp. 1981-1989.
180. A.R. Sakulich, E. Anderson, C.L. Schauer, M.W. Barsoum: "Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete", *Materials and Structures*, Vol. 43, 2010, pp. 1025-1035.

181. S. Aydin, B. Baradan: "Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars", *Materials and Design*, Vol. 35, 2012, pp. 374-383.
182. K.-H. Yang, J.-K. Song, K.-S. Lee, A.F. Ashour: " Flow and Compressive Strength of Alkali-Activated Mortars", *ACI Materials Journal*, Vol. 106, 2009, pp. 50-58.
183. E. Altan, S.T. Erdogan: "Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, pp. 131-139.
184. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng: "Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp. 1619-1625.
185. V. Živica: "Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures", *Construction and Building Materials*, Vol. 21, 2007, pp. 1463-1469.
186. J.J. Chang: "A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 1005-1011.
187. Allahverdi, B. Shaverdi, E. Najfi Kani: "Influence of Sodium Oxide on Properties of Fresh and Hardened Paste of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag", *International Journal of Civil Engineering*, Vol. 8, 2010, pp. 304-314.
188. A. Aydin, B. Baradan: "Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars", *Composites: Part B*, Vol. 57, 2014, pp. 166-172.

189. F. Collins, J.G. Sanjayan: "Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, 791-798.
190. L.Y. Yang, Z.J. Jia, Y.M. Zhang, J.G. Dai: "Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali-activated slag pastes", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 57, 2015, pp. 1-7.
191. G. Ya-min, F. Yong-hao, Y. Duo, G. Yong-fan, Z. Chen-hui: "Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below- and about-normal temperature", *Construction and Building Materials*, Vol. 79, 2015, pp. 1-8.
192. F. Puertas, A. Gil-Maroto, M. Palacios, T. Amat: "Alkali-activated slag mortars reinforced with ar glassfibre. Performance and properties", *Materiales de Construcción*, Vol. 56, 2006, pp. 79-90.
193. C. Duran Atis, C. Bilim, O. Celik, O. Karahan: " Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, 2009, pp. 548-555.
194. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y-B. Cheng: "Alkali activation of Australian slag cements", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 113-120.
- 195.** J.I. Escalante Garcia, K. Campos-Venegas, A. Gorokhovskiy, A. Fernandez: "Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na₂O concentration and modulus", *Advances in Applied Ceramics*, 105, 4, 201-208, 2006.
196. Z. Li, S. Liu: "Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 19, 470-474, 2007.

197. M. Chi, R. Huang: "Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars", *Construction and Building Materials*, 40, 291-298, 2013.
198. N.K. Lee, H.K. Lee: "Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature", *Construction and Building Materials*, 47, 1201-1209, 2013.
199. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, M.T. Blanco, A. Palomo: "FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H", *Journal Sol-Gel Science Technology*, Vol. 45, 2008, pp. 63-72.
200. Garcia-Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez: "Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, 2009, pp. 147-153.
201. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, D.E. Macphee: "Compatibility studies between N–A–S–H and C–A–S–H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 923-931.
202. F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez: "Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes", *Cement and Concrete Composites*, 25, 287-292, 2003.
203. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer: "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash", *Cement and Concrete Composites*, 45, 125-135, 2014.

204. C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation", *Cement and Concrete Research*, 35, 1688-1697, 2005.
205. S.A. Bernal, R.M. de Gutierrez, J.L. Provis, V. Rose: "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, pp. 898-907.
206. J. Temuujin, A. van Riessen, R. Williams: "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 82-88, 2009.
207. P. Nath, P.K. Sarker: "Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition", *Construction and Building Materials*, Vol. 66, 2014, pp. 163-171.
208. S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R. San Nikolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. van Deventer: "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation", *Cement and Concrete Research*, 53, 127-144, 2013.
209. S.K. Nath, S. Kumar: "Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer", *Construction and Building Materials*, 38, 924-930, 2013.
210. H. Xu, W. Gong, L. Syltebo, K. Izzo, W. Lutze, I.L. Pegg: "Effect of blast furnace slag grades on fly ash based geopolymer paste", *Fuel*, Vol. 133, 2014, pp. 332-340.
211. J.G. Jang, N.K. Lee, H.K. Lee: "Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers", *Construction and Building Materials*, 50, 169-176, 2014.

