



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA**



**UTICAJ TERMIČKI I MEHANOHEMIJSKI
AKTIVIRANE KAOLINSKE GLINE NA MEHANIČKA
SVOJSTVA I STRUKTURU CEMENTNIH
KOMPOZITA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

mr Biljana Ilić

Novi Sad, 2016.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:			
Идентификациони број, ИБР:			
Тип документације, ТД:	Монографска документација		
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал		
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација		
Име и презиме аутора, АУ:	мр Биљана Илић		
Ментор, МН:	др Властимир Радоњанин, редовни професор		
Наслов рада, НР:	Утицај термички и механохемијски активирани каолинске глине на механичка својства и структуру цементних композита		
Језик публикације, ЈП:	Српски		
Језик извода, ЈИ:	Српски/ Енглески		
Земља публикација, ЗП:	Република Србија		
Уже географско подручје, УГП:	Војводина		
Година, ГО:	2016.		
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт		
Место и адреса, МА:	ФТН, Нови Сад, 21000, Трг Доситеја Обрадовића 6		
Физички опис рада, ФО: (број поглавља / страница / цитата/табела / слика / графика/ прилога)	7 поглавља/154 стране/180 цитата/32 табеле/ 67 слика /-16 прилога		
Научна област, НО:	Грађевинско инжењерство		
Научна дисциплина, НД	Грађевински материјали		
Предметна одредница, кључне речи, ПО:	Цементни композити, термичка активација, механохемијска активација, каолинска глина, метакаолин, аморфни каолин		
УДК			
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад		
Важна напомена, ВН:	-		
Извод, ИЗ:	Предмет овог истраживања је развој нове генерације минералних додатака, добијених термичком и механохемијском активацијом каолинске глине и испитивање својстава композита, у којима је део портланд цемента замењен добијеним пуцоланским материјалима, метакаолином и аморфним каолином, за различите режиме неге. Резултати су показали да су термичка и механохемијска активација каолинске глине једнако погодне методе за добијање пуцоланских материјала. Позитивни ефекти на чврстоће при притиску постижу се применом до 30 % метакаолина у композитима при нормалном режиму неге, а уз додатно млевење, садржај метакаолина се може повећати до 40 %, уз додатак СН. Аморфни каолин се може применити у композитима, са степеном замене портланд цемента до 10 %, при нормалном и аутоклавираним режиму неге.		
Датум прихватања теме, ДП:	27.10.2015.		
Датум одбране, ДО:			
Чланови комисије, КО:	Председник:	др Мирјана Малешев, ред. проф.	Потпис ментора:
	Члан:	др Зоран Грдић, ред. проф.	
	Члан:	др Мирослава Радека, ред. проф.	
	Члан:	др Александра Митровић, научни саветник	
	Члан, Ментор:	др Властимир Радоњанин, ред. проф.	



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monographic documentation
Type of record, TR :	Textual printed material
Contents code, CC :	PhD thesis
Author, AU :	Biljana Ilić, MSc
Mentor, MN :	Vlastimir Radonjanin, PhD, full professor
Title, TI :	Effect of thermal and mechanochemical activated kaolin clay on the mechanical properties and structure of the cement based composites
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/ English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Vojvodina
Publication year, PY :	2016.
Publisher, PU :	Author's reprint
Publication place, PP :	Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Physical description, PD : (Chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	7 chapters/154 pages/180 references/32 tables/67 pictures/-/16 appendixes
Scientific field, SF :	Materials science
Scientific discipline, SD :	Building materials
Subject, Key words, SKW :	Cement based composites, thermal activation, mechanochemical activation, kaolin clay, metakaolin, amorphous kaolinite, pozzolan
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences
Note, N :	-
Abstract, AB :	The subject of this research is development of a new generation of mineral admixtures, obtained by thermal and mechanochemical activation of kaolin clay, and testing of the properties of the cement based composites, where a part of the portland cement is replaced by pozzolanic materials, metakaolin and amorphous kaolin, for different curing conditions. The results showed that thermal and mechanochemical activation of kaolin clay were equally suitable for obtaining pozzolanic materials. Positive effects on the compressive strength could be achieved by using up to 30 % of MK, and with additional grinding after thermal activation, content of MK could be increased up to 40 %, with the addition of CH, under the normal curing conditions. Amorphous kaolin could be used in composites with a cement replacement level of 10 %, under the normal and autoclave curing conditions.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	October 27, 2015.
Defended, DE :	
Thesis Defend Board, DB :	President: Mirjana Malešev , PhD, full professor
	Member: Zoran Grdić , PhD, full professor
	Member: Miroslava Radeka , PhD, full professor
	Member: Aleksandra Mitrović , PhD, principal research fellow
	Member, Mentor: Vlastimir Radonjanin , PhD, full professor
	Mentor's sign:

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Vlastimiru Radonjaninu na ukazanom poverenju, sugestijama i pomoći u rešavanju problema sa kojima sam se susretala tokom izrade ove disertacije. Takođe, prof. dr Mirjani Malešev hvala na podršci i savetima koji su doprineli poboljšanju ovog rada.

