

Svojstva i performanse maltera sa dodatkom primarnih i sekundarnih mineralnih sirovina u cilju zamene cementnog veziva

ANJA M. TERZIĆ, Institut za ispitivanje materijala, Beograd

NEVENKA S. MIJATOVIĆ, Institut za ispitivanje materijala, Beograd

LJILJANA R. MILIČIĆ, Institut za ispitivanje materijala, Beograd

ZAGORKA M. RADOJEVIĆ, Institut za ispitivanje materijala, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 691.55

DOI: 10.5937/tehnika1804470T

Mineralni dodaci se ekstenzivno koriste kao zamena za cement u građevinskim betonima i malterima. Leteći pepeo je jedan od najčešće primenjivanih dodataka koji unapređuje reološka, mehanička i termička svojstva materijala. Međutim, ovaj industrijski nusprodukt sadrži teške metale zbog čega je neophodna optimizacija njegove dozaže pri dizajnu maltera. Glineni materijali kao što su zeolit i bentonit svojim sorpcionim mehanizmima mogu da preduprede migraciju toksičnih elemenata iz pepela imobilizujući ih unutar strukture. U ovom radu eksperimentalno su ispitana tri različita maltera pripremljena na bazi Portland cementa, rečnog peska i kombinacije mineralnih dodataka – letećeg pepela, zeolita i bentonita. Malter M₁ sadržao je sva tri dodatka u odnosu 1:1:1, malter M₂ je sadržao zeolit i bentonit u odnosu 1:2, dok je odnos zeolita i bentonita u malteru M₃ bio 2:1. Cilj istraživanja je bio da se ispita uticaj mineralnih dodataka na fizičko-hemijska, termička i mehanička svojstva maltera. Primjenjene su instrumentalne metode - X-ray difrakcija, diferencijalno termijska i dilatometrijska analiza i FTIR spektroskopija. Rezultati istraživanja su ukazali da se primenom ovih mineralnih dodataka mogu dobiti ekonomični malteri sa dovoljno dobrim performansama.

Ključne reči: građevinski materijali, mehanička svojstva, termička svojstva, sorpcija, reciklaža

1. UVOD

Materijali neoblikovanog tipa kao što su betoni i malteri i dalje predstavljaju glavne „nosioc“ građevinske industrije. Godišnja proizvodnja cementa na globalnom nivou iznosi oko 3000 Mt i sa sobom nosi nezanemarljiv rizik po životno okruženje [1]. Pored zagađenja, proizvodnja pomenutih građevinskih materijala vodi ka ozbiljnoj depleciji prirodnih resursa [2]. Inovacije u građevinskom sektoru teže iznalaženju novih vezivnih materijala koji imaju pucolanska svojstva i u svojoj krajnjoj instanci mogu u potpunosti zameniti cement, ili bar delimično doprineti smanjenju njegove produkcije [3, 4]. Pored evidentne uštede u ekonomskog smislu i dobijanja ekološki prihvatljivog proizvoda, ovakvi materijali mogu imati i napredna svojstva [5, 6].

Primena industrijskih nusprodukata dobijenih sagorevanjem uglja je postala standardna praksa koja je

u skladu sa ekološkim odredbama [7]. Naime, leteći pepeo je uobičajeni ekonomični aditiv koji zbog svoje reaktivnosti i pucolanskih svojstava može zamentiti cement [8]. Međutim, pepeo sadrži toksične materije, najčešće teške metale, koji imaju tendenciju ka akumuliranju pri dospeću u prirodno okruženje [9]. Inhibicija mehanizama izlučivanja i imobilizacija teških metala unutar materijala moguća je primenom komponente koja ima sorptivna svojstva [10, 11]. Teški metali bivaju delimično imobilizovani unutar cementnih minerala - produkata hidratacije, ali primenom glinenih hidrofilnih sorptivnih materijala kao što su zeolit i bentonit fiksacioni mehanizmi se ubrzavaju. Naime, ova molekularna sita imaju sposobnost da propuste molekule određene veličine, dok drugi molekuli bivaju absorbovani i razgrađeni u strukturnim šupljinama dehidratirane gline [12].

Svojstva kao što su velika specifična površina, uniformna poroznost, dobra termička stabilnost, pucolanska aktivnost imaju prednosti pri primeni ovih glina u vezivima, betonima i malterima. Na taj način, zeolit i bentonit ne samo da imobilizuju teške metale, njihov dodatak uslovljava ubrzanje hidratacije cementa, povećanje ranih mehaničkih čvrstoća, smanjenje zapreminske mase (lakša konstrukcija), smanjenje

Adresa autora: Anja Terzić, Institut za ispitivanje materijala, Beograd, Bulevar vojvode Mišića 43

e-mail: terzic.anja16@yahoo.com

Rad primljen: 04.05.2018.

