

ALKALIJSKO AKTIVIRANI MATERIALI NA OSNOVI JEKLARSKIH ŽLINDER

Mark Češnovar

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: dr. Vilma Ducman, Zavod za gradbeništvo Slovenije, 1000 Ljubljana, Slovenija

Somentor: prof. dr. Srečo Davor Škapin, Mednarodna podiplomska šola »Jožef Stefan« in Institut »Jožef Stefan«, 1000 Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Andraž Kocjan, predsednik, Mednarodna podiplomska šola »Jožef Stefan« in Institut »Jožef Stefan«, 1000 Ljubljana, Slovenija

izr. prof. dr. Romana Cerc Korošec, članica, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, 1000 Ljubljana, Slovenija

dr. Tadeja Kosec, članica, Zavod za gradbeništvo Slovenije, 1000 Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Mark Češnovar

ALKALIJSKO AKTIVIRANI MATERIALI NA OSNOVI JEKLARSKIH ŽLINDER

Doktorska disertacija

ALKALI-ACTIVATED STEEL SLAG- BASED MATERIALS

Doctoral Dissertation

Mentor: dr. Vilma Ducman

Somentor: prof. dr. Srečo Davor Škapin

Ljubljana, Slovenija, november 2022

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici dr. Vilmi Ducman za usmerjanje, deljenje bogatega znanja o alkalijsko aktiviranih materialih, potrpežljivost ter za osebno podporo v času nastajanja tega dela. Prav tako se zahvaljujem somentorju prof. dr. Sreču Davorju Škapinu, za strokovne nasvete in za kritičen pregled tega dela.

Posebno se zahvaljujem dr. Katji Traven za vso pomoč pri objavi znanstvenih prispevkov, ki so del te naloge in za zelo dobro sodelovanje na projektu Flow. Prav tako se zahvaljujem kolektivu laboratorija za cemente, malte in keramiko Zavoda za gradbeništvo Slovenije za pomoč pri izvedbi eksperimentalnega dela.

Zahvaljujem se dr. Jakobu Königu z IJS za meritve toplotnih prevodnosti in za vse produktivne razgovore na temo naloge. Zahvala gre tudi komisiji za oceno dela, Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana za izvedbo programa senzorske tehnologije in pomoč pri študijskih zadevah. Zahvaljujem se Ministrstvu za izobraževanje, znanost in šport za sofinanciranje doktorskega študija ter vsem partnerjem projekta Flow (ID 94, 2017, ERA-MIN 2 in MIZŠ).

Povzetek

Alkalijska aktivacija je kemijski proces, pri katerem se aluminosilikati raztapljajo v bazičnem mediju pri sobni temperaturi in nato utrjujejo z reakcijo kondenzacije. Alkalijsko aktivirani materiali (AAM), znani tudi pod imenom geopolimeri, so anorganski aluminosilikatni materiali, ki se izdelujejo pretežno z uporabo elektrofilitrskih pepelov in metalurških žlinder ali kalciniranih glin (na primer metakaolina), ki vsebujejo visoke deleže Al in Si oksidov v amorfni obliki z dobro topnostjo v bazičnem mediju. Alkalijsko aktivirani materiali imajo visok potencial, da nadomestijo gradbene materiale, kot so cement in drugi izdelki v gradbeništvu ali sorodni industriji. Dodatna prednost te tehnologije je možnost uporabe sekundarnih materialov, kot so žlindre iz različnih metalurških procesov. Alkalijsko aktivirani materiali na osnovi jeklarske žlindre imajo dobre mehanske lastnosti, so ognjevarni in odporni na visoke temperature ter v primeru, da so izdelani z nizko gostoto, tudi toplotno izolativni. Več vrst žlinder bogatih z aluminosilikati se lahko uporabi pri alkalijski aktivaciji.

V disertaciji je opisana alkalijska aktivacija (AA) jeklarske žlindre iz elektro obločne peči (EOP) in žlindre iz ponovce iz dveh slovenskih jeklarn z namenom študija naslednjih procesov oziroma mehanizmov:

1. V študiji vpliva velikosti delcev na alkalijsko aktivacijo in mehanske lastnosti sem uporabil žlindro z različno porazdelitvijo velikosti delcev ($d < 63 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m} < d < 90 \mu\text{m}$ in $90 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$). Manjši delci imajo veliko specifično površino in s tem v kombinaciji z visoko reaktivnostjo lahko pripravimo penjene materiale z visoko tlačno trdnostjo.

Razvoj trdnosti AAM sem raziskoval pri različni temperaturi (nega) po vgradnji, ko nastopi utrjevanje, in sicer pri sobni temperaturi in v toplotni komori pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in $90 \text{ }^\circ\text{C}$, po 1 dnevu, 3 dneh, 7 dneh in 28 dneh. Višje tlačne trdnosti se lahko doseže z nego pri povišani temperaturi $70 \text{ }^\circ\text{C}$ v nekaj dneh ali pri sobni temperaturi v 28 dneh, saj je reakcija alkalijske aktivacije pri teh pogojih izboljšana. Stopnjo reakcije AA pri povišanih temperaturah sem zasledoval z uporabo FTIR spektroskopije in pri frekvenci $970 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ detektiral nihanje vezi Si-O-Si in Si-O-Al.

2. Deformacijo alkalijsko aktiviranih materialov sem določal z metodo zasledovanja avtogene obremenitve cementnih past in malt po postopku ASTM C1698-19 ter vzporedno z meritvijo skrčka pri različni negi (sobna temperatura, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ in $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ter pri 30 % in 90 % relativni vlažnosti) v prvih treh dneh po začetku reakcije. Deformacijo v zgodnji fazi nege povzroča predvsem raztapljanje aluminosilikatov, tvorba gelov, sestavljenih iz nanodelcev zeolita. Različna stopnja kondenzacije povzroči sorazmerno spremembo v mikrostrukturi. Med procesom avtogenega zgoščevanja se v materialu ohranja enaka količina tekočine, kot je bila dodana med postopkom priprave materiala. Hidratacija vodi k preurejanju mikrostrukture, večji zgostitvi in večji deformaciji AAM. V primeru nege pri višji zračni vlagi se stopnja hidratacije ne poveča, kapilare se napolnijo s tekočino, zaradi katere se poveča volumen gela, zniža se gostota in posledično je nižja deformacija kot v primeru nege pri nižji vlagi, pri

kateri večji del tekočine izpari iz por, pri čemer se gostota materiala poveča.

3. Pri raziskavah alkalijsko aktiviranih pen (porozni material) sem raziskal vpliv penilcev, dodatkov za znižanje površinske napetosti ter dodatek vlaken na mehanske lastnosti, poroznost in gostoto. Ugotovljeno je bilo, da se v primeru uporabe vodikovega peroksida (0,5 ut. %) in Na-perborata (2,5 ut. %) ter ob dodatku stabilizatorja (1 ut. %, neionski surfaktant Triton x-100) tvorijo enakomerno porazdeljene velike pore, ki znižajo gostoto pen ($0,4 \text{ g/cm}^3$). Takšne pene izkazujejo visoko toplotno izolativnost ($\sim 100 \text{ mW/mK}$). Z vgradnjo polipropilenskih vlaken (0,07 ut. %) se doseže višja tlačna trdnost pen (1,6 MPa).

Karakterizacija prekurzorjev in končnih materialov je bilo opravljeno z analiznimi tehnikami, kot so: rentgenska praškovna difrakcija (XRD), rentgenska fluorescenca (XRF), FTIR spektroskopija, meritev specifične površine z adsorpcijo plinov (BET), meritev poroznosti s Hg intruzijo (MIP), merjenje mehanskih lastnosti, vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in meritev toplotne prevodnosti (HFM).

Abstract

Alkali activation is a chemical process in which aluminosilicate-rich materials that dissolve in basic media at room temperature form binding phases by polycondensation. Alkali-activated materials (AAM), also called geopolymers, are inorganic aluminosilicate-based materials produced mainly from fly ashes and metallurgical slags or clays with high Al and Si content and high solubility in basic media. The alkali-activated materials (AAM) are promising substitutes for binders such as cement or other products in construction and industry. With this technology, it is possible to transform secondary materials, such as metallurgical byproducts like slags, into a new group of useful construction products. Steel slag-based alkali-activated materials have high mechanical strength, good fire resistance and high thermal resistance at elevated temperatures, and in the case of low density (lightweight foams), low thermal conductivity. Steel slags are by-products of high-temperature metallurgical processes, used primarily to separate metal from nonmetal. Various types of slags with high aluminosilicate content can be used for the alkali activation process.

In the present work, electric arc furnace steel slag (EAFS) and ladle furnace basic white slag (LS) from the Slovenian metallurgical industry were selected and investigated as raw materials for alkali activation:

1. Different particle sizes ($d < 63$, $63 < d < 90$, and $90 < d < 125 \mu\text{m}$) of slags were used to study the effect of fraction on alkali activation and resulting mechanical properties. Smaller particles result in the largest surface area and thus higher reactivity and higher compressive strength.

Strength development at room temperature and in a heat chamber at 50, 70, and 90 °C and the effects of curing time for 1, 3, 7, and 28 days. High compressive strengths can be achieved by curing at elevated temperature such as 70 °C for a few days or at room temperature for 28 days. The AA reaction rate at elevated temperatures is detected by FTIR at a frequency of 970 - 1160 cm^{-1} , which is due to the vibration of the Si-O-Si and Si-O-Al bonds.

2. The early shrinkage behavior of AA slag-based pastes in terms of autogenous deformation according to standard test method for autogenous strain of cement paste and mortar ASTM C1698-19, and the effects of temperature (room, 40, 60 °C) and humidity (30 and 90% of RH) were studied. Deformation is caused by dissolution of aluminosilicates, formation of gels from nanozeolites, and bonding and polymerization of Al with Si present. Different amounts of the resulting products cause a proportional change in the microstructure. During the autogenous deformation process, a certain amount of liquid added during the process is retained in the material. The hydration leads to a restructuring of the microstructure, greater densification and more deformation. When curing at higher humidity, hydration does not increase, the pores are filled with liquid, which increases the volume of the gel, decreases the density and deformation is less than when maintaining at lower humidity, when part of the liquid evaporates from the pores.

3. The mechanical properties of alkali-activated lightweight samples were determined using foaming agents, additives, and fibers to optimize the activation reaction process and pore distribution to achieve low density and thermal conductivity. Uniformly distributed pores were found using hydrogen peroxide (0.5 wt%) and Na-perborate (2.5 wt%) with stabilizer (1 wt%, nonionic Triton x-100). The density was reduced to 0.4 g/cm³ and the thermal insulation was improved to ~100 mW / mK. Adequate compressive strength (1.6 MPa) is achieved by fiber reinforcement with polypropylene fibers (0.07 wt%).

The starting materials and samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area with adsorption of gas molecules (BET), Hg intrusion porosity (MIP), mechanical properties measurements, scanning electron microscopy (SEM) and heat flux measurement (HFM).

Kazalo

Slike.....	xiii
Tabele.....	xvii
Kratice	xix
1 Uvod	1
1.1 Alkalijsko aktivirani materiali	1
1.2 Prekurzorji	4
1.2.1 AAM iz žlinder	5
1.3 Aktivatorji.....	6
1.4 Vplivni parametri pri načrtovanju AAM	7
1.4.1 Načrtovanje sestav	7
1.4.2 Lastnosti prekurzorja.....	8
1.4.3 Nega AAM.....	9
1.4.4 Deformacija AAM	11
1.5 AA izolacijske pene	13
Namen doktorskega dela in hipoteze	15
2 Materiali in metode.....	17
2.1 Materiali.....	17
2.2 Sintezne metode	18
2.2.1 Raziskava vpliva velikosti delcev	18
2.2.2 Določanje optimalne mešanice za pripravo AAM.....	20
2.2.3 Raziskava krčenja AAM	20
2.2.4 Sinteza poroznih AAM	21
2.3 Analizne metode	22
3 Rezultati in diskusija	25
3.1 Fazna in mikrostrukturalna analiza žlinder.....	25
3.2 Raziskava vpliva velikosti delcev prekurzorja na razvoj mehanskih lastnosti AAM.....	28
3.2.1 Porazdelitev velikosti in specifična površina delcev	28
3.2.2 Analiza žlindre A s FTIR.....	30
3.2.3 Upogibna in tlačna trdnost v odvisnosti od velikosti delcev prekurzorja.....	31
3.3 Določitev optimalne mešanice in študija vpliva temperature in časa nege na mehanske lastnosti in mikrostrukturo	37
3.3.1 Mehanske lastnosti	37
3.3.2 FTIR analiza.....	41
3.3.2 Rentgenska analiza	43
3.3.3 Poroznost AAM.....	44
3.3.4 Mikrostruktura	46

3.9 Deformacije v začetni fazi pri različnih pogojih nege.....	49
3.9.1 Krčenje zaradi sušenja	49
3.9.2 Avtogeno krčenje in sušenje s kontrolirano vlago.....	50
3.9.3 Delni površinski tlak.....	52
3.9.4 Mehanske lastnosti	55
3.9.5 Mikrostruktura	55
3.10 Lahki alkalijsko aktivirani materiali.....	57
3.10.1 Izdelava lahkih AAM	57
3.10.2 Karakterizacija lahkih AAM	58
3.10.3 Vpliv vlaken na mehanske lastnosti	60
3.10.4 Mikrostruktura lahkih AAM.....	61
3.11 Izdelava plošč večjih dimenzij AAP	64
Zaključki	67
Literatura.....	71
Bibliografija	83

Slike

Slika 1: Ogljični odtis pri proizvodnji alkalijsko aktiviranih materialov <i>E-crete</i> v primerjavi s proizvodi na osnovi cementa [12].	2
Slika 2. a) Prikaz teorije nastanka amorfnega gela ter zeolitov med procesom alkalijske aktivacije [12], b) Shema geopolimernih 3-D struktur v alkalijsko aktiviranem materialu [5] in c) SEM mikrostruktura AAM na osnovi EFP [12].	4
Slika 3. SEM posnetek AAM penjenega z 1 ut.% H ₂ O ₂ [110].	13
Slika 4. a) Posnetek rotacijskega krogelnega mlina (ZAG, Slovenija) in b) nihajnega sejala z žlindro <i>in situ</i> (Fritsch, Nemčija).	18
Slika 5. a) Homogenizirana mešanica (AA pasta) ter b) utrjeni vzorci AAM po negi na 70 °C za 72 ur.	19
Slika 6. Univerzalni stroj ToniNORM za meritev upogibne ter tlačne trdnosti vzorcev.	23
Slika 7. Vrstični elektronski mikroskop Jeol JSM_IT500 LV.	23
Slika 8. Slika živosrebrnega porozimetra Micromeritics AutoPore IV.	24
Slika 9. a) postavitev vzorcev za meritev avtogene deformacije AAM, b) shema meritve delnega tlaka (AAP – alkalijsko aktivirana pasta, F.T. – merilni transponder, A.B. – nastavljivi vijak, C.T.– merilna cev, S.F. – ohišje priprave).	24
Slika 10. Rentgenska difraktograma žlinder (a) A in (b) R.	26
Slika 11. SEM posnetek po mletju: a) žlindra A in b) žlindra R. Z 1, 2 in 3 so označena zrna, ki predstavljajo večji del obeh žlinder in na katerih je bila opravljena EDS analiza.	27
Slika 12. Porazdelitev velikosti delcev žlindre A (a) in žlindre R (b) frakcija 63 μm.	28
Slika 13. Porazdelitev velikosti delcev žlindre A (a) in žlindre B (b) , frakcija 90 μm.	29
Slika 14. Porazdelitev velikosti delcev žlindre A (a) in žlindre R (b) , frakcija 125 μm.	29
Slika 15. FTIR spekter različnih frakcij žlindre A.	31
Slika 16. Vrednosti upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti v odvisnosti od velikosti delcev prekursorja.	32
Slika 17. <i>In situ</i> FTIR vzorca AKS 90–125 v časovni odvisnosti med nego.	33
Slika 18. Detajl spremembe signala v območju med 920 cm ⁻¹ in 1020 cm ⁻¹ .	34
Slika 19. SEM posnetek vzorca: a) AKS63 z EDS analizo na zrnih, označenih z modro (178), z oranžno (219) in rdečo (223), ter vzorca b) 1AKS90–125 z EDS analizo na zrnih, označenih z modro (155), oranžno (170), vijolično (164) in rdečo (174).	36
Slika 20. Upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti vzorcev AAM, pripravljenih iz različnih deležev obeh žlinder.	38

Slika 21. Model spremembe a) upogibne trdnosti ter b) tlačne trdnosti v odvisnosti od vsebnosti razmerja žlinder A in R pri količini 0–100 ut. %.	39
Slika 22. Upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti vzorcev AR 1/1, merjenih po negi, pri različnih pogojih (S.T.- sobna temperatura).	40
Slika 23. Spremembe tlačne trdnosti vzorcev v odvisnosti od časa (0–39 dni) in temperature nege (20–90 °C).	41
Slika 24. FTIR spektri, posneti za žlindri, aktivator in v različnih intervalih za vzorec AAM, negovan na sobni temperaturi.	42
Slika 25. FTIR analiza nihanja vezi Si-O-Si ali Si-O-Al za AAM, negovane pri različni temperaturi (Sobna t. – 90 °C).	43
Slika 26. a) Rentgenski difraktogram vzorca, negovanega na 70 °C 3 dni, ter b) količina amorfne in kristaliničnih faz v vzorcu po Rietveldu (v ut. %).	44
Slika 27. a) Poroznost vzorcev po dnevu nege in b) poroznost vzorcev po 3 dneh nege.	45
Slika 28. SEM posnetki vzorcev AAM po negi: a) sobna temp. (28 dni), b) 50 °C (1 dan), c) 50 °C (3 dni) in d) 90 °C (1 dan).	47
Slika 29. EDS analiza na vzorcu sestave AR 1/1, negovanem na 70 °C 1 dan.	48
Slika 30. Skrčec zaradi sušenja pri sobni temperaturi, pri 50 °C, 70 °C in pri 90 °C.	49
Slika 31. Sprememba mase zaradi sušenja pri sobni temperaturi, pri 50 °C, 70 °C in pri 90 °C.	49
Slika 32. Deformacija zaradi avtogene obremenitve na sobni temperaturi, pri 40 °C in pri 60 °C.	51
Slika 33. Deformacija pri sušenju pri sobni temperaturi, pri 40 °C in pri 60 °C in z a) 30 % in b) 90 % vlago.	52
Slika 34. Površinski tlak pod pogoji nege pri a) sobni temp. z vlago 30 in 90 % in hidroizoliranimi pogoji (A-avtogeno), b) z vlago 30 in 90 % in avtogeno pri 40 °C, c) z vlago 30, 90 % in avtogeno pri 60 °C.	54
Slika 35. Gostota (ρ), upogibna (σ_U) in tlačna trdnost (σ_T) vzorcev AAM, izpostavljenih različnim pogojem nege.	55
Slika 36. SEM posnetki z nego; a) v zaprtem kalupu na sobni temperaturi, b) v zaprtem kalupu pri 60 °C, c) v odprtem kalupu na sobni temperaturi in pri vlažnosti 30 %, d) v odprtem kalupu pri 60 °C in 30 % RH, e) EDS spekter je bil posnet na vzorcu, ki je na sliki 36 a označen kot detajl 4.	56
Slika 37. Optični posnetki površine vzorcev pen AAM sestav; a) P1 (1,5 ut.% NaBO ₃ · H ₂ O), b) P2 (3 ut.% H ₂ O ₂), c) P3/1 (4 ut.% H ₂ O ₂), d) P3/2 (5 ut.% H ₂ O ₂), e) P4 (3,5 ut.% H ₂ O ₂), f) P5 (0,5 ut.% H ₂ O ₂ + 2,5 ut.% NaBO ₃ · H ₂ O), g) N1 (2,5 ut.% Na ₂ CO ₃ · 1,5H ₂ O ₂), h) V6 (3 ut.% H ₂ O ₂ + 1 ut.% Na ₂ CO ₃ · 1,5H ₂ O ₂). Velikost merila je 1 mm.	58
Slika 38. Sliki vzorcev: a) vzorec s sestavo P4 po meritvi mehanskih lastnosti, b) vzorec s sestavo P3/2, ki je bil pripravljen za meritev toplotne prevodnosti.	59
Slika 39. Upogibne in tlačne trdnosti ter gostota vzorcev penjenih AAM.	59
Slika 40. Toplotne prevodnosti in gostote vzorcev penjenih AAM.	60
Slika 41. Gostota, upogibna in tlačna trdnost vzorcev lahkih AAM pen, utrjenih z različnimi vlakni (PP – polipropilenska, PVA – polivinilalkoholna, B – bazaltna, C – celulozna, S – jeklena, MW – steklena, WF – lesna).	61
Slika 42. SEM posnetek prereza vzorca pene PP AAM, utrjenega s PP vlakni, pri povečavi a) 37 × in b) 750 ×.	61

Slika 43. SEM posnetek prereza vzorca pene PVA AAM, utrjenega s PVA vlakni, pri povečavi a) 35 × in b) 370 ×.	62
Slika 44. SEM posnetek prereza vzorca pene B AAM, utrjenega z bazaltnimi vlakni, pri povečavi a) 100 × in b) 950 ×.	62
Slika 45. SEM posnetek prereza vzorca pene C AAM, utrjenega s celuloznimi vlakni, pri povečavi a) 35 × in b) 350 ×.	63
Slika 46. SEM posnetek površine vzorca pene S AAM, utrjenega z jeklenimi vlakni pri povečavi a) 35 × in b) 50 ×.	63
Slika 47. SEM posnetek prereza vzorca pene MW AAM, utrjenega s steklenimi vlakni, pri povečavi a) 35 × in b) 50 ×.	64
Slika 48. SEM posnetek prereza vzorca pene WF AAM, utrjenega z lesnimi vlakni, pri povečavi a) 35 × in b) 550 ×.	64
Slika 49. Nega večjih plošč v vlažilni komori.	65
Slika 50. Slika plošče sestave P5, 40 cm × 40 cm × 5 cm.	65

Tabele

Tabela 1. Tlačna trdnost AAM na osnovi EFP v odvisnosti od časa in temperature nege [55].....	10
Tabela 2. Sestava uporabljenih aktivatorjev.....	17
Tabela 3. Lastnosti uporabljenih vlaken.....	18
Tabela 4. Mešanice za pripravo vzorcev za študij vpliva velikosti delcev (ut. %) na končne lastnosti AAM.....	19
Tabela 5. Mešanice za raziskavo vpliva nege na mehanske lastnosti (ut. %).....	20
Tabela 6. Mešanice za pripravo vzorcev za študijo utrjevanja penastih AAM z vlakni (ut. %).....	21
Tabela 7. Mešanice za pripravo vzorcev za študijo toplotne prevodnosti v odvisnosti od poroznosti (ut. %).....	22
Tabela 8. Kemijska sestava, opravljena z XRF, pri uporabljenih žlindrah (ut. %).....	25
Tabela 9. Velikost delcev žlinder v odvisnosti od frakcije.....	28
Tabela 10. Količina izluženega Al in Si v 10 M raztopini NaOH.....	30
Tabela 11. Rezultati merjenja poroznosti MIP.....	33
Tabela 12. Poroznosti pri sobni temperaturi po 28 dneh nege in pri 50, 70 ter 90 °C po dnevu in treh dneh nege.....	46
Tabela 13. Posnetki površine vzorcev pri sobni temperaturi in pri 50, 70 in 90 °C po 70, 260 in 300 minutah nege.....	50
Tabela 14. Povprečna velikost por.....	58

Kratice

AAM.....	Alkalijsko aktivirani material
AAP.....	Alkalijsko aktivirane pene
Žlindra A.....	Jeklarska žlindra iz elektroobločne peči
Žlindra R.....	Jeklarska rafinacijska žlindra iz ponovce
EFP.....	Elektrofiltrski pepel
SEM.....	Vrstični elektronski mikroskop
BSE.....	Povratno sipani elektroni (Back-scattered electron)
EDS.....	Energijsko disperzijska analiza
NaOH.....	Natrijev hidroksid
KOH.....	Kalijev hidroksid
$M_xAl_xSi_{1-x}O_2 \cdot yH_2O$	Zeolit (M predstavlja tudi H^+)
$Na_2O \cdot nSiO_2$	Natrijevo vodno steklo
$K_2O \cdot nSiO_2$	Kalijevo vodno steklo
Na_2CO_3	Natrijev karbonat
K_2CO_3	Kalijev karbonat
$NaBO_3 \cdot nH_2O$	Natrijev perborat
H_2O_2	Vodikov peroksid
C-S-H.....	Kalcijev silikatni hidrat
C-A-S-H.....	Kalcijev aluminijev-silikatni hidrat
N-A-S-H.....	Natrijev aluminijev-silikatni hidrat
OPC.....	Klasični portlandski cement
M^+	Alkalijski ion
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	Mervinit
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit
$FeCr_2O_4$	Kromit
SiO_2	Kremen
MgO	Periklaz
Al_2O_3	Korund
$Ca_2Al[AlSiO_7]$	Gelenit
$Fe^{2+}O$	Vustit
$Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$	Ankerit
$Mg(OH)_2$	Brucit
Ca_2SiO_4	Larnit
$CaTiO_3$	Perovskit
$CaCO_3$	Kalcit
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	Majenit
$Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	Sodalit
$Na_2Al_2Si_4O_{12}$	Na-kabazit
$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}$	Na-filipsit
$Na_2Al_3Si_5O_{16}$	P-zeolit
$K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2$	Ilitna glina (hidromica)
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Kaolinit
$Al_2Si_2O_7$	Metakaolin

$(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Montmorilonit
$(\text{Mg,Al})_2[\text{OH} \text{Si}_4\text{O}_{10}] \dots\dots$	Poligorskit
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \dots\dots\dots$	Natrijev perkarbonat
$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \dots\dots\dots$	Natrijev dodecilsulfat
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n (n=9-10) \dots$	Triton X-100

1 Uvod

1.1 Alkalijsko aktivirani materiali

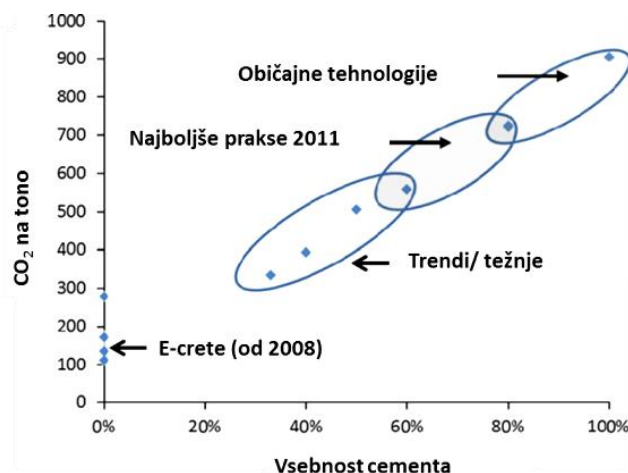
Tehnologija alkalijske aktivacije (AA) z NaOH in KOH izvira iz leta 1930, s katero so sprva določevali aktivni del granulirane plavžne žindre ter s tem njeno primernost za dodatek v portlandski cement [1]. V letu 1940 pa je belgijski raziskovalec Purdon pri študiji aktivnosti žlinder ugotovil, da te po reakciji z alkalijami lahko tvorijo hitro strjujoče samostojno vezivo [2, 3]. Kasneje so iz tako pripravljenih granuliranih plavžnih žlinder začeli proizvajati alkalijsko aktivirane "Trief" cemente, ki so se uporabljali v primerih, ko so bile zahteve po manjšem krčenju betonov, kot nastopi pri klasičnem portlandskem cementu [4].

Leta 1981 je Davidovits uvedel izraz geopolimerizacija, za proces alkalijske aktivacije (AA) je pripravil vezivo iz mešanice kalciniranega kaolinita, apnenca in dolomita ter razložil, da pri visoki pH vrednosti poteka kemijska reakcija, pri kateri se prekursor, ki vsebuje amorfne okside Si in polikristalinični Al_2O_3 , raztopi in se nato zamreži v obliki 2D ali 3D struktur (npr. tetraedrična Si-O-Al-O struktura) ter tako nastane uporaben trden material – "geopolimer" [5, 6].

Krivenko in Glukhovsky sta poleg žlinder raziskovala tudi možnost alkalijske aktivacije in sinteze veziv na osnovi vodnih ali brezvodnih aluminosilikatov (amorfne kamnine, gline) in tako postavila sistem alkalijskega veziva $\text{M}_2\text{-MO-M}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M^+ , alkalijski ion) in ga poimenovala "geocement" in "soil cement" [7, 8].

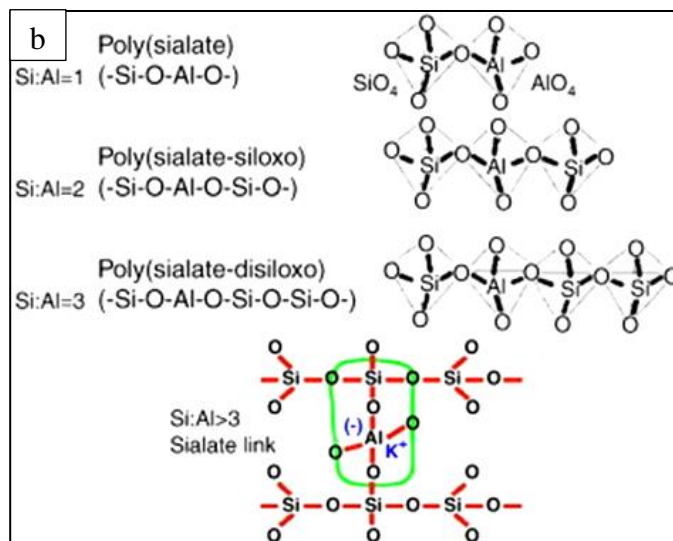
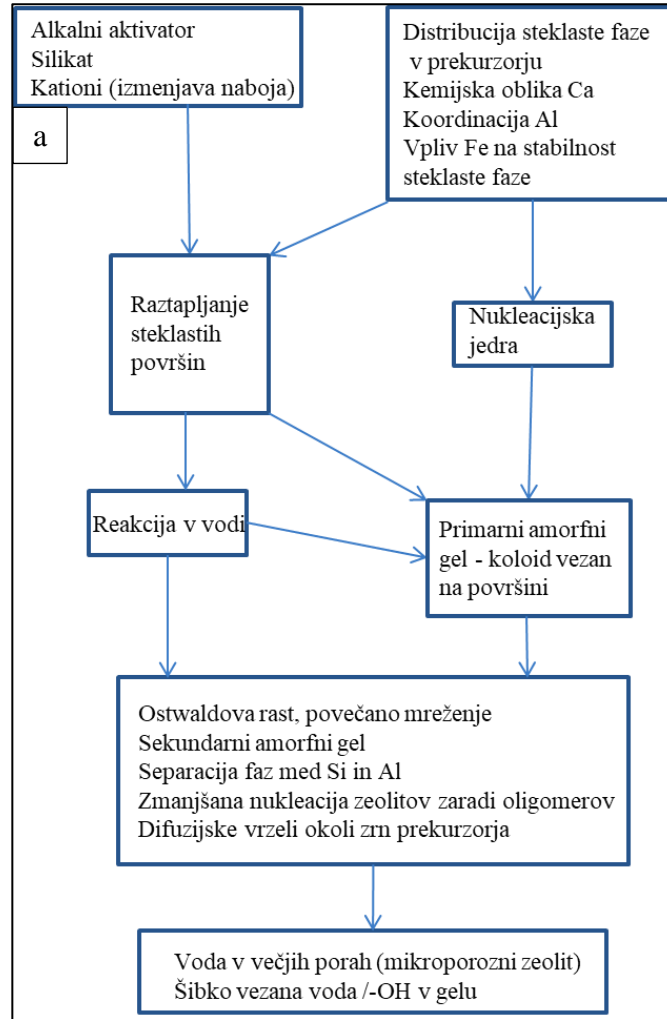
Alkalijsko aktivirani materiali (AAM), imenovani tudi geocementi, geopolimeri ali anorganski polimeri, so obetavna alternativa obstoječim gradbenim materialom na osnovi portlandskega cementa ali keramike, ker se lahko izdelajo z manjšo količino energije. AAM izdelujemo iz aluminosilikatnega prekursorja, ki vsebuje topne oksidne faze, predvsem Si oziroma Al, ki se v procesu raztapljajo, in alkalijskega aktivatorja, ki tvorita Al in Si amorfni gel in kristalne strukture, kot so zeoliti. AAM običajno vsebuje tudi Ca, Mg, Na in K [5,7,9].

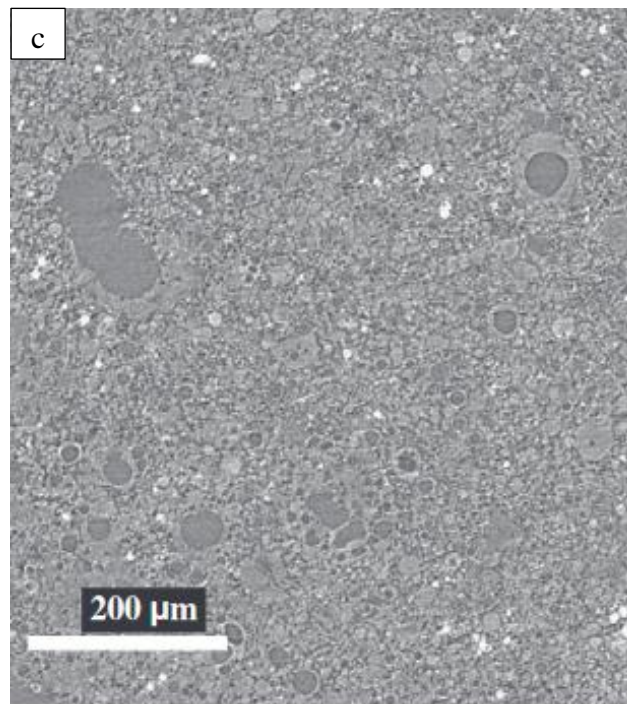
AAM lahko pridobimo tudi z uporabo anorganskih odpadkov ali industrijskih ostankov, ki vsebujejo dovolj aluminosilikatov v amorfni obliki. Z uporabo odpadkov za ta namen tudi zmanjšamo negativen vpliv na okolje z vidika odlaganja sekundarnih materialov na odlagališčih [10]. V primerih, kjer so prekursorji lokalno dostopni in omogočajo izdelavo AAM, je smiselno to izkoristiti, saj proizvodnja portlandskega cementa bistveno prispeva k svetovnim emisijam CO_2 . Najnovejše ocene kažejo, da to predstavlja približno 8 % celotnega antropogenega izpusta CO_2 (ocenjena vrednost $1,45 \pm 0,20$ Gt letno) [11], kar je med drugim tudi razlog za razvoj alternativnih gradbenih materialov in veziv. Nekateri AAM, ki so proizvedeni z uporabo primernih odpadkov, lahko dosežejo do 80 % znižanje CO_2 , hkrati se zmanjša strošek procesa v primerjavi s proizvodnjo klasičnih gradbenih materialov. Na **sliki 1** je predstavljen primer ogljičnega odtisa za proizvod *E-crete* podjetja Zeobond in avstralskega združenja za uporabo geopolimerov v primerjavi s klasičnim portlandskim cementom (ordinary portland cement-OPC) [12, 13].



Slika 1: Ogljični odtis pri proizvodnji alkalijsko aktiviranih materialov *E-crete* v primerjavi s proizvodi na osnovi cementa [12].

Koncept alkalijske aktivacije še ni popolnoma pojasnjen, produkti reakcije so odvisni od sestave prekursorja in stopnje alkalijske reakcije, pri kateri se amorfna faza hitro raztopi, ki nato precipitira v gel ter del tega v mikrokristalinično strukturo [14, 15]. Glavni produkti procesa alkalijske aktivacije so zato v obliki amorfnega gela ter zeolitov, kar je prikazano v shemi na **sliki 2a**. Amorfn gel lahko nastaja kot kalcijev aluminijev-silikatni hidrat (C-A-S-H), kalcijev silikatni hidrat (C-S-H) ali natrijev aluminijev-silikatni hidrat (N-A-S-H), kar je odvisno od količine in razmerja Ca, Si in Na. Geopolimeri so ponavljajoče monomerne enote, ki tvorijo 3D strukture. Tipična geopolimerna struktura je prikazana na **sliki 2b** ter mikrostruktura na **sliki 2c** kjer so vidne temno sive sfere elektrofilterskega pepela (EFP), svetlo siva področja predstavljajo gel in bela področja kalcij [5, 6, 12]. Criado in sod. so raziskovali vpliv aktivacije EFP, posebno razmerja Si/Na, in ugotovili, da se v primeru, ko ni na razpolago dovolj topnih silikatov, tvorijo predvsem z Al bogati geli, ki pospešijo rast zeolitnih kristalov. V primeru, ko je na voljo dovoljšna količina topnega silikata, kot je to pri razmerju Si/Na >0,5, se kristalizacija zeolitov zmanjša [16].





Slika 2. a) Prikaz teorije nastanka amorfnega gela ter zeolitov med procesom alkalijske aktivacije [12], b) Shema geopolimernih 3-D struktur v alkalijsko aktiviranem materialu [5] in c) SEM mikrostruktura AAM na osnovi EFP [12].

Alkalijska aktivacija ponuja tudi možnost uporabe velikih količin z aluminosilikatom bogatih sekundarnih proizvodov, kot so EFP iz termoelektrarn [17, 18, 19], žlindre iz metalurških postopkov [20, 21] in določena odpadna stekla [22], za proizvodnjo nove skupine gradbenih izdelkov.