Prof. dr Zoranu Grdiću i prof dr. Miroslavi Radeki hvala na saradnji tokom izrade ove teze.

dr Aleksandri Mitrović izražavam veliku zahvalnost na ideji za proučavanje ove problematike, posvećenom vremenu, sugestijama i korekcijama tokom pisanja i konačnog formulisanja ove disertacije. Svojim idejama i savetima izuzetno mi je pomogla u dosadašnjem naučno-istraživačkom radu.

Iskrenu zahvalnost dugujem kolegini Ljiljani Miličić, za stručnu i tehničku pomoć pri istraživanju, kao i za nesebičnu i prijateljsku podršku koju mi je pružala od samog početka rada u Institutu IMS, pa sve do danas.

Hvala kolegama Aci, Munji, Raši, Neši i Đoletu iz Laboratorije za veziva hemiju i maltere Instituta IMS, na svakodnevnoj pomoći pri izvođenju eksperimenata, kao i ostalim kolegama iz Instituta IMS koji su svojom podrškom doprineli nastanku ovog istraživanja.

Najsrdahnije bih se zahvalila dr Miodragu Zdujicu, naučnom savetniku Instituta tehničkih nauka SANU, na pomoći i sugestijama tokom ovog istraživanja. Zahvalnost dugujem i ostalim kolegama iz Instituta tehničkih nauka SANU na sprovedenim analizama i savetima tokom eksperimentalnog rada.

Zahvaljujem se prof. dr Ljiljani Karanović sa Rudarsko-geološkog fakulteta i prof. dr Dejanu Poletiju sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na saradnji i pomoći pri rendgensko-difrakcionim i termičkim analizama. Najlepše hvala dr Đorđu Veljoviću i Ivoni Janković-Častvan sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na analizama i pomoći pri interpretaciji rezultata specifične površine, kao i dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku iz Instituta za nuklearne nauke Vinča, na pomoći i trudu da sagledamo fazni sastav cementnih pasti.

Hvala svim prijateljima na razumevanju za moju "odsutnost" i "ludilo" u prethodnom periodu.

Ovu disertaciju posvećujem mami, bratu, Nikoli i Mii! Hvala vam na ljubavi, strpljenju, podršci i razumevanju tokom svih ovih godina.

Biljana

Izvod

Predmet ovog istraživanja je razvoj nove generacije mineralnih dodataka, dobijenih termičkom i mehanohemijском aktivacijom kaolinske gline i ispitivanje svojstava kompozita, u kojima je deo portland cementa zamenjen dobijenim pucolanskim materijalima, za različite režime nege.

Kaolinska glina Arandjelovačkog basena, sa visokim sadržajem nečistoća, podvrgnuta je termičkoj i mehanohemijскоj aktivaciji. Ispitan je uticaj različitih tehnoloških parametara procesa termičke aktivacije (temperatura i vreme zagrevanja) i mehanohemijске aktivacije (vreme mlevenja) na pucolanska svojstva metakaolina i amornog kaolina. Hemijske, strukturne i morfološke promene kaolinske gline do kojih je došlo tokom termičke i mehanohemijске aktivacije praćene su XRD, DTA/TG, FTIR, PSD, BET i SEM-EDS metodom. Pucolanska aktivnost ocenjena je određivanjem čvrstoće pri pritisku, starosti 7 dana, na krečnim malterima, prema standardu SRPS B.C1.018:2001.

Dobijeni metakaolin (MK) i amorfni kaolin (AK), primenjeni su u cementnim kompozitima u kojima je portland cement zamenjen sa 10 - 50 %. U mešavine sa preko 30% MK/AK, dodata je izračunata količina kalcijum-hidroksida (CH), u obliku hidratisanog kreča, da bi se postiglo optimalno iskorišćenje i potpuna reakcija CH sa pucolanskim materijalom. U cilju poređenja uticaja različitih režima nege na mehanička svojstva cementnih kompozita, primenjeni su normalan i autoklavirani režim nege. Pripremljene su cementne paste sa istim stepenom zamene portland cementa i za iste režime nege, kao i u kompozitima, na kojima su određeni proizvodi hidratacije XRD i DTA/TG metodom, kao i poroznost i raspodela veličine pora metodom utiskivanja žive.