Rad prihvaćen: 30.05.2018.

autogenog skupljanja i mikro-pukotina, efikasniji mehanizam sušenja, ravnije površine kod završnih maltera, smanjenje/eliminisanje penetracije hlorida, sulfatne korozije, [13-15]. U ovom radu je razmatran uticaj tri mineralna dodatka (zeolit, bentonit, leteći pepeo) na fizičko-hemijska i mehanička svojstva maltera. Cilj je bio inkorporacija ekonomičnih mineralnih zamena za vezivo radi dobijanja novih ekološki prihvatljivih proizvoda adekvatnih performansi.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Eksperimentalni uzorci maltera su pripremljeni na bazi Portland cementa (CEM I 42.5R, Lafarge) i agregata (rečni pesak sa tri frakcije -0,2+0,6; -0,6+1,0; -1,0+2,0 mm upotrebjene u odnosu 1:1:1). Leteći pepeo (TE Kolubara, Srbija), zeolit (Vranjska banja, Srbija) i bentonit (Šipovo, BiH) su upotrebjeni kao mineralni dodaci vezivu. Sva tri dodatka su aluminatnog sastava. Pepeo je uzorkovan direktno sa filtera i upotrebljen u dostavljenom stanju, dok su rovni uzorci gline usitnjeni standardnim postupkom i pulverizovani u ahatnom mlinu KHD Humboldt Wedag. Pripremljena su tri maltera:

1) M₁: cement (17,5%) + agregat (75,0%) + leteći pepeo (2,5%) + zeolit (2,5%) + bentonit (2,5%);

2) M₂: cement (17,5%) + agregat (75,0%) + zeolit (2,5%) + bentonit (5,0%); i

3) M₃: cement (17,5%) + agregat (75,0%) + zeolit (5,0%) + bentonit (2,5%).

Malteri su pripremljeni po standardnoj proceduri za ispitivanje cementnih maltera (SRPS EN 480-1:2015). Vodocementni faktor je bio isti za sve mešavine (0,5). Sveže mešavine izlivanе su u kalupe 40×40×160 mm, i negovane po standardnoj proceduri (prostorija sa vlagom 90±5% i temperaturom 20±2°C prva 24 časa, a potom pod uslovima 90±5% vlaga i 20±2°C do trenutka ispitivanja). Pritisna i savojna čvrstoća su ispitane 1., 4., 7., 14., 21. i 28. dana na hidrauličnoj laboratorijskoj presi Amsler, u skladu sa SRPS EN 1015-11:2008/A1:2008

Hemijski sastav polaznih komponenti (mineralnih aditiva) i maltera je analiziran XRF metodom na 2000 XRF spektrofotometru (Oxford Instruments). Dobijene vrednosti glavnih oksida u uzorcima maltera su: M₁: SiO₂ =75,59%, Al₂O₃ =2,31% i CaO =14,52%; M₂: SiO₂ =76,56%, Al₂O₃ =1,79% i CaO =13,95%; i M₃: SiO₂ =73,21%, Al₂O₃ =3,56% i CaO =14,62%. Procentualni udeo SiO₂ u sastavu pepela, zeolita i betonita je bio 62,50%, 64,90% i 60,0% respektivno. Analogno, udeo Al₂O₃ je bio 17,8%, 11,9% i 13,3%, a CaO 5,9%, 6,2% i 7,0%.

Mineraloški sastav je određen metodom X-ray difrakcije (XRD) na uređaju Philips PW-1710. Uređaj je opremljen automatskom Cu cevi koja radi na 40 kV

i 30 mA (2θ Bragg ugao u rasponu 4 do 65°, korak 1s na svakih 0,02°). Merenja su obavljena na sobnoj temperaturi. Diferencijalna termijska analiza je izvršena u temperaturnom rasponu 25-1200°C, pri brzini zagrevanja 10°C/min, na SETSYS TG-DTA/DSC (SETARAM Instrumentation) uređaju. Dilatometrijska merenja su obavljena na SETSYS TMA analizatoru (25-1200°C; 10°C/min, teg sa opterećenjem 0,01N). Prethodno pulverizovani uzorci maltera presovani su u tablete (\varnothing =5.0 mm) na kojima je merena dimenzionalna promena kao količnik početne visine uzorka i razlike između početne visine i visine nakon termičkog tretmana. FTIR analiza je sprovedena na Thermo Scientific „Nicolet iS50“ spektrometru u transmissionom modu. Uzorci sprasenog maltera za analizu su mešani sa KBr. Sniman je spektar 400 and 4000 cm⁻¹ talasne dužine, pri rezoluciji 2 cm⁻¹ i 64 skena. U svim instrumentalnim analizama korišćeni su uzorci veziva, jer se zbog inertnosti peska hemijske reakcije isključivo odvijaju u vezivu (cement i mineralni dodaci).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Karakterizacija maltera na bazi cementa sa dodatkom mineralnih sirovina