Zaradi različnih sestav prekurzorjev je mogoče izdelati AAM, tako da izkazuje lastnosti, kot so boljša toplotna odpornost [23], zmanjšano krčenje pri sušenju [24], odpornost na kisline in sulfate [25, 26] in večja upogibna in tlačna trdnost [27] v primerjavi s konvencionalno uporabljenimi vezivi, kot je na primer OPC.

1.2 Prekurzorji

Med prekurzorje, ki so primerni za alkalijsko aktivacijo, spadajo z aluminosilikati bogate alkalne zemljine/gline, kot so kaolinit, montmorilonit in poligorskit, ki jih je predhodno potrebno toplotno obdelati – kalcinirati, ker morajo biti v amorfni obliki ali delno kristalinični. Kalcinacija je vrsta toplotne obdelave praškastega prekurzorja, ki poteka pri visoki temperaturi z namenom odstranjevanja vode in nečistoč iz prekurzorja, kar vodi k spremembi kristalne strukture [28].

Iz kaolinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ tako s kalcinacijo pri temperaturi $600\text{ }^\circ\text{C}$ ali višje nastaja amorfni metakaolin $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7]$, ki je primeren za alkalijsko aktivacijo [29]. Tudi s hitrim ohlajanjem aluminosilikatnih prekurzorjev ali stranskih produktov pri industrijskih procesih lahko nastajajo amorfni ali delno kristalinični produkti, s čimer je zagotovljena topnost teh materialov v alkalijah. Pogosto so zato v uporabi za alkalijsko aktivacijo še EFP iz toplarn in termoelektrarn ter žlindre jeklarskih in drugih industrijskih procesov [7, 30, 31, 32].

Ti prekurzorji se razlikujejo glede na procese, pri katerih nastajajo, po sestavi, mineralogiji in finosti. Lokalna dostopnost prekurzorjev je lahko bistvena prednost za uporabo pri AAM, temu primerno poteka proces alkalijske aktivacije. V odvisnosti od

prekursorja, na primer, da je to žindra, imajo te sestavo $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}$ zaradi visoke vsebnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in SiO_2 . Prekursorja, kot sta metakaolin ali elektrofiltrski pepel, imata sestavo $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}$, saj večinoma vsebujeta Al_2O_3 in SiO_2 [33, 34, 35, 36, 37].

1.2.1 AAM iz žlinder

AAM na osnovi jeklarske žindre imajo dobro tlačno trdnost, primerljivo betonu, so požarno odporni in obstojni pri povišanih temperaturah, v primeru izdelkov z nizko gostoto imajo tudi primerno nizko toplotno prevodnost [30]. Različne vrste žlinder se lahko aktivirajo z alkalijami, bodisi kot samostojni prekursor bodisi v kombinaciji z drugimi z aluminosilikati bogatimi prekursorji, kot so EFP, metakaolin, odpadno steklo in keramika [38, 39, 40]. AAM je lahko v uporabi kot samostojno alternativno ali dopolnilno vezivo, odvisno od razpoložljivosti prekursorjev [41]. V nekaterih državah je njihova uporaba danes že standardizirana [42].

Jeklarske žindre iz elektro obločne peči (EOP) so mineralni ostanki, ki nastanejo z visokotemperaturnim ločevanjem kovinskih in nekovinskih materialov [38]. Pri teh procesih oblok električnega toka segreva odpadno jeklo, ki je primerno za reciklažo, do taljenja, z dodatki apnenca/dolomita. Med postopkom taljenja v EOP nekovinski ostanki tvorijo tekočo žindro, ki ostane na vrhu staljenega jekla, nato pa se od jekla loči in se ohladi, kar tvori amorfnu ali delno kristalinično žindro. Pri rafinacijskem postopku, s katerim se izdelujejo jekla boljše kakovosti (na primer nerjavna jekla), se jeklu v posebni elektroobločni peči – ponovci – dodaja legure (zlitine) ter apnenec/dolomit. Med tem postopkom prav tako nastaja žindra, ki se imenuje rafinacijska, bela žindra ali žindra iz ponovce. Kemijska sestava žindre se razlikuje glede na vrsto metalurške obdelave, pogoje taljenja in uporabljene dodatke med proizvodnim postopkom.

V Evropi znaša povprečna proizvodnja vseh jeklarskih žlinder približno 18,4 milijonov ton letno (pri proizvodnji 160 milijonov ton surovega jekla), od tega je približno 50 % žindre iz EOP, ki se jo v večji meri uporabi v nasipih pri cestogradnji, kot dodatek v cementu, za umetna gnojila ter za ponovno uporabo v metalurških procesih. Del žindre (14 %) odložijo na deponijo, kar predstavlja možnost za njeno nadaljnjo uporabo [38]. Zaradi mineralne sestave je žindre smiselno reciklirati in ponovno uporabiti za izdelavo uporabnih materialov, kot so AAM. Primerne za alkalijsko aktivacijo so plavžna žindra, znana tudi kot mleta granulirana plavžna žindra, ki nastaja med proizvodnjo železa, žindra iz EOP, imenovana tudi pečna žindra, ki nastaja pri proizvodnji surovega jekla, ter osnovna rafinacijska ali končna žindra iz ponovce, ki je rafinacijska sekundarna metalurška žindra ali bela žindra in nastaja pri proizvodnji ogljičnih ali nerjavnih jekel [43, 44]). AAM, izdelani iz vseh teh žlinder, imajo dobre mehanske lastnosti in se zato lahko uporabljajo v gradbeništvu [39, 40, 45, 46, 47].

Z uporabo jeklarske pečne žindre v cementu (med 15 do 30 ut.%) dosežemo večjo tlačno trdnost po 28 dneh kot cementi brez dodatkov žlinder [48]. Jeklarske pečne žindre se lahko uporabi tudi kot alternativo EFP, ki je zaradi svoje pucolanske narave že dobro znan kot cementni nadomestek. Jeklarsko pečno žindro se uporablja tudi na drugih področjih, na primer kot adsorbent za težke kovine, kot dodatek pri izdelavi keramike, v asfaltnih mešanicah in kot surovine za proizvodnjo klinkerja in Portland cementa [49, 50, 51].

1.3 Aktivatorji

Izbira alkalijskega aktivatorja pomembno vpliva na potek sinteze AAM, saj ti omogočijo raztapljanje aluminosilikatov in tvorijo raztopino reaktivnega Si in Al, ki precipitirata v gel ali kristalizirata. Hidroksilni anion (OH^-) je katalizator reakcije, kovinski kation (Na^+ , K^+) se vgrajuje v strukturo in znižuje negativni naboj (na primer v AlO_4 tetraedrih) [9]. Alkalijski aktivatorji, ki se danes pogosto uporabljajo v procesu izdelave AAM, so natrijevo vodno steklo ($\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$), kalijevo vodno steklo ($\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$) in raztopina natrijevega ali kalijevega hidroksida (NaOH , KOH). Redkeje se uporabljajo tudi Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 in K_2SO_4 in Na-aluminati [52, 53]. Primerjava med Na_2CO_3 in NaOH ali Na_2SiO_3 pokaže, da se med aktivacijo z Na_2CO_3 tvorijo kalcijevi in natrijevi karbonati in bikarbonati, ki bistveno vplivajo na znižanje pH vrednosti raztopine ter s tem poslabšajo začetne trdnosti AAM. Kljub temu so lahko tlačne trdnosti nekaterih AAM višje kot v primeru aktivacije z NaOH , saj tudi presežek OH^- skupin negativno vpliva na strukturo AAM [54, 55]. Komercialno dostopna vodna stekla imajo razmerja Si/Na v območju 1,5–3,2. Za alkalijsko aktivacijo so po nekaterih študijah primerni silikati z večjo vsebnostjo Si [56]. KOH in NaOH sta močni bazi, kar pomeni, da bolje raztapljata aluminosilikate v primerjavi z vodnim steklom in s tem povzročita višjo stopnjo polimerizacije zaradi katere so trdnosti AAM boljše [55]. Na^+ ($r_{\text{Na}^+}=116$ pm) je manjši in ima večjo gostoto naboja kot K^+ ($r_{\text{K}^+}=152$ pm), kar omogoča lažjo migracijo v strukturo nastajajočega AAM in s tem večjo rast zeolitnih kristalov. Ne glede na vrsto prekursorja v splošnem velja, da višja koncentracija aktivatorja (NaOH ali KOH) in s tem posledično višja vrednost pH vedno izboljša topnost/raztapljanje ter s tem boljše polimerizacijo med alkalijsko aktivacijo. Khale je s sod. ugotovil, da aktivacija s koncentriranim aktivatorjem s pH vrednostjo 12 ali 14 povzroči spremembo pri tlačni trdnosti. Z uporabo bolj koncentriranega aktivatorja so tlačne trdnosti AAM petkrat višje kot v primeru uporabe aktivatorja z nižjo koncentracijo in s tem nižjo vrednostjo pH [55]. Pri aktivaciji EFP in granulirane plavžne žilindre s KOH naj bi se tlačne trdnosti povešale z uporabo od 2 do 10 M raztopine KOH ter nato znižale pri uporabi 10–15 M raztopine KOH [55]. Večja količina aktivatorja, npr. NaOH , ki prihaja v kontakt z reaktivnim trdnim prekursorjem, povzroči sproščanje večje količine silikatnih in aluminatnih monomerov, kar posledično vodi k izboljšanju polimerizacije in utrjevanju AAM [57]. V primeru aktivacije prekursorja z veliko vsebnostjo amorfnih aluminosilikatov in majhno vsebnostjo Ca, kot je na primer EFP, se lahko uporabi manjša koncentracija NaOH , pri kateri bo prav tako dosežena visoka reaktivnost faz in visoka tlačna trdnost [58].

Med reakcijo se alkalijski kation lahko vgrajuje v produkt hidratacije, kot je C-S-H gel, predvsem z nevtralizacijo Si-O-H. Vsebnost vgrajenega alkalijskega hidroksida v CSH gelu narašča z manjšanjem množinskega razmerja $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ [59].

Aktivatorje dodajamo samostojne v obliki raztopine NaOH ali KOH ali kot mešanice silikatov in hidroksidov, kar še izboljša reaktivnost alkalij [40, 60]. Na primer, AAM na osnovi EFP, aktiviran z 8–12 M NaOH in negovan pri 85 °C (24 h), doseže tlačne trdnosti do 40 MPa, v kolikor je uporabljena še kombinacija vodnega stekla z razmerjem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,23$, trdnost naraste na 90 MPa [61].

Pri aktivaciji žlinder z aktivatorjema, kot sta NaOH ali KOH , najpogosteje nastajata amorfní natrijev ali kalijev alumino-silikatni hidrat ($\text{Na}(\text{K})\text{-A-S-H}$) in kalcijev alumino-silikatni hidrat (C-A-S-H) gel [35]. Gel C-S-H, ki je pogost produkt hidratacije portlandskega cementa, je prisoten tudi v AAM pri aktivaciji žlinder, ki vsebujejo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in SiO_2 , kot omenja Yip s sod. [62]. Količina aktivatorja v začetni mešanici ima pomemben vpliv tudi na izluževanje NaOH ali KOH med utrjevanjem AAM. Van Jaarseveld je s sod. raziskoval aktivacijo z NaOH in ugotovil, da se je aktivator, ki je deloval kot katalizator med procesom aktivacije, izlužil v podobni količini, kot je bil

dodan med sintezo. Kovinski kationi, ki so vkomponirani v strukturo gela, vplivajo na stabilnost strukture in s tem na količino izluževanja NaOH ali KOH [63].

1.4 Vplivni parametri pri načrtovanju AAM

1.4.1 Načrtovanje sestav

Univerzalnega postopka oblikovanja izhodnih mešanic za pripravo AAM ni, predvsem zaradi razlik v sestavi, mineralogiji in značilnostih surovin med različnimi viri iz katerih izhajajo prekursorji za AA, kot so EOP, ponovca, filter v termoelektrarni in drugi. Smernice, ki obstajajo za posamezne vrste prekursorja, predvsem za EFP, zaradi razlik med šaržami niso specifične in je za vsak sistem potrebno izvesti optimizacijo sestave. Zato je potrebno natančno določanje lastnosti in nadzor nad lastnostmi prekursorjev. Zasnova mešanice za izdelavo AAM lahko sledi postopkom, kot sta homogenizacija in nega, ki se uporabljajo za OPC betone. AA se dodatno optimizira z aktivatorji, ki so izbrani glede na tehnične in komercialne zahteve [10].

Fazno sestavo kristaliničnih faz v prekursorju se določi z analizama XRD in XRF, pri katerih se na podlagi rezultatov analize določi vsebnost aluminosilikatov ter s pomočjo Rietveld analize rentgenskega praškovega difraktograma tudi količino amorfne faze, ki je zelo pomembna za načrtovanje sestave AAM. V raziskovalne namene se za določanje izhodne sestave prekursorja lahko uporabi analiza z MAS (Magic angle spinning) NMR (Nuclear magnetic resonance), pri kateri se vzorec pripravi z raztapljanjem v kislini HF in s tem določi količina topnih elementov (~1 %). Fernandez-Jiminez in sod. so z NMR analizirali EFP in ugotovili, da je amorfni delež oksidov, ki vsebujejo Si, lahko do 76 % [64].

Vsebnost Al v prekursorju oziroma predvsem njegovega topnega deleža je povezana z naraščanjem trdnosti po alkalijski aktivaciji, še predvsem, ko je ta v primernem razmerju s Si. Razmerje Si:Al je v mešanici med aktivacijo največkrat med 1:1–3. Silikatni prekursor je povezan tudi s količino nastalega aluminosilikatnega gela, ki hkrati koristi pri vezavi med kristaliničnimi ali nezreagiranimi delci, posledično se s tem izboljšajo mehanske lastnosti AAM [65].

Študije kažejo, da so pomembni faktorji, ki vplivajo na lastnosti AA, še vrednosti pH raztopine aktivatorja, temperatura ob poteku reakcije (nega), hitrost raztapljanja in polimerizacije, ki je primerno višja ob vzpostavitvi stehiometrije atomskih razmerij med Si in Al [10, 66, 67]. Koncentracija alkalije/aktivatorja in razmerje Si/Na v vodnem steklu vplivata na skupno razmerje Si/Al v AAM, zato so Criado in sod. predstavili MAS-NMR študijo, v kateri so aktivirali različne vrste EFP ter uporabili aktivator z 1,6 %, 5,4 % in 9,0 % dodatki silikatnega prekursorja, da bi ugotovili, kako količina Si vpliva na polimerizacijo. Večja količina oksidov z deležem topnega silikata predvsem vpliva na vmesne stopnje polimerizacije ter vrsto produktov. Več monomerov se tvori pri nižji vsebnosti Si ter več dimerov, trimerov in celo tetramerov pri večji količini Si povzroči, da je aluminosilikatni gel bolj stabilen. Pri razmerju Si/Al = 1,76–1,88 nastajajo predvsem zeoliti v obliki $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (OH-Sodalit) in $\text{Na}_8[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na-Kabazit). V primeru večje količine silicijevega prekursorja in z razmerji Si/Al nad 1,91 se tvorijo zeoliti v obliki $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Na-filipsit) in $\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P-zeoliti), ki prispevajo k višji tlačni trdnosti v začetni fazi reakcije, pozneje se ne glede na količino oksidov, ki vsebujejo topni silikat, po daljšem obdobju nege (180 dni) vzpostavi primerljiva tlačna trdnost. Ugotovljeno je bilo, da monomeri in dimeri skrajšajo čas nastajanja aluminosilikatnega gela in da večja količina dimerov poviša kinetiko reakcije formacije in precipitacije aluminosilikatnega gela, zato je začetno razmerje $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

primerno pri vrednosti do 2 [16]. Duxson in sod. so prav tako opravili študijo aktivacije EFP ter predpostavili primerno razmerje $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}_3 = 1:1,9:1$ [68]. To razmerje je bilo na podlagi meritev tlačnih trdnosti potrjeno tudi pri aktivaciji stranskih produktov keramike z NaOH in Na-vodnim steklom. Vrednost tlačne trdnosti je bila 20 % višja kot pri AAM, izdelanem z razmerjem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}_3 = 1:2,4:1,2$, poleg tega je pri slednjem prihajalo do večjega izluževanja Na, v obliki NaOH [69].

1.4.2 Lastnosti prekurzorja

Mehanske in kemijske lastnosti AAM so odvisne od številnih dejavnikov, vključno z vrsto in količino uporabljenih prekurzorjev, prisotnostjo amorfnе faze, vrsto uporabljenega aktivatorja, režima nege (utrjevanje) in velikostjo delcev prekurzorja [68, 70, 71, 72]. Wang in sod. so raziskovali granulirano plavžno žlindro, aktivirano z natrijevim vodnim steklom, pri različnih temperaturah strjevanja in koncentracijah aktivatorjev. Pomembnejši faktorji, ki vplivajo na končne lastnosti AAM, so: tip, način dodajanja in količina aktivatorja, finost žlindre, razmerja $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ pri uporabi silikata, temperatura in čas nege, razmerje prekurzor/aktivator ter dodatek vode [74]. Nekateri od teh faktorjev so v soodvisnosti in običajno je težko določiti vpliv posameznega faktorja. Burciaga-Diaz in sod. so raziskali vpliv SiO_2 na mehanske lastnosti. Zaključili so, da je bila tlačna trdnost 90 MPa dosežena po 28 dneh strjevanja pri sobni temperaturi, ko je v prekurzorju ostalo med 1–1,5 % oksidov s topnim Si [75]. V drugi študiji so Gebregziabiher in sod. alkalno aktivirane vzorce plavžne žlindre izpostavili toplotnemu utrjevanju (pri sobni temperaturi in 50 °C) in raziskali mehanizem aktivacije z alkalijami in trdnosti nastalih AAM. Ugotovili so, da lahko koncentrirani NaOH pospeši reakcijo hidratacije pri sobni temperaturi v začetni fazi, nato se v nadaljevanju utrjevanje upočasni, zato so trdnosti nižje kot v primeru nege pri višji temperaturi. V primeru, ko so uporabili natrijevo vodno steklo, je bila hidratacija pri sobni temperaturi počasnejša kot pri aktivaciji z NaOH, vendar je bil AAM gostejši in trdnejši. Ugotovili so tudi, da večja količina Na v mešanici pospeši hitrost hidratacije, s čimer se izboljša trdnost v zgodnji fazi, medtem ko je dodatek Si v aktivatorju reakcijo upočasnil in s tem izboljšal hidratacijo v poznejši fazi utrjevanja ter s tem prav tako prispeval k višji trdnosti AAM. Ne glede na vrsto aktivatorja je višja temperatura (50 °C) vedno pospešila hidratacijo [76]. Ozturk in sod. so predstavili obsežno študijo o aktivaciji jeklarske žlindre ob spreminjanju količine SiO_2 in Na_2O , relativne vlažnosti, temperature in časa strjevanja [21]. Najvišje trdnosti (22 MPa tlačne trdnosti in 4,2 MPa upogibne trdnosti) so dosegli pri 6 ut. % Na, 98 % vlažnosti, temperaturi 80 °C po 12 h nege.

Raziskovalci uporabljajo različne pristope pri obdelavi prekurzorjev za izdelavo AAM, s čimer želijo izboljšati reaktivnost za alkalijsko aktivacijo in s tem izboljšati mehanske lastnosti AAM. Sem spadajo: (i) mehansko aktiviranje prekurzorjev, pri katerem se jih intenzivno melje v krogelnem mlinu in nato meša z alkalijami [31], (ii) elektromagnetno mešanje alkalijsko aktivirane paste [77] in (iii) termično aktiviranje alkalijsko aktivirane paste [78, 79]. Mehansko aktiviranje običajno dosežemo z mletjem in spremembo, ki nastanejo v materialu med postopkom mletja, vključujejo zmanjšanje velikosti delcev, povečanje specifične površine, morfološke in strukturne spremembe, povečanje vsebnosti amorfnе faze ter implicirajo spremembe mikrostrukture. Najpomembnejši vpliv transformacije v materialu med mehanskim aktiviranjem je povečana reaktivnost in s tem izboljšane končne mehanske lastnosti AAM. Marjanović in sod. so izvedli mehansko aktivacijo z uporabo planetarnega krogelnega mlina in po samo 15 minutah se je velikost EFP zmanjšala do 10-krat, pri čemer se je znatna količina mikrodolcev EFP preoblikovala

v nanodelce, kar je prispevalo k povišanju tlačne trdnosti z 1,83 MPa na 70,72 MPa [31]. Hounsi in sod. so raziskali vpliv mehanske aktivacije kaolinita s suhim mletjem in ugotovili 35 % višjo tlačno trdnost AAM, sušenih 72 ur na 70 °C, v primerjavi s tistimi brez aktivacije [32]. Furlani in sod. so preučevali sintezo geopolimerov, pripravljenih z mešanjem jeklene žindre dveh različnih velikosti (pod 125 in 250 µm) in metakaolina, kjer je bila uporabljena sestava, ki je vsebovala 40 ut. % jeklarske žindre (z velikostjo delcev pod 125 µm) in 60 ut. % metakaolina, pri kateri je bila dosežena najvišja tlačna trdnost [80]. Al Bakri in sod. so poročali o povišanju tlačne trdnosti z zmanjšanjem velikosti delcev plavžne žindre [81]. V literaturi ni opisov bolj podrobnih študij, kjer bi raziskovalci sistematično preučevali velikost delcev izhodnih prekurzorjev kot vplivni parameter v procesu alkalne aktivacije žindre.

1.4.3 Nega AAM

Vpliv nege na mehanske lastnosti, predvsem upogibno in tlačno trdnost v AAM na osnovi žindre, je bil predstavljen v različnih publikacijah vzporedno z raziskavami vpliva sestav prekurzorja in vrste aktivatorja. V **tabeli 1** je predstavljen razvoj tlačne trdnosti v odvisnosti od časa in temperature nege različnih mešanic za pripravo AAM [55]. Sušenje pri povišanih temperaturah ima velik vpliv na potek alkalijske aktivacije, predvsem z vidika višje stopnje raztapljanja, in nato na hitrost nastajanja gela in na geopolimerizacijo, [82]. Raziskave so potrdile, da nega na temperaturi od 50 do 80 °C zadostuje za hitrejše utrjevanje in hidratacijo AAM. V prvih 5 urah sušenja se že lahko razvije najvišja tlačna trdnost, kar je tudi ena izmed prednosti AAM [55, 83]. Nasr in sod. so preučevali učinek nizkoenergijskega utrjevanja granulirane plavžne žindre, aktivirane z Na₂SiO₃ pri 23 °C s 33 % vlažnostjo, 28 dni sušenja, ter pri 25 °C, 28 dni, kjer so vzorce po enem dnevu razkalupili in potopili v rezervoar z vodo ter preučevali učinek hidrotermalnega utrjevanja pri 135 °C in tlaku 2,3 bara. Razvidno iz njihove študije je, da je povišanje temperature ugodno vplivalo na mehansko trdnost. Ugotovili so, da temperatura pospešuje postopek utrjevanja/hidratacije tako kot pri tvorbi C-S-H v cementih. Kljub temu so imeli vzorci, sušeni pri višji temperaturi, večjo poroznost v primerjavi s sobno sušenimi vzorci [20]. Altan in sod. so ugotovili, da so alkalijsko aktivirane žindre, ki so se dovolj dolgo (70 dni) sušile pri sobni temperaturi (23 °C), dosegle enako ali večjo trdnost kot tiste, utrjene pri 80 °C po samo 4 dneh [82].

Tabela 1. Tlačna trdnost AAM na osnovi EFP v odvisnosti od časa in temperature nege [55].

Vrsta prekurzorja	Razmerje Al/Si	Vrsta aktivatorja in razmerje proti SiO ₂	Čas nege pri povišani temp. (h)/(°C)	Čas nege pri sobni temp. (dni)	Tlačna trdnost (MPa)	Ref.
EFP + 15% kaolin	0,57	KOH (1,14)	24/30	7	51,4	Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Lukey GC (2003) Mater Lett 57:1272
EFP + 14% kaolin	0,6	2,5% NaOH + 2,5% natrijevo vodno steklo (/)	7/23	7	32,7	Phair JW, Van Deventer JSJ, Smith JD (2004) Appl Sci 19:432
EFP + 15% kaolin	0,57	5% KOH (/)	24/30	7	51,4	Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Schwartzman A (1999) Miner Eng 12:75
EFP + 12% cement	0,61	/	24/45	7	50,0	Phair JW, Van Deventer JSJ (2001) Miner Eng 14:289
EFP + 50 % žindra	/	NaOH (10 M)	5/25	28	50,0	Puertas F, Martinez-Ramirez S, Alonso S, Vazquez T (2000) Cement Concrete Res 30:1625
EFP	/	0,81	24/85	1	68,7	Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT (1999) Cement Concrete Res 29:1323
EFP + metakaolin	0,32	KOH (10 M)/0,95	3/60	1	79,0	Cheng TW, Chin JP (2003) Miner Eng 16:205
EFP	/	NaOH (8 M)	30/75	30	45,0	Bakharev T (2005) Cement Concrete Res 35:1224

Fernandez-Jimenez in sod. so preučevali učinke nege alkalijsko aktiviranih žlinder in EFP ter ugotovili, da se je tlačna trdnost aktiviranega pepela z 8 M NaOH linearno povečala z višanjem temperature (45 °C, 65 °C in 85 °C) kot tudi s časom strjevanja (5 ur, 12 ur, 24 ur in 7 dni). Ugotovili so tudi, da imajo AAM iz žlindre, aktivirane s 4 M NaOH, nižjo tlačno trdnost po strjevanju pri povišani temperaturi (45 °C) v primerjavi s tistimi, ki so bile sušene pri sobni temperaturi. Razliko so pripisali dejstvu, da se topnost Al in Si s temperaturo znatno ne poveča, če so vključene kalcijeve spojine, ki so v žlindri, ker pri tem nastaja C-S-H gel kot glavni produkt reakcije pri nižji pH vrednosti (4 M NaOH) [84]. Ozturk in sod. so raziskovali alkalijsko aktivacijo jeklarske žlindre iz EOP, kjer so preučevali različne pogoje nege in njihov vpliv na mehanske lastnosti in mikrostrukturo. Uporabili so različne režime nege (40 °C, 80 °C, 6 h, 12 h), pri dveh različnih odstotkih relativne vlažnosti (45 %, 98 %). Pokazalo se je, da nega pri višji relativni vlažnosti dobro vpliva na mehansko trdnost, saj se v vlažnih pogojih pojavlja manj razpok. Avtorji so ugotovili, da se pri temperaturi 40 °C čas strjevanja podaljša s 6 na 12 ur, do razpok pa pride zaradi izhlapevanja vode, ko pa je temperatura višja (80 °C), so reakcije hidratacije hitrejšje, zaradi česar se gostota poveča in posledično se poveča tudi trdnost. Večja količina SiO₂ ter vsebnost Ca(OH)₂ vodita v tvorbo C-S-H gela, ki prav tako zgosti mikrostrukturo in s tem vpliva na razvoj trdnosti AAM [21]. Palomo in sod. so pri aktiviranem EFP po različnem času nege z analizo NMR raziskovali proces alkalijske reakcije ter ugotovili nastanek metastabilne faze, bogate z Al, ki se s časom razvije v bolj stabilno fazo, bogato s Si, in je lahko hipotetično osnova za nastajanje kristalnih zeolitov [85, 86].

1.4.4 Deformacija AAM

Deformacija je sprememba geometrije ali strukture, ki nastopi pod vplivom delovanja zunanjih ali notranjih sil na telo. Napake, ki pri tem nastanejo lahko bistveno vplivajo na končne lastnosti materiala. Obremenitve ali napetosti, ki povzročajo deformacijo v AAM pogosto nastopijo v fazi nege zaradi tvorbe por in kapilar, ki so posledica raztapljanja, nastajanja gela, kristalizacije in dehidracije. Ob tem se sprožita lokalno nabrekanje in zgoščevanje, ki povzročata raztezanje in krčenje telesa. Vse to lahko vodi v tvorbo različno velikih razpok na površini ali v notranjosti, kar pa vpliva na gostoto in mehanske lastnosti AAM. Deformacijo je zato smiselno spremljati v začetni fazi od vgradnje in med nego, ko so dimenzijske spremembe vidno prisotne. Na deformacijo AAM ima vpliv več dejavnikov, kot so kemijske lastnosti prekursorja [64], sestava mešanic v smislu razmerja Al/Si [87], sestava aktivatorja [22] in v končni fazi nega in staranje, ki vpliva na avtogeno zgoščevanje in utrjevanje materiala [88].

Krčenje, ki nastopi pri sintezi AAM, še ni bilo tako sistematično raziskano, kot je raziskano pri običajnem OPC. Za cemente je dobro znano, da se pojavljajo štiri vrste krčenja med procesom strjevanja: plastično krčenje, krčenje zaradi sušenja, avtogeno in karbonatizacijsko krčenje. Plastično krčenje je takojšen učinek vgradnje mešanice, ko površinska voda izhlapi. Sušenje je posledica dehidracije iz gelskih por, avtogeno krčenje pa je posledica samozgoščevanja zaradi večjih kapilarnih sil, ki nastajajo pri preoblikovanju manjših por. Pri OPC je avtogeno krčenje posledica samoizsuševanja v porah cementnega kamna in je pri betonih visoke trdnosti znatno večje kot pri betonih običajne trdnosti, predvsem zaradi nizkega vodnocementnega razmerja betonov visoke trdnosti [89]. Karbonatizacijska deformacija je posledica prodiranja CO₂ iz zraka v beton, kjer z vodo v porah tvori ogljikovo kislino, ki reagira s Ca(OH)₂, pri čemer nastajata v cementnem kamnu kalcit in voda. Ta kemijska reakcija se najhitreje dogaja v betonu, kjer to omogoča struktura por (npr. betoni nizkih in srednjih trdnosti), v primeru, da so pore

delno zapolnjene z vodo. Deformacija nastopi predvsem zaradi raztapljanja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ter tvorjenja CaCO_3 , ki zaseda večji volumen kot $\text{Ca}(\text{OH})_2$, s tem poroznost betona pada in povzroča povišanje trdote in trdnosti betona. Slabost karbonatizacije betonov je poleg deformacije tudi nastanek manj bazičnega okolja, ki pospešuje korozijo jeklene armature [90, 91].

Pasupathy s sod. je raziskoval in dokazal dolgotrajno (8 let) karbonatizacijo v sistemu AAM, izdelanih s 75 % EFP in 25 % granulirane plavžne žlindre (aktivator $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$). V primerjavi z OPC betonom je AAM pokazal slabo odpornost proti karbonatizaciji. Vendar pa je bila karbonatizacija AAM z izhodno sestavo 70 % EFP in 30 % granulirane plavžne žlindre (brez $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$) podobna, kot jo izkazuje beton z OPC [92].

Dejavniki, ki so pomembni pri strjevanju OPC, so pomembni tudi za nego AAM [93]. Avtogeno krčenje cementnih past ali malt se meri pod pogoji, določenimi s standardom ASTM C1698, ki med drugim zahteva vgradnjo analiziranega materiala v neprodušno zaprti gibljivi cevi [94].

V nekaterih študijah raziskovalci poročajo o raztezanju AAM v določenih fazah strjevanja, kjer so bili vzorci sušeni pri pogojih z nadzorovano vlago, zato takšna ekspanzija ne more biti rezultat avtogene deformacije v skladu s teorijo sušenja za beton [95]. Krčenje ali raztezanje zaradi spremembe v volumnu je lahko posledica poteka kemijskih reakcij [96]. Korelacijo med deformacijo in reakcijskim procesom so temeljito preučevali Li in sod. na sistemu alkalijske aktivacije metakaolina, kjer nastopijo tri stopnje krčenja zaradi kemijskega procesa. V prvih nekaj urah nege raztapljanje aluminosilikatov povzroči krčenje, po približno 8 urah poteka tvorba gelov, tudi nanozeolitov, ki povzroča ekspanzijo, ki ji sledi krčenje, ko se oksidi Al dodatno vežejo in polimerizirajo z razpoložljivimi Si oligomeri v mrežo, bogato s Si [97]. Deformacija, povezana z nego AA paste pri sobni temperaturi ali pri povišanih temperaturah, močno vpliva na mehanske lastnosti materialov [98, 99].

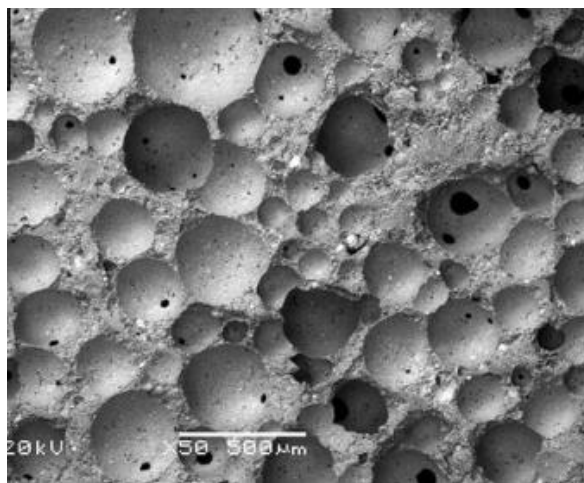
Različne temperature nege utrjevanja povzročajo različno stopnjo avtogene obremenitve zaradi kemijskega procesa in krčenja zaradi sušenja, kar lahko vodi k tvorbi razpok in deformaciji v mikrostrukturi, zlasti med fazo aktivacije in v začetni fazi strjevanja, ko potekajo kemijske reakcije in avtogeno krčenje. Raziskave kažejo, da je avtogeno krčenje lahko bolj problematično kot krčenje zaradi sušenja, saj se hitro razvije v času, ko je trdnost materiala nizka [100, 101, 102].

Nekatere od teh vrst krčenja v AAM sistemih še niso bile povsem potrjene. Večina raziskav deformacije AAM je bila izvedena v smislu zasledovanja krčenja zaradi sušenja, pri čemer so nekateri avtorji ugotovili, da je na splošno krčenje AAM večje kot pri cementu. Natančneje, take študije so bile med drugim opravljene na AAM z uporabo in aktivacijo EFP v študiji Matakah-ja in sod. [103] za alkalijsko aktivirane malte na osnovi žlindre v študiji, ki so jo opravili Puertas in sod. [104]. Ti raziskovalci so potrdili celo do 4-krat večji skrček AAM v primerjavi s portlandskim cementom, pri čemer so uporabili španski standard UNE 80-112-89, kjer so bili vzorci testirani pri sobni temperaturi in 50 % relativne vlažnosti. Pomemben dejavnik, ki povzroča izrazito deformacijo, je izhlapevanje proste vode iz AA paste. Majhna količina vode je lahko prehodno intersticijska v gelu (CSH ali N(K)-A-S-H ali C-A-S-H), zato večina vode iz postopka AA ni vezana v matrico AAM kot pri OPC. Izhlapevanje vode iz delno strjene AA paste lahko vodi do napetosti v notranji strukturi, do nastanka por in razpok [105, 106].

1.5 AA izolacijske pene

Alkalijsko aktivirane pene (AAP) so proizvodi z višjo dodano vrednostjo in odličnimi tehničnimi lastnostmi kljub uporabi odpadnih prekurzorjev (aluminosilikati) ter energetsko učinkovitega postopka penjenja. Lahki AAM izdelki imajo nizko gostoto, dobro požarno odpornost in so stabilni pri povišanih temperaturah, tako so ob ustreznih mehanskih lastnostih primerni za izolacijski material za gradbene namene [107, 108]. AAP so okolju prijazna alternativa običajnim izolacijskim materialom, predvsem penjenemu cementnemu porobetonu [109].

Pri postopku penjenja poteka razpad penilcev, pri katerem je rezultat plin, ki v večji meri ostaja v matrici, s tem stabilizira pore, dokler se AAM ne utrdi. Pogosto se uporabi H_2O_2 , ki pri mešanju v AA pasto razpade na kisik in vodo. Zaradi H_2O_2 , ki ga dodajamo v tekočo izhodno zmes, je le-ta homogena in pore so enakomerno porazdeljene v matrici AAM. Na primer z dodatkom 1 ut.% H_2O_2 v AA pasto na osnovi EFP tako nastane pena z gostoto $0,7 \text{ g/cm}^3$, ki jo sestavljajo fine pore velikosti $0,4 \text{ mm}$ (45 % poroznost) in doseže $2,6 \text{ MPa}$ upogibne trdnosti in $3,6 \text{ MPa}$ tlačne trdnosti. Primer penjenega AAM z H_2O_2 je prikazan na **sliki 3** [110].



Slika 3. SEM posnetek AAM penjenega z 1 ut.% H_2O_2 [110].

Obstaja tudi nekaj preverjenih tehnik mehanskega penjenja, pri katerih se v izhodno mešanico vgradijo že izdelane organske pene [111].