Rezultati su pokazali da su termička i mehanohemijска aktivacija kaolinske gline jednako pogodne metode za dobijanje pucolanskih materijala - metakaolina i amornog kaolina. Mehanohemijска i termička aktivacija primenjene na istoj kaolinskoj glini izazvale su različite hemijske, strukturne i morfološke promene. Uprkos značajnim razlikama u strukturi i fizičko-hemijским svojstvima koja su postignuta primenom ove dve različite metode aktivacije, pucolanska aktivnost amornog kaolina je konkurentna metakaolinu.

Različiti faktori doprinose pucolanskoj aktivnosti: kod metakaolina to je potpuna amorfizacija kaolinita (povećanje sadržaja reaktivnog silicijuma), dok je kod amornog kaolina, delimična amorfizacija kaolinita kompenzovana potpunom amorfizacijom liskuna i značajnim povećanjem specifične površine.

Rezultati primene metakaolina u cementnim kompozitima su pokazali da se pri normalnom režimu nege, pozitivni efekti na čvrstoće pri pritisku mogu postići primenom do 30 % MK, a uz dodatno mlevenje nakon termičke aktivacije, sadržaj MK se može povećati do 40 %, uz dodatak CH. Amorfni kaolin se može primeniti u kompozitima, sa stepenom zamene portland cementa do 10 %. Čvrstoće pri pritisku MK kompozita, svih starosti, su veće u odnosu na AK kompozite usled sledećih razloga: amorfni kaolin, zbog nepotpune

amorfizacije kaolinita, ima manji sadržaj reaktivnog silicijuma, pa je potrošnja CH i nastajanje C-S-H faze manje. Zbog toga se doprinos čvrstoćama kompozita može pripisati uglavnom filer efektu, koji delimično kompenzuje manji sadržaj reaktivne faze i pucolansku reakciju, ali nedovoljno, što je dovelo do smanjenja čvrstoća pri pritisku.

Pri autoklaviranom režimu nege svi kompoziti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom pokazuju niže čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni portland cement. Slične vrednosti čvrstoća pri pritisku dobijene su u svim kompozitima sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, izuzev kompozita sa 10 % AK i 50 % MK (uz dodatak CH), koji su pokazali najviše vrednosti. Smanjenje čvrstoća pri pritisku svih cementnih kompozita pri autoklaviranom režimu nege je posledica nastanka hidrogarneta.

Ključne reči: cementni kompoziti, termička aktivacija, mehanohemijaska aktivacija, kaolinska glina, metakaolin, amorfni kaolin

EFFECT OF THERMAL AND MECHANOCHEMICAL ACTIVATED KAOLIN CLAY ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE CEMENT BASED COMPOSITES

Abstract

The subject of this research is development of a new generation of mineral admixtures, obtained by thermal and mechanochemical activation of kaolin clay, and testing of the properties of the cement based composites, where a part of the portland cement is replaced by pozzolanic materials, for different curing conditions.

Kaolin clay from Arandjelovac basin, characterized by high content of impurities, was subjected to thermal and mechanochemical activation. The effect of various technological parameters of thermal activation (temperature and heating time) and mechanochemical activation (milling time) on the pozzolanic activity of metakaolin and amorphous kaolin was investigated. The chemical, structural and morphological changes that occurred in the kaolin clay during the thermal and mechanochemical activation were monitored using XRD, DTA/TG, FTIR, PSD, BET and SEM-EDS analyses. Pozzolanic activity was evaluated by determination of the 7-day compressive strength conducted on the lime mortars, according to standard SRPS B.C1.018:2001.

Obtained metakaolin (MK) and amorphous kaolin (AK) were applied in cement based composites where 10 % - 50 % of portland cement was replaced. Calculated amount of calcium-hydroxide (CH), in the form of hydrated lime, was added in the mixture with over 30 % of MK/AK, to achieve optimal utilization and complete reaction of CH with the pozzolanic material. In order to compare the effects of different curing conditions on the mechanical properties of cement based composites, normal curing and autoclave curing condition were applied. Selected mixes of pastes were prepared with the same cement replacement level and curing conditions, as well as in cement based composites, in which the hydration products were determined by XRD and DTA/TG analyses, while porosity and pore size distribution by mercury intrusion porosimetry (MIP).