212. N.K. Lee, J.G. Jang, H.K. Lee: "Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 53, 2014, pp. 239-248.
213. M. Guerrieri, J.G. Sanjayan: "Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures", *Fire and Materials*, Vol. 34, 2010, pp. 163-175.
214. F.-Q. Zhao, W. Ni, H.-J. Wang, H.-J. Liu: "Activated fly ash/slag blended cement", *Resources, Conservation & Recycling*, 52, 303-313, 2007.
215. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer: "Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes", *Construction and Building Materials*, Vol. 48, 2013, pp. 1187-1201.
216. A.M. Rashad: "Properties of alkali-activated fly ash concrete blended with slag", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 10,1, 57-64, 2013.
217. P.S. Deb, P. Nath, P.K. Sarker: "The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature", *Materials and Design*, Vol. 62, 2014, pp.32-39.
- 218.** S. Puligilla: "Understanding the role of slag on geopolymer hardening and microstructural development", PhD Thesis, University of Illinois, 2011, <https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/26051>
219. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey: "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products", *Journal of Hazardous Materials*, A139, 2007, pp. 506-513.

220. J.L. Provis, R.J. Myers, C.E. White, V. Rose, J.S.J. van Deventer: "X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders", *Cement and Concrete Research*, 42, 855-864, 2012.
221. V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E.L. Goldberg: "Interrelation between fine grinding and mechanical activation", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 44-45, 1996, pp. 181-185.
222. W. Bao-min, W. Li-jiu: "Development of studies and applications of activation techniques of fly ash", *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing, China, May 20-21, 2004, pp. 159-169.
<http://core.ac.uk/download/pdf/11346106.pdf#page=170>
223. T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh: "Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites", *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, 2012, pp. 22-48.
224. J. Fernandez-Bertran: "Mechanochemistry: an overview", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 71, 1999, pp. 581-586.
225. K. Sobolev: "Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 27, 2005, pp. 848-853.
226. Q. Zhang, F. Saito: "A review on mechanochemical syntheses of functional materials", *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, 2012, pp. 523-531.
227. P. Balaž: "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering", 2008, Springer, ISBN (Online): 978-3-540-74855-7

<http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-540-74855-7>

228. C. Suryanarayana: "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, 2001, pp. 1-184.
229. J. Monzo, J. Paya, E. Peris-Mora: "A preliminary study of fly ash granulometric influence on mortar strength", Cement and Concrete Research, 24, 791-796, 1994.
230. J. Paya, J. Monzo, E. Peris-Mora, M.V. Borrachero, R. Tercero, C. Pinillos: "Early-strength development of portland cement mortars containing air classified fly ashes", Cement and Concrete Research, 25, 2, 449-456, 1995.
231. R.A. Kruger: "Fly ash beneficiation in South Africa: creating new opportunities in the market-place", Fuel, 76, 8, 777-779, 1997.
232. K.Erdođdu, P. Türker: "Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars", Cement and Concrete Research, 28, 1217-1222, 1998.
233. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora: "Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes", Cement and Concrete Research, 25, 7, 1469-1479, 1995.
234. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, E. Gonzales-Lopez: "Mechanical treatment of fly ashes. Part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cements", Cement and Concrete Research, 26, 2, 225-235, 1996.
235. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora: "Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions: strength development of cement-fly ash mortar", Waste Management, Vol. 16, 1996, pp. 119-124.

236. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris and E. Gonzalez-Lopez: "Mechanical treatment of fly ashes. Part III: Studies on strength development of ground fly ashes (GFA) – cement mortars", *Cement and Concrete Research*, 27, 9, 1365-1377, 1997.
237. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, F. Amahjour: "Mechanical treatment of fly ashes. Part IV: Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, 30, 543-551, 2000.
238. P. Garces, L.G. Andion, E. Zornoza, M. Bonilla, J. Paya: "The effect of processed fly ashes on the durability and the corrosion of steel rebars embedded in cement-modified fly ash mortars", *Cement and Concrete Composites*, 32, 204-210, 2010.
239. F. Blanco, M.P. Garcia, J. Ayala: "Variation in fly ash properties with milling and acid leaching", *Fuel*, 84, 89-96, 2005.
240. F. Blanco, M.P. Garcia, J. Ayala, G. Mayoral, M.A. Garcia: "The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortar properties", *Fuel*, 85, 2018-2026.
241. S. Kumar, R. Kumar A. Bandopadhyay: "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries", *Resources, Conservation & Recycling*, 48, 301-314, 2006.
242. R. Kumar, S. Kumar, S.P. Mehrotra: "Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation", *Resources, Conservation & Recycling*, 52, 157-179, 2007.