Sredstva za stabilizacijo površine por so prav tako pomembni dodatki, saj zmanjšujejo površinske napetosti in s tem ustvarijo pogoj za tvorbo enakomerno porazdeljenih por glede na njihovo velikost [108]. Zelo nizka gostota AAP omogoča nizko toplotno prevodnost, hkrati pa zmanjša tudi mehansko trdnost. Bai s sod. je preučeval poroznost, izolacijske in mehanske lastnosti AA pen in pripravil pene z nizko gostoto ($0,37 \text{ g.cm}^{-3}$), nizko toplotno prevodnostjo ($0,11 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) in sprejemljivo tlačno trdnostjo $0,3 \text{ MPa}$ [112]. Papa je s sod. preučevala alkalijsko aktivacijo perlita, ki je ekspandirani vulkanski mineral, in poroznost v mikrostrukturi AAM [113]. Gostote izdelanih vzorcev so bile približno $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$, tlačna trdnost $1,6 \text{ MPa}$ in toplotna prevodnost $0,084 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Slabe mehanske lastnosti AAP so posledica por, zaradi katerih je material bolj krhek v primerjavi z neporoznim AAM. Poleg vrste prekurzorja imajo pomembno vlogo tudi alkalni aktivatorji (doziranje, vrsta), strjevanje in krčenje. Mehanizem kemijske ekspanzije se lahko uporablja v postopku penjenja, vendar deformacija, ki nastaja v mikrostrukturi, povzroči rast razpok v AA penah in s tem zelo vpliva na mehanske lastnosti poroznih AAM [101]. AAM so, kot portlandski cement pred utrjevanjem, v obliki past in zato podvrženi avtogenemu krčenju in sušenju. Študije avtogenega krčenja

kažejo, da je pojav razpok v zgodnji fazi utrjevanja najbolj problematičen, ker se le-te hitro razvijejo v času, ko so vezi med gelom in kristali šibke [100]. V primerjavi sušenja AAM s sušenjem OPC se med utrjevanjem lahko pojavi ekspanzija na določeni stopnji strjevanja, vendar se ta odpravi s sušenjem v nadzorovanih vlažnih pogojih, zato takšna ekspanzija ni rezultat avtogene deformacije [95]. To bi torej lahko pripisali krčenju ali raztezanju zaradi spremembe sestave, kar pomeni, da do spremembe prostornine materiala pride zaradi kemijskih reakcij [96]. Obetavna rešitev za zmanjšanje pojavnosti deformacij in razpok je uporaba vlaken v alkalno aktiviranih penah [114]. Številni avtorji poročajo, da je pri izdelavi gradbenih materialov koristno uporabljati lokalno proizvedena vlakna iz naravnih bioloških virov, kot so bambus [115], konoplja [116], bombaž [117], les [118] in sisal [119], predvsem zato, ker so obnovljiva in posledično okolju prijazna. Vlakna, uporabljena v AAM, pa morajo tudi ostati stabilna in trajna v zelo alkalnem mediju, kadar so izpostavljena različnim okoljem, vključno z visokimi temperaturami [120]. Naravna biovlakna na osnovi celuloze se običajno razgradijo pri temperaturi okoli 360 °C [115]. Zato so avtorji nekaterih študij za ojačitev strukture AAM uporabili bazalna vlakna [114], jeklo [121] ali steklena vlakna [104], ki naj bi vzdržala povišane temperature. Puertas in sod. so poročali, da je AAM na osnovi žindre pri katerem so bila dodana steklena vlakna, po izpostavitvi pri 1200 °C ohranil do 50 % mehanske trdnosti. Ugotovili so tudi, da se je krčenje pri utrjevanju in sušenju alkalijsko aktiviranega EFP zmanjšalo za 20 %, če je bilo ojačano s steklenimi vlakni [104]. Za utrjevanje AAM se uporabljajo tudi sintetična vlakna na osnovi polipropilena (PP) [122], polivinil alkohola (PVA) [123] ali jekla in PP [124].

Namen doktorskega dela in hipoteze

Alkalijska aktivacija je proces, pri katerem se v aluminosilikatnem prekurzorju pod vplivom dodatka alkalij pri visoki pH vrednosti najprej raztopijo predvsem spojine, ki so v amorfni ali delno kristalinični obliki, ki se nato zamrežijo v mikrostrukturi, in tako nastane uporaben alkalijsko aktiviran material. Na podlagi natančne analize vsebnosti tovrstnih spojin v jeklarskih žlindrah bi se vsled alkalijske aktivacije ustvarila gosta mikrostruktura, na podlagi katere se lahko izdelata uporaben trden material. V kolikor se takemu materialu v fazi aktivacije doda še ustrezna penila in stabilizatorje, lahko pripravimo material s porozno strukturo, pri čimer se zniža gostota in je zato lahko uporaben v izolacijske namene. Kljub številnim raziskavam na področju z vlakni utrjenih alkalijsko aktiviranih materialov je bilo le malo raziskav izvedenih na lahkih penah, ki bi bile izdelane z uporabo jeklarskih žlinder.

Namen doktorske disertacije je bil izdelati lahke alkalijsko aktivirane materiale z uporabo dveh žlinder iz elektro obločne peči in ponovce, ki sta stranska produkta dveh slovenskih jeklarn, Acroni Jesenice ter Železarne Ravne in pred tem še nista bili uporabljeni v tak namen.

V okviru doktorskega dela je bil namen opraviti kemijsko in mineraloško analizo sestave žlinder, raziskati vpliv reaktivnosti žlindre v alkaliji v odvisnosti od različnih frakcij, napraviti modele upogibne in tlačne trdnosti v odvisnosti od deleža obeh žlinder v mešanici. Z izbrano sestavo je bil namen raziskati vpliv nege ter deformacije med utrjevanjem za kar je bila razvita metoda meritev pomika z induktivnimi senzorji.

Namen je bil tudi raziskati vpliv vrste in količine penil, stabilizatorjev por ter ustreznih mineralnih vlaken z namenom utrjevanja mikrostrukture in izboljšanja mehanskih lastnosti ter s tem izdelati alkalijsko aktivirane pene (AAP) večjih dimenzij, s čimer bi se s tem materialom, izdelanim na osnovi jeklarskih žlinder, lahko razširilo področje uporabnosti v gradbeništvu, predvsem za izolacijske namene.

Hipoteze: 1. Z uporabo bolj finih frakcij žlindre se poveša hitrost raztapljanja in polimerizacije v alkaliji, s katero se izboljšajo mehanske lastnosti AAM. 2. Natančna nega pri kontrolirani temperaturi in vlagi izboljša alkalijsko aktivacijo, zmanjša se deformacija in s tem se izboljšata upogibna in tlačna trdnost AAM. 3. Primerna količina penil ter stabilizatorjev, ki so dodani med AA, tvorijo enakomerno porazdeljeno fino porozno AAP, ki ima nizko toplotno prevodnost. 4. Dodatno vgradnja lesnih vlaken, polipropilenskih vlaken, polivinilalkoholnih vlaken, bazaltih vlaken, jeklenih vlaken, kot tudi zmlete odpadne steklene izolacije v penjeno alkalijsko aktivirano matrico utrdijo porozno matrico in s tem izboljšajo mehanske lastnosti alkalijsko aktiviranih pen (AAP).

2 Materiali in metode

2.1 Materiali

Za namen raziskave izdelave alkalijsko aktiviranih materialov sta bili uporabljeni dve vrsti metalurških žlindrov Slovenske industrije jekla. Črna pečna žindra nastaja iz oksidov rudne jalovine in talil med postopkom pretaljevanja jeklarskega vložka v EOP. Zaradi različnih vključkov, plinov in mineralnih primesi v jeklu iz EOP sledi še postopek rafinacije v ponovci, pri katerem se dodaja CaO ter talila (na primer CaF₂), zato nastaja tako imenovana bela žindra. Nastala žindra ima specifično kemijsko in mineraloško sestavo, odvisno od vrste jekla. Žindro, ki vsebuje več legiranih elementov, kot so Cr in Mn, sem poimenoval žindra A, žindra, ki nastaja pri proizvodnji običajnih jekel, pa je poimenovana kot žindra R.

Za namen raziskave alkalijske aktivacije sem uporabil sledeče alkalijske aktivatorje: natrijev hidroksid (NaOH), natrijevo vodno steklo (Na₂O·nSiO₂), kalijevo vodno steklo (K₂O·nSiO₂), ki so bili izbrani v odvisnosti od vrste študije. Uporabljeni aktivatorji so predstavljeni v **tabeli 2**.

Tabela 2. Sestava uporabljenih aktivatorjev.

Naziv aktivatorja	Oznaka	Proizvajalec	Vsebnost aktivatorja	Razmerje SiO ₂ / x
kalijevo vodno steklo	Betol K 5020 T	Woellner, Nemčija	48,50 ut. % (30 ut. % SiO ₂ , 18,50 ut. % K ₂ O)	1, 62
natrijevo vodno steklo	Crystal 0112	Tennants Distribution, Združeno kraljestvo	33,00 ut. % (16,5 ut. % SiO ₂ , 16,5 ut. % Na ₂ O)	1
natrijev hidroksid	NaOH	Donau Chemie, Avstrija	100 ut. %	/

Za izdelavo penjenih AAM je bilo uporabljeno penilo vodikov peroksid Belox 30 (Belinka, Slovenija), natrijev perborat PBS-1 (Belinka, Slovenija) ali natrijev perkarbonat (Greenproject, Italija) ter Triton X-100 (Dow chemical company, ZDA) ali natrijev dodecilsulfat (Acros, Malezija) za stabilizacijo por med utrjevanjem.

Za namen študije utrjevanja matrice penjenih vzorcev AAM so bila v sodelovanju z Univerzo v Oulu, Finska, izbrana različna vlakna na osnovi polipropilena (PP), polivinil alkohola (PVA), bazalta (B), celuloze (C), jeklenih vlaken (S), steklenih vlaken (MW) in lesnih vlaken (WF). Vlakna so predstavljena v **tabeli 3**.

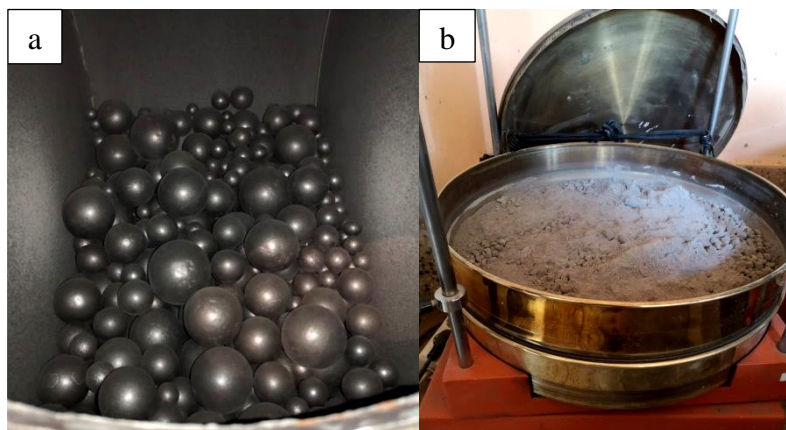
Tabela 3. Lastnosti uporabljenih vlaken.

Vlakna	PP	PVA	B	C	S	MW	WF
Dolžina (mm)	11	12	7	5	12	/	/
Gostota (g/cm ³)	1,0	1,2	3,0	1,5	7,8	/	/

Za izdelavo in analizo vzorcev sem uporabljal še ostalo potrebno laboratorijsko opremo, med drugim tehtnico, mešalnik, akrilne in silikonske kalupe dimenzij 80 mm × 80 mm × 20 mm ter 500 mm × 500 mm × 40 mm, laboratorijski sušilnik, sušilno/vlažilno komoro ter pomično merilo.

2.2 Sintezne metode

Žlindre so po končanih postopkih ulivanja ohlajene v obliki agregatov, zato se v nadaljevanju obdelajo s postopki separacije, mletja in sejanja v odvisnosti od nadaljnje uporabe. Za potrebe te študije sta bili žlindre A in R mleti na frakcije $d < 63\mu\text{m}$, $63 < d < 90\mu\text{m}$ in $90 < d < 125\mu\text{m}$. Uporabljen rotacijski mlin je kapacitete 10 l z jeklenimi krogli premera 20, 40 in 60 mm, hitrost vrtenja je znašala 20 vrtljajev na minuto. V mlinu se je zmlelo približno 1 l žlindre v 30 minutah. Nihajni sejalnik ima premer sita 50 cm, 1 l žlindre se je presejalo v 2-3 urah (v odvisnosti od željene frakcije). Napravi sta predstavljena na **sliki 4 a** in **b**.



Slika 4. a) Posnetek rotacijskega krogelnega mlina (ZAG, Slovenija) in **b)** nihajnega sejala z žlindro v situ (Fritsch, Nemčija).

2.2.1 Raziskava vpliva velikosti delcev

Pripravil sem pet izhodnih mešanic za izdelavo AAM s tremi različnimi frakcijami žlindre A; (i) $d < 63\mu\text{m}$, (ii) $63\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$, (iii) $90\mu\text{m} < d < 125\mu\text{m}$. Te frakcije so bile aktivirane posamezno ter nato še v kombinaciji kot <63 in $63 < d < 90$ in vse tri frakcije v različnih masnih razmerjih. Vsem tem sestavam sem dodal enako količino in vrsto aktivatorja in jih tudi enako tretiral v fazi nege. Vzorcem AAM sem izmeril mehanske trdnosti, analiziral sem njihovo mikrostrukturo z elektronsko vrstično mikroskopijo (SEM), določal poroznost z uporabo živosrebrne porozimetrije (MIP) identificiral kristalinične faze z rentgensko praškovno difrakcijo (XRD) in posnel vibracijski spekter s Fourierjevo infrardečo spektroskopijo (FTIR). S to raziskavo sem

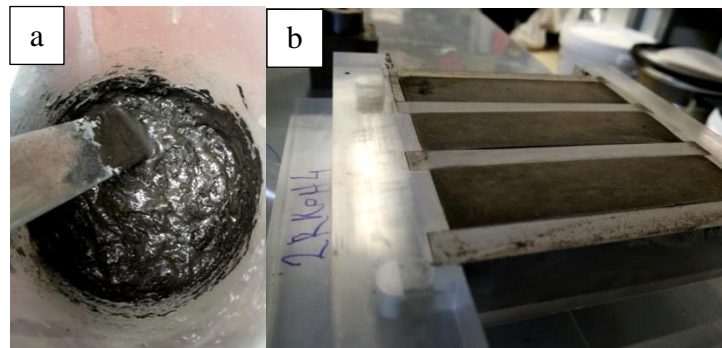
ocenil vpliv velikosti delcev žlindre (aktivacija po mehanskem mletju) na mehanske lastnosti (upogibna in tlačna trdnost) AAM.

Za raziskave alkalijske aktivacije različnih frakcij prekursorja sem uporabil izbrane mešanice žlindre A z aktivatorjem, ki so podane v **tabeli 4**. Za prekursor je bila izbrana žlindra A.

Tabela 4. Mešanice za pripravo vzorcev za študij vpliva velikosti delcev (ut. %) na končne lastnosti AAM.

Naziv mešanice	Frakcija	Frakcija	Frakcija
	< 63 μm	63–90 μm	90–125 μm
AKS63	67,9	/	/
AKS63-90	/	67,9	/
AKS 90-125	/	/	67,9
AKS 90	33,0	33,0	/
AKS 125	22,6	22,6	22,6

Vse mešanice žlindre A so bile aktivirane s 27 ut. % kalijevega vodnega stekla ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), razen mešanice AKS90, ki je bila aktivirana s 26,2 ut. %. K mešanicam je bilo dodano 5,1 ut. % vode, v primeru AKS90 7,8 ut. %. Paste so bile nato homogenizirane z ročnim mešanjem med dodajanjem suhega dela (prekursorja) v tekočino (aktivatorja), vgrajene v kalupe po 2 min mešanja in vstavljene v sušilnik na 70 °C za 72 ur. Homogenizirana mešanica pred vlivanjem v kalupe ter po utrjevanju v sušilniku je prikazana na **sliki 5 a** in **b**. Po negi in utrjevanju vzorcev je bila opravljena kemijska analiza in meritve mehanskih lastnosti.



Slika 5. a) Homogenizirana mešanica (AA pasta) ter **b)** utrjeni vzorci AAM po negi na 70 °C za 72 ur.

2.2.2 Določanje optimalne mešanice za pripravo AAM

Določitev optimalne mešanice je potekala prek študije aktivacije posamezne žindre A ali R in nato kombinacije obeh, A+R. Optimalna mešanica je tista, pri kateri se razvije najvišja upogibna ter tlačna trdnost po negi na 70 °C in po 72 urah. Na optimalni mešanici sem v nadaljevanju opravil raziskavo vpliva pogojev nege, kot sta temperatura ter čas. Nega je potekala pri sobni temperaturi, 50, 70 in na 90 °C. Mehanske lastnosti so bile izmerjene po 1, 3, 7 in 28 dneh. Obe žindri sta vsebovali delce pod 63 μm in sta bili aktivirani s kalijevim vodnim steklom v razmerju 2:1 (+33,3 ut. % $K_2O \cdot nSiO_2$). Zaradi majhne količine tekočega dela je bila pastam dodana destilirana voda za lažjo homogenizacijo (+4,5 ut. % H_2O). Paste so bile pripravljene z ročnim mešanjem 2 minuti za vsako mešanico. Uporabljene sestave so predstavljene v **tabeli 5**.

Tabela 5. Mešanice za raziskavo vpliva nege na mehanske lastnosti (ut. %).

Naziv mešanice	Vsebnost žindre A (ut. %)	Vsebnost žindre R (ut. %)	Razmerje Al/Si/ (Na+K) v prekurzorju	Razmerje Al/Si/(Na+K) v mešanici
A/R=1/0	66,6	/	1/1/0,08	1/3,3/1,4
A/R=3/1	49,9	16,7	1/1,4/0,09	1/3,2/1,5
A/R=1/1	33,3	33,3	1/1,09/0,11	1/3/1,6
A/R=1/3	16,7	49,9	1/0,72/0,13	1/2,9/1,8
A/R=0/1	/	66,6	1/0,23/0,15	1/2,6/2

2.2.3 Raziskava krčenja AAM

Meritev krčenja, ki nastopi med procesom nege, je potekala na vzorcih dimenzij 120 mm × 120 mm × 250 mm, izdelanih iz mešanic AA past na osnovi žlinder A in R v razmerju 1:1 in aktiviranih s 33 ut. % $K_2O \cdot nSiO_2$ (aktivator/žindra = 0,6). Vzorci so bili negovani pri sobni temperaturi, pri 50, 70 in 90 °C, pri sobni vlagi. Avtogeno deformacija je bila merjena na vzorcih sestave žindre A/R=1:1, aktivirane s 33 ut. % $Na_2O \cdot nSiO_3$ in 1 ut. % NaOH, ki sem ga pred mešanjem zmel v fin prah zaradi boljše homogenizacije in

reaktivnosti v pasti. Homogenizacija je potekala v laboratorijskem mešalniku približno 5 minut. Določena količina paste je bila nato vlita v rebrasto plastično cev dimenzij (420 mm × ø 29 mm), ki ustreza standardu meritev avtogene obremenitve za cementne paste in malte ASTM C1698. Meritev je nato potekala pri pogojih po standardu (sobna temperatura) in pri povišani temperaturi 40 °C in 60 °C. Preostala količina paste je bila vgrajena v tkanino približnih dimenzij 300 mm × ø30 mm in izpostavljena sobni ter povišani temperaturi (40 in 60 °C) pri relativni vlažnosti 30 in 90 %, ki je bila zagotovljena s sušilno-vlažilno komoro. Meritve spremembe dolžine so potekale prvih 72 ur utrjevanja AAM s pomičnim merilom.

2.2.4 Sinteza poroznih AAM

Za namen izdelave lahkih alkalijsko aktiviranih materialov je bila izbrana mešanica obeh žlinder v razmerju A/R =1/1, aktivirana s 33 ut. % Na₂SiO₃ in 1 ut. % NaOH. Penjenje je potekalo tako, da je bila k tekočemu delu snovi dodana različna količina penila Belox 30, površinsko aktivna snov SDS ter različna vlakna. Sestave mešanic so podane v **tabeli 6**. Za namen študije toplotne prevodnosti v odvisnosti od poroznosti je bila dodana različna količina in vrsta penila kot so H₂O₂ (H), NaBO₃ · H₂O (PB), in Na₂CO₃ · 1.5H₂O (PCB). Mešanice so predstavljene v **tabeli 7**.

Tabela 6. Mešanice za pripravo vzorcev za študijo utrjevanja penastih AAM z vlakni (ut. %).

Naziv mešanice	Vsebnost žlindre	Vsebnost aktivatorja	Vsebnost penila (H ₂ O ₂)	Vsebnost površinsko aktivne snovi (SDS)	Vrsta in vsebnost vlaken
PP	66	33	1,5	1,0	PP / 0,5
PVA	66	33	1,5	1,0	PVA / 0,5
B	66	33	1,5	1,0	Bazaltna / 0,5
C	64	36	1,5	1,0	Celulozna / 0,5
S	66	33	1,5	1,0	Jeklana / 0,5
MW	66	33	1,5	1,0	Steklana / 0,5
WF	64	36	1,5	1,0	Lesna / 0,5

Tabela 7. Mešanice za pripravo vzorcev za študijo toplotne prevodnosti v odvisnosti od poroznosti (ut. %).

Naziv mešanice	Vsebnost in vrsta penila	Vlakna (0,07 ut. %) vrsta
P1	1,5 PB	PP
P2	3 H	PP
P3/1	4 H	PVA
P3/2	5 H	PVA
P4	3,5 H	PP
P5	0,5 H + 2,5 PB	PP
N1	2,5 PCB	PP
V6	1 PCB + 3 H	PP

2.3 Analizne metode

Kemijska in mineraloška sestava uporabljenih žlinder je bila določena z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF) (X-ray fluorescence, Thermo Scientific, Ecublens, Švica) in s praškovno rentgensko difrakcijo (XRD) (Malvern PANalytical Empyrean, Surrey, ZK). Vzorci za XRF so bili pripravljene s postopkom mešanja s talilom Fluxana v razmerju 1:10 in taljenjem pri 1025 °C (Fluxana; 50 % litijev tetraborat in 50 % litijev metaborat, Bedburg-Hau, Nemčija). Vzorce za XRD sem najprej zdrobil, potem pa sejal s sitom z velikostjo odprtin 63 µm. Snemanje je potekalo pri pogojih: 2θ v območju od 4 do 70 °, s korakom 0,026°/min. Podatki za mineraloško analizo ter Rietveldovo določevanje vsebnosti amorfne ter kristalinične faze so bili obdelani s programom X'pert High Score Plus (Malvern PANalytical Empirian, ZK).

Porazdelitev velikosti delcev je bila izmerjena z laserskim granulometrom (Microtrac k Sync Pennsylvania, ZDA) v izopropilnem alkoholu.

Specifična velikost površine delcev je bila določena z metodo adsorpcije dušika (BET) pri 77 K z napravo Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, ZDA).

Mehanske lastnosti so bile izmerjene vsakokrat na seriji vsaj štirih vzorcev velikosti 80 mm × 80 mm × 20 mm, izdelanih iz različnih izhodnih mešanic, ki so bili različno

negovani glede na vrsto študije. Za določitev upogibne in tlačne trdnosti je bil uporabljen univerzalni merilni stroj (ToniNORM, Tonitechnik, Berlin, Nem.) z merilno celico 10 kN (1544_2 za upogib) in celico 300 kN (1543_2 za tlak), s hitrostjo pomika prirasta sile 0,05 kN/s. Univerzalni stroj Toninorm je prikazan na **sliki 6**. Podatki so bili nato obdelani s programom za statistično analizo podatkov "jump" (JMP statistical discovery, ZDA).



Slika 6. Univerzalni stroj ToniNORM za meritev upogibne ter tlačne trdnosti vzorcev.

Mikrostrukturo pripravljenih vzorcev sem preučeval z uporabo optičnega mikroskopa (Nikon SMZ18, Tokio, Japonska) ter vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) (JEOL JSM_5500 LV ter JSM_IT500 LV, Tokio, Japonska) v nizkem vakuumu z 20 kV elektronskim snopom. Kvantitativna analiza kristaliničnih faz je bila opravljena z energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS) (Oxford, Abingdon, ZK) in uporabo programa Aztec. Vrstični mikroskop JSM_IT500 LV je prikazan na **sliki 7**.



Slika 7. Vrstični elektronski mikroskop Jeol JSM_IT500 LV.

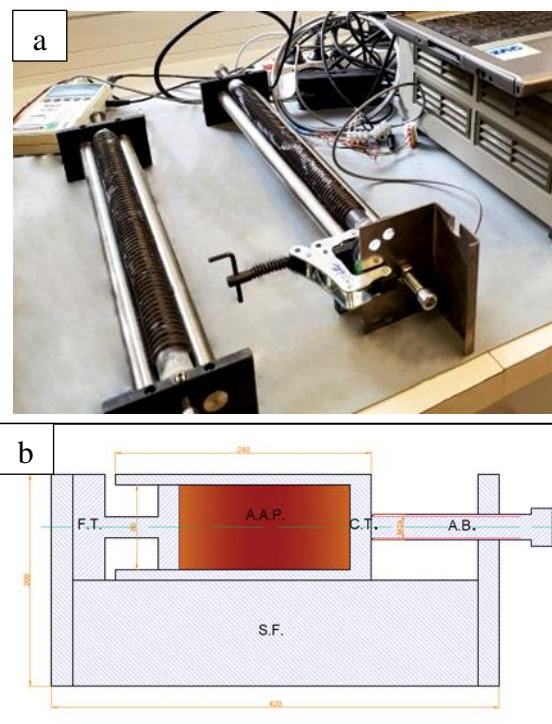
Stopnjo reakcije alkalijske aktivacije sem določal z metodo infrardeče spektroskopije (FTIR) na napravi Perkin Elmer Spectrum two (Kentucky, ZDA). Reaktivnost prekursorjev sem določal z metodo izluževanja, in sicer tako, da sem 1 g vzorca dispergiral v 40 mL 10 M NaOH. Po 4 urah sem določal vsebnost raztopljenega oksida Si z metodo induktivno sklopljene plazme (ICP) (OES, Varian, 715-ES, California, ZDA). Po določeni negi vzorcev alkalijsko aktiviranih žlinder je bila določena tudi poroznost z metodo živosrebrne porozimetrije na napravi MIP, Micromeritics AutoPore IV (Norcross, ZDA). Porozimeter je predstavljen na **sliki 8**.



Slika 8. Slika živosrebrnega porozimetra Micromeritics AutoPore IV.

Določitev optimalne mešanice in študija vpliva temperature in časa nege na mehanske lastnosti in mikrostrukturo je potekala z uporabo programa JMP-statistic (SAS, ZDA), ki z modeliranjem prek manjšega števila meritev preslika trend in predvideva rezultate neizvedenih preiskav.

Za določitev deformacij AAM med različno nego je bila uporabljena oprema po določilih standarda ASTM C1698 ter ojačevalnik signala MGCplus AB22A (HBM, Nemčija), ki je bil povezan z linearnim merilnikom pomika (linear variable differential transformer – LVDT) in merilno celico za določevanje sile do 30 N (A.S.T., Nemčija). Postavitev meritve deformacije, ki nastane zaradi avtogene obremenitve je predstavljena na **sliki 9 a** in **b**.



Slika 9. a) postavitev vzorcev za meritev avtogene deformacije AAM, **b)** shema meritve delnega tlaka (AAP – alkalijsko aktivirana pasta, F.T. – merilni transponder, A.B. – nastavljivi vijak, C.T.– merilna cev, S.F. – ohišje priprave).

Toplotna prevodnost je bila izmerjena z napravo za merjenje toplotnega toka HFM 446 (Lambda Small, Stirolab, Slovenija), ki ustreza pogojem standardov EN 12667, ASTM C518 in ISO 8301.

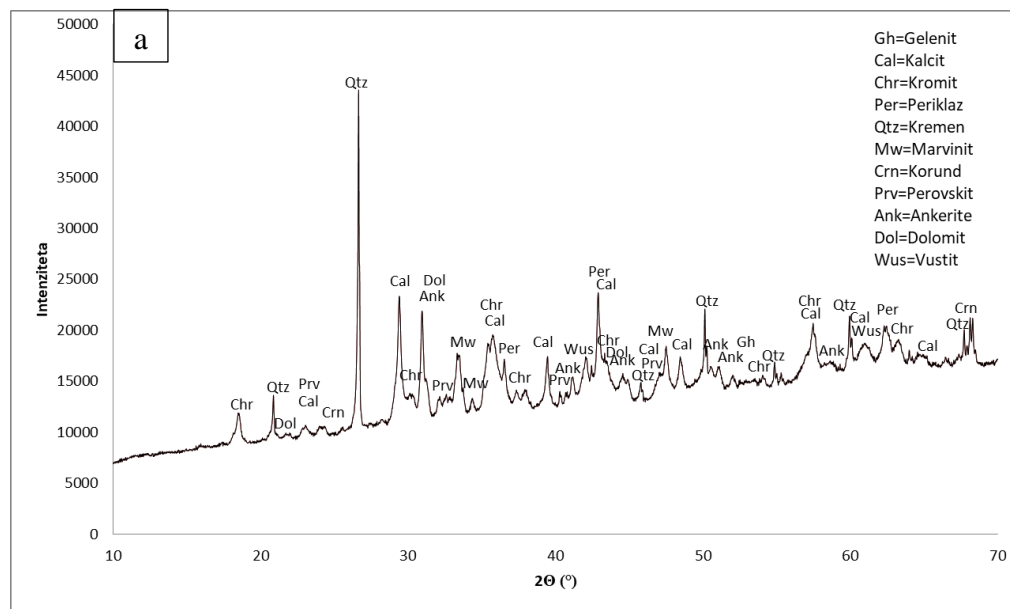
3 Rezultati in diskusija

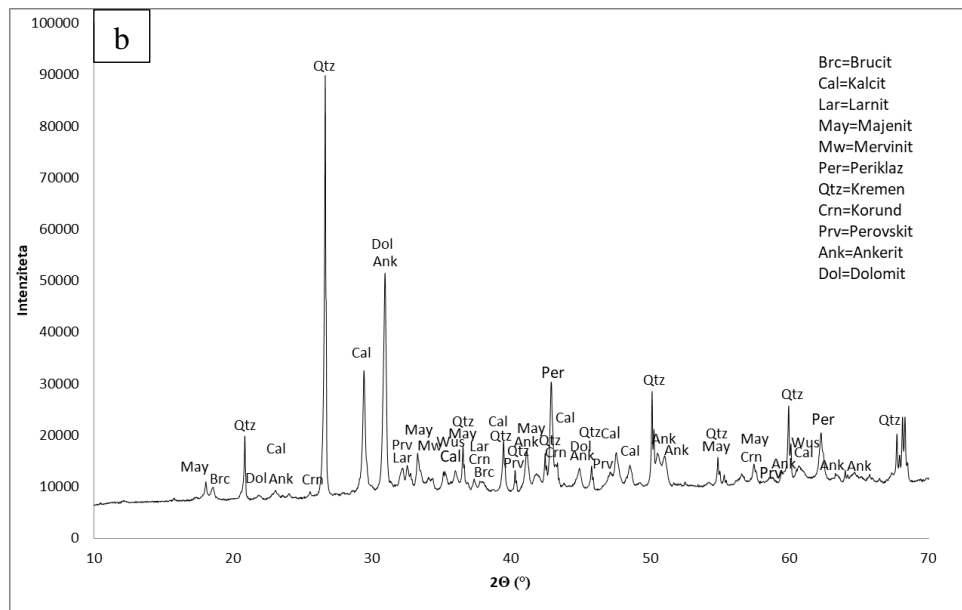
3.1 Fazna in mikrostrukturna analiza žlinder

Rezultati kemijske analize z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF) v **tabeli 8** potrjujejo visoko vsebnost CaO in SiO₂ ter Fe₂O₃, MgO in Al₂O₃ v žlindri A, podobno v žlindri R, v kateri je količina MgO in CaO večja, količina Al₂O₃, SiO₂ in Fe₂O₃ pa je nižja kot pri žlindri A. Rezultati mineraloške analize, napravljene z XRD, so predstavljeni na **sliki 10 a** in **b**.

Tabela 8. Kemijska sestava, opravljena z XRF, pri uporabljenih žlindrah (ut. %).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Žaro- izguba	Ostalo
Žlindra A	0,13	14,87	8,54	21,05	0,17	20,87	3,76	2,24	11,37	14,15	14,15
Žlindra R	0,28	23,25	5,20	13,69	0,14	27,85	0,18	0,62	4,64	20,47	20,47

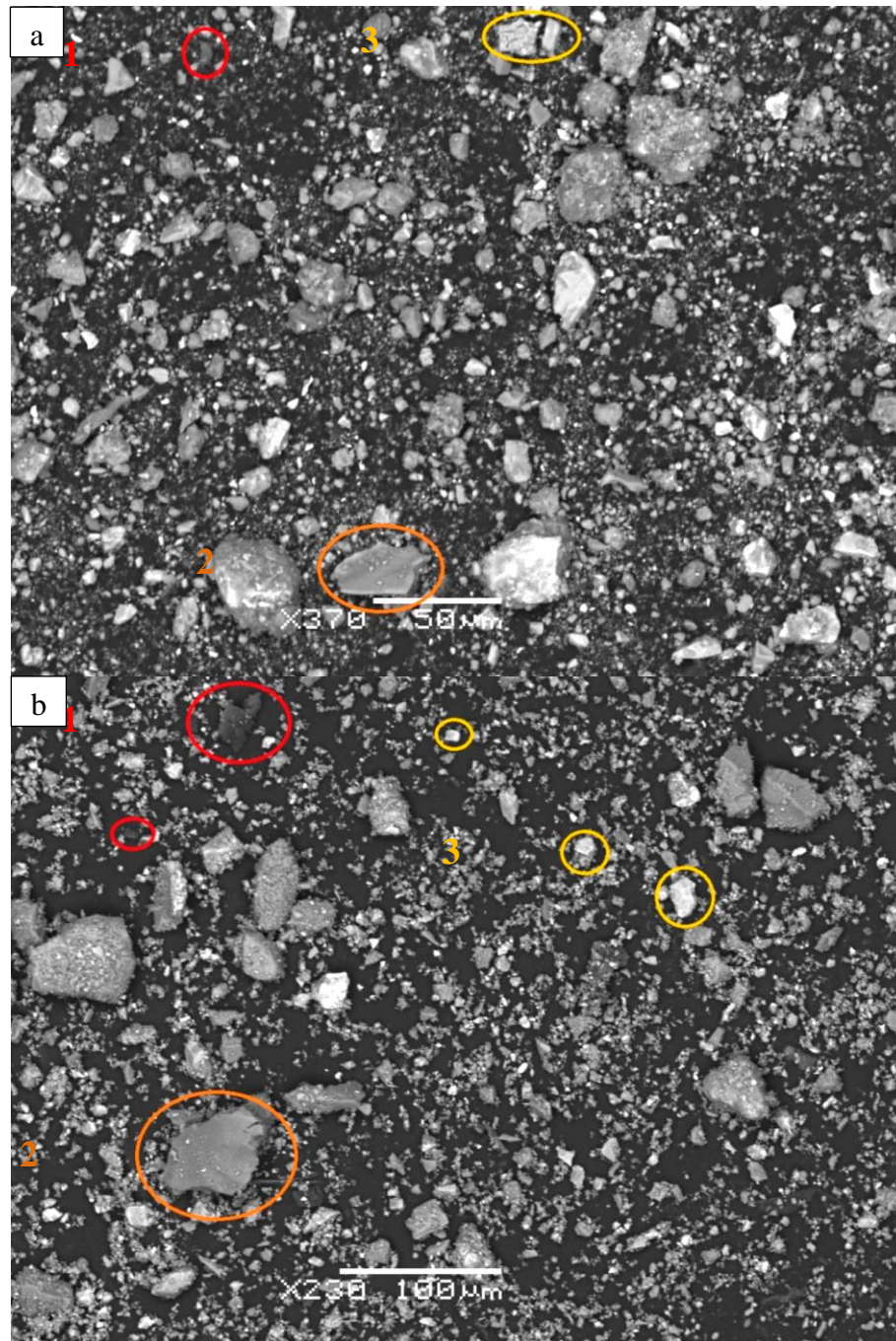




Slika 10. Rentgenska difraktograma žlinder (a) A in (b) R.

Delež amorfne faze sem določil z uporabo Rietveldove metode prilagajanja difraktogramov (Faktor ujemanja, $gof = 5$). Žindra A je tako sestavljena iz 55,6 ut. % amorfne faze in kristalinične faze, kjer so identificirane faze mervinit (8,8 ut. %), dolomit (8,6 ut. %), kalcit (7,2 ut. %), kromit (6,8 ut. %), kremen (6,5 ut. %), periklaz (3,1 ut. %), korund (1,5 ut. %) ter gelenit, vustit in ankerit (< 2 ut. %).

Žindra R je sestavljena iz 35 ut. % amorfne faze in kristaliničnih faz, kot so dolomit (19,4 ut. %), kalcit (13,2 ut. %), kremen (12,9 ut. %), periklaz (6,9 ut. %), mervinit (4,5 ut. %), larnit (3,9 ut. %), ankerit (2,1 ut. %) ter majenit, brucit, vustit in perovskit (< 1 ut. %). Različne faze se v žindri pojavljajo zaradi specifične sestave surovin za izdelavo jekla. Faze, ki vsebujejo Fe, nastajajo iz odpadnega jekla, ki se zalaga v peč, Ca in Mg pa sta prisotna zaradi dodajanja apnenca in ostalih refraktarij, ki vsebujejo tudi Al in Si [21]. Slika delcev žindre A in R je bila posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) in je prikazana na **sliki 11 a** in **b**.



Slika 11. SEM posnetek po mletju: **a)** žindra A in **b)** žindra R. Z 1, 2 in 3 so označena zrna, ki predstavljajo večji del obeh žlinder in na katerih je bila opravljena EDS analiza.

Na **sliki 11** so vidni delci različne velikostne razporeditve v primeru obeh žlinder, ki so odvisni od vrste minerala, saj so se različno drobili med mletjem. Žindra A ima homogeno porazdelitev velikosti delcev, medtem ko ima žindra R bolj nehomogeno, srednje velikih delcev je vidno bistveno manj kot pri žindri A. Po opravljeni EDS analizi je razvidno, da zrna v polju 1 vsebujejo pretežno Mg, zrna v polju 2 Si in zrna v polju 3 Ca, ki glede na rezultate XRD analiz verjetno pripadajo kremenu [SiO_2], dolomitu [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], kalcitu (CaCO_3), mervinitu [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$] ali periklazu [MgO], ki so pretežno zastopani minerali v obeh žlindrah.