The results showed that thermal and mechanochemical activation of kaolin clay were equally suitable for obtaining pozzolanic materials – metakaolin and amorphous kaolin. Mechanochemical and thermal activation applied on the same kaolin clay caused different chemical, structural and morphological changes. In spite of significant differences in the structure and physico-chemical properties accomplished by applying these two different activation methods, pozzolanic activity of amorphous kaolin was competitive to metakaolin. Different factors contributed to pozzolanic activity: complete amorphization of kaolinite (increase of reactive silica content) was dominant at metakaolin, while partial kaolinite amorphization was compensated by complete mica phase amorphization as well as significant specific surface area increase at amorphous kaolin.

Results of MK composites have shown that positive effects on the compressive strength could be achieved by using up to 30 % of MK, and with additional grinding after thermal activation, content of MK could be increased up to 40 %, with the addition of CH, under the normal curing conditions. Amorphous kaolin could be used in composites with a cement replacement level of 10 %. MK composites, at all ages, had higher compressive strengths, compared to the AK composites, due to the following reasons: amorphous kaolin, because of incomplete amorphization of kaolinite, has the lower content of reactive silica, hence the consumption of CH and formation of C-S-H phases was lower. Therefore contribution to composite strengths could be mainly attributed to the filler effect, which partly compensates the lower content of active phase and pozzolanic reaction, but insufficient, which led to decrease in compressive strength.

All composites with addition of MK and AK, in comparison with the reference, under autoclave curing condition resulted in the compressive strength decrease. Similar values of compressive strengths were obtained in all composites with MK and AK, with exception of the composites with 10 % AK and 50 % MK (with the addition of CH), which have shown the highest value. Reduction in compressive strengths of all cement composites, under autoclave curing condition, was a consequence of hydrogarnet formation.

Keywords: cement based composites, thermal activation, mechanochemical activation, kaolin clay, metakaolin, amorphous kaolinite, pozzolan

Sadržaj

Spisak tabela	ix
Spisak tabela u prilogu	xi
Spisak slika	xii
Spisak slika u prilogu	xv
Lista skraćenica	xvi
Lista simbola u hemiji cementa	xvi
I UVOD	1
1.1 CILJ ISTRAŽIVANJA	5
II TEORIJSKI DEO	6
2.1 AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE	6
2.1.1 KAOLINSKA GLINA	6
2.1.2 TERMIČKA AKTIVACIJA	9
2.1.3 MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA	13
2.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST	19
2.2.1 PUCOLANSKA AKTIVNOST METAKAOLINA	19
2.2.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST AMORFNOG KAOLINA	22
2.3 SVOJSTVA I STRUKTURA CEMENTNIH KOMPOZITA	25
2.3.1 UTICAJ MK I AK NA MEHANIČKA SVOJSTVA CEMENTNIH KOMPOZITA	25
2.3.1.1 <i>Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita</i>	26
2.3.1.2 <i>Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita</i>	32
2.3.2 PROIZVODI HIDRATACIJE CEMENTA I PUCOLANSKOG MATERIJALA	34
2.3.2.1 <i>Hidratacija portland cementa</i>	34
2.3.2.2 <i>Uticaj MK na hidrataciju portland cementa pri normalnom režimu nege</i>	35
2.3.2.3 <i>Uticaj AK na hidrataciju portland cementa pri normalnom režimu nege</i>	40
2.3.2.4 <i>Uticaj MK i AK na hidrataciju portland cementa pri autoklaviranom režimu nege</i>	41
2.3.3 POROZNOST I RASPODELA VELIČINE PORA	44
2.3.3.1 <i>Uticaj MK i AK na raspodelu veličine pora i poroznost pri normalnom režimu nege</i>	44
2.3.3.2 <i>Uticaj MK i AK na raspodelu veličine pora i poroznost pri autoklaviranom režimu nege</i>	47
III EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA	49
3.1 UVOD	49
3.2 AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE	49
3.2.1 POLAZNA SIROVINA	49
3.2.2 TERMIČKA AKTIVACIJA	50
3.2.2.1 <i>Optimizacija termički aktivirane kaolinske gline mlevenjem</i>	50
3.2.3 MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA	50