243. P. Balaž, E. Dutkova: "Fine milling in applied mechanochemistry", *Minerals Engineering*, 22, 681-694, 2009.
244. P. Stellacci, L. Liberti, M. Hotarnicola, P.L. Bishop: "Valorization of coal fly ash by mechano-chemical activation Part II. Enhancing pozzolanic reactivity", *Chemical Engineering Journal*, 149, 19-24, 2009.
245. O. Senneca, P. Salatino, R. Chirone, L. Cortese, R. Solimene: "Mechanochemical activation of high-carbon fly ash for enhanced carbon reburning", *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 2743-2753, 2011.
246. A.A. Zaldivar-Cadena, I. Diaz-Peña, J.R. Gonzalez-Lopez, F. Vazquez-Acosta, A. Lopez-Cruz, O. Vazquez-Cuchillo, F. Vazquez-Rodriguez, L.M. Serrato-Arias: "Effect of Milling Time on Mechanical Properties of Fly Ash Incorporated Cement Mortars", *Advanced Materials Research*, Vol. 787, 2013, pp. 286-290.
247. P. Stellacci, L. Liberti, M. Hotarnicola, P.L. Bishop: "Valorization of coal fly ash by mechano-chemical activation Part I. Enhancing adsorption capacity", *Chemical Engineering Journal*, 149, 11-18, 2009.
248. J. Babu Rao, P. Harayanaswami, K. Siva Prasad: "Thermal stability of nano structured fly ash synthesized by high energy ball milling", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 5, 284-299, 2010.
249. J. Ryou: "Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechanochemical activation", *Materials Letters*, 58, 903-906, 2004.
250. M. Sadique, H. Al Hageim, W. Atherton, L. Seton, H. Dempster: "A new composite cementitious material for construction", *Construction and Building Materials*, 35, 846-855, 2012.

251. S. Kumar, R. Kumar: "Tailoring Geopolymer Properties Through Mechanical Activation of Fly Ash", Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, June 28 – June 30, 2010, Universita Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, 2010.
<http://www.claisse.info/2010%20papers/160.pdf>
http://eprints.nmlindia.org/2456/1/160_%28Italy_Conference%29.pdf
252. Sharma, K. Srivastava, V. Devra, A. Rani: "Modification in Properties of Fly Ash through Mechanical and Chemical Activation", American Chemical Science Journal, 2,4, 177-187, 2012.
253. G. Patil, S. Anandhan: "Ball Milling of Class-F Indian Fly Ash Obtained from a Thermal Power Station", International Journal of Energy Engineering, 2, 2, 57-62, 2012.
254. Z. Molnar, F. Kristaly, G. Mucsi: "Mechanical Activation of Deposited Brown Coal Fly Ash in Stirred Media Mill", Acta Physica Polonica A, Vol. 126, 2014, pp. 994-998. <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/126/a126z4p29.pdf>
255. S. Kumar, R. Kumar, T.C. Alex, A. Bandopadhyay, S.P. Mehrotra: "Influence of reactivity of fly ash on geopolymerization", Advances in Applied Ceramics, 106, 120-127, 2007.
256. J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen: "Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature", Journal of Materials Processing Technology, 209, 5276-5280, 2009.
257. N. Bouzoubaa, M.H. Zhang, A. Bilodeau, V.M. Malhotra: "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cement clinker", Cement and Concrete Research, Vol. 27, 1997, pp. 1861-1874.

258. S. Kumar, R. Kumar, T.C. Alex, A. Bandopadhyay, S.P. Mehrotra: "Effect of Mechanically Activated Fly ash on the Properties of Geopolymer Cement", Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005, published by Institut Geopolymere, France, edited by J. Davidovits, 113-116, 2005.

<https://www.google.rs/search?tbm=bks&hl=en&q=%E2%80%99%E2%80%99Effect+of+Mechanically+Activated+Fly+ash+on+the+Properties+of+Geopolymer+Cement>

259. G. Mucsi, Z. Molnar, S. Kumar: "Geopolymerisation of Mechanically Activated Lignite and Brown Coal Fly Ash", Acta Physica Polonica A, Vol. 126, 2014, pp. 994-998.

<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/126/a126z4p30.pdf>

260. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'", Cement and Concrete Research, Vol. 37, 2007, pp. 1590-1597.

261. J. Temuujin, W. Rickard, A. van Riessen: "Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications", Advanced Powder Technology, Vol. 24, 2013, pp. 495-498.

262. W.D.A. Rickard and A. van Riessen: "Thermal Character of Geopolymers Synthesized from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and α -Quartz", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 7, 2010, pp. 81-88.