3.2 Raziskava vpliva velikosti delcev prekursorja na razvoj mehanskih lastnosti AAM

3.2.1 Porazdelitev velikosti in specifična površina delcev

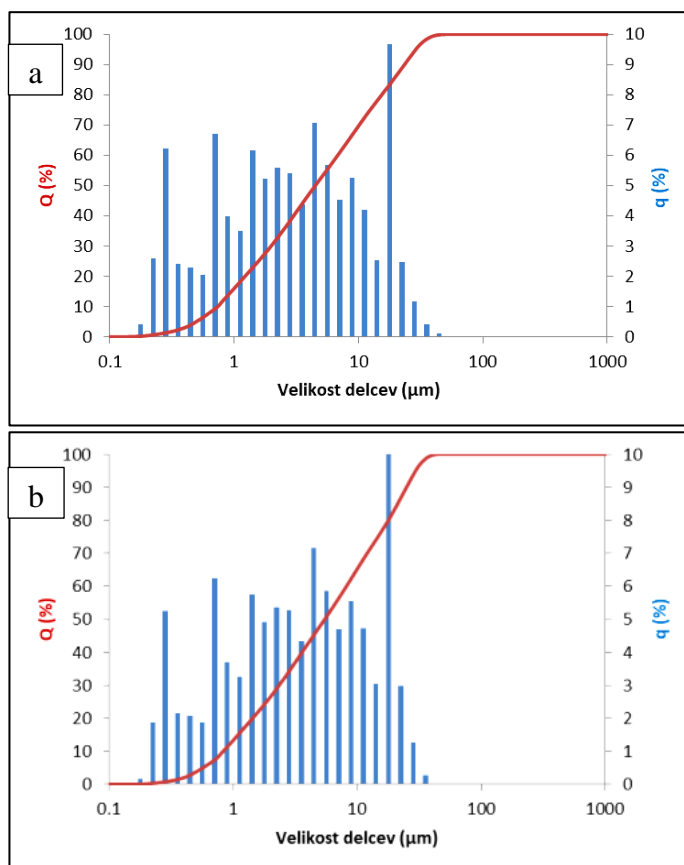
Rezultati meritev porazdelitve velikosti delcev žlindre so predstavljeni na **slikah 12, 13 in 14**. V **tabeli 9** so predstavljene vrednosti velikosti delcev d_{10} , d_{50} in d_{90} glede na frakcijo.

Tabela 9. Velikost delcev žlinder v odvisnosti od frakcije.

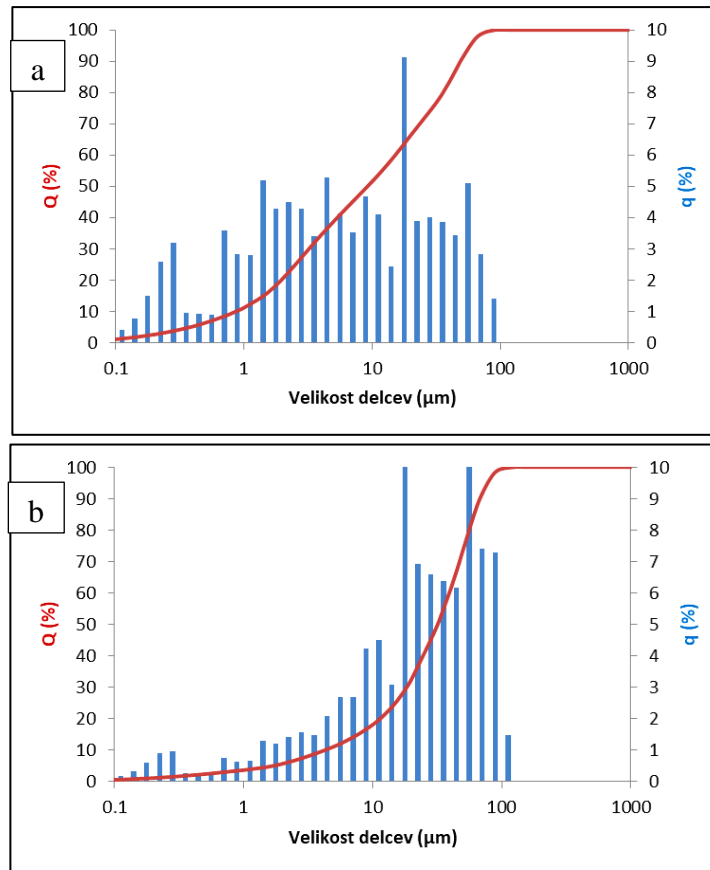
A/R	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
63 μm	0,7/0,8	5/6	28/25
90 μm	0,9/5	10/32	50/65
125 μm	3,5/2,8	31/26	103/90

Žlindra A: frakcija 63 vsebuje delce s srednjo vrednostjo $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ in ima večino delcev manjših od $40 \mu\text{m}$ ($d_{90} = 28 \mu\text{m}$). Frakcija 90 ima srednjo vrednost $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ in frakcija 125 μm ima srednjo vrednost $d_{50} = 31 \mu\text{m}$.

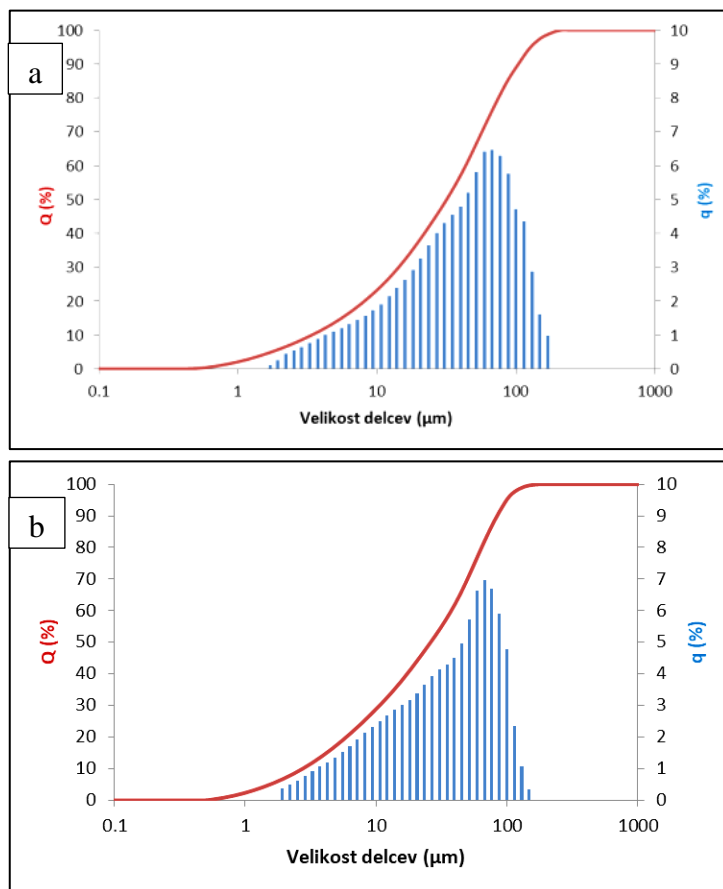
Žlindra R: frakcija 63 vsebuje delce srednje vrednosti $d_{50} = 6 \mu\text{m}$, frakcija 90 ima delce srednje vrednosti $d_{50} = 32 \mu\text{m}$ in frakcija 125 ima srednjo velikost delcev $d_{50} = 26 \mu\text{m}$. Delci nad velikostjo svetline sit so verjetno v vseh primerih aglomerati, teh delcev okoli 1 %.



Slika 12. Porazdelitev velikosti delcev žlindre A (a) in žlindre R (b) frakcija 63 μm .



Slika 13. Porazdelitev velikosti delcev žindre A (a) in žindre B (b), frakcija 90 μm .



Slika 14. Porazdelitev velikosti delcev žindre A (a) in žindre R (b), frakcija 125 μm .

Vrednosti specifične površine delcev, mletih pod 125, 90 in 63 μm , za žlindro A so med 7,6 m^2/g in 5,3 m^2/g ter za žlindro R med 6,8 in 3,5 m^2/g . Pred meritvijo so bili vzorci segreti na 70 $^\circ\text{C}$ za 24 uri ter razplinjeni z vakuumiranjem do 10^{-3} Torrov.

Določitev vpliva velikosti delcev žlindre na alkalijsko aktivacijo je potekala na žlindri A. Vsebnost različnih frakcij v posamezni mešanici je predstavljena v **tabeli 4**. Glavna razlika v velikosti delcev je bila pričakovano opažena pri specifični površini, delci, mleti pod 63 μm , imajo največjo specifično površino 7,6 m^2/g . Frakcija med 63 in 90 μm ter frakcije do 125 μm imajo nižjo specifično površino, 6,3 oziroma 5,3 m^2/g . Pomembne razlike je opaziti tudi v vsebnosti SiO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. V frakcijah od grobe do bolj fine zrnivosti pada količina vsebovanega SiO_2 od 23,43 % do 20,59 %, količina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pa narašča od 24,66 % do 26,27 %, saj se tvori večja površina zaradi večjega pomletja CaCO_3 . Reaktivnost je bila izmerjena na način, da je bil 1 g vzorca žlindre izpostavljen mešanju z 10 M NaOH za 4 ure. Rezultati so podani v **tabeli 10** in predstavljajo količino Al in Si v raztopini po filtraciji.

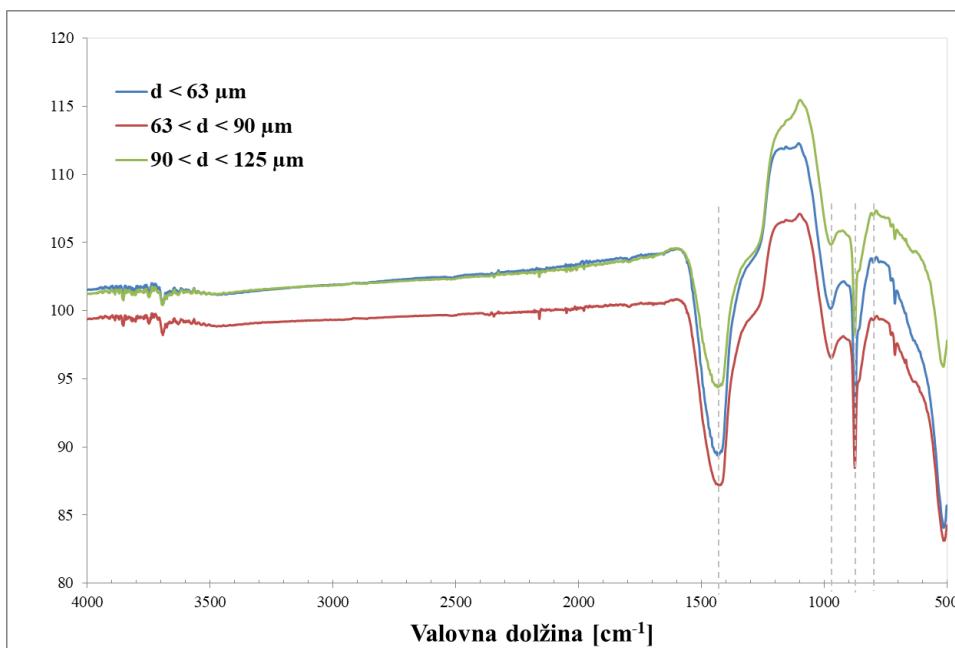
Tabela 10. Količina izluženega Al in Si v 10 M raztopini NaOH.

Frakcija (μm)	Vsebnost Al (mg/L)	Vsebnost Si (mg/L)
63	144	542
63–90	133	499
90–125	126	414

Ob upoštevanju velikosti specifične površine delcev in količine izluženih Al in Si kaže žlindra, zmleta na najmanjšo frakcijo, najboljšo reaktivnost v alkalnem mediju, kar je bilo pričakovano.

3.2.2 Analiza žlindre A s FTIR

FTIR spekter različnih frakcij žindre A, ki je prikazan na **sliki 15**, kaže, da so signali najbolj izraziti v območju 1400–1500 cm^{-1} , ti pripadajo CO_3^{2-} , kar sovpada z rezultati XRD analize, saj je v žlindri prisoten CaCO_3 (**slika 10 a**). V območju od 950 do 1100 cm^{-1} je najti signale Si-O-Si ali Si-O-Al. Oster vrh označen s sivo vertikalno črto pri 875 cm^{-1} pripada ogljiku. Vrh pri valovni dolžini 798 cm^{-1} pripada kremenu [[125](#)].

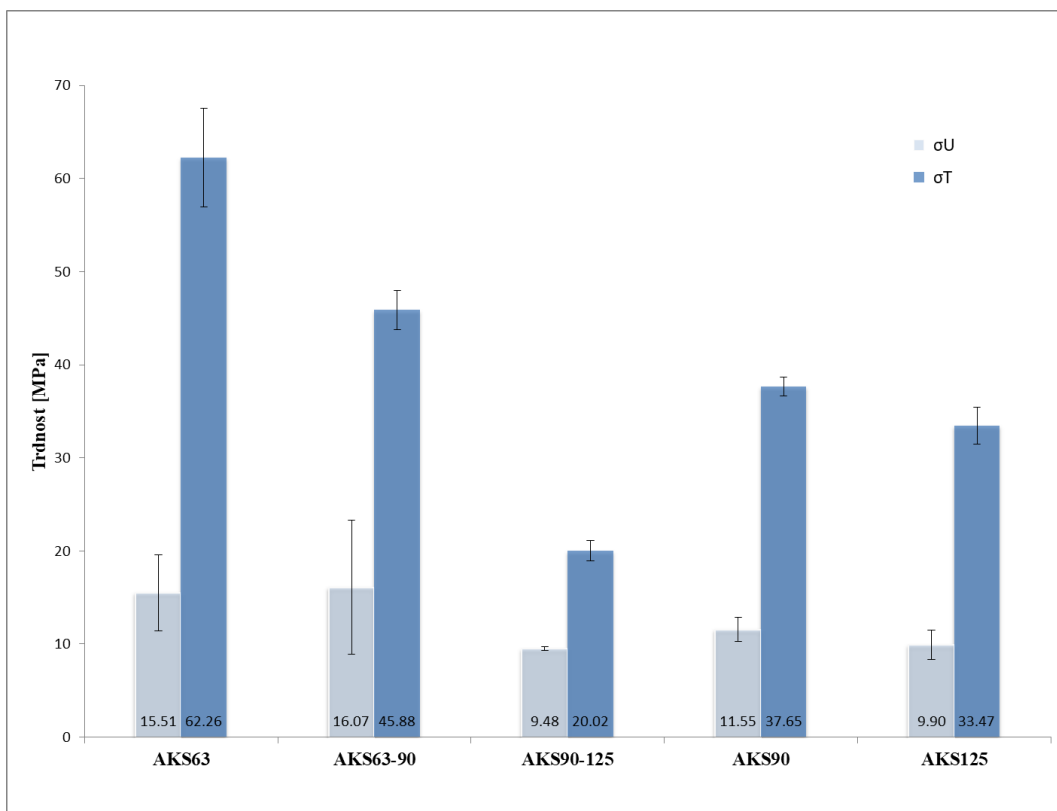


Slika 15. FTIR spekter različnih frakcij žlindre A.

Mešanice žlindre A so bile aktivirane s 27 ut. % $K_2O \cdot nSiO_2$ v razmerju Al/Si/(Na+K) = 1/2,4/0,7, razen mešanica AKS 90 s 26,2 % $K_2O \cdot nSiO_2$ v razmerju Al/Si/(Na+K) = 1/2,3/0,7. Ta razmerja so blizu smernicam aktivacije EFP, ki je Al/Si/Na = 1/1,9/1 [68]. V primeru uporabljene žlindre in kalijevega vodnega stekla, ki vsebuje 30 ut. % topnega silikata, je razmerje Si/Al nad 2/1, kar ostaja v dopustnem območju razmerja Si/Al, ki je med 1 do 3 [65]. Aktivator (Na+K) je bil v mešanicah v razmerju Si/(Na+K) pod 0,3, kar je preprečilo izluževanje kalijevih soli.

3.2.3 Upogibna in tlačna trdnost v odvisnosti od velikosti delcev prekurzorja

Testiranje mehanskih lastnosti je vsakokrat potekalo na štirih paralelkah, izdelanih z uporabo različno velikih delcev prekurzorja v enakem razmerju aktivatorja ter dodane vode in z enako nego (70 °C, 72 ur). Rezultati so predstavljeni na **sliki 16**.



Slika 16. Vrednosti upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti v odvisnosti od velikosti delcev prekurzorja.

Vrednosti upogibne trdnosti so v območju od 9 do 16 MPa in so najnižje v primerih uporabe večjih delcev žindre. Vrednosti tlačne trdnosti predstavljajo večji razpon, od 20 do 62 MPa, in te so bistveno odvisne od velikosti delcev v prekurzorju, saj se povečajo do 3-krat med delci velikosti od 90–125 μm do najfinejših, ki so bili < 63 μm . Rezultati sovpadajo s študijo Marjanovičeve s sod., ki je predstavila, da se po 15-minutnem mletju s krogelnim mlinom srednja vrednost delcev (d_{50}) zmanjša za več kot 10-krat. Z uporabo tako mletega pepela iz termoelektrarne in aktivacijo z $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ so dosegli do 2,3-krat višje vrednosti upogibne in tlačne trdnosti kot v primeru nemletega pepela [31].

Dodatno sem napravil raziskavo z uporabo mešanic, imenovanih AKS90 in AKS125, v kateri sta bili uporabljeni: a) v primeru AKS90 frakciji 63 in 90 μm , mešani v razmerju 1:1, ter b) v primeru AKS125 frakcije 63, 90 in 125 μm , mešane v razmerju 1:1:1.

Sestava AKS125 je imela 1,7-krat višje tlačne trdnosti v primerjavi z mešanico AKS90–125, sestava AKS90 je imela tlačno trdnost 20 % nižjo v primerjavi z mešanico AKS63–90, kar lahko pripišem višji poroznosti AAM, kot je razvidno iz **tabele 11**.

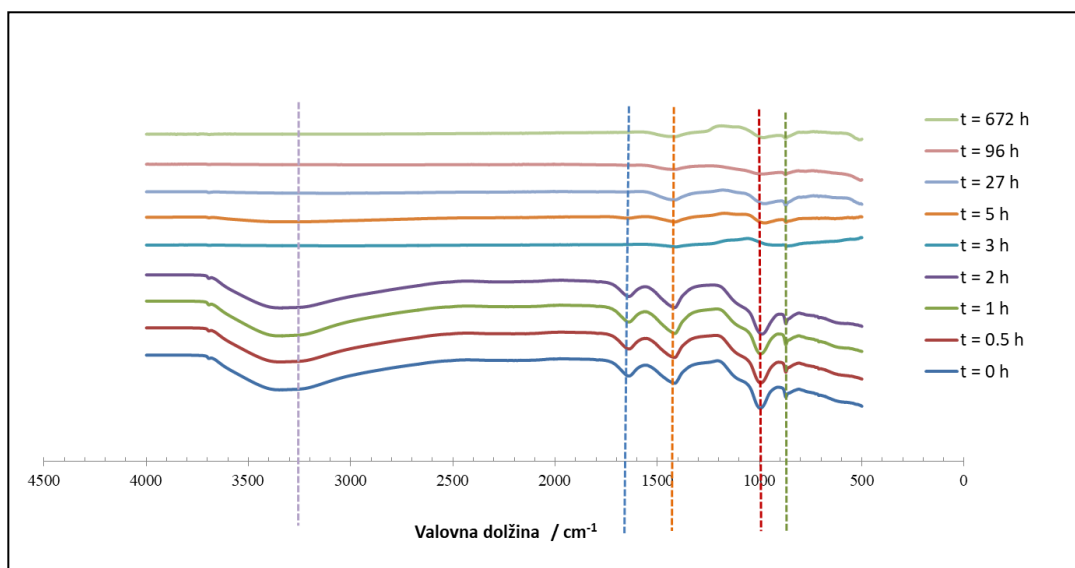
Tabela 11. Rezultati merjenja poroznosti MIP.

	Površina por (m ² /g)	Poroznost (%)
AKS63	3,8	20,0
AKS63–90	1,5	20,9
AKS90–125	0,5	26,3
AKS90	7,2	22,4
AKS125	6,2	21,1

XRD analiza utrjenih AAM ni pokazala bistvenih sprememb v primerjavi s sestavo prekurzorjev. Razlika je bila pri deležu amorfne faze, saj se je ta povečala na 61 %, verjetno predvsem zaradi dodanega aktivatorja.

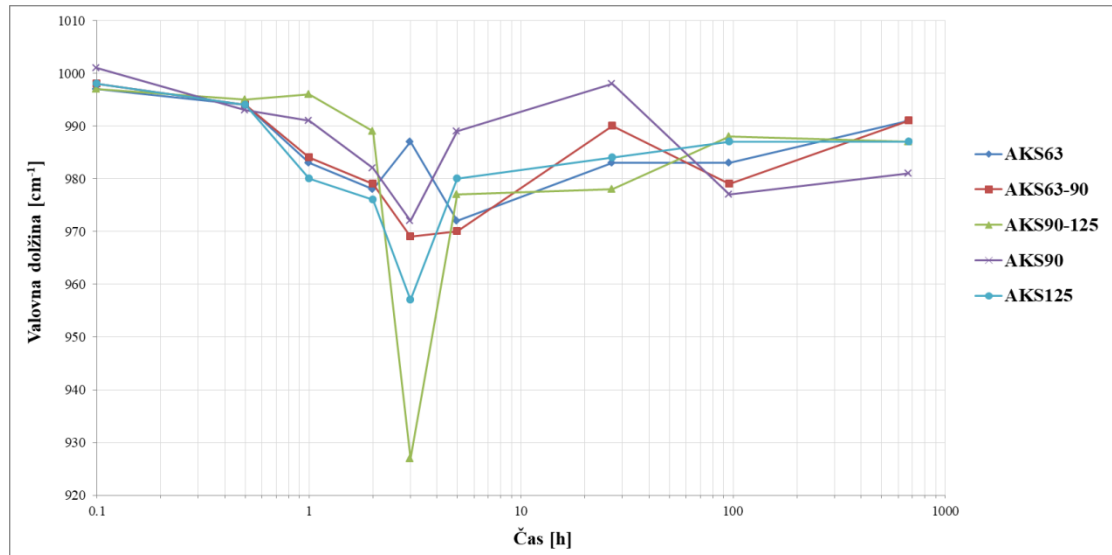
Zmanjšana poroznost je lahko posledica boljše dostopnosti alkalije do Si in Al v primeru uporabe prekurzorja z najmanjšo velikostjo delcev (63 µm). Nižja poroznost pomembno prispeva k mehanskim lastnostim, posledično so bile tlačne trdnosti v tem primeru najvišje. Največjo površino por, izmerjeno po MIP, je imel vzorec AKS90, izdelan iz žilindre s frakcijo do 63 in frakcijo do 90 µm.

FTIR spektre vzorca AKS 90–125 sem posnel *in situ* tekom strjevanja v času 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 27; 96 in 672 ur z namenom določitve raztapljanja Si in Al ter nastajanja gela med nego. FTIR spektri po aktivaciji so predstavljeni na **sliki 17**. Spremembe v primerjavi s FTIR prekurzorjem so najbolj vidne takoj v začetku nege (t=0), pri kateri je v vzorcu prisotna voda. Širok trak v obočju med 2500 cm⁻¹ in 3700 cm⁻¹ pripada valenčnemu O-H nihanju (trak je širok zaradi vodikovih vezi, ki nastanejo med temi skupinami), vrh pri 1650 cm⁻¹ pa pripada kotnemu H-O-H nihanju.

**Slika 17.** *In situ* FTIR vzorca AKS 90–125 v časovni odvisnosti med nego.

Med potekom nege in s časom ($t=3\text{h}$) se ti signali zmanjšujejo, kar lahko pripišem izhlapevanju ali porabi vode med reakcijo [126].

Signal pri približno 1000 cm^{-1} pripada Si-O-Si in Si-O-Al, in ta se med aktivacijo v prvih treh urah največ spremeni za vzorce z grobimi delci AKS125 in AKS90–125 (od 957 do 927 cm^{-1}), kot prikazuje **slika 18**.



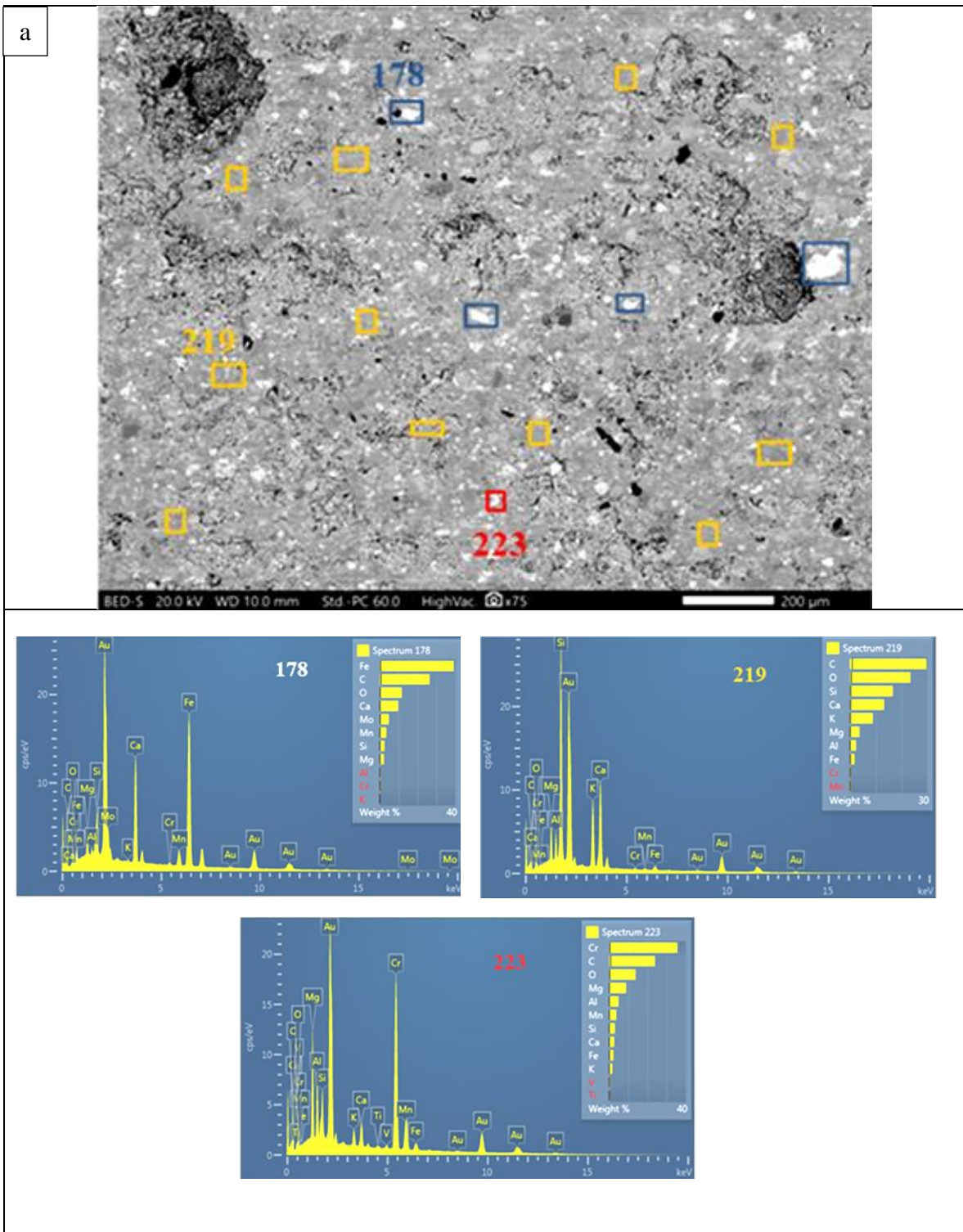
Slika 18. Detajl spremembe signala v območju med 920 cm^{-1} in 1020 cm^{-1} .

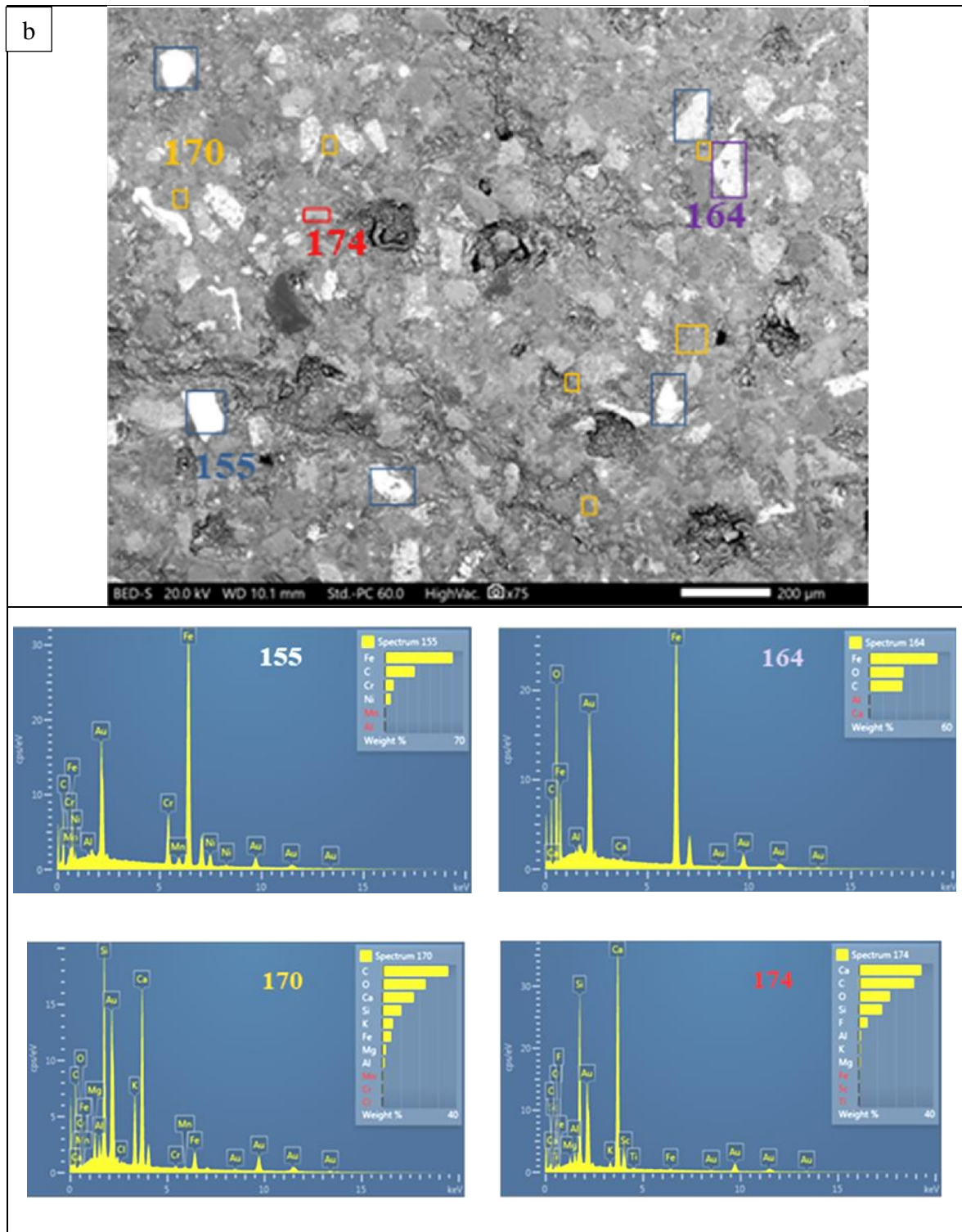
Spremembo signala med 920 cm^{-1} in 1020 cm^{-1} sem pripisal vibraciji Si-O-Si in Si-O-Al. Te ugotovitve nakazujejo, da se AAM najhitreje utrjujejo v prvih 5 urah, kar so potrdile tudi študije meritev tlačnih trdnosti, ki se bistveno zvišajo v tem času [55].

Podoben trend je opazil Rovnanik, ki je študiral vpliv različne temperature nege na potek reakcije AA na vzorcih metakaolina s FTIR analizo. V njegovem primeru je bil največji padec valovne dolžine opažen pri vzorcu, ki je bil negovan pri najvišji temperaturi, in ta je tudi dosegel najvišje upogibne in tlačne trdnosti [70].

Razlika v valovni dolžini je tudi zaradi razlik v velikosti uporabljenih delcev in s tem zaradi različnega raztapljanja, kar je bilo potrjeno s testom izluževanja. Daljši čas, 96 ur in več po aktivaciji, so razlike v valovni dolžini ostale minimalne.

SEM posnetki in EDS analiza so bili napravljani na vzorcih utrjenih AAM, AKS63 in AKS90–125 z namenom pregleda velikosti zrn žlindre in ocene nastalega gela ter nezreagiranih zrn po alkalijski aktivaciji. **Sliki 19 a** in **b** prikazujeta polirani površini AKS63 in AKS90–125 posneti pri 75 kratni povečavi v visokem vakuumu.





Slika 19. SEM posnetek vzorca: **a)** AKS63 z EDS analizo na zrnih, označenih z modro (178), z oranžno (219) in rdečo (223), ter vzorca **b)** 1AKS90–125 z EDS analizo na zrnih, označenih z modro (155), oranžno (170), vijolično (164) in rdečo (174).

Na posnetkih enake povečave je vidna razlika v velikosti zrn, ta so v primeru uporabe večje frakcije večja in vidno nezreagirana. To sem potrdil tudi z EDS analizo zrn, ki v večini predstavljajo nezreagirani kromit, vustit in kalcit (na **sliki 19 a** spekter 178 in 223 ter na **sliki 19 b** spekter 155 in 164). Nezreagirani delci po alkalijski aktivaciji tvorijo le polnilo v mikrostrukturi AAM. Podobno so opazili Burciaga-Diaz in sod., ki so našli nezreagirana zrna mlete plavžne žindre po 28 dneh nege [75].

Na **sliki 19 a** v mikrostrukturi vzorca AKS63 so zrna komaj opazna, ker jih po večini obdaja gel, ki se je tvoril med alkalijsko aktivacijo. Na spektru 219 je vidna intenziteta predvsem Si, Ca in O, ki potrjuje sestavo C-S-H gela. Podobno je opaziti na vzorcu AKS90-125 v spektru 170. V primeru vzorca AKS63 je delež Si večji zaradi večje reaktivnosti manjših delcev v vzorcu.

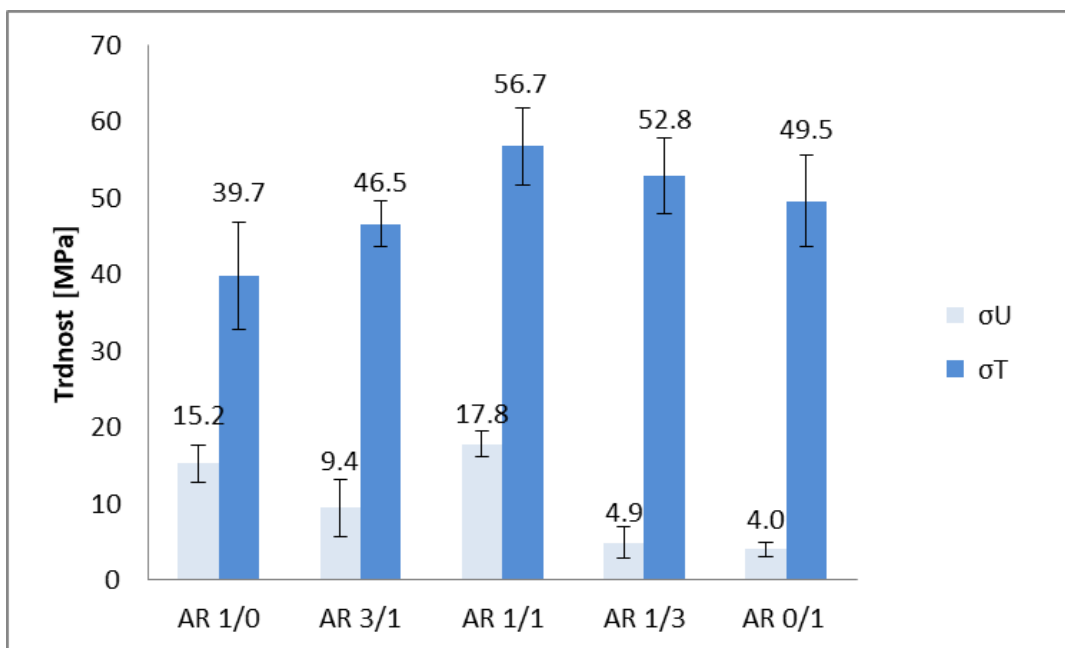
3.3 Določitev optimalne mešanice in študija vpliva temperature in časa nege na mehanske lastnosti in mikrostrukturo

Za izdelavo AAM sta bili žlindri uporabljeni posamezno ali v obliki mešanice obeh v treh različnih razmerjih 3:1, 1:1 ali 1:3. Sestave, ki sem jih uporabil za določitev optimalne mešanice so podrobno predstavljene v **tabeli 5**. Izmed različnih sestav AAM sem na podlagi največje upogibne in tlačne trdnosti izbral optimalno mešanico, ki predstavlja uporabo enakega deleža obeh žlinder (1:1).