3.3 EKSPERIMENTALNE METODE	51
3.3.1 Određivanje mineraloškog sastava metodom rendgenske-difrakcije (XRD).....	51
3.3.1.1 Kvalitativno određivanje.....	51
3.3.1.2 Kvantitativno određivanje	51
3.3.1.3 Određivanje stepena kristaliniteta kaolinita.....	51
3.3.2 Određivanje termičkih promena termogravimetrijskom i diferencijalno-termičkom metodom (TG/DTA)	51
3.3.3 Određivanje strukturnih promena metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR)	52
3.3.4 Određivanje raspodela veličine čestica (PSD) laser - granulometrijskom metodom	52
3.3.5 Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET metoda) i poroznosti	52
3.3.6 Određivanje morfologije metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske disperznom spektroskopskom (SEM-EDS)	52
3.3.7 Određivanje hemijskog sastava metodom energetske disperzivne rendgensko-fluorescentne spektroskopije (ED XRF).....	53
3.3.8 Određivanje sadržaja reaktivnog silicijum-dioksida (SiO ₂).....	53
3.4 ODREĐIVANJE PUCOLANSKE AKTIVNOSTI	53
3.5 PRIMENA MK I AK U CEMENTNIM KOMPOZITIMA.....	54
3.5.1 POLAZNI MATERIJALI.....	54
3.5.2 PRIPREMA CEMENTNIH KOMPOZITA.....	55
3.5.2.1 Sastav cementnih kompozita.....	55
3.5.2.2 Priprema cementnih kompozita	56
3.5.2.3 Režimi nege	56
3.5.3 PRIPREMA CEMENTNIH PASTI	56
3.5.3.1 Sastav cementnih pasti	56
3.5.3.2 Priprema pasti	57
3.5.3.3 Režimi nege	57
3.5.3.4 Zaustavljanje reakcije hidratacije.....	57
3.5.4 ISPITNE METODE	58
3.5.4.1 Mehanička svojstva	58
3.5.4.2 Određivanja proizvoda hidratacije XRD metodom	58
3.5.4.3 Određivanja proizvoda hidratacije termičkim metodama.....	58
3.5.4.4 Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora	59
IV REZULTATI I DISKUSIJA	60
4.1 TERMIČKA I MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE.....	60
4.1.1 MINERALOŠKI SASTAV	60
4.1.2 TERMIČKE PROMENE	63
4.1.3 STRUKTURNE KARAKTERISTIKE.....	66

4.1.4 RASPODELA VELIČINE ČESTICA	70
4.1.5 SPECIFIČNA POVRŠINA I POROZNOST	72
4.1.6 SEM/EDS.....	74
4.1.7 HEMIJSKI SASTAV	77
4.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST	78
4.3 IZBOR PARAMETARA PROCESA TERMIČKE I MEHANOHEMIJSKE AKTIVACIJE..	79
4.4 POBOLJŠANJA POSTIGNUTA MLEVENJEM METAKAOLINA	80
4.5 SVOJSTVA I STRUKTURA CEMENTNIH KOMPOZITA	81
4.5.1 MEHANIČKA SVOJSTVA.....	81
4.5.1.1 <i>Uticaj MK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege</i>	81
4.5.1.2 <i>Uticaj MK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege</i>	86
4.5.1.3 <i>Uticaj AK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege</i>	88
4.5.1.4 <i>Uticaj AK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege</i>	90
4.5.2 PROIZVODI HIDRATACIJE.....	93
4.5.2.1 <i>Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri normalnom režimu nege XRD metodom</i>	93
4.5.2.2 <i>Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri autoklaviranom režimu nege XRD metodom</i>	96
4.5.2.3 <i>Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri normalnom režimu nege DTA/TG metodom</i>	100
4.5.2.4 <i>Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri autoklaviranom režimu nege DTA/TG metodom</i>	106
4.5.3 POROZNOST I RASPODELA VELIČINE PORA.....	112
V ZAKLJUČAK	116
DOPRINOS ISTRAŽIVANJA	119
PREPORUKA ZA DALJA ISTRAŽIVANJA	120
VI LITERATURA	121
VII PRILOZI	135