263. W.D.A. Rickard, C.D. Borstel, A. van Riessen: "The effect of pre-treatment on the thermal performance of fly ash geopolymers", Thermochemica Acta, Vol. 573, 2013, 130-137.

-
264. A.M. Rashad, M.H. Khalil: "A preliminary study of alkali-activated slag blended with silica fume under the effect of thermal loads and thermal shock cycles", *Construction and Building Materials*, Vol. 40, 2013, pp. 522-532.
265. F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camoñes, M. Jamshidi, Y. Ding: "Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?", *Construction and Building Materials*, Vol. 30, 1012, pp. 400-405.
266. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, L. Lorenzen: "Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29, 1998, pp. 283-291.
267. C. Shi, A. Fernandez-Jimenez: "Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, 2006, pp. 1656-1663.
268. Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, C. Lin: "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, 2007, pp. 206-213.
269. Q. Li, Z. Sun, D. Tao, Z. Xu, P. Li, H. Cui, J. Zhai: "Immobilization of simulated radionuclide $^{133}\text{Cs}^+$ by fly ash-based geopolymer", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 262, 2013, pp. 325-331.
270. V. Nikolić, M. Komljenović, N. Marjanović, Z. Baščarević, R. Petrović: "Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash", *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 8479-8488.
271. Zdujić M, Jovalekić Č, Karanović Lj, Mitrić M, Poleti D, Skala D.: "Mechanochemical treatment of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder in air atmosphere", *Materials Science Engineering A*, Vol. 245, 1998, pp. 109-117.

272. Пројекат технолошког развоја "ГЕОПОЛИМЕРИ – Развој технологије за конверзију индустријског отпада у функционалне материјале", руководилац Др Мирослав Комљеновић, 2011-2014, ИМСИ, Универзитет у Београду, http://www.imsi.bg.ac.rs/sr/projekat_abstrakt_sr/?id_projekti=42&lang=sr
273. SRPS EN 196-1 (2008)
274. ASTM C618 - 12a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
275. S. Diamond: "On the Glass Present in Low-calcium and in High-Calcium Flyashes", Cement and Concrete Research, Vol. 13, 1983, pp. 459-464.
276. S.A. Bernal, R. Mejia de Gutierrez, J.L. Provis: "Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends", Construction and Building Materials 33, 99-108, 2012.
277. Higuera, C. Varga, J.G. Palomo, A. Gil-Maroto, T Vasquez, F. Puertas: "Mechanical behaviour of alkali-activated blast furnace slag-activated metakaolin blended pastes. Statistical study", Materiales de Construccion, 62, 163-181, 2012.
278. B. Rubio, M.T. Izquierdo, M.C. Mayoral, M.T. Bona, R.M. Martinez-Tarazona: "Preparation and characterization of carbon-enriched coal fly ash", Journal of Environmental Management, 88, 1562-1570, 2008.
279. Bapat JD. Mineral Admixtures in Cement and Concrete. CRC Press, Boca Raton: Taylor & Francis Group; 2012.

280. J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer: "The role of particle technology in developing sustainable construction materials", *Advanced Powder Technology*, Vol. 21, 2010, pp. 2-7.
281. Студија: Развој нових врста хидрауличних везива на бази електрофилтерског пепела термоелектрана, акроним: ХИВЕ-ЕФП, руководиоцац израде студије др Мирослав Комљеновић, 2008.
282. Ismail, S. A. Bernal, J.L. Provis, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer: "Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure", *Materials and Structures*, 46, 361-373, 2013.
283. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots: "(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement", *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3789-3797, 2006.
284. S-Y. Yoon, F.P. Glasser: "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina", *Cement and Concrete Research*, 32,1101-1111, 2002.
285. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates", *Langmuir*, 19, 8726-8734, 2003.
286. X. Fu, Q. Li, J. Zhai, G.Sheng, F. Li: "The physical-chemical characterization of mechanically-treated CFBC fly ash", *Cement and Concrete Composites*, 30, 220-226, 2008.
287. Hounsi AD, Lecomte-Hana GL, Djétéli G, Blanchart P. Kaolin-based geopolymers: "Effect of mechanical activation and curing process", *Construction and Building Materials*, Vol. 42, 2013, pp. 105-113.