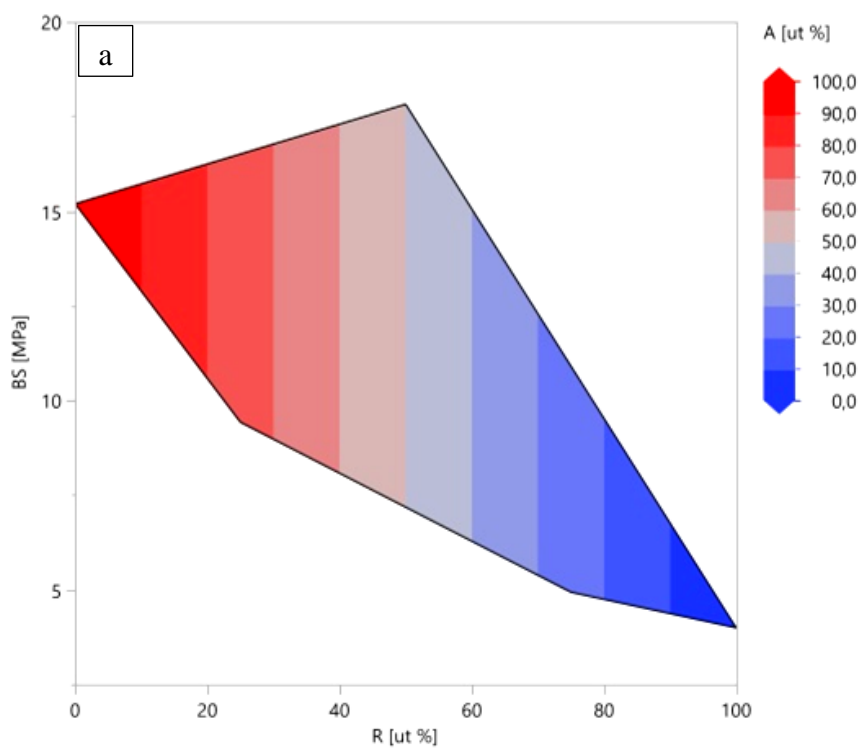
Razmerja se pri nekaterih mešanicah ne približajo teoretično priporočenim zaradi neugodnega razmerja začetnega Al in Si v samem prekurzorju (EFP; Al:Si:Na = 1:1,9:1) [68]. K vsem mešanicam je dodana enaka količina kalijevega vodnega stekla (33,3 ut. %) ter voda (4,5 ut. %) zaradi zagotavljanja ponovljivosti mešanja in vgradnje mešanice ter tudi zaradi možnosti primerjanja vpliva nege pri različnih vsebnostih obeh vrst žlinder na končne trdnosti. V primeru mešanice A/R=1:1 je razmerje Si:(Na+K)=2:1, zaradi česar je ta mešanica najbližje smernicam za alkalijsko aktivacijo. Optimizacija z drugačnim deležem žlinder v mešanici bi bila mogoča z uporabo manjše količine aktivatorja. Lahko bi uporabil tudi aktivator z različnim deležem silicijevega prekurzorja v kombinaciji z dodatkom NaOH ali KOH v vodni raztopini. S tem bi se lahko znižala viskoznost AA paste ter izboljšala homogenizacija in vgradnja, kot sem ugotovil v študiji vpliva velikosti delcev.

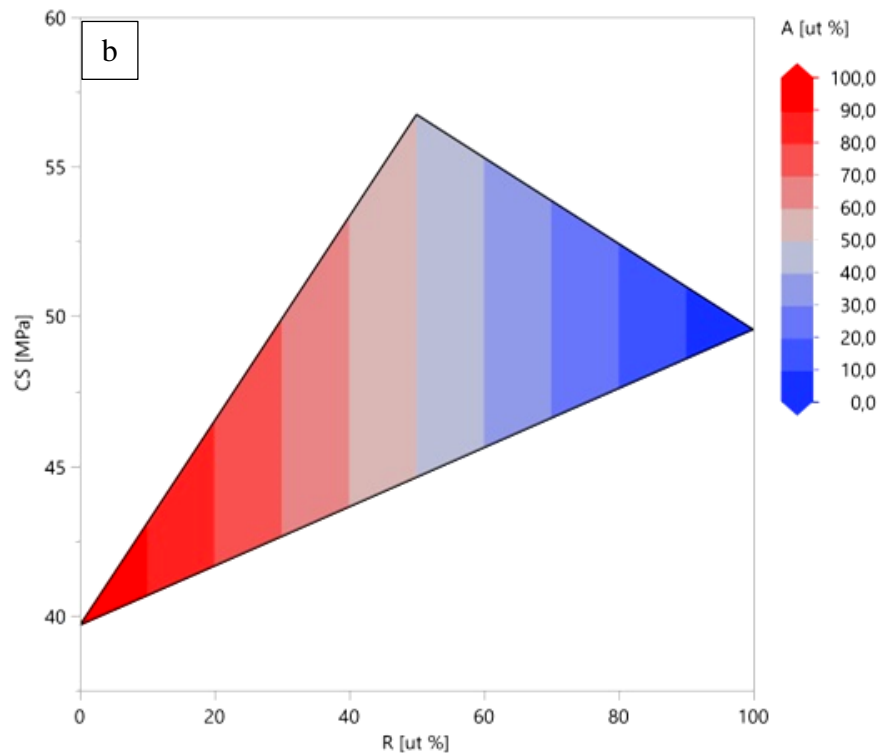
3.3.1 Mehanske lastnosti

Vzorcem sem po negi na 70 °C po treh dneh izmeril upogibno in tlačno trdnost. Rezultati meritev so predstavljeni na **sliki 20**. S programom "jump" (JMP) sem razširil rezultate meritev mehanskih lastnosti in ustvaril model sprememb upogibne in tlačne trdnosti v odvisnosti od vsebnosti žlinder, ki je prikazan na **sliki 21 a** in **b**.



Slika 20. Upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti vzorcev AAM, pripravljenih iz različnih deležev obeh žlinder.

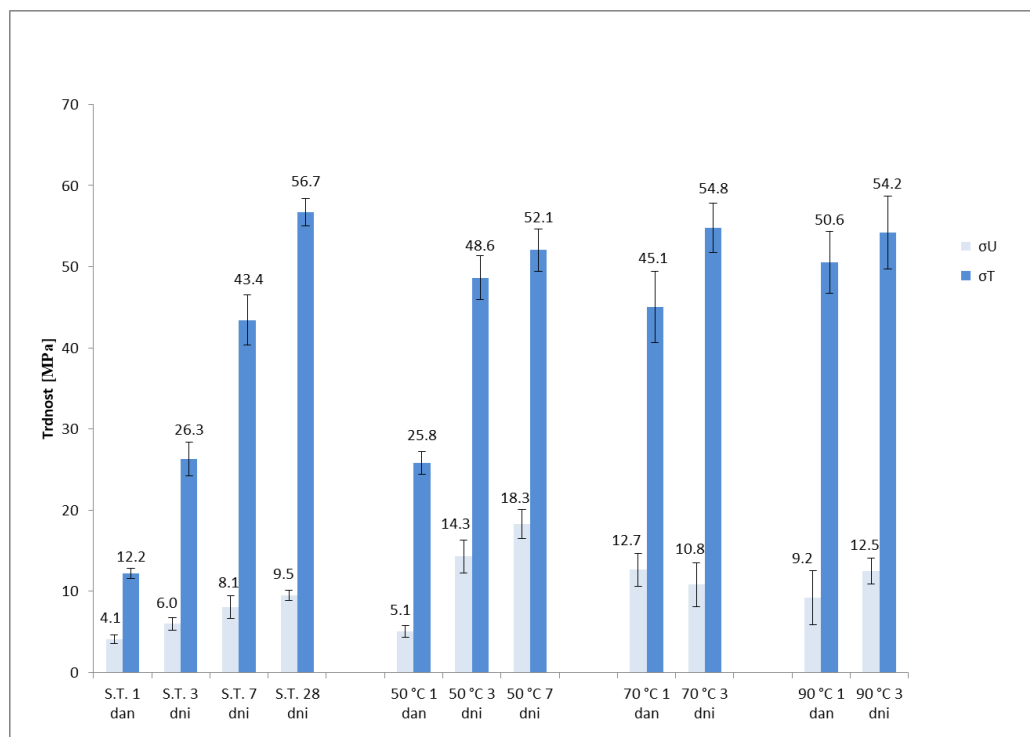




Slika 21. Model spremembe **a)** upogibne trdnosti ter **b)** tlačne trdnosti v odvisnosti od vsebnosti razmerja žlinder A in R pri količini 0–100 ut. %.

Modeli odvisnosti upogibne in tlačne trdnosti od deleža vrste žlinder prikazujejo, da bi vzorci AAM z večjim deležem žlindre A lahko dosegli boljše vrednosti upogibnih trdnosti vendar nižjo tlačno trdnost kot vzorci z večjim deležem žlindre R, zato je optimalna mešanica uporabe obeh žlinder. To sem ugotovil tudi pri meritvah upogibne in tlačne trdnosti AAM iz različnih sestav. Vzorcem iz mešanice obeh žlinder v razmerju 1:1 so po utrjevanju dosegli 17 ± 1 MPa upogibne trdnosti ter 56 ± 1 MPa tlačne trdnosti. Razvidno iz izračuna razmerja Al/Si/(Na+K), ki je 1/3/1,6, kot tudi iz modelov, izdelanih na podlagi rezultatov meritev mehanskih lastnosti, je bila ta mešanica optimalna. S to sestavo sem pripravil AAM, pri katerih sem opravil še raziskavo nege, ki tudi bistveno prispeva k razvoju mehanskih trdnosti.

Študija nege je potekala na vzorcih, pripravljenih z uporabo žlindre A in R po postopku AA z uporabo 33,3 ut. % kalijevega vodnega stekla, h kateremu je bilo dodano 4,5 ut. % destilirane vode zaradi lažje homogenizacije AA paste. Homogena zmes je bila takoj po homogenizaciji vgrajena v kalupe dimenzij 80 mm × 20 mm × 20 mm, ki so bili izpostavljeni različnim pogojem nege. Vzorcem, negovanim pri sobni temperaturi, sem meril upogibne in tlačne trdnosti po 1 dnevu, 3 dneh, 7 dneh in 28 dneh. Vzorcem, negovanim na temperaturi 50 °C, sem meril upogibne in tlačne trdnosti po 1, 3 in 7 dneh in vzorcem na 70 °C in 90 °C po 1 in 3 dneh nege. Rezultati mehanskih lastnosti v odvisnosti od različne nege so predstavljeni na **sliki 22**.



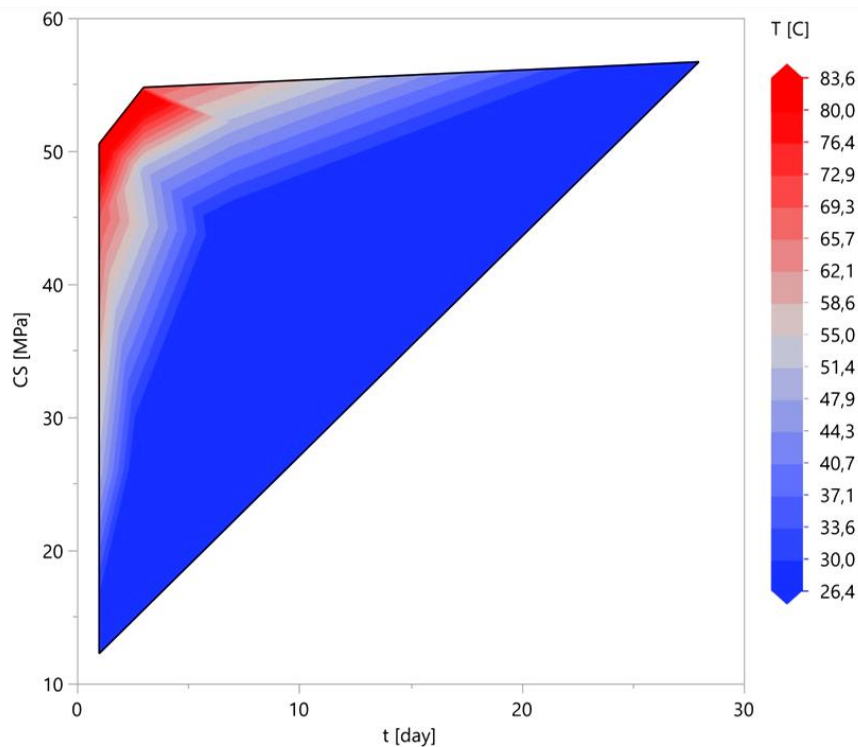
Slika 22. Upogibne (σ_U) in tlačne (σ_T) trdnosti vzorcev AR 1/1, merjenih po negi, pri različnih pogojih (S.T.- sobna temperatura).

Reakcija AA je izboljšana pri povišani temperaturi, kar se kaže pri doseženih vrednostih upogibne in tlačne trdnosti. Nega pri višji temperaturi prispeva k pospešenemu utrjevanju AAM zaradi kinetike nastajanja amorfnega aluminosilikatnega gela.

Na podlagi rezultatov je mogoče opaziti, da so vzorci, negovani pri sobni temperaturi, potrebovali 28 dni za dosego podobnih trdnosti kot tisti, izpostavljeni višjim temperaturam nege nekaj dni. Podobno je ugotovil Altan s sod., ki je za utrjevanje pri nižjih temperaturah posledično potreboval dosti daljši čas nege [82].

Najvišje upogibne trdnosti se doseže z nego pri temperaturi 50 °C v 7 dneh, te so 18 ± 1 MPa. Najvišja tlačna trdnost, ki je 56 ± 2 Mpa, je primerljiva za vse režime nege, neodvisno od temperature, je pa odvisna od časa. **Slika 23** prikazuje razširjen model vrednosti mehanskih lastnosti, v katerem je predstavljena prirast trdnosti v odvisnosti od časa ali povišane temperature nege. Razvidno je, da se lahko doseže najvišje trdnosti po le enem dnevu nege pri 90 °C in trdnost potem v naslednjih dveh dnevih ne naraste več bistveno, prirast je le za 8 %. Podobno je prirast trdnosti za vzorce, negovane na 70 °C. Drugačen trend je opaziti pri negi pri sobni temperaturi, kjer trdnost zvezno narašča več dni zaporedoma. Energijsko in časovno ugodna nega vzorcev AAM je med 50 in 70 °C, nekaj dni, saj se v tem času že razvije približno 90 % upogibne in tlačne trdnosti. Vzrok je v tem, da se pri teh temperaturah pospeši raztapljanje Si in Al prekursorja v alkalnem mediju [64].

Razlika v upogibni trdnosti se lahko pripiše procesu različnega sušenja, hidratacije in tvorbe gela, ki vodi v nastanek napak v strukturi (kemijske deformacije) in posledično do padca upogibne trdnosti kot so ugotovili tudi Cwirzen in sod. [127].

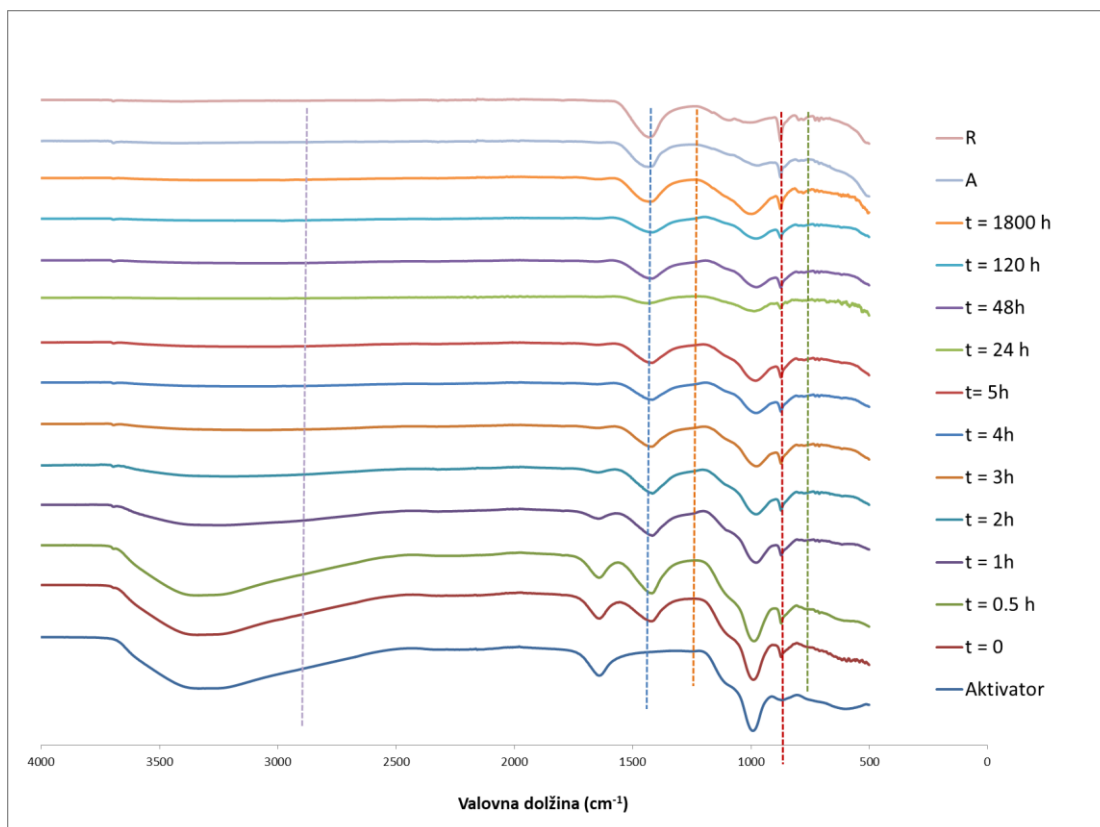


Slika 23. Spremembe tlačne trdnosti vzorcev v odvisnosti od časa (0–39 dni) in temperature nege (20–90 °C).

3.3.2 FTIR analiza

Za karakterizacijo prekurzorjev in AAM je bila opravljena analiza FTIR na vzorcih po različni negi. **Slika 24** prikazuje FTIR spektre, na osnovi katerih lahko sklepam na stopnjo reakcije AA po določenem času. Izrazito nihanje je opaziti pri frekvenci 970–1160 cm^{-1} in se pripisuje nihanju vezi Si-O-Si in Si-O-Al, kar kaže na raztapljanje Si in Al. [128].

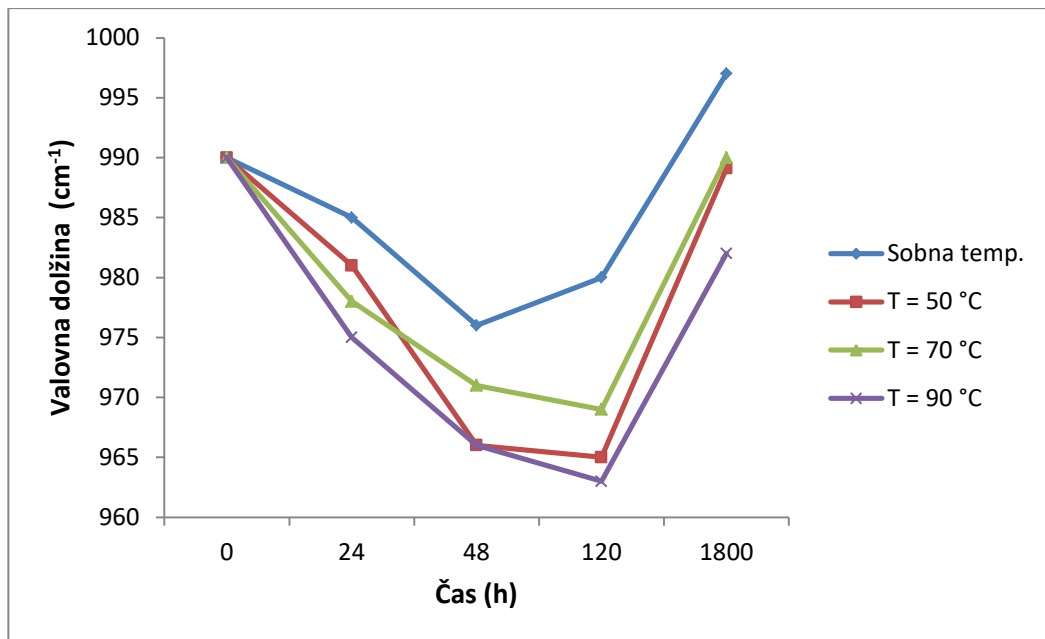
Intenzivna vrha pri 1434 in 1429 cm^{-1} označena z modro vertikalno črto sta povezana s CO_3^{-2} , kar je bilo potrjeno tudi z XRD. Ostale študije so poročale o vrhu pri 874 cm^{-1} , ki je bil prav tako prisoten pri obeh žlindrah (A in R) kot izrazit vrh [129]. Zaradi nereaktivnosti kristalinične faze SiO_2 ta ostaja prisoten tudi po alkalijski aktivaciji pri 796 cm^{-1} in je označen z zeleno vertikalno črto [125].



Slika 24. FTIR spektri, posneti za žlindri, aktivator in v različnih intervalih za vzorec AAM, negovan na sobni temperaturi.

Slika 24 prikazuje FTIR spektre, na katerih je viden razvoj C-S-H gela in kristalizacije AAM v času od 0 do 1800 ur, negovan pri sobni temperaturi. Poleg sta dodana spektra za žlindri in aktivator, kalijevo vodno steklo. Signali, ki pripadajo O-H in H-O-H nihanju, ki predstavljajo reakcijo vodnega stekla se prično pri 1640 in potekajo do 3300 cm^{-1} (trak med modro in vijolično vertikalno črto) ter s časom nege upadajo, kar je pripisano zmanjšanju količine vode, ki se veže med reakcijo oziroma izhlapi [126].

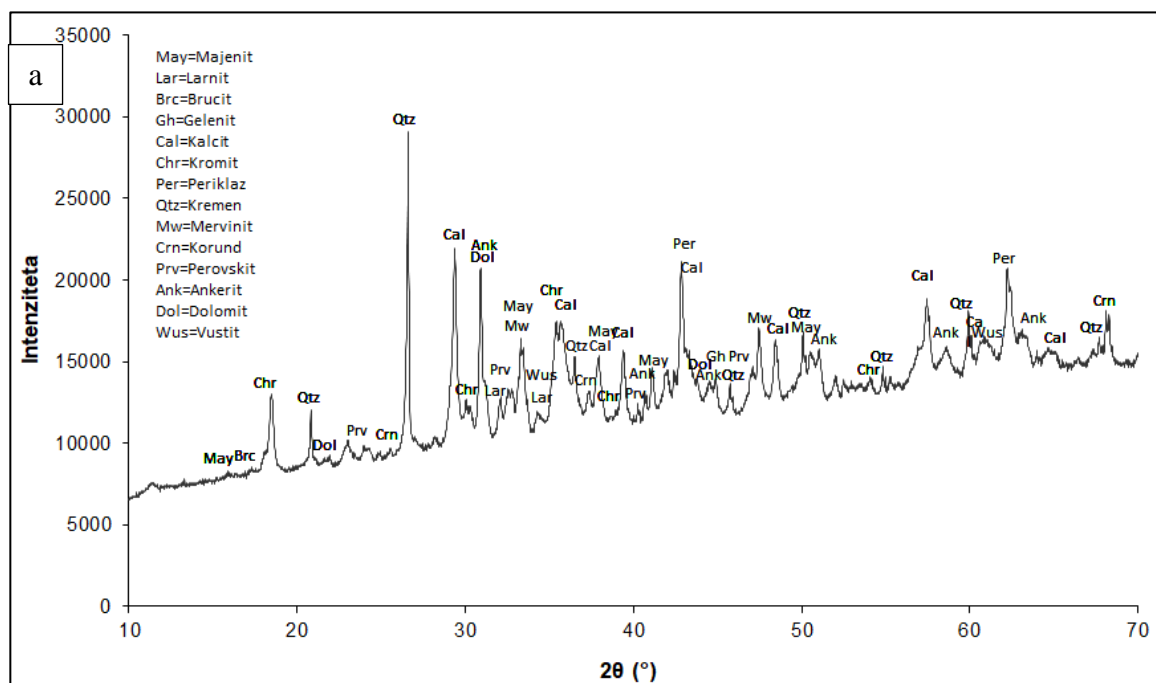
Vrha pri 990 in 1418 cm^{-1} (trak označen z oranžno in rdečo vertikalno črto) pripadata nihanju Si-O in se prav tako znižujeta s časom reakcije. Glavni vrhovi se pojavijo v območju 900–1100, ki se jih pripiše nihanju Si-O-Si in Si-O-Al. Detajl tega nihanja je predstavljen na **sliki 25**. Prirast frekvence nastopi zaradi pospešenega raztapljanja Si in Al v prekursorju ter tvorjenja C-S-H gela, kar je pri višji temperaturi izrazitejše [130, 131].

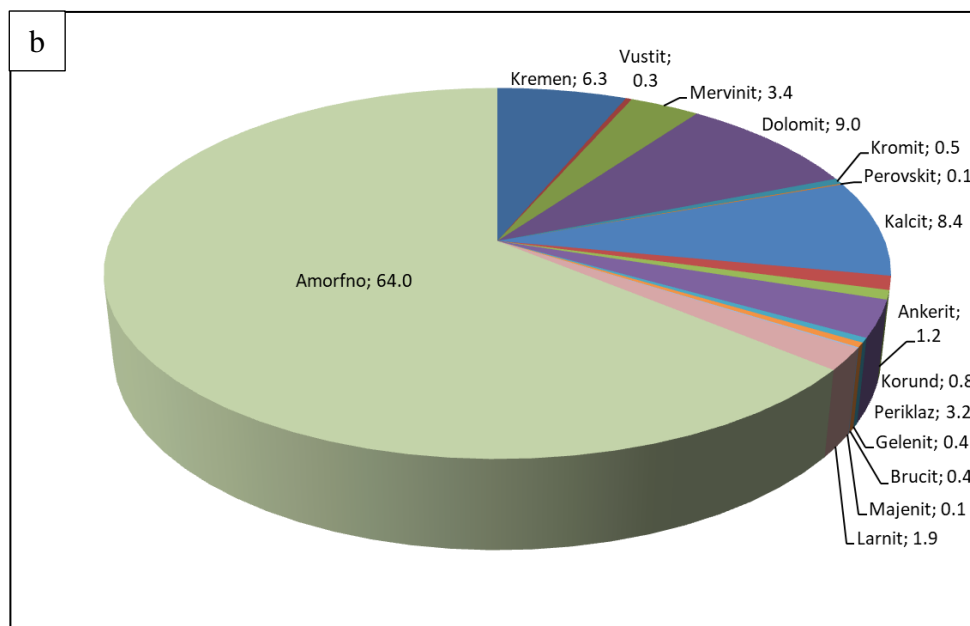


Slika 25. FTIR analiza nihanja vezi Si-O-Si ali Si-O-Al za AAM, negovane pri različni temperaturi (Sobna t. – 90 °C) .

3.3.2 Rentgenska analiza

Rentgenska praškovna difrakcija vzorca AAM, ki je bil na negi v sušilniku pri 70 °C 3 dni, in rezultat Rietveldove analize sta predstavljena na **sliki 26 a** in **b**.





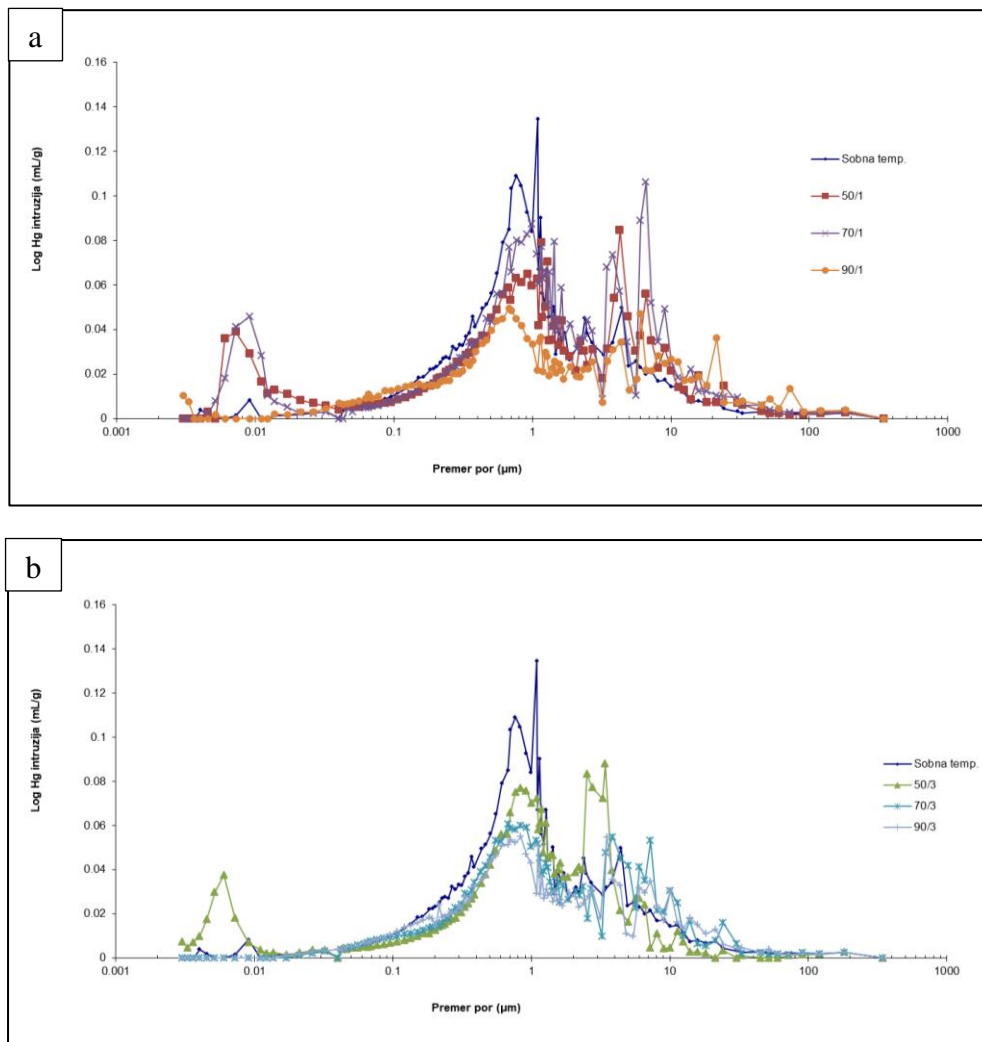
Slika 26. a) Rentgenski difraktogram vzorca, negovanega na 70 °C 3 dni, ter b) količina amorfne in kristaliničnih faz v vzorcu po Rietveldu (v ut. %).

Difraktogram prikazuje uklone, tipične za kristalinične faze, ki so bile prisotne v žlindrah. Količina amorfne faze, ki je določena z Rietveldovo analizo, prikazuje povišanje vsebnosti amorfne faze od 40 do 64 % v primerjavi s tisto, določeno na samih žlindrah (**slika 10**). Podobno spremembo so ugotovili tudi Fernandez-Jimenez in sod. pri raziskavi faz po aktivaciji EFP [64]. To lahko delno pripišemo dodatku vodnega stekla, ki je raztopina, sestavljena iz 48,5 % raztopljenega SiO₂ v raztopini K₂O, delno pa večjemu deležu amorfne C-S-H gela, ki se tvori pri reakciji aktivatorja ter Ca²⁺, prisotnega v žlindri [131, 132].

3.3.3 Poroznost AAM

Poroznost vzorcev je bila merjena z metodo živosrebrne porozimetrije in je prikazana na **sliki 27 a** ter v **tabeli 12**, ki predstavlja poroznost po negi po enem dnevu, in **sliki 27 b** poroznost po 3-dnevni negi. Najnižjo poroznost sem določil pri vzorcih, negovanih pri 90 °C, 3 dni z vrednostjo 15 %. Vzorci, ki so bili negovani pri sobni temperaturi 28 dni, imajo poroznost 19,5 % in z najvišjo distribucijo por z velikostjo 1 μm. Vzorci, ki so bili negovani pri višjih temperaturah, kažejo na bimodalno razporeditev velikosti por z najvišjimi vrhovi pri 0,5 in 10 μm.

Poroznost pada z višanjem temperature nege, posebej opazno je to po 3 dneh nege. Glavni razlog tega trenda je verjetno zgoščevanje materiala. Zmanjšanje poroznosti po negi se pripiše predvsem zmanjšanju števila por, ki so manjše od 1 μm. Por velikosti 0,01 μm v vzorcih, negovanih pri 90 °C en dan ali pri 70 °C po 3 dneh, praktično ni več zaznati.



Slika 27. a) Poroznost vzorcev po dnevu nege in **b)** poroznost vzorcev po 3 dneh nege.

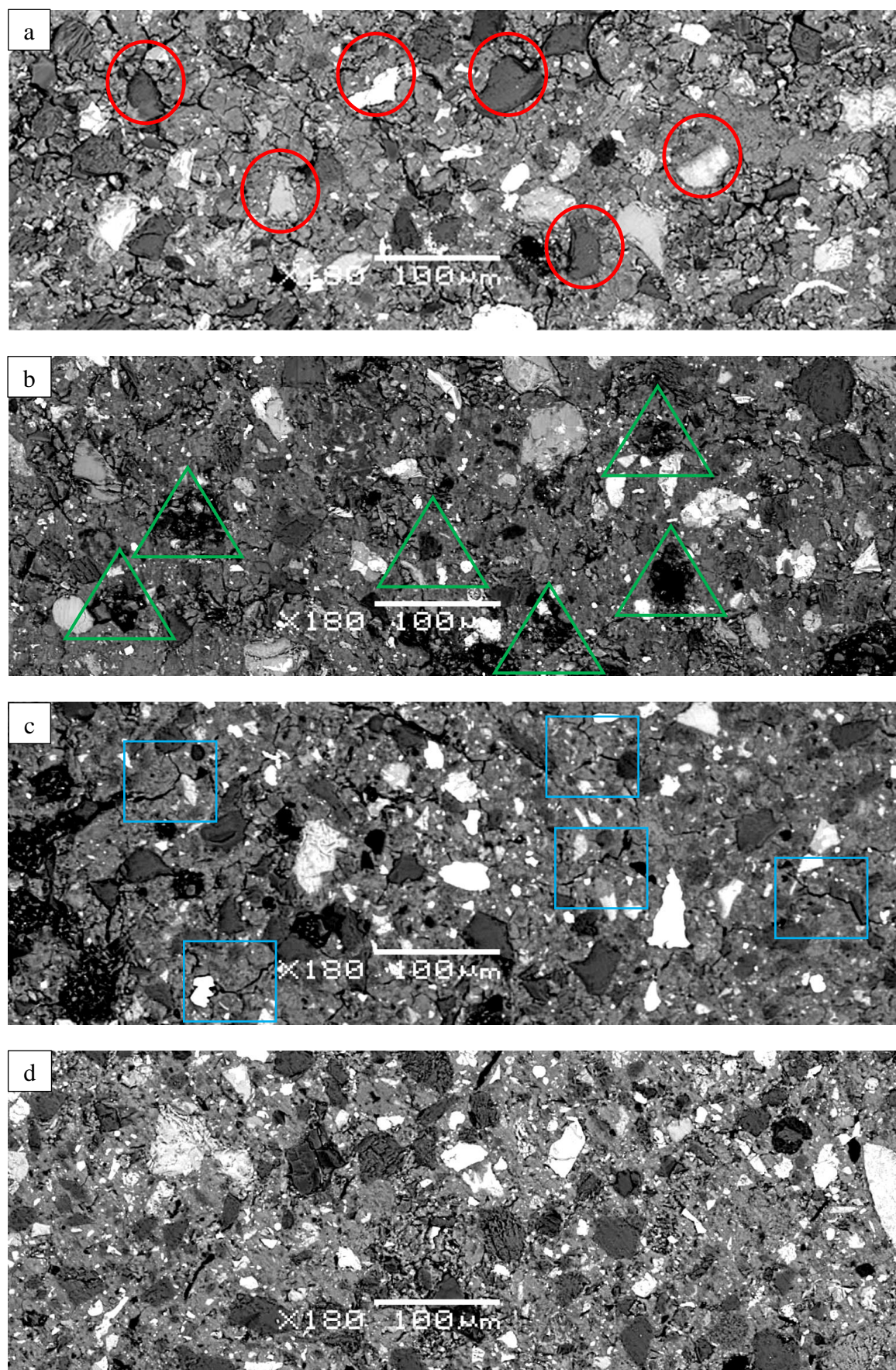
Tabela 12. Poroznosti pri sobni temperaturi po 28 dneh nege in pri 50, 70 ter 90 °C po dnevu in treh dneh nege.

Temperatura in št. Dni nege	Površina por (m ² /g)	Poroznost (%)	Povprečna velikost por (μm)
Sobna t.	2,1	19	0,2
50-1	2,1	20	0,1
50-3	2,1	18	0,0
70-1	2,0	22	0,1
70-3	2,6	17	0,5
90-1	2,2	15	0,1
90-3	2,2	15	0,4

Pore nastajajo v AA pasti zaradi reakcije alkalijske aktivacije ter med sušenjem. Količina finih por se zmanjšuje v primeru, če se tvori C-S-H gel, posebno pri povišanih temperaturah nege [98, 133, 134].

3.3.4 Mikrostruktura

Slika 28 a, b, c in d prikazuje SEM posnetke polirane površine vzorcev AR 1/1, ki so bili različno negovani.