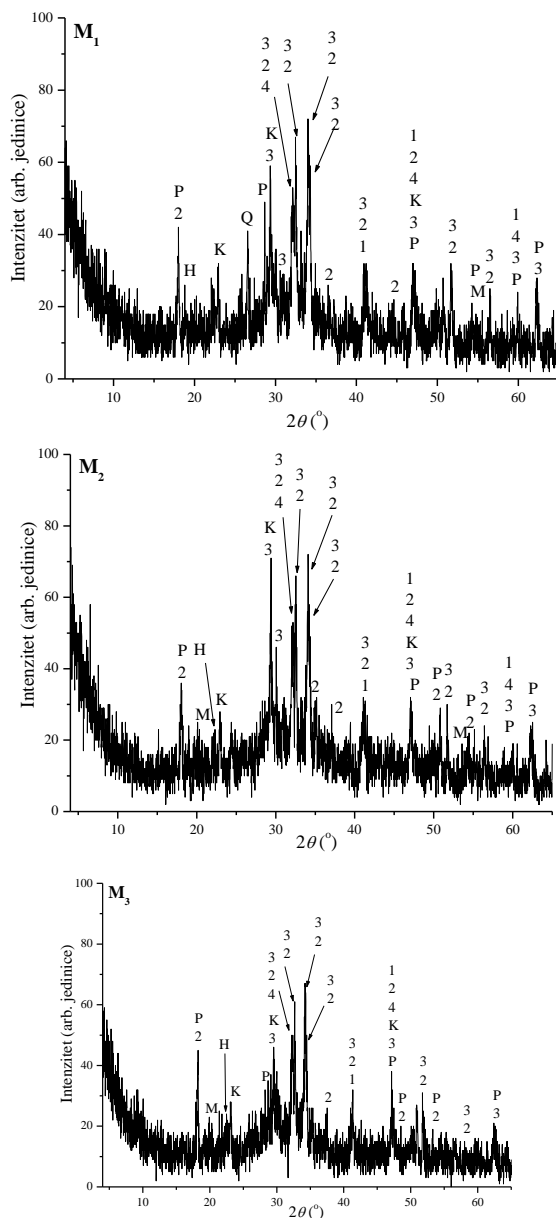
3.1.1. XRD analiza maltera

Mineralni fazni sastav maltera M₁, M₂ i M₃ nakon završene hidratacije i očvršćavanja uzoraka prikazan je na slici 1.

X-ray difraktogrami uzoraka eksperimentalnih maltera pokazuju gotovo identičan mineralni sastav koji odgovara fazama identifikovanim u standardnom Portland cementu nakon hidratacije.

Prisutne su karakteristične faze koje odgovaraju cementnim mineralima: trikalcijum aluminat - Ca₃Al₂O₆ (oznaka 1 na slici 1), belit - β -Ca₂SiO₄ (oznaka 2), alit - Ca₃SiO₅ (oznaka 3), braunmillerit - Ca₂FeAlO₅ (oznaka 4), portlandit - Ca(OH)₂ (oznaka P) i kalцит - CaCO₃ (oznaka K). Najzastupljenije faze su alit i belit kao produkti hemijskih reakcija između CaO i SiO₂, koji su glavni cementni oksidi. Portlandit i kalцит su takođe vrlo zastupljeni, i kao i prethodne dve faze oni potiču iz Portland cementa.

Trikalcijum aluminat je identifikovan u trgovima. Budući da je C₃A najreaktivnija mineralna faza prisutna u Portland cementu, po završenoj hidrataciji ona je skoro u potpunosti prešla u stabilnije mineralne formacije. Količina braunmillerita u svim uzorcima je mala usled male količine oksida gvožđa prisutnog u polaznim sastavima maltera M₁, M₂ i M₃ (aproksimativno 3-4%). Kristaliničnost svih prisutnih faza se može smatrati relativno skromnom, i slična je za sva tri uzorka maltera.



Slika 1 - X-ray difraktogrami uzoraka maltera

Glavne XRD refleksije su locirane između 25° i 35° . Dužina registovanih refleksija u ovoj oblasti iznosi 70-75 arbitrarnih jedinica (a.j.), što je ~15% manje nego kod Portland cementa (80-85 a.j.). Refleksije se preklapaju i superponiraju, ali generalno odgovaraju kombinaciji sledećih mineralnih faza: alit, belit i portlandit. Na 18° se izdvaja usamljena refleksija koja odgovara kombinaciji belita i portlandita.

Njen intenzitet se menja od uzorka do uzorka tako da u M_1 iznosi 40 a.j., u M_2 je refleksija slabija – 37 a.j., a u M_3 je najviša – 48 a.j. (u Portland cementu posmatrana refleksija je intenzivnija: ~ 60 a.j.). Između 40° i 60° smešten je niz refleksija od kojih je najizraženija ona na 52° koja odgovara kombinaciji C_3S i C_2S faza. Refleksije u ovoj regiji su izuzetno preklapljene

sa veoma lošom kristaliničnošću što onemogućava izolovanje i identifikaciju pojedinačnih mineralnih faza.