Spisak tabela

Tabela 2.1	Rezultati istraživanja optimalnih parametara procesa termičke aktivacije.....	12
Tabela 2.2	Detaljan prikaz parametara mlevenja u dosadašnjim istraživanjima mehanohemijske aktivacije kaolinske gline.....	18
Tabela 2.3.	Pucolanska aktivnost (Mitrović and Zdujić, 2013).....	23
Tabela 2.4	Pregled istraživanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita sa MK.....	28
Tabela 2.5	Pregled istraživanja sprovedenih na pastama MK/cement.....	38
Tabela 2.6	Pregled istraživanja sprovedenih pri autoklaviranim uslovima negovanja.....	43
Tabela 2.7	Pore u očvrstoj cementnoj pasti (Midess et al. 2002).....	44
Tabela 2.8	Ukupna poroznost (%) pasti sa dodatkom MK (Ambroise et al., 1994)	45
Tabela 2.9	Ukupna zapremina pora i udeo pora prečnika <20 μm pasti sa dodatkom MK (Khatib and Wild, 1996).....	45
Tabela 2.10	Ukupna poroznost cementnih pasti sa dodatkom MK (Poon et al., 2002).....	46
Tabela 3.1	Hemijsko - fizička svojstva i mineraloški sastav portland cementa PC 42,5R.....	54
Tabela 3.2	Sastav mešavina cementnih kompozita.....	55
Tabela 3.3	Sastav cementnih pasti.....	57
Tabela 4.1	Veličina čestice d_{10} , d_{50} , d_{90} polazne, termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline (d_{10} - 10 % zapreminske frakcije čestica je manje od ove vrednosti, d_{50} srednja veličina čestica, d_{90} - 90% zapreminske frakcije čestica je manje od ove vrednosti).....	71
Tabela 4.2	Specifična površina, S_p , i poroznost V_{ukupno} V_{mezo} V_{micro} D_{sr} D_{max} polazne, termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline.....	72
Tabela 4.3	Hemijski sastav (mas. %) polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanohemijski aktivirane 20 h.....	77
Tabela 4.4	Poređenje veličine čestica d_{10} , d_{50} , d_{90} , specifične površine, S_p i pucolanske aktivnosti nemlevenog (MK) i mlevenog (MK ml) metakaolina.....	80

Tabela 4.5	Sadržaj CH u pastama pri normalnom režimu nege (poređenjem površine pikova dehidroksilacije).....	102
Tabela 4.6	Gubitak mase za različite opsege temperatura pri normalnom režimu nege.....	103
Tabela 4.7	Relativni sadržaj C-S-H faze i CH.....	104
Tabela 4.8	Sadržaj CH u pastama pri autoklaviranom režimu nege (poređenjem površine pikova dehidroksilacije).....	107
Tabela 4.9	Gubitak mase za različite opsege temperatura pri autoklaviranom režimu nege.....	109
Tabela 4.10	Relativni sadržaj C-S-H faze, hidrogarneta i CH.....	110
Tabela 4.11	Ukupna poroznost pasti za različite režime nege.....	112
Tabela 5.1	Najznačajnije strukturne i morfološke promene do kojih je došlo termičkom i mehanohemijskom aktivacijom.....	116

Spisak tabela u prilogu

Tabela 7.1	Promene intenziteta bazalnih refleksija kaolinita (K(001), K(002)), liskuna M(001) i kvarca (Q(001), Q(101)) tokom termičke i mehanohemijske aktivacije.....	137
Tabela 7.2	Promene širine na poluvisini pika bazalnih refleksija kaolinita (K(001), K(002)), liskuna (M(001)) i kvarca (Q(001), Q(101)) tokom termičke i mehanohemijske aktivacije.....	137
Tabela 7.3	2 θ položaji bazalnih refleksija proizvoda hidratacije utvrđenih pri normalnom režimu nege.....	150
Tabela 7.4	2 θ položaji bazalnih refleksija proizvoda hidratacije utvrđenih pri autoklaviranom režimu nege.....	151
Tabela 7.5	Poređenje sadržaja CH u pastama sa MK i MK ml pri normalnom režimu nege.....	154
Tabela 7.6	Poređenje gubitka mase, kroz opsege temperature cementnih pasti sa MK i MK ml pri normalnom režimu nege.....	154
Tabela 7.7	Poređenje relativnog sadržaja CSH faze i CH u cementnim pastama sa MK i MK ml odnosu na referentni uzorak, izračunat na osnovu gubitka mase, pri normalnom režimu nege.....	154