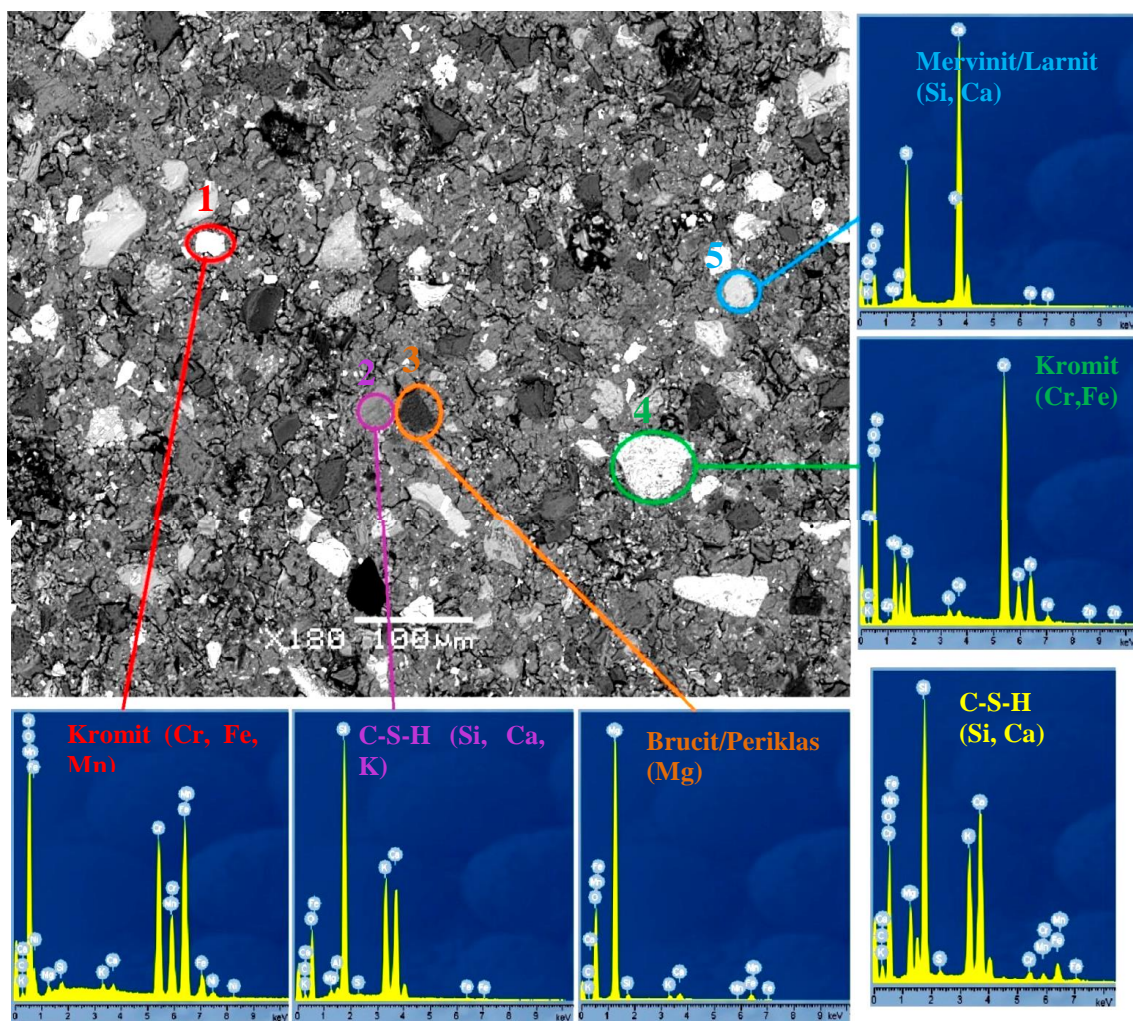


Slika 28. SEM posnetki vzorcev AAM po negi: **a)** sobna temp. (28 dni), **b)** 50 °C (1 dan), **c)** 50 °C (3 dni) in **d)** 90 °C (1 dan).

Zrna, ki so nezreagirana, po aktivaciji predstavljajo polnilo in so označena na **sliki 28 a**. Na polirani površini je videti pore (označene na **sliki 28 b**) in razpoke (označene na **sliki 27 c**), ki najverjetneje nastanejo med sušenjem. Podobno so opazili tudi Nasr in sod. ter Ozturk [20, 21].

Distribucija nezreagiranih zrn je podobna v vseh vzorcih, več razpok okoli posameznih zrn je vidnih pri vzorcu, negovanem pri sobni temperaturi, in pri 50 °C en dan (**slika 28 a, b**). Pri vzorcu, negovanem pri 50 °C 3 dni, se razpoke vidijo po vsej strukturi (**slika 28 c**). Razpok po negi pri višjih temperaturah (70 in 90 °C) ne opazim, tudi mikrostruktura je bolj gosta (**slika 28 d**). To lahko pripišem pospešeni AA, ker se tvori C-A-S-H gel pri povišani temperaturi [20]. Omenjeno sovpada z rezultati višjih vrednosti upogibnih in tlačnih trdnosti (**slika 21**).

Na **sliki 29** je prikazana SEM mikrostruktura vzorca AAM, negovanega pri 70 °C 1 dan, na katerem sem opravil točkovno EDS analizo. Detajl 1 prikazuje svetlo nezreagirano zrno, ki vsebuje predvsem Cr, Fe, Mn, zato lahko pripada kromitu. Zrno, označeno na detajlu 2, vsebuje predvsem Si, Ca in K, ki lahko pripadajo C-S-H gelu in aktivatorju. EDS na detajlu 3 pokaže visoko intenziteto Mg, ki pripada periklazu ali brucitu. Spekter desno na **sliki 29**, ki ni označen na mikrostrukturi in se največkrat pojavi v območju med zrn, verjetno predstavlja C-S-H gel, saj je vidna visoka intenziteta Si in Ca. Označeno zrno 4 vsebuje veliko Cr in Fe, ki verjetno pripadata kromitu. Detajl 5, podobno kot detajl 2, prikazuje zrno z veliko Si in Ca, ki lahko podobno pripadata mervinitu ali larnitu.

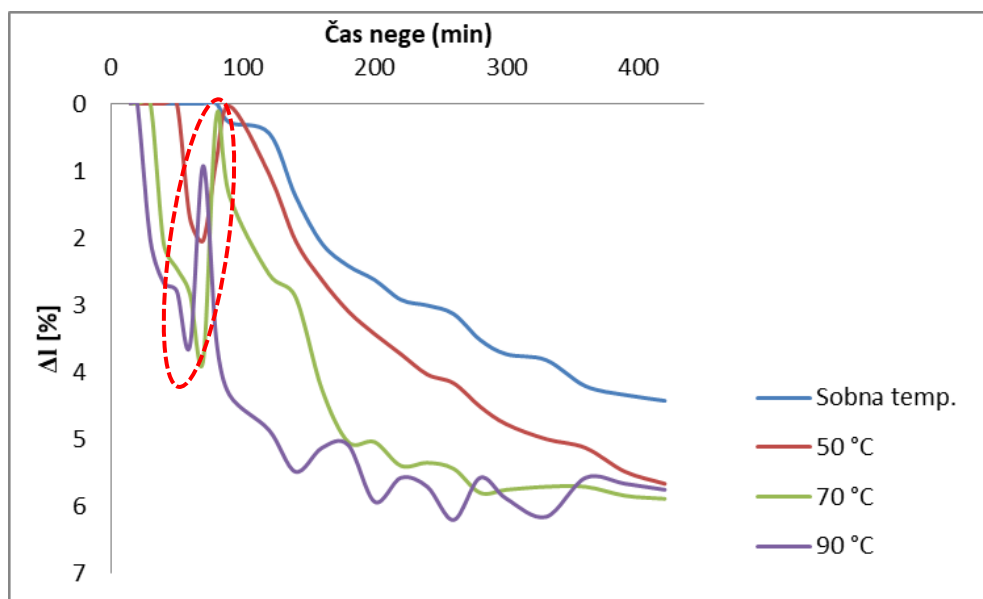


Slika 29. EDS analiza na vzorcu sestave AR 1/1, negovanem na 70 °C 1 dan.

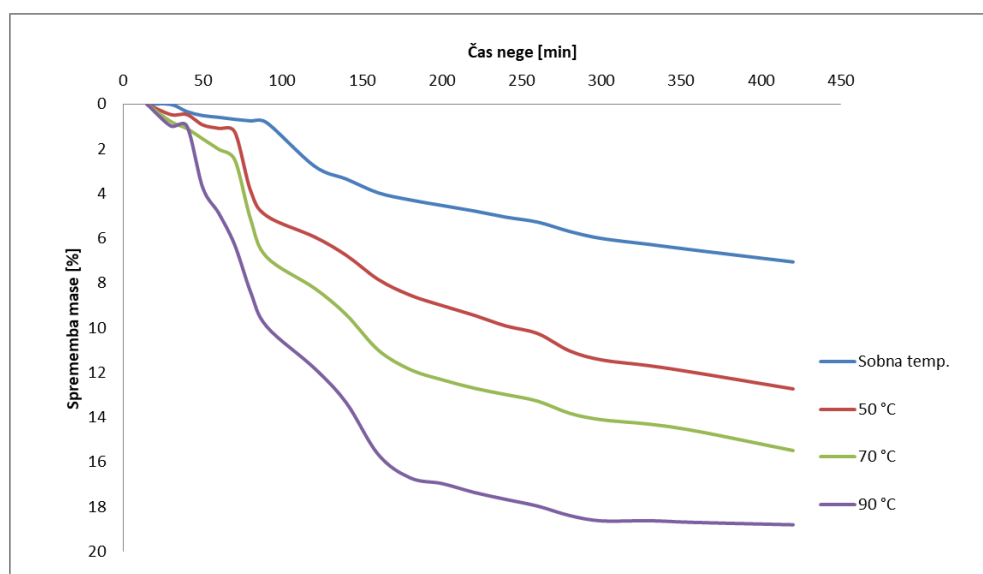
3.9 Deformacije v začetni fazi pri različnih pogojih nege

3.9.1 Krčenje zaradi sušenja

Krčenje (Δl) AA past pri sušenju pri pogojih nege pri sobni temperaturi, 50 °C, 70 °C in 90 °C in pri nekontrolirani vlagi (sobna) v prvih sedmih urah prikazuje **slika 30**. Razvidno je, da se takoj po vlivanju v kalup prične plastično krčenje in traja približno 90 min za vzorec, negovan pri sobni temperaturi. **Slika 31** prikazuje sušenje vzorca zaradi česar se zmanjša masa. Masa vzorca, negovanega pri sobni temperaturi, se ne spremeni bistveno v prvih 90 min in tudi skrček je minimalen. Najvišje krčenje (3,5 in 4,0 %) je zaznati pri vzorcih, negovanih pri temperaturah 70 in 90 °C po eni uri, in v tem času se masa posledično zmanjša za 2–4 %. Krčenje je sorazmerno večje zaradi vpliva višje temperature nege [135].



Slika 30. Skrček zaradi sušenja pri sobni temperaturi, pri 50 °C, 70 °C in pri 90 °C.















Slika 31. Sprememba mase zaradi sušenja pri sobni temperaturi, pri 50 °C, 70 °C in pri 90 °C.

V nadaljevanju merjenja deformacije sem opazil obrnjen trend krčenja in po 70 minutah nege pri 90 °C se pojavi raztezanje (območje v rdečem krogu na **sliki 30**). V času med 70

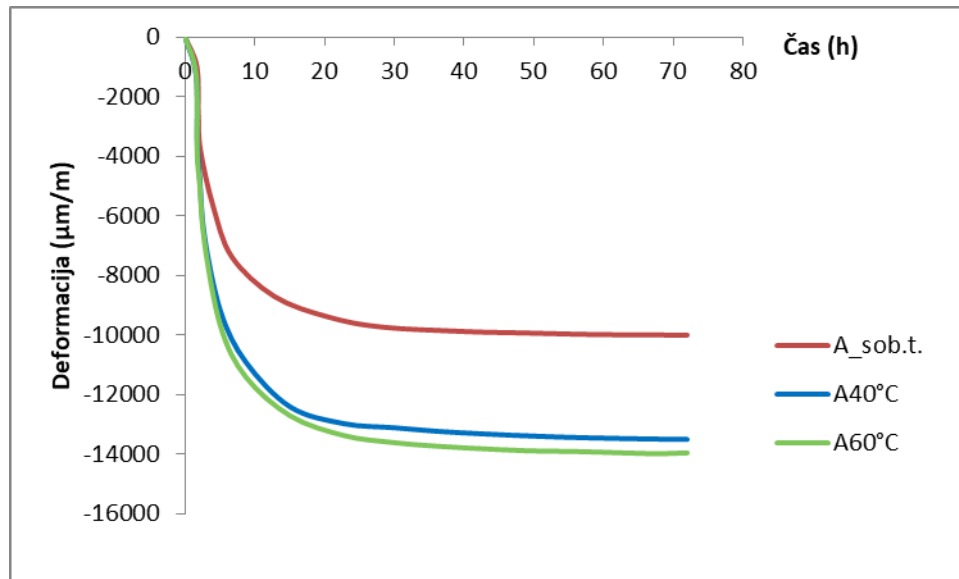
min in 90 min je raztezanje prisotno tudi pri vzorcih pri 70 °C in 50 °C. To lahko pripišem ekspanziji zaradi kemijskih procesov raztapljanja v alkalijah in produktom, ki zasedajo večji volumen, kot med drugim opisuje Li s sod. [97]. To pomeni, da je reakcija z alkalijami bolj intenzivna do približno 100 minut nege, nato se ponovno prične trend krčenja vzorcev. Pri vzorcih, negovanih na sobni temperaturi, raztezanja ni zaznati. Da je raztezanje večje pri višji temperaturi nege, je razvidno tudi iz rezultatov, podanih v **tabeli 13**, ki prikazuje površine vzorcev med nego, kjer so vidne razpoke po 70 minutah nege. Pozneje, po preteku 260 minut, razpok ni več opaziti pri vzorcih z nego pri 90 °C, in po 300 minutah, teh ni več pri negi na 70 °C in 50 °C. Razlika v absolutnem skrčku med vzorci, negovanimi pri sobni temperaturi, in ostalimi pogoji je 1,5 %.

Tabela 13. Posnetki površine vzorcev pri sobni temperaturi in pri 50, 70 in 90 °C po 70, 260 in 300 minutah nege.

Čas nege (min) / Temp. (°C)	70	260	300
Sobna temp.			
50			
70			
90			

3.9.2 Avtogeno krčenje in sušenje s kontrolirano vlago

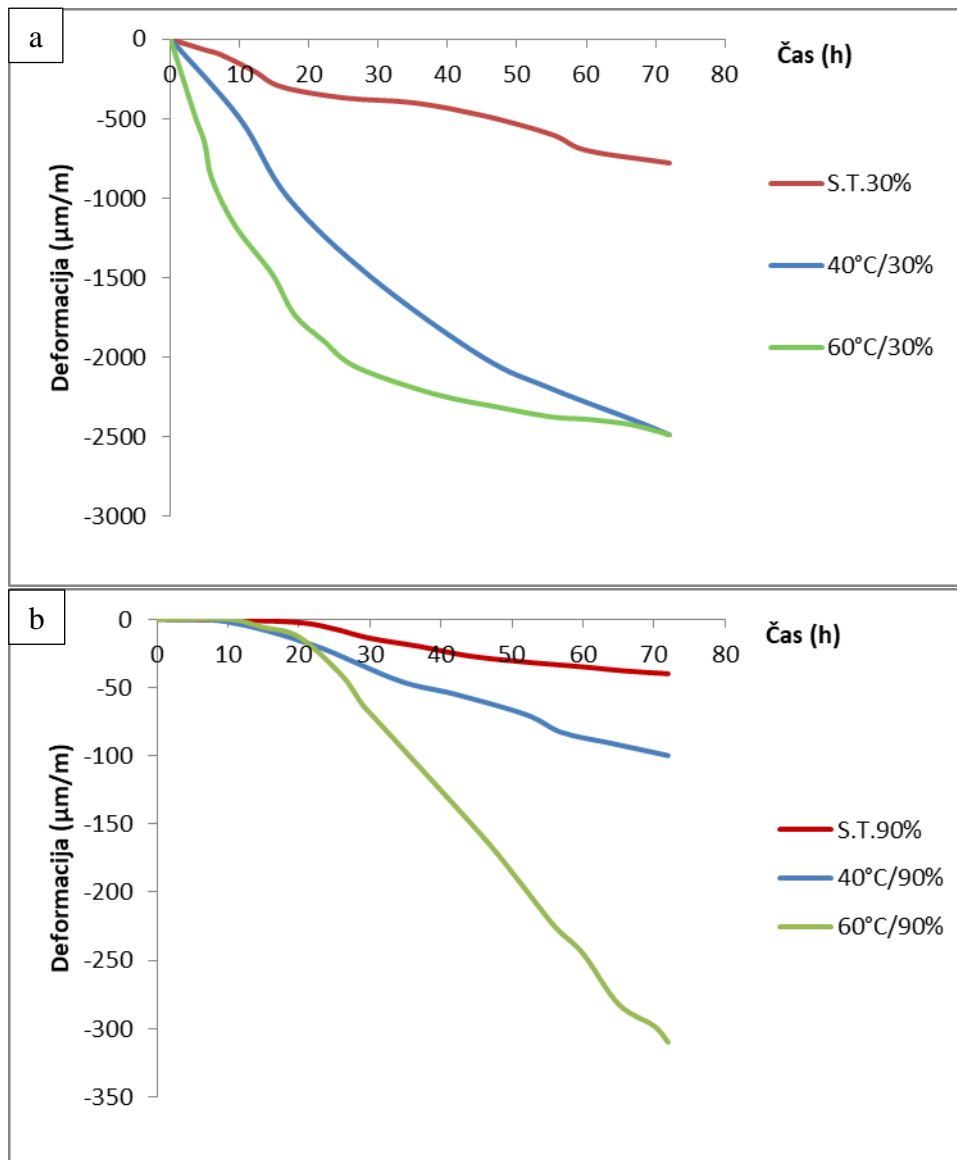
Rezultati meritev deformacij AA past zaradi avtogenega krčenja za prvih 72 ur nege so prikazani na **sliki 32**. Meritve so potekale skladno s standardom testne metode določevanja deformacije zaradi avtogene obremenitve za cemente in malte ASTM C 1698-09, pri čemer je vzorec zaprt v kalup, tako da nanj ni vplivala zunanja vlaga. Dodatno sta bili opravljeni še meritvi pri povišani temperaturi (40 °C, 60 °C) z namenom določitve vpliva temperature na hitrost avtogene deformacije.



Slika 32. Deformacija zaradi avtogene obremenitve na sobni temperaturi, pri 40 °C in pri 60 °C.

Krčenje AA paste se prične takoj ob vzpostavitvi meritve, vendar je dokaj počasno v prvi uri utrjevanja. Natančneje, v sistemu AA žlinder nastopi ekspanzija približno 90 minut po vgradnji v kalup pri temperaturi 50 °C, kar je podrobno razvidno v študiji krčenja pri sušenju (**slika 30**).

Po času se deformacija stopnjuje hitreje v desetih urah nege, kar je posebno vidno pri povišani temperaturi. Deformacija vzorca pri sobni temperaturi nege je v tem času -8000 µm/m, vzorcev pri povišani temperaturi pa okrog -12000 µm/m, saj je hitrost krčenja v teh primerih višja zaradi hidratacije in preureditve mikrostrukture AAM, kot navajajo Altan in sod. [82]. Po enem dnevu nege se hitrost deformacije zelo zmanjša in se v večji meri ne spremeni več do konca meritev (72 ur). Skrček, ki nastopi zaradi sušenja pod različnimi pogoji temperature in vlage, kjer tekočina lahko prehaja iz notranjosti matrice ali v vzorce, je prikazan na **sliki 33 a** in **b**.



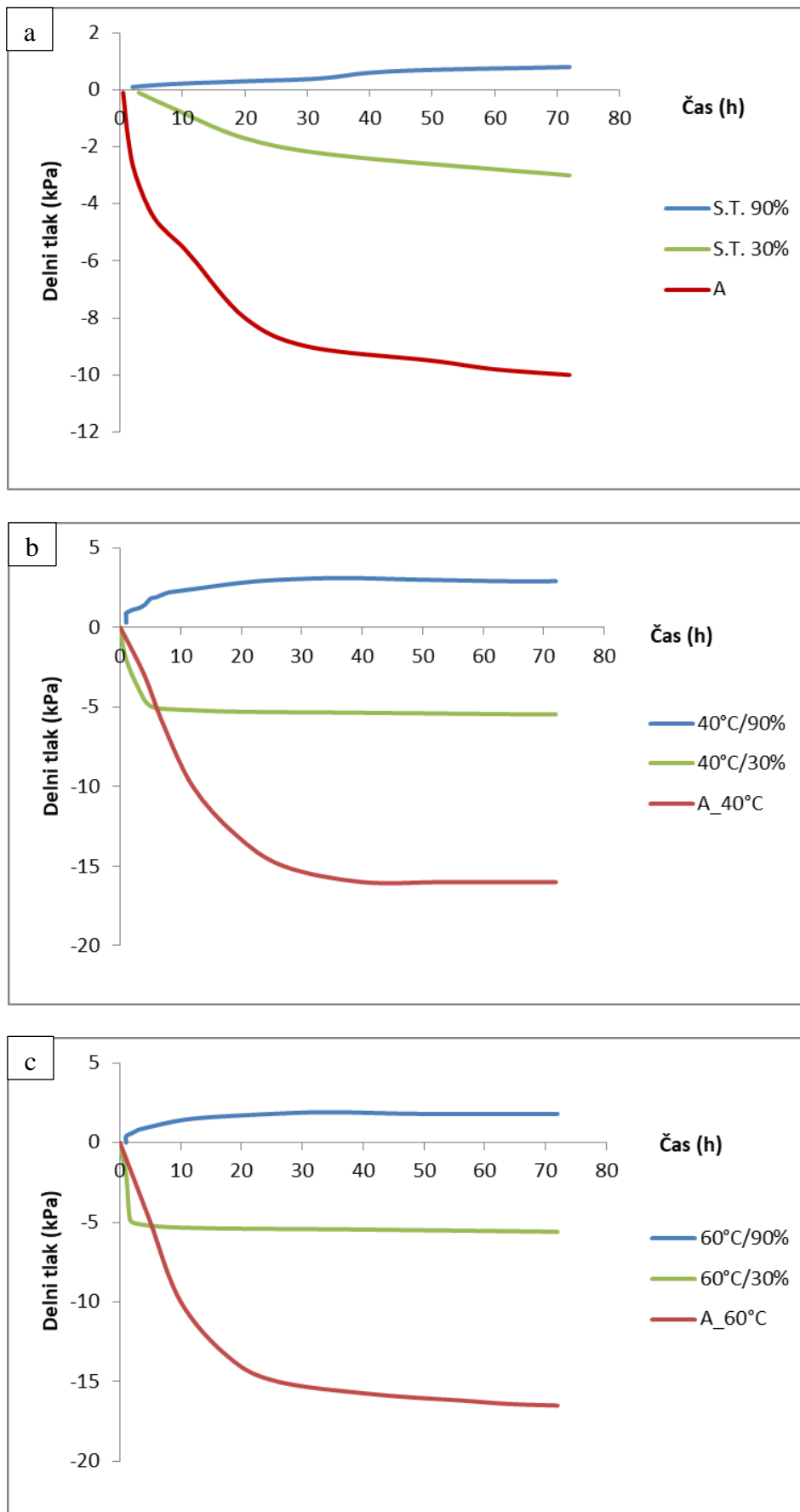
Slika 33. Deformacija pri sušenju pri sobni temperaturi, pri 40 °C in pri 60 °C in z a) 30 % in b) 90 % vlago.

Grafi na **sliki 33 a** in **b** prikazujejo, da je skrček približno desetkrat višji pri vseh temperaturah nege v primeru, ko je okoliška relativna vlažnost 30 % v primerjavi z 90 %. Vzrok tega je večja stopnja izparevanja vode iz matrice vzorcev v okolje z nižjo vlažnostjo (gradient vlage). Krčenje je bistveno počasnejše, ko je vlažnost okolja višja, saj je izparevanje zmanjšano do mere, kjer se volumen vzorca po določenem času ne zmanjšuje več bistveno, saj lahko nastopi ravnovesje vlage v okolici in v vzorcu (60 °C / 90 % RH). Ugotovljeno je bilo, da ima nega s kontrolirano višjo vlago lahko do 6,5-krat nižje skrčke tudi pri višji temperaturi, kot je to v primeru nege pri nižji vlažnosti ne glede na temperaturo nege.

3.9.3 Delni površinski tlak

Meritev površinskega tlaka je bila opravljena med nego vzorcev. Namen je bil določiti spremembo tlaka na površini vzorca, ki se je zaradi vpliva sušenja in utrjevanja spreminjal. Notranji ali volumski tlak nastopi zaradi vpliva delovanja notranjih sil, ki se pojavijo pri tvorbi por in posledično v spremembi sestave in urejenosti atomov v strukturi

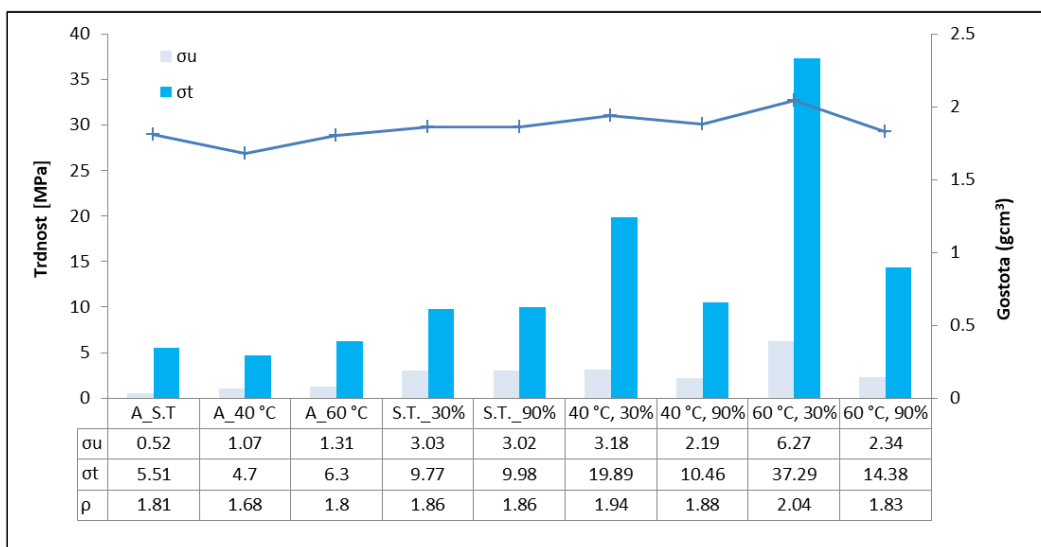
faz. Dimenzija vzorcev se spreminja, kar je bilo prikazano v poglavju 3.1., kjer je opisano krčenje zaradi sušenja. Preurejanje atomov v sistemih AAM poteka preko raztapljanja prekursorja v alkalijah, tvorjenja aluminosilikatnega gela ter v zadnji fazi rasti kristalov zeolita [85]. Pri meritvi spremembe površinskega tlaka je bil upoštevan enak tlak okolice in s tem je bila zagotovljena ponovljivost meritev sprememb v volumnu vzorcev pod vplivom kontrolirane temperature in zračne vlažnosti. Na **sliki 34** je prikazan površinski tlak, ki se spreminja v odvisnosti od različne nege. Najnižji tlak je bil izmerjen na vzorcu, ki je bil negovan v zaprtih pogojih, brez vpliva zračne vlažnosti na vzorec, in v tem primeru je bilo avtogeno krčenje najvišje. Študija Li-ja in sod. razlaga ta pojav s količino alkalijskih ionov v strukturi, ki se tekom alkalijske reakcije ne spreminja. Pri tem nastopi tudi povišanje tlaka v porah v matrici, kar prispeva k boljšemu zgoščevanju [136, 137]. Tlak v porah se bistveno spreminja glede na pogoje nege, posebno v odvisnosti od vlažnosti okolice. Pod pogoji visoke relativne vlažnosti (90 % RH) je skrček dokaj nizek, toda površinski pritisk je najvišji neodvisno od temperature nege. Razlog je lahko v tem, da se zaradi vpliva visoke vlage v začetni fazi nege poveča volumen vzorca zaradi tvorbe C-S-H gela, kot je to opisano v poglavju nege s kontroliranim sušenjem pri določeni vlagi. Ta razlaga izhaja iz podobnosti z reakcijskimi mehanizmi v sistemu z OPC betonom, kjer zaradi tvorbe kristalov etringita nastopi višji tlak v matrici mikrostrukture kljub temu, da pod pogoji nasičene zračne vlage sile v kapilarah niso velike [136]. Thomas in sod. so študirali volumsko stabilnost AAM na osnovi žlinder med nego in ugotovili, da je višji skrček lahko predvsem posledica nižjega kapilarnega tlaka [138]. Ti sistemi so bistveno bolj podvrženi izhlapevanju vode v začetni fazi kot OPC ali AAM na osnovi EFP. Razlogi za to so kasnejša hidratacija, ureditev mikrostrukture in prirast trdnosti. Razpoke, ki nastajajo v tej fazi, so bolj očitne kot pri OPC, zato raziskovalci predlagajo sušenje pri višji temperaturi v poznejši fazi nege po aktivaciji. Višja temperatura nege v začetni fazi povzroči nastanek večjih por, ki vodijo k še hitrejšemu izparevanju vode kot v primeru manjših por. V primeru, ko nega poteka pri visoki zračni vlagi, to povzroči, da ostaja tekočina v porah materiala in tako zmanjšuje kapilarne napetosti. Ye in Radliška v študiji krčenja AAM na osnovi žlinder ugotavljata, da se zaradi razlik v sistemu cementnih veziv in AAM zaradi večjega števila alkalijskih ionov v začetni mešanici privlačne sile med delci v gelu izničijo [139]. Kot prikazuje **slika 34** (sobna temp., 40 °C ali 60 °C), se tlak med nego pri različnih pogojih samo zaradi temperature bistveno ne spreminja. Tlak na površini je odvisen predvsem od vlage (30 ali 90 %), ki je rezultat napetosti, ki nastaja v porah AAM. Razlog je tudi v koncentraciji SiO_3^{-2} ionov v C-S-H gelu, ki s časom reakcije pada, saj se tvorijo kristali zeolita in tako se zmanjšajo sterične sile med hidratacijo. Rezultat tega je zблиžanje delcev okoli por, kar povzroči reorganizacijo v strukturi C-S-H gela [139].



Slika 34. Površinski tlak pod pogoji nege pri **a**) sobni temp. z vlago 30 in 90 % in hidroizoliranimi pogoji (A-avtogeno), **b**) z vlago 30 in 90 % in avtogeno pri 40 °C, **c**) z vlago 30, 90 % in avtogeno pri 60 °C.

3.9.4 Mehanske lastnosti

Praznine, kot so razpoke in pore, ki nastajajo med nego, imajo običajno negativen vpliv na upogibne in tlačne trdnosti materiala, saj lahko povzročijo spremembe v strukturi, ki vodijo do napetosti v AAM. Pore so posebno izrazite v sistemih AAM, ki so izdelani z aktivacijo žlinder [140]. Na **sliki 35** so predstavljene mehanske lastnosti vzorcev, negovanih pri različnih pogojih. Kot pričakovano, različni režim nege bistveno vpliva na gostoto vzorcev (tvorbo por), kot tudi na upogibno in tlačno trdnost zaradi nastalih mikrorazpok.

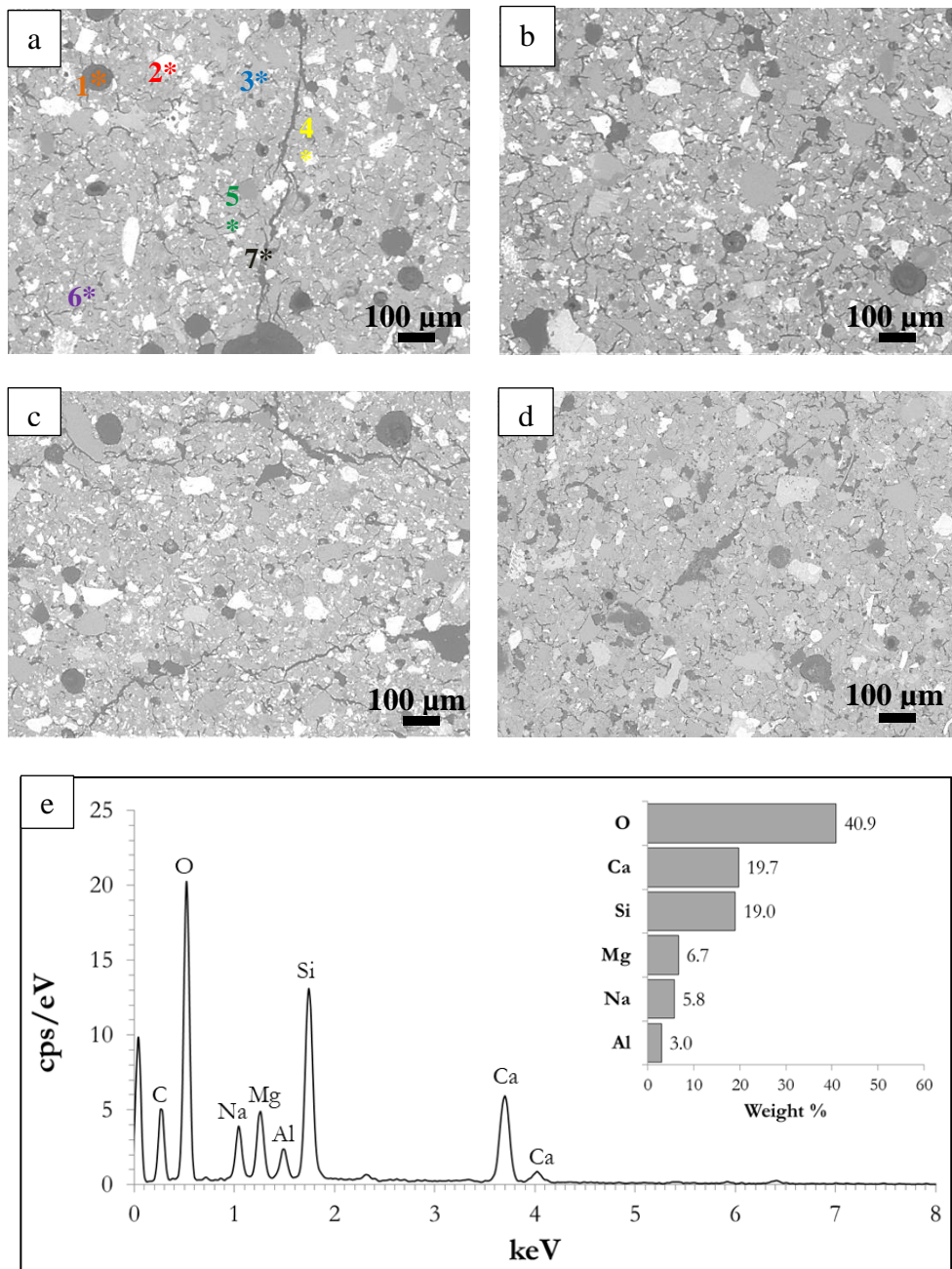


Slika 35. Gostota (ρ), upogibna (σ_u) in tlačna trdnost (σ_T) vzorcev AAM, izpostavljenih različnim pogojem nege.

Z nego pri sobni temperaturi različna okoliška vlaga ne vpliva tako opazno kot pri povišani temperaturi, saj je v primeru nege pri nižji vlažnosti lahko trdnost dvakrat višja kot v primeru nege pri višji vlažnosti. Pri negi v hidroizoliranih pogojih je skrček najvišji in delni površinski tlak 15 kPa, vendar dosežene trdnosti niso najvišje. Vzrok temu je lahko visok tlak v porah, ki povzroča tvorjenje razpok zaradi nevezane vode, ki povzroča tudi nizke gostote. Najvišjo gostoto (2 g/cm^3) sem izmeril na vzorcu, negovanem pri nizki vlažnosti in pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati tako kažejo, da je primerna nega pri površinskem tlaku blizu nič oziroma malo v negativnem območju, ki se doseže z nizko vlažnostjo. Z upoštevanjem lastne začetne vlažnosti vzorca je primerno začeti z nego v območju 45 % RH ali manj ter z nižjo temperaturo, s čimer se doseže primerno površinsko napetost in zmanjša možnost tvorbe razpok, ki nastanejo zaradi raztezanja v matrici [141].

3.9.5 Mikrostruktura

SEM posnetki mikrostrukture vzorcev, ki so bili negovani v zaprtem kalupu (meritev avtogene deformacije brez vpliva zunanje vlage), pri sobni temperaturi in pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ter prav tako po negi pri odprtem kalupu pri 30 % vlažnosti, so predstavljeni na **sliki 36**.



Slika 36. SEM posnetki z nego; **a)** v zaprtem kalupu na sobni temperaturi, **b)** v zaprtem kalupu pri 60 °C, **c)** v odprtem kalupu na sobni temperaturi in pri vlažnosti 30 %, **d)** v odprtem kalupu pri 60 °C in 30 % RH, **e)** EDS spekter je bil posnet na vzorcu, ki je na **sliki 36 a** označen kot detajl 4.