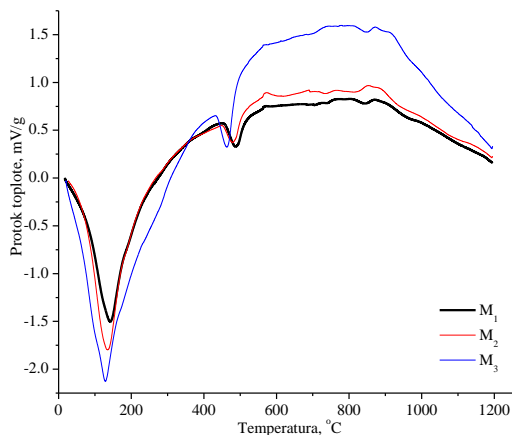
Na difraktogramu maltera M_1 identifikovana je mineralna faza kvarc - SiO_2 (oznaka Q). Kvarc delimično potiče i iz letećeg pepela, koji je upotrebljen kao mineralni aditiv u ovom malteru. Svaki od maltera sadržao je ne-cementne faze heulandit (H) i montmorilonit (M). Heulandit je tekto-silikatni mineral iz zeolitne grupe, koji se može manifestovati kao Ca-, Na-, K-, Sr-, ili Ba- heulandit. Imajući u vidu hemijski sastav maltera, u pitanju je Ca-heulandit, formule $(Ca,Na)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$. Refleksije heulandita su primećene kod svih uzoraka maltera, locirane na 22° . Najizraženija refleksija je registovana u uzorku M_3 (~30 a.j.), koji je sadržao procentualno najveći udeo zeolitnog dodatka. Analogno, mineralna faza montmorilonit (M) odgovara bentonitnom mineralnom dodatku. Montmorilonit $((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O)$ je najčešći iz grupe smektitnih minerala. U pitanju je filosilikatni mineral sa slojevima prisutnim u odnosu 2:1, što znači da im je centralni oktaedarski sloj Al_2O_3 presečen sa dva SiO_2 tetraedra. Individualne, ali vrlo slabe montmorilonitske refleksije identifikovane su na 20° i 55° .

3.1.2. DTA analiza maltera

Termičko ponašanje i hidratacioni mehanizmi prisutni u malterima sa dodatkom pepela, zeolita i/ili bentonita, upotrebljenim kao delimična zamena za cement, praćeni su pomoću diferencijalno termijske analize i dilatometrije.

DTA krive (slika 2) sva tri razmatrana maltera formirale su po dva značajna pika koji potpuno odgovaraju pikovima koji su karakteristični za standardni Portland cement. Inicijalni DTA efekti su endotermni i registrovani su na oko $130^\circ C$, konkretno $130,1^\circ C$ za M_1 , $129,3^\circ C$ za M_2 i $127,5^\circ C$ za M_3 . Cementni malter bez dodatka, generalno, prikazuje DTA maksimum na nešto višoj temperaturi: $\sim 135^\circ C$. Manifestovani intenzitet prvog efekta je najveći za malter M_3 , a najmanji za M_1 . Takođe, u poređenju sa cementnim malterom, inicijalni efekti kompozitnih maltera su intenzivniji. Prvi DTA pik je vezan za reakcije karakteristične za proces hidratacije veziva. Naime, dehidratacija $AH_3 \cdot H_2O$ gela se odigrava na oko $120^\circ C$ i uobičajeno se dovodi u korelaciju sa endotermnim hemijskim reakcijama. Tačna temperatura dehidratacije zavisi od tipa cementa i vrste mineralnog dodatka. Inicijalni pikovi za maltere M_{1-3} se javljaju na nižim temperaturama od standardnog cementnog maltera, što vodi zaključku da se kombinacije mineralnih aditiva pepeo-zeolit-bentonit ponašaju kao pucolan i ubrzavaju hidrataciju cementa. Nastanak etringita i koloidalnog C-S-H gela u temperaturnom intervalu $100^\circ-150^\circ C$

doprinosi intenzitetu prvog pika u razmatranim malterima. Takođe, dodatak zeolita i bentonita je intenzivirao reakcije na 130°C. Zeolit, tj. glavni mineral heulandit manifestuje značajan endotermni efekat na 120°C kao rezultat jednostepene dehidracije. Slično dehidracija montmorilonita, kao osnovnog minerala u bentonitu, se odigrava na aproksimativno 100°C.