288. Zhang Q, Saito F: "A review on mechanochemical synthesis of functional materials", *Advanced Powder Technology*, Vol. 53, 2012, pp. 523-531.
289. N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić: "Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation", *Construction and Building Materials*, 57, 151-162, 2014.
290. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: "The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerization", *Cement and Concrete Research*, 41, 210-216, 2011.
291. L. Weng, K. Sagoe-Crețsil: "Dissolution hydrolysis and condensation reaction during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems", *Journal of Materials Science*, 42, 2997-3006, 2007.
292. K. Sagoe-Crețsil, L. Weng: "Dissolution hydrolysis and condensation reaction during geopolymer synthesis: Part II—High Si/Al ratio systems", *Journal of Materials Science*, 42, 3007-3014, 2007.
293. Z. Baščarević, Lj. Petrašinović-Stojkanović, N. Jovanović, V. Bradić: "Characterization of Fly Ash from Serbian Power Plants: Morphology of the Fly Ash Particles", *Proceedings of the 3rd Serbian Congress for Microscopy*, September 25-28, Belgrade, Serbia, 49-50, 2007.
294. A.S. de Vargas, D.C.C. Dal Molin, A.C.F. Vilela, F.J. da Silva, B. Pavao, H. Veit: "The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 33, 2011, pp. 653-660.

295. R. Hela, D. Orsakova: "The Mechanical Activation of Fly Ash", *Procedia Engineering*, Vol. 65, 2013, pp. 87-93.
296. H. Li, D. Xu, S. Feng, B. Shang: "Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system", *Construction and Building Materials*, Vol. 52, 2014, pp. 422-427.
297. De Silva P, Sagoe-Crenstil K, Sirivivatnanon V.: Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cem Concr Res* 2007; 37: 512–518.
298. Weng L, Sagoe-Crenstil K, Brown T, Song S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Mater Sci Eng B* 2005; 117: 163–168.
299. Hajimohammadi A, Provis JL, van Deventer JSJ. Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation. *Chem Mater* 2010; 22: 5199–5208.
300. J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results", *Chemistry of Materials*, 17, 3075-3085, 2005.
301. M. Rowles and B. O'Connor: "Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite", *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1161-1165, 2003.
302. J.P. Hos, P.G. McCormick: "Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer", *Journal of Materials Science*, 37, 2311-2316, 2002.

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Мр Наташа Марјановић (девојачко презиме Јовановић), рођена је 13.04.1973. године у Београду, где завршила основну школу и гимназију. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду уписала је школске 1992/1993 године. Дипломирала је 04.05.2001. године на смеру минералогиија и кристалографија, са просечном оценом 8,22 током студија.

Магистарске студије уписала је 2002. године на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду, на смеру минералогиија индустријских продуката. Магистарску тезу под називом: "Синтеза портланд-цементног клинкера са електрофилтерским пепелом термоелектране "Никола Тесла" као сировинском компонентом" одбранила је 24.12.2008. године и тиме стекла академски назив магистра техничких наука у области геологије – минералогиије индустријских продуката.

Од октобра 2001. године запослена је у Институту за мултидисциплинарна истраживања (тадашњи назив Центар за мултидисциплинарне студије) Универзитета у Београду. У досадашњем раду учествовала је у реализацији три национална пројекта у оквиру програма технолошког развоја (МХТ.2.06.0053.Б/2, ТР6720Б и ТР19001) и четири међународна пројекта из EUREKA програма (Е!2936, Е!3688, Е!3824 и Е!5415). Тренутно је ангажована на националном пројекту ТР34026 под покровитељством Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије и учествује у COST акцији TU1301.

Мр Наташа Марјановић је аутор и коаутор укупно 41 радова публикованих у научним часописима и саопштених на научним скуповима. Од тога, 8 радова је публиковано у врхунским научним часописима међународног значаја (М21) и 1 у научном часопису међународног значаја (М23). Из области истраживања из које је предложена тема докторске дисертације до сада је објављено 8 радова у врхунским научним часописима међународног значаја, а 7 радова је саопштено на скуповима међународног значаја (М33).

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Наташа Марјановић _____

Број индекса _____

Студијски програм _____ Хемија и хемијска технологија _____

Наслов рада __ Синтеза и карактеризација везивних материјала на бази алкално активираниог електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи

Ментор _Проф. др Рада Петровић, др Мирослав Комљеновић (коментори)_____

Потписани/а _____ Наташа Марјановић _____

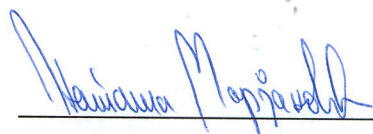
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 26.08.2015.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација везивних материјала на бази алкално активираниог
електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 26.08.2015

Потпис докторанда

Александар Марковић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.