Posnetki površin vzorcev, negovanih pri višji vlažnosti (90 %), niso prikazani posebej, ker je mikrostruktura podobna vzorcem, negovanim pri nižji vlažnosti. V mikrostrukturi opazim le nekaj več mikro razpok (detajl 7). V vseh primerih nege so vidne sferične pore s premerom do 200 μm (**slika 36 a**, detajl 1). Vse pore in večje razpoke so temno sive zaradi polnitve z epoksi maso (priprava obrusa), s tem je prisoten tudi ogljik pri EDS analizi (**slika 36 e**), ki ga nisem upošteval pri izračunu sestave. V mikrostrukturi je vidnih veliko nezreagiranih zrn, kar pomeni, da se ti niso raztapljali v alkalnem mediju med reakcijo in tako predstavljajo le polnilo v matrici AAM. Nezreagirana zrna, ki so na sliki **36 a** označena kot detajl 2, večinoma vsebujejo veliko Fe, ki lahko pripada vustitu, ankeritu ali kromitu. Detajl 3 vsebuje Ca, ki lahko pripada mervinitu, dolomitu, gelenitu, ankeritu, larnitu, perovskitu, kalcitu ali majenitu.

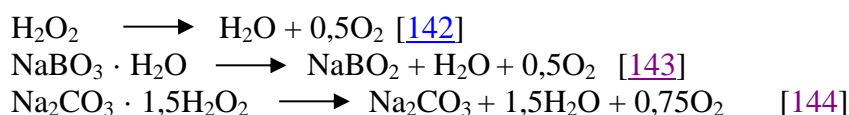
Detajl 5 vsebuje Si in verjetno pripada kremenu. Detajl 6 vsebuje veliko Mg, ki lahko pripada mervinitu, dolomitu, periklazu ankeritu ali brucitu. C-S-H gel (detajl 4) je primerljivo prisoten v vseh vzorcih, neodvisno od vrste nege, kar pomeni, da je polimerizacija enotna in se lahko spreminja le v razporeditvi gela med trdnimi delci, kar lahko vpliva na končne trdnosti.

3.10 Lahki alkalijsko aktivirani materiali

V predhodno opisanih raziskavah smo pridobili znanja o sintezi alkalijsko aktiviranih materialov, ki predstavlja izhodišče za načrtovanje penjenih alkalijsko aktiviranih materialov, katerih prednosti so opisane v poglavjih 2 in 3. Za študijo penjenja so bila osnovno izdelani mešanici žlinder med postopkom alkalijske aktivacije dodana različna penila in stabilizatorji (površinsko aktivne snovi). Na tako pripravljenih vzorcih pa sem spremljal razvoj mikrostrukture, gostote in mehanskih lastnosti.

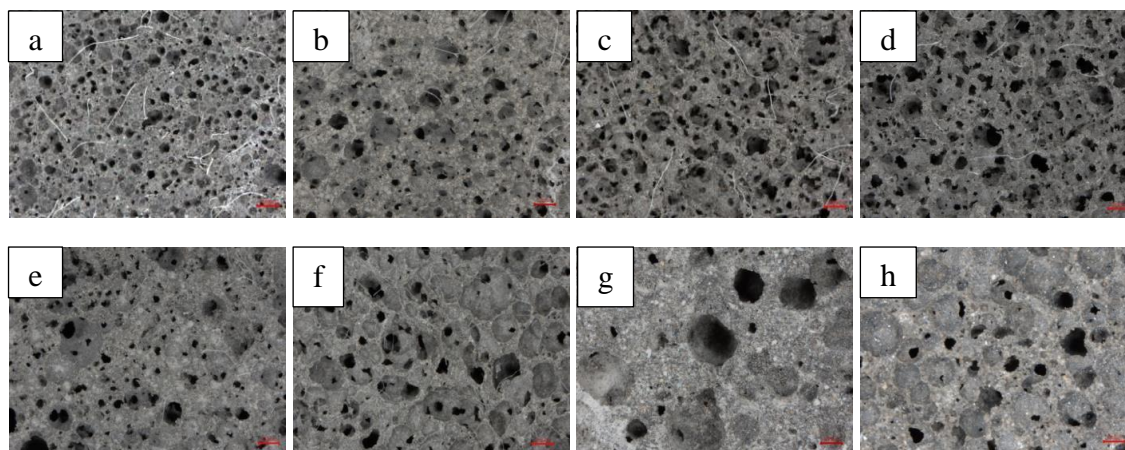
3.10.1 Izdelava lahkih AAM

Vzorci alkalijsko aktiviranih pen so bili izdelani po postopku kemijskega penjenja z uporabo penil, kot so: vodikov peroksid, natrijev perborat in natrijev perkarbonat s sledečimi reakcijami razpada penilcev:



V vseh primerih sem uporabil površinsko aktivno snov, 1 ut. % Triton x-100, ki znižuje površinsko napetost ter tako ohranja pore, ki nastanejo med postopkom penjenja. Izbrane sestave za pripravo alkalijsko aktiviranih pen so podane v **tabeli 7** v poglavju Materiali in metode/priprava vzorcev. Kot je razvidno iz mikrostruktur vsaka vrsta in količina penila vpliva na stopnjo kemijske reakcije, ki povzroča nastanek plinskih por različnih oblik, velikosti in porazdelitve. Pri hitri reakciji v primeru uporabe večjih količin penil pride do tvorbe velikih odprtih por. Pri uporabi $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (P1) in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ (N1) nastanejo odprte sferične pore, ki so med seboj povezane z močnimi vratovi, medtem ko so pri uporabi H_2O_2 (P2, P3/1, P3/2, P4) te bolj odprte in med seboj povezane s šibkimi vratovi, zato je v tem primeru gostota nižja in neposredno vpliva na mehanske lastnosti kot tudi na toplotno prevodnost.

Mikrostruktura, posneta z optičnim mikroskopom, je predstavljena na **sliki 37 a-h**.



Slika 37. Optični posnetki površine vzorcev pen AAM sestav; **a)** P1 (1,5 ut.% $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), **b)** P2 (3 ut.% H_2O_2), **c)** P3/1 (4 ut.% H_2O_2), **d)** P3/2 (5 ut.% H_2O_2), **e)** P4 (3,5 ut.% H_2O_2), **f)** P5 (0,5 ut.% H_2O_2 + 2,5 ut.% $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), **g)** N1 (2,5 ut.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, **h)** V6 (3 ut.% H_2O_2 + 1 ut.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$). Velikost merila je 1 mm.

Glede na uporabo različnih penil je opaziti drugačno obliko in velikost por, ki nastanejo zaradi postopka penjenja. V primeru pene P1 je bil uporabljen 1,5 ut. % $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tvorile so se manjše pore z veliko polnega materiala med njimi, kot je razvidno na **sliki 37 a**. Pene P2, P3, P3/2, P4 so bile vse izdelane s H_2O_2 . Uporabljena je bila različna količina penila od 3–5 ut. %, ki se odraža na velikosti nastalih por. Peni P2 in P4 sta med seboj zelo primerljivi, saj je razlika le v 0,5 ut. % več penila pri P4 kot pri P2, zato je v primeru P4 opaziti nekaj večjih por, kot je razvidno na **sliki 37 e**. Pene P5 so bile izdelane s kombinacijo penil, 0,5 ut. % H_2O_2 in 2,5 ut. % $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ter V6 prav tako iz kombinacije 3 ut. % H_2O_2 in 1 ut. % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. Mikrostruktura je v tem primeru sestavljena iz večjih in manjših por, ki so enakomerno porazdeljene po prerezu, kar se vidi na **sliki 37 f in h**. Pena N1, ki je prikazana **sliki 37 g**, vsebuje predvsem večje pore po celem prerezu. Izdelana je bila z uporabo 2,5 ut. % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$.

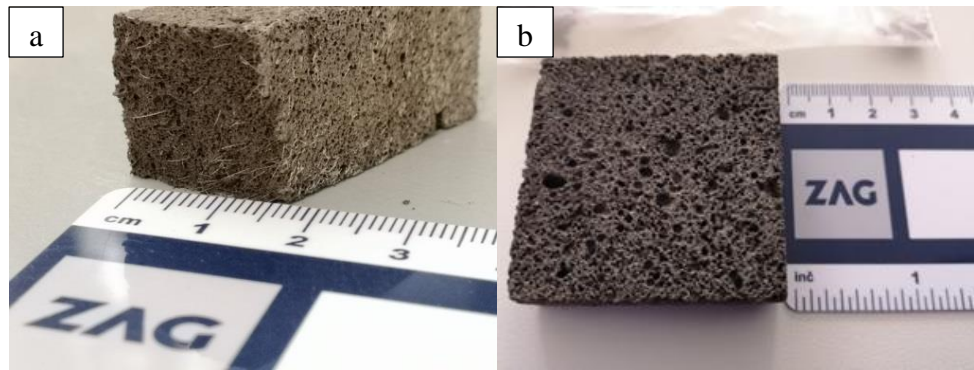
Za dodatno utrditev strukture sem uporabil 0,07 ut. % PP in PVA vlakna v primeru pen P3/1 in P3/2. Velikost in količina por v določenem volumnu vpliva na poroznost pen zato sem s pomočjo merilne daljice na posnetkih optičnega mikroskopa izmeril večje število por in izračunal povprečno velikost por. Podatki o povprečni velikosti por v penah so predstavljeni v **tabeli 14**. Razvidno je, da so najmanjše pore prisotne v vzorcu P1 in največje v vzorcu N1.

Tabela 14. Povprečna velikost por.

	P1	P2	P3/1	P3/2	P4	P5	N1	V6
μm	346	572	533	728	556	1070	1696	1301

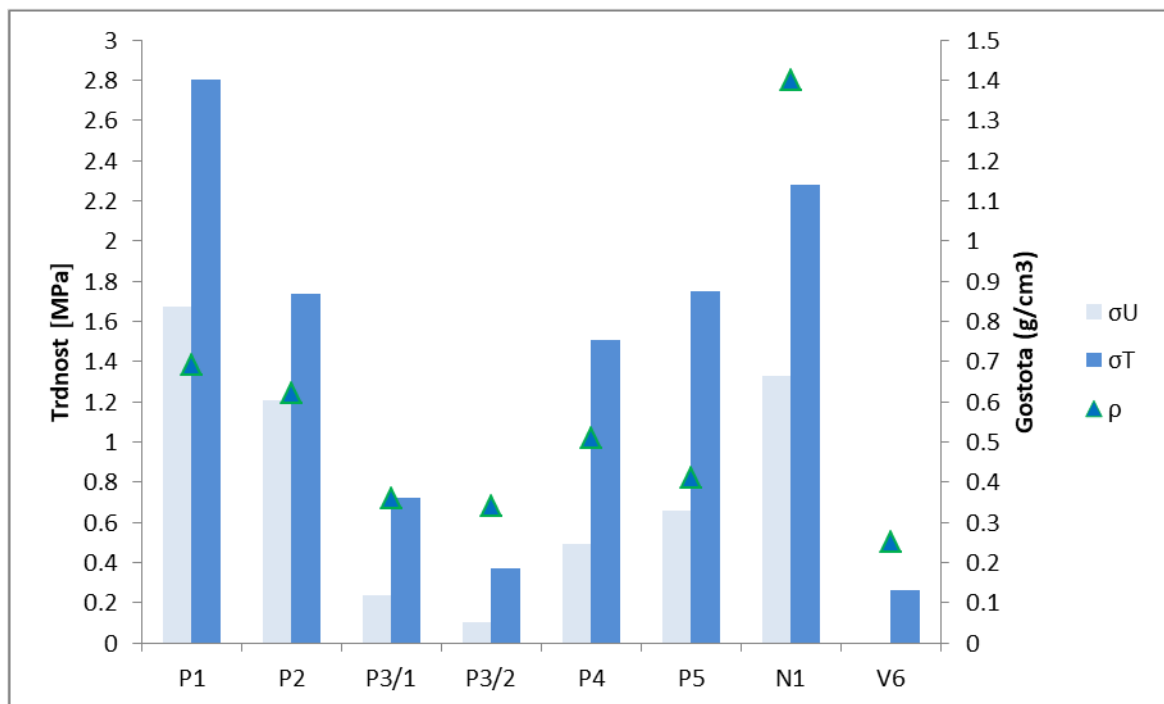
3.10.2 Karakterizacija lahkih AAM

Vpliv prisotnosti por se kaže tudi na mehanskih lastnostih pen ter v gostoti in toplotni prevodnosti, ki so bile izmerjene po treh dneh nege pri 60 °C in 30 % – 40 % relativne vlažnosti. **Slika 38 a in b** prikazujeta vzorec P4, ki je bil penjen s 3,5 ut. % H_2O_2 in utrjen s PP vlakni, ter vzorec P3/2, ki je bil penjen s 5 ut. % H_2O_2 in utrjen s PVA vlakni.

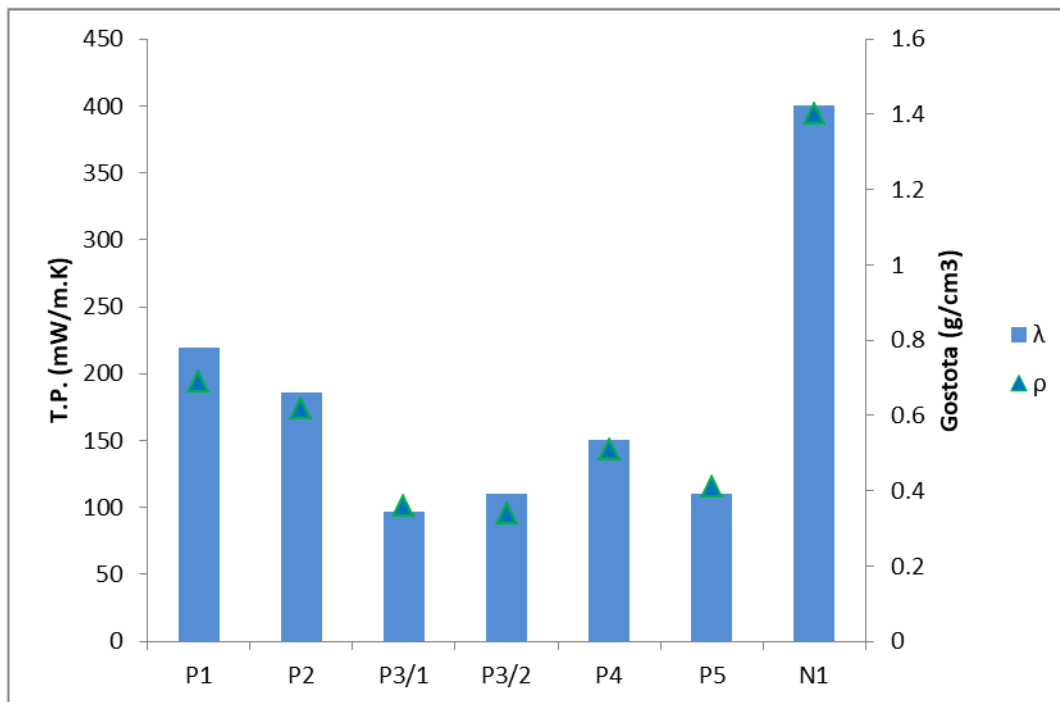


Slika 38. Sliki vzorcev: **a)** vzorec s sestavo P4 po meritvi mehanskih lastnosti, **b)** vzorec s sestavo P3/2, ki je bil pripravljen za meritev toplotne prevodnosti.

Večja količina penila prispeva k večji poroznosti s tvorbo večjih por, kar se pozitivno pokaže pri nižji gostoti, ki je $0,3 \text{ g/cm}^3$ in s tem za $0,2 \text{ g/cm}^3$ nižja od pene P4. S tem se znižata upogibna in tlačna trdnost, ki sta pri peni P3/2 $0,15 \pm 0,1$ in $0,40 \pm 0,1$ MPa in pri peni P4 $0,50 \pm 0,1$ in $1,50 \pm 0,1$ Mpa. Po merjenju mehanskih lastnosti so bile na vzorcih izmerjene še toplotne prevodnosti. Pri vzorcu P3/2 toplotna prevodnost znaša $110 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ in za P4 $150 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$. Mehanske lastnosti in toplotne prevodnosti so predstavljene na slikah 39 in 40.



Slika 39. Upogibne in tlačne trdnosti ter gostota vzorcev penjenih AAM.

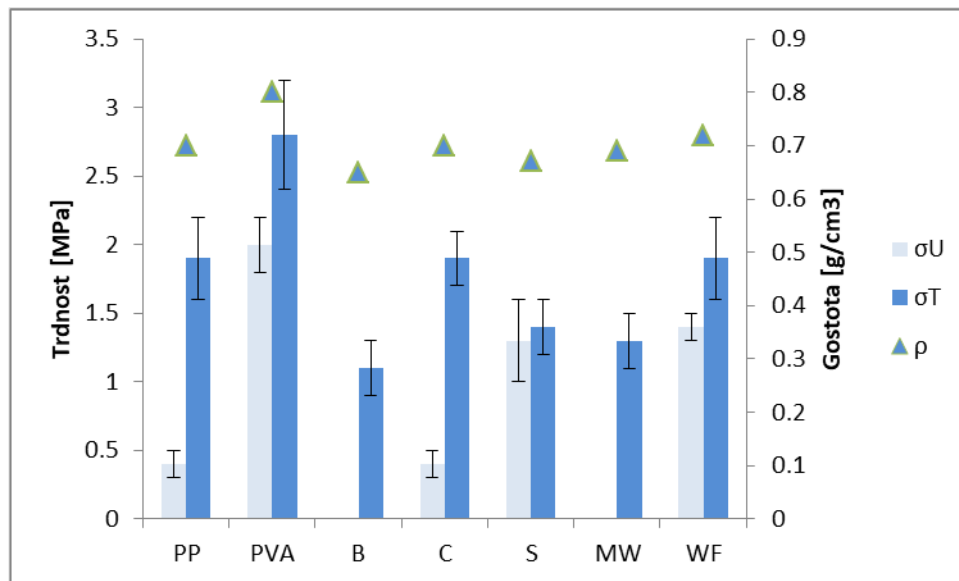


Slika 40. Toplotne prevodnosti in gostote vzorcev penjenih AAM.

3.10.3 Vpliv vlaken na mehanske lastnosti

Zaradi visoke poroznosti lahkih AA pen imajo te tudi zelo nizke upogibne trdnosti. S tem se zmanjša možnost uporabe na področju, kjer je predpisana minimalna trdnost. Zato je smiselna dodatna učvrstitev teh pen z uporabo različnih vlaken, ki lahko hkrati vplivajo tudi na zmanjšanje krčenja med nego in s tem izboljšajo poroznost in omogočijo primerne mehanske lastnosti. Z dodajanjem različnih vlaken lahko izboljšamo upogibno in tlačno trdnost AAM pen.

Na **sliki 41** so prikazane upogibna in tlačna trdnost pen ter njihova gostota z dodatkom različnih vlaken. Kot je razvidno iz slike 40, dodatek 0,5 ut. % PP in PVA vlaken povzroči bistveno povišanje tako upogibne kot tlačne trdnosti, najvišji vrednosti sta $2 \pm 0,2$ in $2,8 \pm 0,1$ MPa pri PVA vlaknih, medtem ko z uporabo bazalta ni opaznega prirasta trdnosti, saj upogibne trdnosti ni bilo mogoče pomeriti, tlačna je znašala približno $1 \pm 0,2$ Mpa, podobno kot vzorec pene brez vlaken.

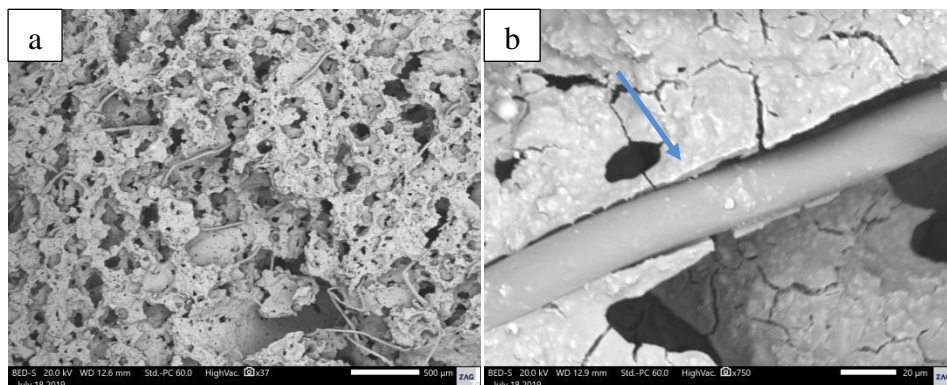


Slika 41. Gostota, upogibna in tlačna trdnost vzorcev lahkih AAM pen, utrjenih z različnimi vlakni (PP – polipropilenska, PVA – polivinilalkoholna, B – bazaltna, C – celulozna, S – jeklena, MW – steklena, WF – lesna).

V večini primerov uporabe vlaken se upogibna in tlačna trdnost povečata, kljub temu da se ob vgrajevanju vlaken pričakuje predvsem povišanje upogibne vrednosti. Upogibna trdnost ni bila izmerjena le za bazaltna in steklena vlakna, ker je bila pod mejo detekcije in s tem omenjena vlakna niso prispevala k izboljšanju mehanskih lastnosti. Ti vzorci izkazujejo podobno trdnost kot vzorec pene brez dodanih vlaken. Omenjena vzorca imata najnižjo gostoto ($0,65 \text{ g/cm}^3$) in tlačno trdnost $1,1 \pm 0,2$ in $1,3 \pm 0,1$ Mpa. Najvišjo upogibno ($2,0 \pm 0,1$ Mpa) kot tudi tlačno trdnost sem izmeril pri vzorcu, utrjenem s PVA vlakni ($2,8 \pm 0,1$ Mpa).

3.10.4 Mikrostruktura lahkih AAM

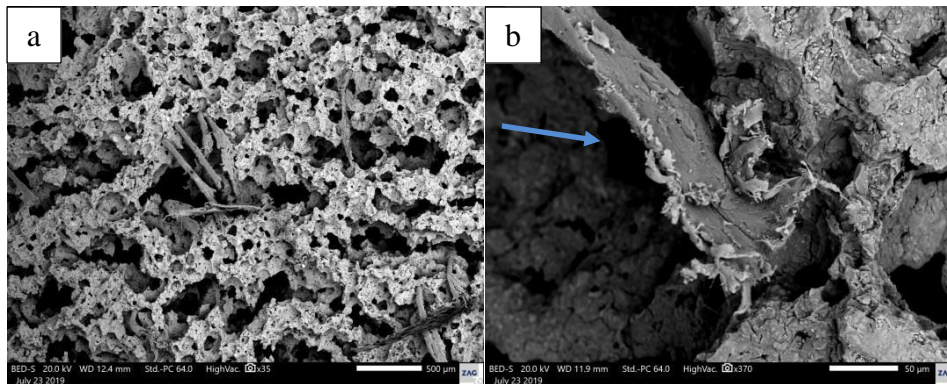
Mikrostruktura, ki predstavlja AAM utrjene z vlakni je prikazana na **slikah 42–48**.



Slika 42. SEM posnetek prereza vzorca pene PP AAM, utrjenega s PP vlakni, pri povečavi **a)** $37 \times$ in **b)** $750 \times$.

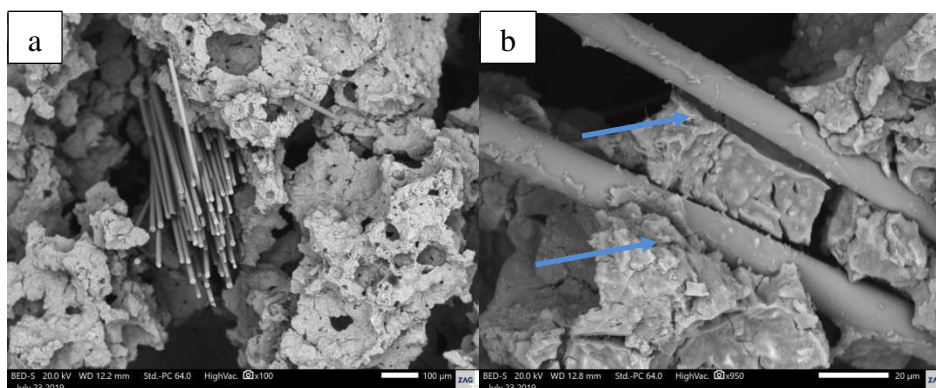
Slika 42 a prikazuje površino vzorca, kjer je vidna distribucija PP vlaken, slika **42 b** pa prikazuje detajl stika med vlaknom in matrico vzorca. Opazno je približno $1 \mu\text{m}$ odstopanje med vlaknom in matrico, kar kaže na slabo adhezijo vlakna in matrice. Rickard in sod. tak pojav pripisujejo rezultatu krčenja AA gela med utrjevanjem [145]. V

smeri pravokotno na vlakno je vidnih nekaj manjših razpok, medtem ko so večje razpoke vidne pod različnimi koti v smeri na vlakno ali v področjih brez prisotnih vlaken. To pomeni, da vlakna v določeni meri preprečijo tvorbo večjih razpok, kar je potrdil tudi Mastali s sod. [114].



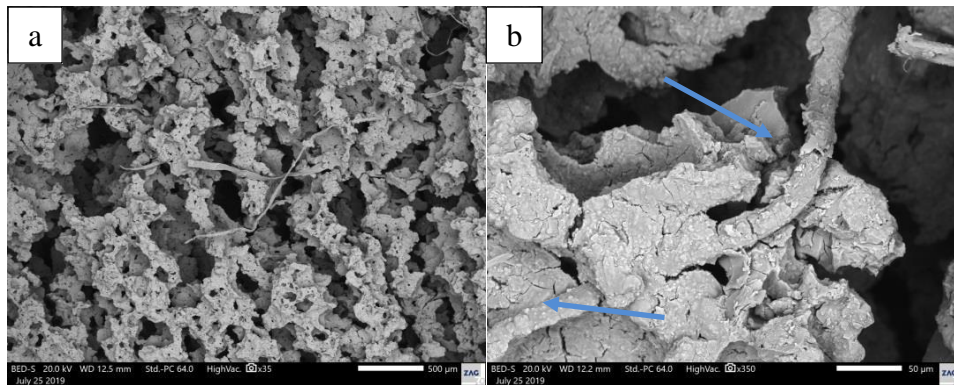
Slika 43. SEM posnetek prereza vzorca pene PVA AAM, utrjenega s PVA vlakni, pri povečavi **a)** 35 × in **b)** 370 ×.

Razporeditev PVA vlaken v matrici penjenega AAM je prikazana na **sliki 43 a**, na **sliki 43 b** pa je prikazan detajl vlakna, vgrajenega v mikrostrukturo. Vzorec s PVA vlakni je dosegel najvišjo upogibno ter tlačno trdnost, kar pripisujemo enakomerni porazdelitvi oziroma vgradnji vlaken po celotni matrici, ki zaradi reliefne oblike zagotavlja adhezijo v matrici in preprečuje nastanek razpok v začetni fazi utrjevanja.



Slika 44. SEM posnetek prereza vzorca pene B AAM, utrjenega z bazaltnimi vlakni, pri povečavi **a)** 100 × in **b)** 950 ×.

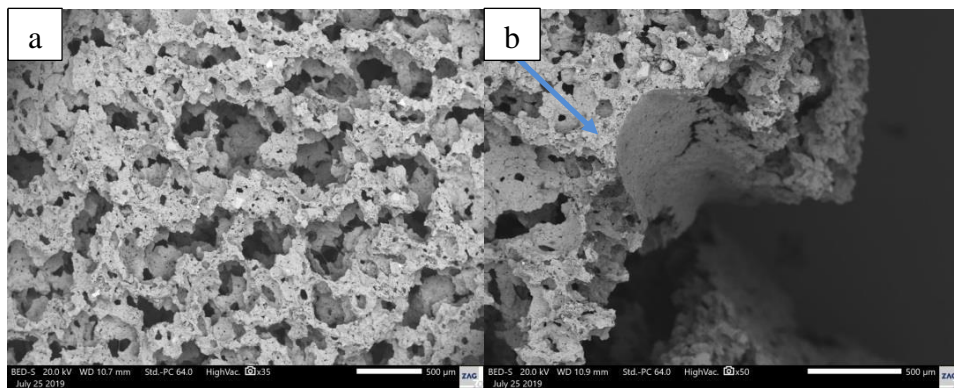
Slika 44 a prikazuje skupek slabo razporejenih bazaltnih vlaken v matrici. Detajl na **sliki 44 b** prikazuje mejo med vlakni bazalta in AAM. Večje razpoke so lahko posledica krčenja AAM v zgodnji fazi nege, kar kaže na slabo adhezijo med vlakni in matrico, podobno kot v primeru AAM, utrjenem s PP vlakni.



Slika 45. SEM posnetek prereza vzorca pene C AAM, utrjenega s celuloznimi vlakni, pri povečavi **a)** 35 × in **b)** 350 ×

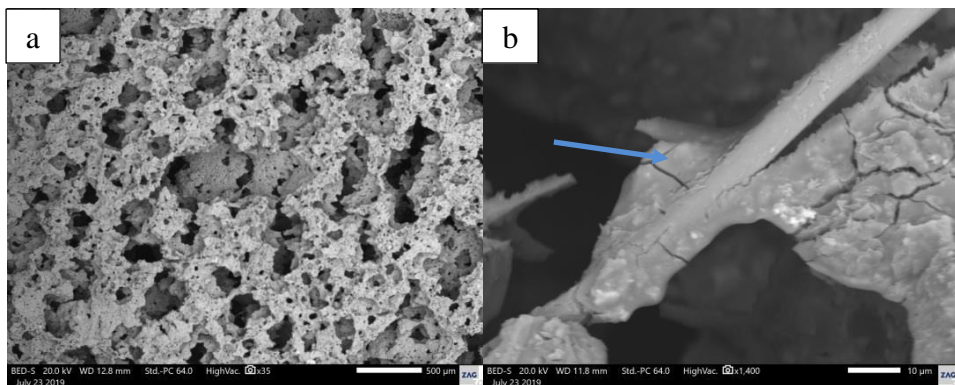
Na **sliki 45 a** je prikazana mikrostruktura AAM s celuloznimi vlakni, na **sliki 45 b** pa detajl meje med vlaknom in matrico, kjer je viden dober oprijem med vlaknom in matrico, kar se odraža tudi v upogibni trdnosti, ki za ta vzorec znaša 0,4 MPa. Razpoke in praznine v okolici vlaken niso izrazite kot v primeru vzorcev, kjer sem uporabil druga vlakna.

Slika 46 a prikazuje z jeklenimi vlakni utrjeno mikrostrukturo AAM. Na **sliki 46 b** jekleno vlakno ni vidno, ker je bilo iztrgano iz matrice med postopkom meritev upogibne trdnosti ali pozneje med pripravo vzorcev za pregled mikrostrukture (brušenje, poliranje). Jeklena vlakna se za utrjevanje lahkih AAM niso izkazala kot primerna, saj je njihova gostota visoka, poleg tega so dober prevodnik toplote, kar je slabost v primeru, ko se izdeluje material za namen toplotne izolacije.



Slika 46. SEM posnetek površine vzorca pene S AAM, utrjenega z jeklenimi vlakni pri povečavi **a)** 35 × in **b)** 50 ×.

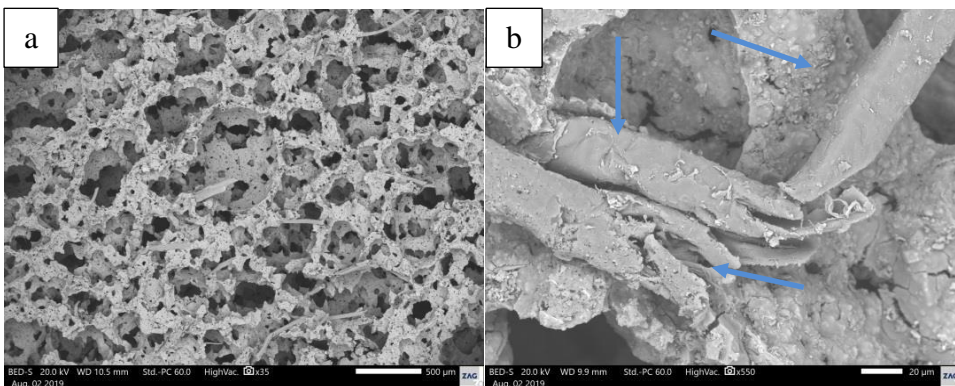
Na **sliki 47 a** je prikazana površina AAM pene, utrjene s steklenimi vlakni, detajl mikrostrukture prikazuje **slika 47 b**.



Slika 47. SEM posnetek prereza vzorca pene MW AAM, utrjenega s steklenimi vlakni, pri povečavi **a)** 35 × in **b)** 50 ×.

Uporabljena so bila mineralna vlakna odpadne steklene volne, ki so bila zmleta in presejana pod $<63 \mu\text{m}$. Steklena vlakna se pod pogoji alkalijske aktivacije zaradi svoje kemijske sestave delno raztapljajo, zato je njihova adhezija v matrici dokaj dobra, kar prikazuje SEM posnetek na **sliki 47 b**. Prednost uporabe steklenih vlaken pred ostalimi vlakni je v njihovi dostopnosti (odpadna izolacija) ter dobri razporeditvi v matrici, predvsem ker se zaradi majhnega premera lahko vgradijo v območja okoli por. Kljub temu so upogibne in tlačne trdnosti nižje v primerjavi z ostalimi vlakni, predvidoma zaradi raztapljanja v alkalnem sistemu, kjer s tem steklena vlakna izgubijo funkcijo armiranja oziroma postane prekursor.

Slika 48 prikazuje spolirano površino AAM pene, utrjene z lesnimi vlakni. Distribucija vlaken je razvidna na **sliki 48 a**, detajl vezave vlakna v matrico pa na **sliki 48 b**.



Slika 48. SEM posnetek prereza vzorca pene WF AAM, utrjenega z lesnimi vlakni, pri povečavi **a)** 35 × in **b)** 550 ×.

AAM, utrjen z lesnimi vlakni, doseže dokaj visoko upogibno trdnost (1,4 MPa), kar je rezultat dobre distribucije in adhezije vlaken (**slika 48 b**). Mikrorazpoke so prisotne, toda v manjši meri kot v primeru ostalih vlaken.

3.11 Izdelava plošč večjih dimenzij AAP

Za izdelavo večjih plošč sta bili izbrani sestavi P4 in P5 po recepturi iz poglavja 5, saj so bile dosežene primerne mehanske in izolativne lastnosti. Zaradi odvisnosti trdnosti in toplotne prevodnosti AAM od gostote so bili želeni parametri vsaj 1 MPa tlačne trdnosti ter toplotna prevodnost manj kot 150 mW/mK . Sestava P4 je bila penjena z uporabo 3,5 ut. % H_2O_2 in P5 s kombinacijo H_2O_2 in NaBO_3 . Obe plošči sta bili utrjeni z 0,5 ut. % PP

vlakni. Iz obeh sestav sem izdelal večje plošče dimenzij 40 cm × 40 cm × 5 cm. **Slika 49** prikazuje plošče med nego v vlažilni komori. Površina plošče P5 po končani negi je prikazana na **sliki 50**.



Slika 49. Nega večjih plošč v vlažilni komori.



Slika 50. Slika plošče sestave P5, 40 cm × 40 cm × 5 cm.

Meritve gostote, upogibne, tlačne trdnosti in toplotne prevodnosti plošč večjih dimenzij kažejo podobne lastnosti kot manjši vzorci pen, saj se struktura por ni spremenila. Gostota P4 je tako $0,5 \text{ g/cm}^3$, upogibna trdnost $0,5 \pm 0,2 \text{ MPa}$, tlačna trdnost $1,5 \pm 0,2 \text{ MPa}$ in toplotna prevodnost $150 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$. Plošča P5 ima sledeče lastnosti, gostoto $0,4 \text{ g/cm}^3$, upogibno trdnost $0,7 \pm 0,2 \text{ MPa}$, tlačno trdnost $1,7 \pm 0,2 \text{ MPa}$ in toplotno prevodnost $110 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$.

Zaključki

V okviru doktorskega dela sem raziskoval in optimiziral proces priprave novih materialov z alkalijsko aktivacijo. Gre za raziskavo procesa alkalijske aktivacije jeklarskih žlinder ter s tem izdelavo trdnega materiala z uporabnimi lastnostmi, ki bo primeren za uporabo v gradbeništvu ali na drugih področjih. Znanstveni prispevek naloge je izvirna vpeljava induktivnih senzorjev pomika in sile za določitev avtogene deformacije pri AAM ter tudi določitev vseh vplivnih parametrov za izdelavo AAP z uporabo žlinder iz EOP in žlinder iz ponovce.

Razvoj alkalijsko aktiviranih materialov poteka predvsem z uporabo metakaolina, elektrofiltrskega pepela ali ustreznih plavžnih žlinder, ki so bogate z amorfnimi aluminosilikati, zato je doseganje dobrih mehanskih lastnosti relativno enostavno. Naštete prekursorje uporabljajo tudi v drugih sektorjih, kot je proizvodnja keramike ali pri proizvodnji cementa, zato se za AAM neprestano iščejo novi viri prekursorjev. Jeklarske žlindre, ki nastajajo pri procesih proizvodnje jekla, so bolj osiromašene z vidika vsebnosti aluminosilikatov, zato je manj možnosti za njihovo uporabo. V literaturi so opisani primeri, ko se takšne žlindre uporablja kot dodatke pri alkalijski aktivaciji, redko pa se jih lahko uporabi samostojno.