Slika 2 - DTA eksperimentalnih maltera

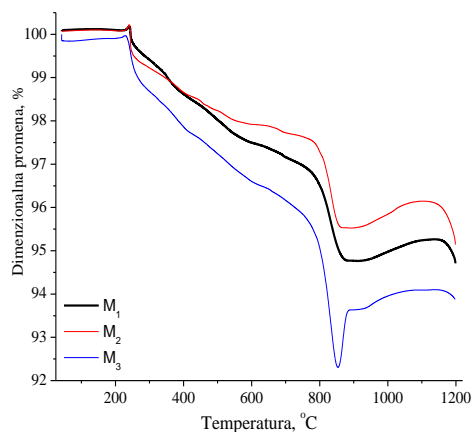
Drugi pik je lociran u oblasti 470°C: 475,2°C (M_1), 475,0°C (M_2) i 473,6°C (M_3). Cementni malteri pokazuju drugi DTA efekat u oblasti 475-480°C. Reakcije u ovoj temperaturnoj oblasti se dovode u vezu sa razlaganjem $C_{12}A_7$ aluminatne faze iz Portland cementa. Dehidracija kalcijum aluminata i aluminijum hidrata se obično finalizuje do 500°C, u zavisnosti od prisustva mineralnih aditiva. Ova reakcija je obično praćena endotermnim DTA efektom. Dodatke kombinacije mineralnih aditiva su delimično doprinele ubrzanju mehanizma ove reakcije. Nakon dostignutog drugog endotermnog efekta krive sva tri maltera nastavljaju rast formirajući kontinualnu egzotermnu 'grbu' (550°-950°C) koja se sastoji iz niza slabih endotermnih i egzotermnih efekata. Malter M_1 pokazuje značajniji endotermni pik na 870°C, dok malter M_2 ima egzotermni efekat na nešto višoj temperaturi (895°C). Pik kod maltera M_3 je endoterman i lociran na 875°C. Efekti koji se dešavaju iznad 700°C generalno su posledice preuređenja u strukturi heulandita. Takođe, struktura montmorilonita je očuvana do 850°C, nakon čega se vrlo brzo razgrađuje u narednih 50°C. Efekti u zoni 800°-900°C su ujedno i posledica kalcinacije karbonata ($CaCO_3$).

Konačna razgradnja kalcijum aluminatnih faza se dešava na oko 950°C. DTA krive za sva tri uzorka maltera su sličnog oblika, razlike su u intenzitetu pikova (različiti aditivi oslobađaju različitu količinu energije hidratacije) i količini staklaste faze (najviše staklaste faze se formira kod maltera M_3). Izmene u mehanizmu hidratacije dovode do razlike u fizičko-mehaničkim svojstvima maltera.

3.1.3. Dilatometrijska analiza maltera

Rezultati dilatometrijske analize maltera M_1 , M_2 i M_3 prikazane su na slici 3. Registrovane dimenzionalne promene se podudaraju sa efektima identifikovanim pomoću DTA analize.

Inicijalno skupljanje registrovano na uzorcima maltera u intervalu 25°-270°C iznosi 0,1% i praktično se može zanemariti u analizi. Prva značajna dimenzionalna promena je registrovana u intervalu 270°-750°C i iznosi 3,0% za M_1 , 2,3% za M_2 i 4,2% za M_3 . Do temperature 200°C se obično u potpunosti završi dehidracija slobodne, kapilarne i adsorbovane vode, i dehidracija C-S-H gela. Promene iznad 200°C se generalno vezuju za dehidroksilaciju portlandita ($Ca(OH)_2$), koja se u standardnom cementnom malteru dešava između 400°C i 490°C. Naredna promena se odvija u intervalu 750°-850°C i iznosi 2,5 % za M_1 , 2,1% za M_2 i 3,3% za M_3 . Ove promene vezuju se za razgradnju $CaCO_3$ (obično iznad 700°C). Iznad 850°C dolazi do širenja uzoraka. Najveća dimenzionalna promena u ovom intervalu registrovana je kod M_3 (1,5 %), dok kod M_1 i M_2 iznosi 0,5%. Ukupna linearna promena za uzorke M_1 , M_2 i M_3 iznosi 5,1%, 4,0% i 6,1 % respektivno, što je više od ukupne dimenzionalne promene u cementnom malteru (3,15%). Veće dimenzionalne promene u uzorcima sa mineralnim dodacima se mogu pripisati intenzivnijem procesu dehidracije zbog dodatne količine vode prisutne u strukturnim šupljinama zeolita i bentonita. Promene registrovane oko i iznad 800°C se dovode u vezu sa strukturnim izmenama u mineralu heulanditu i dekompoziciji montmorilonitske strukture.



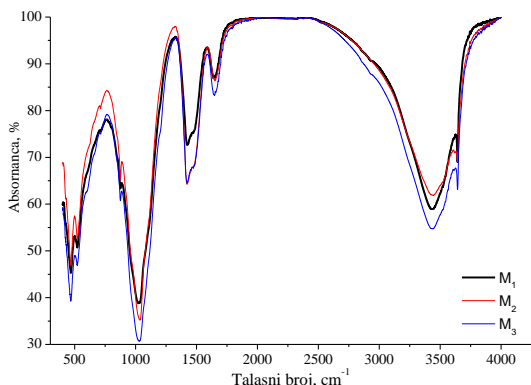
Slika 3 – Dilatometrija uzoraka maltera

3.1.4. FTIR analiza maltera

Simultana kvalitativna FTIR analiza uzoraka eksperimentalnih maltera obavljena je u oblasti talasnih dužina od 4000 do 400 cm^{-1} . Rezultujućim spektrima prikazani su na slici 4.