Spisak slika

Slika 1.1	Ilustracija sastava betonske mešavine (Juenger and Siddique, 2015).....	1
Slika 2.1	Struktura kaolinita.....	6
Slika 2.2	Pregledna karta tercijarnih basena Srbije sa nazivima basena u kojima je utvrđeno prisustvo kaolinskih glina (Simić 2009).....	8
Slika 2.3	Promena srednjeg prečnika čestice i specifične površine pri termičkoj aktivaciji (Alujas et al., 2015).....	11
Slika 2.4	TG kriva polazne kaolinske gline KC i mehanohemijski aktiviranih uzoraka (Vizcayno et al., 2005).....	15
Slika 2.5	Varijacije intenziteta i površine pike kaolinita K(001) u funkciji vremena mlevenja (Vizcayno et al., 2010).....	16
Slika 2.6	Pucolanska aktivnost u zavisnosti od temperature aktivacije (t=3 h).....	20
Slika 2.7	Korelacija između pucolanske aktivnosti i srednje veličine čestice MK (Fabbri et al., 2013)	21
Slika 2.8	Promene pucolanskog indeksa za uzorke kaolinske gline (KN, KV2 i KVLA), nakon naznačenog vremena mlevenja (KVLA-60min, KVLA-120min, KN-15 min, KN-30min, KV2-60min) i termičke aktivacije na 700 °C, 1 h (KVLA-T, KN-T, KV2-T) (Vizcayno et al., 2010).....	22
Slika 2.9	Pucolanska aktivnost kaolinske gline u funkciji vremene mlevenja (Mitrović and Zdujić, 2014)	24
Slika 2.10	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa metakaolinom u odnosu na starost, tip i sadržaj metakaolina (Badogiannis et al., 2005a).....	26
Slika 2.11	Čvrstoće pri pritisku betona sa MK različitih finoća pri različitim starostima za v/c 0,4 (Justice and Kurtis, 2007).....	27
Slika 2.12	Varijacija čvrstoća pri pritisku nakon 7 i 28 dana za različit odnos MK/CH ili % kalcijum hidroksida u kompozitu (Murat, 1983a).....	29
Slika 2.13	Uticaj MK na čvrstoće pri pritisku pri različitim starostima i različitim v/c odnosima (Ramezani pour and Bahrami Jovein, 2012).....	30
Slika 2.14	Čvrstoća pri pritisku portland cementnog maltera (OPC), maltera sa termičkim (K IR T i K CZ T), mehanohemijski aktiviranim kaolinskim glinama (K IR M 5h i K CZ M 7h) i maltera sa komercijalnim MK (MKB) (Souri et al., 2015b).....	32

Slika 2.15	Zavisnost čvrstoće pri pritisku maltera od vremena mehanohemijske aktivacije kaolinske gline i procenta dodatka AK, nakon 7 i 28 dana (Hamzaoui et al., 2015a)	33
Slika 2.16	XRD pasti sa zamenom portland cementa od 30 % sa MK nakon 28 dana (Tironi et al., 2013)	39
Slika 2.17	DSC kriva pasti sa sadržajem 40% cementa (C1 i C10) i 60% MK, nakon 2, 7, 14 i 28 dana (Cyr et al., 2014).....	40
Slika 2.18	DTG kriva portland cimente paste (OPC), cementne paste sa dodatkom mehanički (K CZ M) i termički (K CZ T) aktiviranih glina nakon 56 dana (Souri et al., 2015b).....	41
Slika 2.19	Raspodela veličine pora cementnih pasti nakon 28 dana (Justice and Kurtis, 2007)	46
Slika 2.20	Raspodela veličine pora cementnih pasti nakon 28 dana (Tironi et al., 2014a)	47
Slika 2.21	Uticaj režima nege na zapreminu pora pasti sa dodatkom MK (Al-Akhras, 2006)	48
Slika 4.1	Difraktogrami polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 i 90 min na 700 °C i mehanohemijski aktiviranih 6 h i 20 h (K - kaolinit, M – liskuni, Q - kvarc)	62
Slika 4.2	Termička analiza polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanohemijski aktiviranih 10 h i 20 h.....	65
Slika 4.3	FTIR spektar polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mlevene 10 h i 20 h.....	69
Slika 4.4	Raspodela veličine čestica polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanohemijski aktivirane 20 h.....	70
Slika 4.5	SEM fotografije (uvećanje 5000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h.....	75
Slika 4.6	SEM fotografije (uvećanje 10.000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h.....	76
Slika 4.7	Pucolanska aktivnost a) termički aktiviranih uzoraka b) mehanohemijski aktiviranih uzoraka.....	78
Slika 4.8	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK starosti 2 dana.....	82
Slika 4.9	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK starosti 28 dana.....	83