Primernost žlinder za AA in nato izdelavo AAM sem ocenil na podlagi preliminarnih raziskav z dodajanjem različne količine primernih aktivatorjev in z ustrezno nego. Pri negi sta izjemno pomembni temperatura in vlaga, ki vplivata na deformacijo, ki nastaja predvsem zaradi nabrekanja in krčenja. Med procesom alkalijske aktivacije pri utrjevanju potekata avtogeno krčenje in krčenje zaradi kemijske reakcije raztapljanja in sušenja materiala po vgradnji v kalupe. Mehanizme avtogene deformacije in deformacije zaradi vpliva različnih temperatur in vsebnosti vlage med procesom utrjevanja sem preveril z metodo meritve sile z merilno celico in induktivnim senzorjem pomika.

V nadaljevanju dela so bile na osnovi aktiviranih žlinder pripravljene pene ter dodana različna vlakna za dodatno učvrstitev materiala. Z upoštevanjem navedenih ključnih vplivnih parametrov sem izdelal material, ki ima uporabne lastnosti, kot so: nizka gostota, dobra tlačna trdnost, visoka temperaturna stabilnost in tudi primerna toplotna izolativnost. V študiji je zajeta preiskava vpliva velikosti delcev na proces alkalijske aktivacije in mehanske lastnosti AAM, v kateri je bilo na podlagi izdelave petih mešanic AA past z uporabo žlinder, ki so bile zmlate in sejane pod 63, 90 in 125 μm , ugotovljeno, da v kemijski sestavi glede na uporabo različne frakcije ni bistvene razlike, medtem ko je specifična površina (BET) in reaktivnost prekursorjev zelo različna. Najfinejši delci imajo največjo specifično površino in so bolj reaktivni pod pogoji alkalijske aktivacije, kar se kaže v dobrih mehanskih lastnostih AAM. Mineraloška sestava med prekursorji in AAM se ne razlikuje bistveno. Rezultati meritev upogibnih trdnosti AAM ne pokažejo bistvene odvisnosti od uporabljene frakcije delcev, imajo pa zelo velik vpliv na tlačne trdnosti, ta naraste tudi do trikrat v primeru uporabe zelo finih delcev prekursorja. Preiskava mikrostrukture z uporabo živosrebrnega porozimetra potrди najnižjo poroznost v primeru uporabe finih delcev (vzorec AKS63). *In situ* FTIR pokaže, da je največja razlika glede na velikost delcev dosežena po približno treh urah po aktivaciji. SEM analiza mikrostrukture pokaže le delno zreaganost delcev v matrici AAM, kjer je bila uporabljena frakcija nad 125 μm v primerjavi z manjšo frakcijo uporabljenih

prekurzorjev.

Uporabljena frakcija tako bistveno vpliva na razvoj mehanskih lastnosti utrjenega AAM. Preiskava alkalijske aktivacije in določitev optimalne mešanice obeh žlinder ter študija vpliva nege v odvisnosti od mehanskih lastnosti so bile opravljene na vzorcih, izdelanih iz petih mešanic ($A/R=1/0, 0/1, 1/3, 1/1, 3/1$). Izmerjene upogibne trdnosti so bile od 4 do 17 MPa, tlačne trdnosti pa od 39 do 56 MPa na vzorcih, negovanih v sušilniku tri dni pri 70 °C. Optimalna mešanica je vsebovala žlindri A in R v razmerju 1/1 in aktivirana je bila s kalijevim vodnim steklom. Na vzorcu optimalne mešanice je bila opravljena preiskava vpliva pogojev nege pri sobni temperaturi in pri povišani temperaturi v sušilniku (50, 70, 90 °C). Vzorec, negovan pri sobni temperaturi 28 dni, je dosegel podobne upogibne in tlačne trdnosti kot vzorec pri 70 °C, negovan tri dni. Podobno razmerje je bilo doseženo pri vzorcu, negovanem pri 50 °C 5 dni, in vzorcu, negovanem pri 90 °C en dan. *In situ* FTIR je pokazal dve spremembi: zmanjšanje intenzitete absorbanca v območju, ki pripada molekulam vode H₂O (valenčno nihanje z vrhom pri 3300 cm⁻¹ in kotno pri 1639 cm⁻¹), in zamik vrha pri 980 cm⁻¹ zaradi kondenzacije v primerih, ko se čas nege podaljša ali temperatura poviša.

MIP analiza prikazuje zmanjšano poroznost v primeru nege pri povišani temperaturi posledično zaradi zmanjšanja por velikosti do 1 μm.

V raziskavi krčenja med sušenjem je bilo ugotovljeno, da se v začetku tega procesa takoj po alkalijski aktivaciji tvorijo razpoke, predvsem je to opazno pri sušenju pri višji temperaturi (> 50 °C), kar se pripíše ekspanziji zaradi reakcije raztapljanja oksidov, ki vsebujejo Al in Si, v alkaliji in nastajanja gela. Zaradi tega so razpoke še večje kot je to v primeru samega krčenja zaradi izparevanja vode. Teža vzorcev se zmanjšuje ves čas merjenja zaradi izparevanja tekočine. V zadnji fazi, ko se alkalijska reakcija zmanjša, se krčenje poveča in določene razpoke se zapro. Nega pri sobni temperaturi ne povzroči pospešene alkalijske reakcije, zato ekspanzije in posledično razpok ni zaznati. Celoten skrček v času 7 ur je v primeru sušenja pri sobni temperaturi le 4,5 % v primerjavi z vzorci, sušenimi pri povišani temperaturi, ko je ta 6 %. S kontrolirano višjo vlago se lahko doseže do več kot šestkrat nižje skrčke tudi pri negi na višji temperaturi.

Avtogena deformacija je bila merjena v zgodnji fazi nege po standardu avtogene obremenitve za cementne paste in malte (ASTM C1698-09), pri katerem meritev poteka pod zaprtimi pogoji (lastna vlažnost) in pri sobni temperaturi. Izmerjena deformacija pod temi pogoji je bila približno -10000 μm/m, dosežena v času 72 ur po aktivaciji. Meritev pri povišani temperaturi (40 in 60 °C) je pokazala, da je deformacija nekoliko višja predvsem zaradi kinetike reakcije. V primeru meritev deformacije, ko so bili vzorci izpostavljeni zunanjim pogojem (relativna vlažnost 30 % in 90 %), je zaznati najvišje deformacije pri nižji vlažnosti. Ta trend je opaziti pri vseh opazovanih temperaturah (sobni temp., 40 °C in 60 °C). Delni tlak na površini je bil izmerjen na vseh vzorcih, najvišji je bil pri pogojih višje vlažnosti (90 %), saj je zaradi por, nasičenih z vlago, tudi kapilarni tlak najvišji. V tem primeru je krčenje materiala najmanjše, ker visoka zunanja vlažnost preprečuje sušenje vzorcev. Mehanske lastnosti vzorcev so odvisne od nege, tisti, negovani pri nižji vlažnosti, dosežejo večjo deformacijo in posledično se gostota zviša, kar se odraza v dvakrat višji tlačni trdnosti v primerjavi z vzorci, negovanimi pri višji vlažnosti. Vzorci, ki so bili negovani pod zaprtimi pogoji, izkazujejo večjo deformacijo, toda kljub temu so gostote nizke in s tem tudi nizke trdnosti, kar pripisem večjemu pritisku v porah, ki ga povzroča nevezana voda, in s tem se tvorijo mikrorazpoke, ki so razvidne v mikrostrukturi vzorcev. Pore in razpoke so vidne v vseh vzorcih, vendar se njihova velikost in porazdelitev spreminja glede na vrsto nege. EDS analiza potrjuje tvorbo C-S-H gela v vseh preiskovanih vzorcih, kar potrjuje, da

deformacije ne vplivajo na stopnjo alkalijske reakcije.

Izdelanih je bilo 6 vrst lahkih AAP z uporabo različnih penil. Zaradi nizkih vrednosti upogibnih trdnosti, ki so bile v primeru vzorcev nizkih gostot (pod $0,5 \text{ g/cm}^3$) pod 0,6 MPa, je bilo med procesom penjenja vgrajenih sedem vrst vlaken. Vrednosti meritev upogibnih in tlačnih trdnosti so bile izboljšane v večini primerov z najvišjo vrednostjo upogibne trdnosti 2 MPa pri vzorcu z dodanimi PVA vlakni. Mikrostruktura vseh vzorcev prikazuje razpoke, le da so te manj razvite v primerih, ko se je vlakno bolje vgradilo v matrico in doseglo boljšo adhezijo z osnovnim materialom. V določenih primerih se vlakna niso primerno razporedila med vgradnjo, kar je povzročilo delno izboljšanje upogibne trdnosti v aksialni smeri. V primeru, kjer je bila dosežena primerna razporeditev vlaken, je bila posledično izboljšana tudi tlačna trdnost vzorcev. PP, PVA in lesna vlakna so bistveno izboljšala upogibno trdnost AAP. Penjene plošče, izdelane v tem delu, dosegajo tlačno trdnost nad 1,5 MPa in imajo toplotno prevodnost pod $150 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$. Z upoštevanjem, da so AAM tudi dobro požarno odporni imajo penjene plošče večjih dimenzij veliko možnosti za uporabo v izolacijske namene stavb.

Literatura

- 1 Köhl, H.: Chemistry of cement, in German, Band III, Verlag Technik, Berlin, 1958.
- 2 Purdon, A. The action of alkalis on blast furnace slag. Journal of the society of Chemical Industry, Nr. 59, 191-202. 1940.
- 3 www.geopolymer.org/ (internetni vir, 24.3.2020).
- 4 B.C, Punima, Ashok Kumar Jain, Arun Kumar Jain, Building construction, Laxmi publications ltd. New Delhi, 1984.
- 5 J. Davidovits, Geopolymer chemistry and sustainable development, the poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, Proceedings of 2005 Geopolymere Conference, 1, 2005, pp. 9–15.
- 6 Davidovits, J., Ancient and modern concretes: what is the real difference? Concrete International 9, 23-29, 1988.
- 7 Krivenko, P. Why Alkaline Activation- 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials, J. Ceram. Sci. Technol., 8 (3) 323-334 (2017).
- 8 Glukhovskiy, V.D., Soil silicate-based products and structures. Kiev, USSR: Gosstroizdat Publish. 1957.
- 9 Duxon, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Van Deventer, J.S.J., 2005a. The effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (4), 832-839.
- 10 J.L. Provis, Alkali-activated materials, Cem. Concr. Res. (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.
- 11 R.M. Andrew, Global CO₂ emissions from cement production, Earth Syst. Sci., Data 10 (2018) 195 -217.
- 12 J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P., Duxson, Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, Minerals Engineering 29, 2012, 89–104.
- 13 Zeobond, internetni vir, 22.4. 2022. <http://www.zeobond.com/e-crete-greenstar.html>.
- 14 J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), Alkali Activated Materials: State-Of-The-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer/RILEM, Berlin, 2013.
- 15 Rangan, V., B., Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, www.yourbuilding.org/display/yb/fly+Ash-Based+Geopolymer+concrete, (internet, 24.3. 2022).

- 16 Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali-activation of fly-ash, part II: Si MAS-NMR survey *Microp. And Mesop., Materials*, 109, 525, 2008.
- 17 Jun, Y.; Yoon, S.; Oh, J.E. A comparison Study for Chloride-Binding Capacity between Alkali-Activated FlyAsh and Slag in the Use of Seawater. *Appl. Sci.* 2017, 7, 971.,
- 18 Cosa, J.; Soriano, L.; Borrachero, M.V.; Reig, L.; Paya, J.; Monzo, J.M. The compressive Strength and Microstructure of alkali-Activated Binary Cements Developed by Combining Ceramic Sanitaryware with Fly Ash or Blast Furnace Slag. *Minerals* 2018, 8, 337.,
- 19 Metalkah, F.; Salem, T.; Shaafey, M.; Soroushian, P. Drying shrinkage of alkali binders cured at room temperature. *Constr. Build. Mater.* 2019, 201, 563–570
- 20 Nasr, D.; Pakshir, A.H.; Ghayour, H. The influence of curing conditions and alkaline activator concentration on elevated temperature behavior of alkali activated slag (AAS) mortars. *Constr. Build. Mater.* 2018, 190, 108–119.
- 21 Ozturk, M.; Bankir, M.B.; Bolukbasi, O.S.; Sevim, U.K. Alkali activation of electric arc furnace slag: Mechanical properties and micro analyzes. *J. Build. Eng.* 2019, 21, 97–105.
- 22 Chen, T.A.; Chen, J.H.; Huang, J.S. Effects of activator and aging process on the compressive strengths of alkali-activated glass inorganic binders. *Cem. Concr. Compos.* 2017, 76, 1–12.
- 23 D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, *Cement Concr. Res.* 40 (2010) 334–339.
- 24 K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, A. Taylor, Drying shrinkage and creep performance of geopolymer concrete, *J. Sustain. Cement-Based Mater.* 2 (2013) 35–42.
- 25 T.A. Aiken, W. Sha, J. Kwasny, M.N. Soutsos, Resistance of geopolymer and Portland cement based systems to silage effluent attack, *Cement Concr. Res.* 92 (2017) 56–65.
- 26 T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement Concr. Res.* 35 (2005) 658–670.
- 27 A.M.-M. Al Bakri, H. Kamarudin, M. Binhussain, I.K. Nizar, A.R. Rafiza, Y. Zarina, Comparison of geopolymer fly ash and ordinary portland cement to the strength of concrete, *Adv. Sci. Lett.* 19 (2013) 3592–3595.
- 28 [Britannica.com/technology/calcination](https://www.britannica.com/technology/calcination) (internetni vir, 23.4. 2022)
- 29 Puertas, F., Martine-Ramirez, S., Alonso, S., Vazquez, T., Alkali-Activated Fly Ash/Slag Cement: Strength Behaviour and Hydratation Products, *Cem and Conc. Res.* 30, pp. 1625-1632, 2000.

- 30 Bernal, S.A.; Provis, J.L. Durability of Alkali-Activated Materials; Progress and Perspectives. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014, 97, 997–1008.
- 31 N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Bascarević, V. Nikolić, Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation, *Constr. Build. Mater.* 57 (2014) 151–162].
- 32 A.D. Hounsi, G.L. Lecomte-Nana, G. Djeteli, P. Blanchart, Kaolin-based geopolymers: effect of mechanical activation and curing process, *Constr. Build. Mater.* 42 (2013) 105–113.
- 33 Shi, C., Roy, D.M. and Krivenko, P.V., *Alkali-activated Cements and Concretes*, Taylor&Francis, London, UK 2006.
- 34 Provis, J.L., Deventer, J.S.J., *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Ltd., 2009.
- 35 Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S. Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials and Binders Manufacture. *Constr. Build. Mater.* 2008, 22, 1315–1322.
- 36 Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernandez-Jimenez, A review on alkali activation: new analytical prospectives *Materiales de Construction* 64, 2014.
- 37 Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A, Sobrados, I., Sanz, J., The role played by reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop., Materials.* 91 111, 2006.
- 38 Euroslag. <http://www.euroslag.com/products/eaf/> (internetni vir, 5. 7. 2021).
- 39 Provis, J.L.; Palomo, A.; Shi, C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* 2015, 78, 110–125.
- 40 Shi, C.; Qian, J. High performance cementing materials from industrial slag—A review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2000, 29, 195–207.
- 41 J.L. Provis, Alkali-activated materials, *Cement Concr. Res.* 114 (2018) 40–48.
- 42 B.V. DSTU, 2.7-181, *Alkaline Cements Specifications*, National Standard of Ukraine, Kiev, 2009.
- 43 E. Adesanya, K. Ohenoja, P. Kinnunen, M. Illikainen, Properties and durability of alkali-activated ladle slag, *Mater. Struct.* 50 (50) (2017) 255.
- 44 W.-T. Kuo, T.-C. Hou, Engineering properties of alkali-activated binders by use of desulfurization slag and GGBFS, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 229–234.
- 45 Ismail, I.; Bernal, S.A.; Provis, J.L.; San Nicolas, R.; Hamadan, S.; van Deventer, J.S.J. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by incorporation of fly ash. *Cem. Concr. Compos.* 2014, 45, 125–135.

- 46 Natali Murri, A.; Rickard, W.D.A.; Bignozzi, M.C.; van Riessen, A. High temperature behavior of ambient cured alkali-activated materials based on ladle slag. *Cem. Concr. Res.* 2013, 43, 51–61.
- 47 Aminorroaya, S.; Edris, H.; Tohidi, A.; Parsi, J.; Zamani, B. Recycling of ladle furnace slags. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET II)*, Luleå, Sweden, 6–9 June 2004; pp. 379–384.
- 48 Muhmood, L.; Vitta, S.; Ventkateswaran, D. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. *Cem. Concr. Res.* 2009, 39, 102–109.
- 49 Rađenović, A.; Malina, J.; Sofilić, T. Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 1–6.
- 50 Yi, H.; Xu, G.; Cheng, H.; Wang, J.; Wan, Y.; Chen, H. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environ. Sci.* 2012, 16, 791–801.
- 51 Dippenaar, R. Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags). *Ironmak. Steelmak.* 2005, 32, 35–46.
- 52 Xiong, C.J., Ban, C.H., Pei, X., Fang, Z. (2004) In: *International workshop on sustainable development and concrete technology*. Beijing, p 299.
- 53 Kong, D.L., Y., Sanjayan, J.G., Damage Behavior of Geopolymer Composites Exposed to elevated Temperatures. *Cem. and Concr. Comp.*, vol.30 (10), 986-991, 2008.
- 54 Fernandez-Jimenez, A., Development of New Cementitious Materials by Alkaline Activating Industrial by- Products, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 96 012005, 2015.
- 55 Khale, D.; Chaudhary, R. Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A review. *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 729–746].
- 56 Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Criado, M., Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: A descriptive Model, *Cement and Concrete Research* 35, 1204-1209, 2005.
- 57 Kaps, C.H., Buchwald A., In: *Geopolymer 2002*, Melbourne, Australia (2002).
- 58 P. Arjunan, M. Silsbee, D. Roy, Chemical Activation of Low Calcium Fly Ash Part II: Effect of Mineralogical Composition on Alkali Activation, In *Ash Utilization Symposium*, Center for applied Energy research, University of Kentucky, Paper #106, Internetni vir 10.5.2021, www.flyash.info.
- 59 Wu Z, Naik TR (2004) In: *ACI International spring Washington, DC 2004 centennial convention Report No. CBU-2004-06*.
- 60 Fernandez-Jimenez, A.; Puertas, F. Effect of activator mix on hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Adv. Cem. Res.* 2003, 15, 129.

- 61 Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., and Lopez-Hombrados, C., Engineering Properties of Alkali-Activated Fly Ash Concrete, *Materials Journal*, 103, 2, 106-112, 2006.
- 62 Yip, C.K.; Deventer, J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymer binder. *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 3851–3860.
- 63 Van Jaarsveld JSG, Van Deventer JSJ, Lorenzen L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash, (1998) *Metal Mater Trans B* 29:283.
- 64 Fernandez-Jimenez, A., Delatorre, A., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Lopez-Olmo, G., Alonso, M., et al. (2006) Quantitative Determination of Phases in the Alkali Activation of Fly Ash. Part I. Potential Ash Reactivity. *Fuel* 85, 625–634.
- 65 Lee WKW, Van Deventer JSJ., Effects of Anions on the Formation of Aluminosilicate Gel in Geopolymers (2002) *Ind Eng Chem Res* 41:4550.
- 66 Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A. and Van Deventer, J.S.J. (2007) Geopolymer Technology: The Current State of the Art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933.
- 67 Duxson, P., Lukey, G. and van Deventer, J. (2007) The Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers: Part 2—Phase Stability and Structural Development. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 5541-5555.
- 68 Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Mallicoat, S.W.; Kriven, W.M.; Van Deventer, J.S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 269, 47–58.
- 69 Horvat, B., Ducman V., Potential of Green Ceramics Waste for Alkali Activated Foams, 2019 *Materials* 12(21):3563.
- 70 P. Rovnanik, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Constr. Build. Mat.* 24 (2010) 1176–1183].
- 71 N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, R. Petrović, Physical mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1421–1435].
- 72 M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martinez-Ramirez, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2934–2943].
- 73 E. Kamseu, M. Cannio, E.A. Obonyo, F. Tobias, M.C. Bigozzi, V.M. Sglavo, C. Leonelli, Metakaolin-based inorganic polymer composite: effects of fine aggregate composition and structure on porosity evolution, microstructure and mechanical properties, *Cement Concr. Comp.* 53 (2014) 258–26.
- 74 S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors affecting the strength of alkali-activated slag, *Cement Concr. Res.* 24 (1994) 1033–1043.

- 75 O. Burciaga-Diaz, J.I. Escalante-Garcia, Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3939–3948.
- 76 B.S. Gebregziabihier, R. Thomas, S. Peethamparan. Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders. *Internetni vir*, Elsevier, 22.4.2022. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0>.
- 77 B. Khaydarov, D. Suvorov, A. Pazniak, E. Kolesnikov, V. Gorchakov, S. Mamulat, D. Kuznetsov, Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling, *Mater. Lett.* 226 (2018) 13–18.
- 78 I. Balczar, T. Korim, A. Kovacs, E. Mako, Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars - comparative study, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15367–15375.
- 79 H.A. Abdel-Gawwad, S.R.V. Garcia, H.S. Hassan, Thermal activation of air cooled slag to create one-part alkali activated cement, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14935–14939.
- 80 E. Furlani, S. Maschio, M. Magnan, E. Aneggi, F. Andreatta, M. Lekka, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, Synthesis and characterization of geopolymers containing blends of unprocessed steel slag and metakaolin: the role of slag particle size, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5226–5232.
- 81 A.M.-M. Al Bakri, H. Kamarudin, M. Binhussain, I.K. Nizar, A.R. Rafiza, Y. Zarina, Comparison of geopolymer fly ash and ordinary portland cement to the strength of concrete, *Adv. Sci. Lett.* 19 (2013) 3592–3595.
- 82 Altan, E.; Erdoğan, S.T. Alakli activation of slag at ambient and elevated temperatures. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, 34, 131–139.
- 83 Petermann, J.C.; Saeed, A.; Hammons, M.I. Alkali-activated geopolymers: A literature review. Air force research laboratory, 2012, pp. 1–99. *Internetni vir* (5.6.2021): <https://apps.dtic.mil/docs/citations/ADA559113/>.
- 84 Fernández-Jimenez, A.; García-Lodeiro, I.; Palomo, A. Development of New Cementitious Materials by Alkaline Activating Industrial by-Products. *Mater. Sci. Eng.* **2005**, 96, 1–10.
- 85 Palomo A, Alonso S, Fernandez-Jimenez A., Sobrados, I., Sanz J. Alkaline activation of fly ashes. A ²⁹Si NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004;87(6):1141–5.
- 86 Van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. *Mater Lett* 2003; 57(7):1272–80
- 87 Van Jaarsveld, J. G. S., van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C., and Lukey, G. C. (2002) The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash- and Kaolinite-Based Geopolymers. *Chem. Eng. J.* 89, 63–73.
- 88 Češnovar, M., Traven, K., Horvat, B., and Ducman, V. (2019a). The Potential of Ladle

Slag and Electric Arc Furnace Slag Use in Synthesizing Alkali Activated Materials; the Influence of Curing on Mechanical Properties. *Materials (Basel)* 12 (7), 11-73.

89 Vogrič, N., Avtogeno krčenje, posebnost betonov visoke trdnosti: diplomska naloga, FGG, 2014, internetni vir 12.01.2022,
<https://repositorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=32453&lang=slv>.

90 Kim, J. K., Kim C. Y., Yi, S. T., Lee Y, Effect of carbonation on the rebound number and compressive strength of concrete, *Cement & Concrete Composites* 31 (2009) 139–144.

91 Saje, D., Tehnologija betona, predavanja FGG, 2015, internetni vir 4.4.2022:
http://fgg-web.fgg.uni-lj.si/KMLK/Drago/IPiMK/IPiMK_2015_2016/2015_10_02_0003Tehnologija_betona_TEORIJA.pdf.

92 Pasupathy, K. Berndt, M. Castel, A., Sanjayan, J., Pathmanathan, R., Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years, *Construction and Building Materials*, Vol. 125, 2016, 661-669.

93 Adams, M. P., and Ideker, J. H. (2014). Volume Stability of Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfoaluminate Cement Systems. International Conference on Calcium Aluminate Cement, Avignon, France, May 18–21, 2014.

94 ASTM int. Standardi, www.ASTM.ORG, (internetni vir, 3.8.2021).

95 Mobili, A., Belli, A., Giosuè, C., Bellezze, T., and Tittarelli, F. (2016). Metakaolin and Fly Ash Alkali-Activated Mortars Compared with Cementitious Mortars at the Same Strength Class. *Cement Concrete Res.* 88, 198–210).

96 Lura, P., Jensen, O. M., and Van Breugel, K. (2003). Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Paste: An Evaluation of Basic Mechanisms. *Cement Concrete Res.* 33, 223–232.

97 Li, Z., Zhang, S., Zuo, Y., Chen, W., and Ye, G. (2019). Chemical Deformation of Metakaolin Based Geopolymer. *Cement Concrete Res.* 120, 108–118.

98 Mastali, M., Kinnunen, P., Dalvand, A., Mohammadi Firouz, R., and Illikainen, M. (2018). Drying Shrinkage in Alkali-Activated Binders - A Critical Review. *Construction Building Mater.* 190, 533–550.

99 Gudmundsson, J. G. (2013). Long-Term Creep and Shrinkage in Concrete Using Porous Aggregate – the Effect of Elastic Modulus. Iceland: Master Thesis, University of Reykjavik.

100 Nedeljković, M., Li, Z., and Ye, G. (2018). Setting, Strength, and Autogenous Shrinkage of Alkali-Activated Fly Ash and Slag Pastes: Effect of Slag Content, *Materials* 11, 2121.

101 Jensen, O.M., and Hansen, P. F. (2001). Autogenous Deformation and RH-Change in Perspective. *Cement Concrete Res.* 31, 1859–1865.

102 Li, Z., Liu, J., and Ye, G. (2018). Drying Shrinkage of Alkali-Activated Slag and Fly Ash concrete. A Comparative Study with Ordinary Portland Cement concrete. In proceedings of the Workshop on Concrete Modelling and Materials Behaviour in honour of Professor Klaas van Breugel, Delft, The Netherlands, August 27–29, 2018, 160–166).

103 Matalkah, F., Salem, T., Shaafaey, M., and Soroushian, P. (2019). Drying Shrinkage of Alkali Activated Binders Cured at Room Temperature. *Construction Building Mater.* 201, 563–570.]

104 Puertas, F., Gil-Maroto, A., Palacios, M., and Amat, T. (2006). Alkali-activated Slag Mortars Reinforced with Ar Glassfibre. Performance and Properties. *Mater. De Construcción* 26, 79–90.

105 Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., and Yue, C. (2009). Role of Water in the Synthesis of Calcined Kaolin-Based Geopolymer. *Appl. Clay Sci.* 43 (2), 218–223.

106 Ye, H., Cartwright, C., Rajabipour, F., and Radlinska, A. (2014). Effect of Drying Rate on Shrinkage of Alkali-Activated Slag Cements, 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, West Lafayette, IN, July 24–26, 2014. USA: Purdue University, West Lafayette.

107 Z.Thang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Cons and Build Mat* 56 (2014) 113-127.

108 Hajimohamadi, A., Ngo, T., Mendis, P., Nguyen, T., Kashani, A., Van Deventer, J.S.J.: Pore characteristics in one part mix geopolymers foamed by H₂O₂: The impact of mix design. *Mat. Des.* 130 381-391 (2017).

109 Abdollahnejad, Z., Pacheco-Torgal, F., Aguiar, J.B.: Cost-efficient one-part alkali-activated mortars with low global warming potential for floor heating systems applications. *J. Euro. J. Environ. Civil. Eng.* (2016).

110 Ducman, V., Korat, L., Characteriazion of geopolymer flay-ash based foams obtained with the addition of AL powder or H₂O₂ as foaming agents. *Mater. Charact.* 113 207-213 (2016).

111 Gulatieri, M. Lassinatti, Romagnoli M., Gulatieri, A.F.: Interactive powder mixture concept for the preparation of geopolymers with fine porosity. *J. Euro. Ceram. Soc.* 35, 3167- 3178 (2015).

112 Bai, C., Ni, T., Wang, Q, Li, H., Colombo, P.: Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymers foams using vegetable oil as stabilizing agent. *J. Euro. Ceram. Soc.* 38 799-805 (2018).

113 Papa, E., Medri, V., Natali Murri, A., Laghi, L., De aloysio, G., Bandini, S., Landi, E.: characterization of alkali donded expanded perlite. *Const. Build. Mat.* 191 1139- 1147 (2018).

114 Mastali, M., Kinnunen, P., Isomoisio, H., Karhu, M., Illikainen, M.: Mechanical and acoustic properties of fiber-reinforced alkali-activated slag foam concretes containing lightweight structural aggregates. *Const. Build. Mat.* 187 371-381

(2018).

115 Chen H., Zhang, W., Wang, X., Eang, H., Wu, Y., Zhong, T., Fei, B.: Effect of alkali treatment on wettability and thermal stability of individual bamboo fibers. *J. of Wood Sci.* 64 398-405 (2018).

116 Li, X., Wang, L., Wang, X.: Compressive and flexural properties of hemp fibre reinforced concrete. *Fibres polymer* 5 187-197 (2004).

117 Alomayri, T., Shaikh, F.U.A., Low, I.M.: Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites. *Composites: Part B* 50 1-6 (2013).

118 Lin, X., Silsbee, M.R., Roy, D.M., Blankenhorn, P.R.: Approaches to improve the properties of wood fibre reinforced cementitious composites. *Cem. Concr. Res.* 24 1558-1566 (1994).

119 Almeida, F., Cunha, V.M.C.F, Miranda, T., Cristelo, N.: Indirect Tensile Behaviour of Fibre Reinforced alkali-Activated Composites. *Fibers* 6 (2) 30 (2018).

120 Abdulkareem, M., Havukainen, J., Horttaniainen, M.: How environmentally sustainable are fibre reinforced alkali-activated concretes. *J. Clean. Prod.* 236 Art.N.117601 (2019).

121 Sivakumar, A., Srinivasan, K.: High Performance Fibre Reinforced alkali Activated Slag Concrete. *Int J. Civil Env. Engine.* 8 1288-1291 (2014).

122 Wang, L., Tan, X.: Preparation and Properties of Alkali Activated Foam Cement Reinforced with Polypropylene Fibers. *J. Wuhan Uni. Tech.-Mater. Sci. Ed.* 26 960-964 (2011).

123 Nguyen, H., Kaas, A., Kinnunen, P., Carvelli, V., Monticelli, C., Yliniemi, J., Illikainen, M.: Fiber reinforced alkali-activated stone wool composites fabricated by hot-pressing technique. *Mat. Des.* 186 Art.N.108315 (2020).

124 Gonclaves, J.R.A., Boluk, Y., Bindiganavile, V.: Crack growth resistance in fibre reinforced alkali-activated fly ash concrete exposed to extreme temperatures. *Mater. Struct.* 51 42 (2018).

125 H.M. Khater, H.A.A. el Gawaad, Characterization of alkali activated geopolymer mortar doped with MWCNT, *Constr. Build. Mater.* 102 (2016) 329–337).

126 E. Adesanya, K. Ohenoja, P. Kinnunen, M. Illikainen, Alkali activation of ladle slag from steel-making process, *J. Sustain. Metall.* 3 (2017) 300–310.

127 Cwirzen, A.; Engblom, R.; Punkki, J.; Habermehl-Cwirzen, K. Effects of curing: Comparison of optimized alkali-activated PC-FA-BFS and PC concretes. *Mag. Concr. Res.* **2014**, 66, 315–325.

128 Gao, X. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends. *Constr. Build. Mater.* **2015**, 80, 105–115.

- 129 Komnitsas, K. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Adv. Powder Technol.* **2014**, 26, 368–376.
- 130 Fernandez-Jimenez, A. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 1389–1394.
- 131 Hong, S.-Y. Alkali Sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of Alumina. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 1101–1111.
- 132 Brough, A.R.; Atkinson, A. Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars: Part I. Strength, Hydration and Microstructure. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 865–879.)
- 133 Sedira, N.; Castro-Gomes, J.; Magrinho, M. Red clay brick and tungsten mining waste-based alkali-activated binder: Microstructural and mechanical properties. *Constr. Build. Mater.* **2018**, 190, 1034–1048.
- 134 Ma, Y.; Ye, G. The shrinkage of Alkali activated fly ash. *Cem. Concr. Res.* **2015**, 68, 75–82.
- 135 Češnovar, M. Traven, K., Ducman, V. The deformation of alkali activated materials at different curing temperatures. 2nd International Conference on Technologies & Business Models for Circular Economy: Conference Proceedings, M. Bogataj, Z. Kravanja, Z. Novak Pintarič (eds.), Zbornik 2. Mednarodne konference TBMCE 2020, University press, Maribor.
- 136 Li, Z., Lu, T., Liang, X., Dong, H., and Ye, G. (2020). Mechanisms of Autogenous Shrinkage of Alkali-Activated Slag and Fly Ash Pastes. *Cem Conc. Res.* 135.
- 137 Cartwright, C., Rajabipour, F., and Radlińska, A. (2014). Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements. *J. Mater. Civ. Eng.* 27, B4014007.
- 138 Thomas, R. J., Lezama, D., and Peethamparan, S. (2017). On Drying Shrinkage in Alkali-Activated concrete: Improving Dimensional Stability by Aging or Heat-Curing. *Cement Concrete Res.* 91, 13–23.
- 139 Ye, H., and Radlińska, A. (2016). Shrinkage Mechanisms of Alkali-Activated Slag. *Cement Concrete Res.* 88, 126–135.
- 140 Luna, Y., Querol, X., Antenucci, D., Jdid, El-Aid, Fernandez-Pereira, C., Vale, J., Immobilization of Metallurgical Waste Using Fly ASH- Based Geopolymers, 2007, World of Coal Ash, Covington, Kentucky, ZDA, 7-10. 5., 2007.
- 141 Mehta, P. K., and Monteiro, P. J. M. (2014). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. 4th edition, Ph.D. ISBN: 9780071797870.
- 142 David A. Crole, Simon J. Freakley, Jennifer K. Edwards and Graham J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide in water at ambient temperature, June 2016, Vol. 472, Is 2190.
- 143 https://www.belinka-perkemija.com/wp-content/uploads/2016/12/EN_SODIUM-

PERBORATES.pdf (internet, 29.4.2022)

144 <https://www.chemistrymag.org/cji/2004/06c099pe.htm> (internet, 29.4.2022).

145 Rickard, W.D.A., Vickers, L., van Riessen, A.: Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions. *Applied Clay Sci.* 73 71-77 (2013).

Bibliografija

Članki v revijah

- 1 Katja Traven, Mark Češnovar in Vilma Ducman, **Particle size manipulation as an influential parameter in the development of mechanical properties in electric arc furnace slag-based AAM**, objavljeno 2019 v *Ceramics International* 45 (22632-22641).
- 2 Mark Češnovar, Katja Traven, Barbara Horvat in Vilma Ducman, **The Potential of Ladle Slag and Electric Arc Furnace Slag use in Synthesizing Alkali Activated Materials; the influence of Curing on Mechanical Properties**, objavljeno 2019 v *Materials* 12, (1173).
- 3 Mark Češnovar, Katja Traven in Vilma Ducman, **Deformation of Alkali-Activated Materials at an Early Age Under different Curing Conditions**, objavljeno 2021 v *Frontiers Chemistry* 9, (694454).
- 4 Caterina Sgarlata, Giovanni Dal Poggetto, Federica Piccolo, Michelina Catauro, Katja Traven, Mark ČEŠNOVAR, Hoang Nguyen, Juho Yliniemi, Luisa Barbieri, Vilma Ducman, Isabella Lancellotti, Cristina Leonelli. **Antibacterial properties and cytotoxicity of 100% waste derived alkali activated materials : slags and stone wool-based binders**. *Frontiers in materials*. 15. Jul. 2021, str. 1-15, ilustr. ISSN 2296-8016.
- 5 Isabella Lancellotti, Federica Piccolo, Katja Traven, Mark Češnovar, Vilma Ducman, Cristina Leonelli. **Alkali activation of metallurgical slags : reactivity, chemical behavior, and environmental assessment**. *Materials*. 2021, vol. 14, iss. 3, str. 1-19, ilustr. ISSN 1996-1944.
- 6 Majda Pavlin, Barbara Horvat, Mark Češnovar, Vilma Ducman. **The preparation and characterization of low-temperature foams based on the alkali activation of waste stone wool**. *Ceramics international*. [Print ed.]. Mar. 2022, str. 1-38, ilustr. ISSN 0272-8842.
- 7 Katja Traven, Wolfgang Wisniewski, Mark Češnovar, Vilma Ducman. **Microstructural characterization of alkali-activated composites of lightweight aggregates (LWAs) embedded in alkali-activated foam (AAF) matrices**. *Polymers*. Apr. 2022, vol. 14, iss. 9, str. 1-14, ilustr. ISSN 2073-4360.

Prispevki na konferencah

- 1 Mark Češnovar, Katja Traven in Vilma Ducman, **Microstructural evaluation of fibre-reinforced slag-based foams**, objavljeno v zborniku RILEM-SC2020, Guimarães, Portugalska.
- 2 Mark Češnovar, Katja Traven in Vilma Ducman, **Foaming of alkali-activated Slag based materil with Hydrogen peroxide, Sodium Perborate and Sodium Percarbonate**, objavljeno 2021 v zborniku 7. Mednarodne konference Slag Valorisation Symposium, Belgija.
- 3 Mark Češnovar, Katja Traven in Vilma Ducman, **The deformation of alkali activated materials at different curing temperatures** objavljeno v zborniku 2. Mednarodne

konference TBMCE 2020, University press, Maribor.