Mnoštvo oksida i superponiranje kristalnih struktura koji su odlika svih analiziranih uzoraka maltera

ukazuje na kompleksne međusobne veze grupa karakterističnih za prikazane FTIR spektre. Infra-crvene aktivne grupe H_2O , CaO , CaCO_3 , SiO_2 , Si-O-Al i Si-O dominiraju absorpcionim karakteristikama. Glavne absorpcione trake su registrovane u oblastima: $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, i $1250\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Svaka oblast ima bar jedan absorpcioni maksimum praćen sa više manjih pikova. Prva oblast (s leva na desno) ima dominantne H_2O trake, za drugu oblast su karakteristične karbonatne trake, a za treću silikatne.



Slika 4 - FTIR spektri uzoraka maltera

Glavna H_2O traka u prvoj oblasti locirana je na 3500 cm^{-1} . Nešto slabije definisane H_2O trake smeštene su na oko 3600 cm^{-1} . FTIR efekti koji sa nalaze na 3500 cm^{-1} načešće su prouzrokovani ν_3 vibracijom vodenog molekula u cementnom materijalu. Takođe, mineral prisutan u gipsu – basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) može usloviti pikove smeštene između $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

Gips je prisutan u infinitenzimalnoj količini, pa s toga ni pomenuti efekti nisu dovoljno izraženi. Hidroksilne grupe prisutne u zeolitu dovode se u vezu sa FTIR trakama registrovanim u ovoj oblasti. Naime, one se mogu pojaviti kao silanolne grupe (3745 cm^{-1}), hidroksilne grupe na defektnim mestima (3720 cm^{-1}), ili OH grupe povezane za katjone koji kompenzuju negativno naelektrisanje strukturnog rama (3695 cm^{-1}). Trake prustne između $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ karakteristične su za bentonite i reprezentuju jedan od načina istezanja OH grupa.

Pikovi u drugoj oblasti asocirani su sa karbonatnim trakama, što je u skladu sa rezultatima XRD analize. Traka koja odgovara kalcijum oksidnoj vezi registrovana je na 1650 cm^{-1} . Maksimumi za sva tri maltera su na istoj poziciji, s tim da im se absorbance razlikuju za $\pm 2\%$. Drugi efekat odgovara kalcijum karbonatnoj vezi i smešten je na 1450 cm^{-1} .

U uzorku M_3 , CaCO_3 traka ima oko 20% intenzivniju absorbancu nego kod druga dva maltera. Slabo izraženi efekat na $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (između CaO i CaCO_3 pikova) je nastao superponiranjem Ca-O traka i može se povezati sa savijanjem ν_2 vibracija nepravilno

vezanog H_2O molekula. Čitava struktura povezanih traka (iznad 1100 cm^{-1}) može biti delimično uzrokovana ν_1 vibracijom CO_3 grupe u karbonatima.

Si- trake su najdominantnije u trećoj oblasti spektra jer su povezane sa promenama koje se javljaju u silikatnom podsistemu maltera. Pik koji odgovara kvarcu (SiO_2) na 1115 cm^{-1} i koji je karakterističan za cementni malter, u razmatranim uzorcima kompozitnih matera izostaje. Si-O trake su najzastupljenije u svim uzorcima. Prvi Si-O pik smešten je na 1040 cm^{-1} . Prisutne su i razlike između maksimalnih absorpcija (2.5% razlike između uzoraka). Ovaj efekat je delimično uslovljen i prisustvom široke Si-O trake prisutne u zeolitu na 1100 cm^{-1} , koja se dovodi u vezu sa asimetričnim istezanjem SiO_4 tetraedra. Betonit takođe pokazuje karakterističnu traku na 1030 cm^{-1} koja odgovara Si-O vezi. Na 800 cm^{-1} su registrovani veoma slabi efekti koji odgovaraju Si-O-Al traci. Nekoliko dodatnih Si-O traka locirano je na aproksimativno 500 cm^{-1} . Si trake prisutne u FTIR spektru uzoraka maltera reflektuju razgradnju alita i simultanu polimerizaciju silicijum oksida u cilju formiranja kalcijum silikat hidrata C-S-H.

3.2. Uticaj dodatka mineralnih sirovina na obradivost svežih malterskih smeša

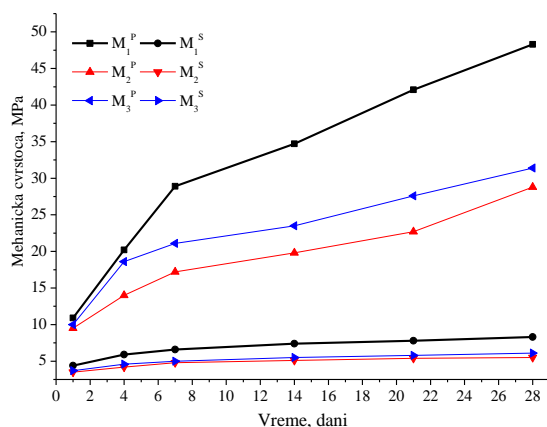
Obradljivost svih svežih malterskih smeša je očekivano opadala kroz vreme (0-120 min), da bi se stabilizovala na oko 60 min. Ako se za repernu vrednost obradljivosti usvoji 135 mm (za standardni cementni malter), obradljivost ispitivanih mešavina je bila nešto niža: 106, 107 i 97 mm za maltere M_{1-3} . Kako je vodocementni faktor održavan konstantnim, može se zaključiti da je smeša eksperimentalnim maltera imala kruću konzistenciju od cementnog maltera, što znači da mineralni dodaci iziskuju veću količinu vode. Zapreminska masa u svežem stanju maltera M_{1-3} bila je 2253, 2010, i 2095 kg/m^3 , što je nešto manje od uporedne vrednosti za cementni malter (2290 kg/m^3). Konačne vrednosti zapreminske mase očvrslilih uzoraka za maltere M_{1-3} su bile: 2194, 1910 i 2003 kg/m^3 što je naznaka da se upotrebom mineralnih aditiva dobijaju lakši materijali, a samim time i lakše konstrukcije.

3.3. Uticaj dodatka mineralnih sirovina na mehaničke osobine maltera

Promene mehaničkih čvrstoća (priansnih i savojnih) praćene su u toku 28 dana od spravljanja eksperimentalnih uzoraka maltera. Rezultati su prikazani na slici 5.

Mehaničke čvrstoće su se očekivano povećavale u toku razmatranog perioda od 28 dana. Priraštaj čvrstoće je bio najveći kod maltera M_1 zbog dodatka ltećeg pepela koji olakšava pakovanje čestica i čini strukturu maltera kompaktnijom i mehanički izdržljivijom. Malteri M_2 i M_3 , koji su sadržali samo kombinacije

zeolita i bentonita, pokazali su manje, ali međusobno slične vrednosti čvrstoća. Nešto bolje vrednosti dao je uzorak sa procentualno većim udelom zeolita.



Slika 5 - Mehaničke čvrstoće maltera*

*(p-pritisna i s- savojna čvrstoća)

Pritisne čvrstoće nakon vađenja uzoraka iz kalupa iznosile su: 10,9; 9,5 i 10,0 MPa za maltere M₁, M₂ i M₃, respektivno. Dodatak pepela uticao je na ubrzanje hidratacije i povećanje incijjalnih čvrstoća. Analogno, vrednosti savojnih čvrstoća su bile 4,4; 3,5, i 3,7 MPa za M₁, M₂ i M₃. Najizraženiji prirast čvrstoća je bio u toku prve sedmica, da bi se vrednosti čvrstoća od 7-og do 28-og dana sporije povećavale. Konačne vrednosti pritisnih čvrstoća za uzorke M₁, M₂ i M₃ su iznosile: 48, 3; 29,8 i 31,4 MPa. Analogno, vrednosti konačnih savojnih čvrstoća su bile: 8,3; 5,5 i 6,1 MPa. Malter sa dodatkom sva tri aditiva pokazao je 25% niže vrednosti pritisnih i savojnih čvrstoća u poređenju sa standardnim cementnim malterom što se može smatrati zadovoljavajućim sa stanovišta primene u građevinarstvu. Malteri koji sadrže zeolit i bentonit u različitim odnosima pokazuju i do 50% lošije pritisne čvrstoće od standardnih cementnih maltera. Ovakvi malteri se mogu primeniti u slučajevima gde se ne iziskuju visoke performanse od građevinskog materijala. Kombinacija leteći pepeo, zeolit i bentonit daje posve zadovoljavajuće performanse. Osim ekonomskog momenta, t.j. uštede u cementnom materijalu i upotrebe industrijskog nusprodukta, ovi materijali su ekološki bezbedni jer sorptivne gline svojim fiksacionim mehanizmima imobilizuju teške metale i sprečavaju njihovo izlučivanje u životni sredinu [16-18].

4. ZAKLJUČAK

Leteći pepeo kao industrijski nusprodukat i prirodni glineni materijali sa sorpcionim svojstvima (zeolit i bentonit) uspešno su inkorporirani u dizajn građevinskih maltera. Dobijeni su materijali zadovoljavajućih svojstava čije su performanse posve uporedne sa performansama standardnih cementnih maltera. Dodatak mineralnih aditiva ubrzao je hidrataciju, pri

čemu su se leteći pepeo, zeolit i bentonit pokazali kao dodatni pucolan u cementnoj smeši. FTIR i XRD analize su pokazale molekulske veze odnosno mineralne faze (cementne minerale) standardne za proces hidratacije cementa. Dokatak mineralnih aditiva nije doveo do ometanja u odvijanju procesa hidratacije, zapravo aktivno je učestvovao i doprineo njegovom bržem odvijanju. Pojava topljenja nije primećena do temperature od 1200°C što ukazuje da ovi materijali imaju dobra termička svojstva. Malter sa dodatkom sva tri aditiva pokazuje 25% niže vrednosti pritisnih i savojnih čvrstoća u poređenju sa standardnim cementnim malterom što se može smatrati zadovoljavajućim sa stanovišta primene u građevinarstvu.

5. ZAHVALNICA

Istraživanja su finansijski podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS i sprovedena u okviru projekata III 45008 i ON 172057. Autori duguju zahvalnost dr Smilji Marković (ITN SANU), dr Jovici Stojanović (ITNMS) i dr Milanu Kragoviću (ITNMS) zbog pomoći oko instrumentalnih analiza.

LITERATURA

- [1] Samimi K, Influence of pumice and zeolite on compressive strength, transport properties and resistance to chloride penetration of high strength self-compacting concretes, *Construction and building materials*, Vol. 151, pp. 292–311, 2017.
- [2] Yuksel, I., Bilir, T., Ozkan, O. Durability of concrete incorporating non-ground blast furnace slag and bottom ash as fine aggregate, *Building Environment*, Vol. 42, pp. 2651–2659, 2007.
- [3] Shafieifar M, Farzad M, Azizinamini A, Experimental and numerical study on mechanical properties of Ultra High Performance Concrete (UHPC), *Construction and building materials*, Vol. 156, pp. 402-411, 2017.
- [4] Alomayri T, The microstructural and mechanical properties of geopolymer composites containing glass microfibres. *Ceramic International*, Vol.43, No.5, pp. 4576-4582, 2017.
- [5] Silva R, Guetti P, Luz M, Rouxinol F, Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles, *Construction and building materials*, Vol. 149, pp. 378-385, 2017.
- [6] Vaitkevičius V, Šerelis E, Vaičiukynienė D, Raudonis V, Rudžionis Ž, Advanced mechanical properties and frost damage resistance of ultra-high performance fiber reinforced concrete, *Construction and building materials*, Vol. 126, pp. 26-31, 2017.

- [7] Terzić A, Pavlović Lj, Miličić Lj, Evaluation of lignite fly ash for utilization as component in construction materials, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, Vol. 33, pp.159-180, 2013
- [8] Heede P, Keersmaecker M, Elia A, Adriaens A, Belie N, Service life and global warming potential of chloride exposed concrete with high volumes of fly ash, *Cement and Concrete Composites*. Vol. 80, pp. 210-223, 2017.
- [9] Belviso C, Cavalcante F, Gennaro S, Palma A, Fiore S, Mobility of trace elements in fly ash and in zeolitised coal fly ash, *Fuel* Vol.144, pp. 369-379, 2015.
- [10] Ramezaniapour A, Micro and macro level properties of natural zeolite contained concretes, *Construction and building materials*, Vol. 101, pp. 347-358, 2015.
- [11] Svensson M, Allard B, Diffusion tests of mercury through concrete, bentonite-enhanced sand and sand, *Journal of Hazardous Materials* Vol.142, pp. 463-467, 2007.
- [12] Kawai K, Desorption properties of heavy metals from cement hydrates in various chloride solutions, *Construction and building materials*, Vol. 67, pp. 55-60, 2014.
- [13] Najimi M, Sobhani J, Ahmadi B, Shekarchi M, An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan, *Construction and building materials*, Vol. 35, pp. 1023-1033, 2012.
- [14] Nagrockiene D, Girskas G, Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition, *Construction and Building Materials* Vol.113, pp. 964-969, 2016.
- [15] Andrejkovicova S, Alves C, Velosa A, Rocha F, Bentonite as a natural additive for lime and lime-metakaolin mortars used for restoration of adobe buildings, *Cement and Concrete Composites* Vol. 60, pp. 99-110, 2015.
- [16] Afzal S, Shahzada K, Fahad M, Saeed S, Ashraf M, Assessment of early-age autogenous shrinkage strains in concrete using bentonite clay as internal curing technique, *Construction and building materials*, Vol. 66, pp. 403-409, 2014.
- [17] Gougar M, Scheetz B, Roy R, Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review, *Waste Management*, Vol. 16, pp. 295-303, 1996.
- [18] Vejmelkova E, Konakova D, Kulovana T, Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 55, pp.259-267, 2015.

SUMMARY

PROPERTIES AND PERFORMANCES OF MORTARS WITH PRIMARY AND SECONDARY MINERAL ADDITIVES APPLIED AS CEMENT REPLACEMENT

Mineral additives are extensively applied as cement replacements in building concretes and mortars. Fly ash is one of the most commonly used additives which enhance rheological, mechanical and thermal properties of material. However, this industrial byproduct comprises heavy metals; therefore the optimization of its effective dosage is necessary. Clayey materials, such as zeolite and bentonite, can prevent migration of toxic elements from fly ash by immobilizing them in their structure. In this paper, three experimental mortars were designed, prepared and investigated. Mortars were based on Portland cement, river sand and mineral additive - fly ash, zeolite and bentonite. Mortar M₁ comprised all three additives used in 1:1:1 ratio, mortar M₂ contained zeolite and bentonite in 1:2 ratio, while ratio of zeolite and bentonite in M₃ mortar was 2:1. The aim of the study was to investigate the effect of mineral additives on physico-chemical, thermal and mechanical performances of mortar. X-ray diffraction, DTA, dilatometry and FRIR analyses were applied on mortar samples. The results of the investigation highlighted that economical mortar with good properties can be obtained by application of these mineral additives.

Key words: *building materials, mechanical properties, thermal properties, sorption, recycling*