Slika 4.10	Relativne čvrstoće pri pritisku kompozita sa MK i MK ml nakon 28 dana.	84
Slika 4.11	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK nakon 90 dana.....	85
Slika 4.12	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK pri autoklaviranom režimu nege.....	86
Slika 4.13	Poređenje čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita sa MK pri autoklaviranom i normalnom režimu nege, starosti 28 dana.....	87
Slika 4.14	Čvrstoće pri pritisku kompozita sa dodatkom AK nakon 2 dana.....	88
Slika 4.15	Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa AK nakon 28 dana.....	89
Slika 4.16	Čvrstoće pri pritisku kompozita sa dodatkom AK nakon 90 dana.....	89
Slika 4.17	Čvrstoće pri pritisku kompozita sa AK pri autoklaviranom režimu negovanja.....	90
Slika 4.18	Poređenje čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita sa AK pri autoklaviranom i normalnom režimu nege, starosti 28 dana.....	91
Slika 4.19	Uticaj stepena zamene portland cementa na mehanička svojstva cementnih kompozita sa a) MK i b) AK, pri normalnom i autoklaviranom režimu nege.....	92
Slika 4.20	Difraktorgram cementnih pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege (A-alit, B-belit, CH-portlandit, Et-tringit, C-kalcit, St-Stratlingit, Ms-monosulfoaluminat, C ₄ AH ₁₃ -tetrakalcijum alumino hidrat, Q-kvarc, K-kaolinit).....	94
Slika 4.21	Difraktorgrami cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege (A-alit, B-belit, CH-portlandit, Jf - jaffeite, C-kalcit, T-tobermorit, Hy- Hidrogarnet, α-C ₂ SH - α-dikalcijum silika hidrat, Q-kvarc, K-kaolinit, W-volastonit, CASH - CAS ₄ H ₂).....	97
Slika 4.22	DTA analiza pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege.....	100
Slika 4.23	TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege.....	103
Slika 4.24	DTA analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege.....	106
Slika 4.25	TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege	108
Slika 4.26	Raspodela veličina pora cementnih pasti sa a) MK b) AK pri normalnom režimu nege.....	113
Slika 4.27	Raspodela veličina pora cementnih pasti sa a) MK b) AK pri autoklaviranom režimu nege.....	114

Spisak slika u prilogu

Slika 7.1	Difraktogrami polazne kaolinske gline, termički i mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina (K - kaolinit, M – liskuni, Q - kvarc).....	135
Slika 7.2	Određivanje stepena kristaliniteta FWHM metodom.....	136
Slika 7.3	DTA analiza termički aktiviranih kaolinskih glina.....	138
Slika 7.4	TG analiza termički aktiviranih kaolinskih glina.....	138
Slika 7.5	DTA/TG mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina.....	139
Slika 7.6	FTIR spektar termički aktiviranih kaolinskih glina.....	140
Slika 7.7	FTIR spektar mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina.....	141
Slika 7.8	Raspodela veličine čestica termički aktiviranih kaolinskih glina.....	142
Slika 7.9	Raspodela veličine čestica mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina....	143
Slika 7.10	SEM fotografije (uvećanje 500x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h.....	144
Slika 7.11	SEM fotografije (uvećanje 1000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h.....	145
Slika 7.12	SEM fotografije (uvećanje 2000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h.....	146
Slika 7.13	SEM-EDS rezultati polazne kaolinske gline.....	147
Slika 7.14	SEM-EDS rezultati termički aktivirane 60 min na 700 °C.....	147
Slika 7.15	SEM-EDS rezultati mehanohemijski aktivirane 20 h.....	148
Slika 7.16	Raspodela veličine čestice nemlevenog (MK) i mlevenog (MK ml) metakaolina nakon termičke aktivacije.....	149
Slika 7.17	DTA analiza Ca(OH) ₂ p.a.....	152
Slika 7.18	Poređenje DTA analiza cementnih pasti sa MK i MK ml.....	153
Slika 7.19	Poređenje TG analiza cementnih pasti sa MK i MK ml.....	153

Lista skraćenica

AK	Amorfni kaolin
BET	Metoda za određivanje specifične površine, prema Brunauer, Emmet & Teller,
DTA	Diferencijalno-termička analiza
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom (Fourier) transformacijom
MK	Metakaolin
PSD	Raspodela veličine čestica
SEM-EDS	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperznom spektroskopijom
TG	Termogravimetrijska analiza
v/v	Odnos voda/vezivo
v/c	Odnos voda/cement
XRD	Rendgenska - difrakciona analiza

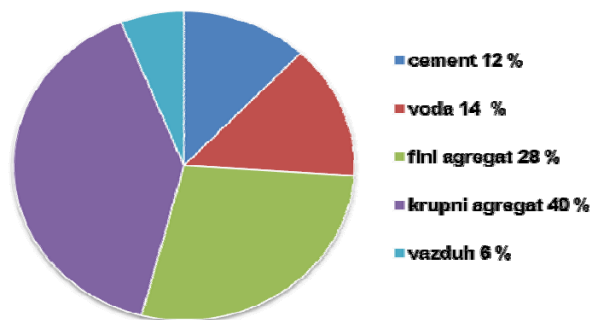
Lista simbola u hemiji cementa

CH	portlandit	Ca(OH)_2
C-S-H	kalcijum silika hidrat	$x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	etringit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
C_2ASH_8	stratlingit	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
C_3AH_6 (C_3ASH_4)	hidrogarnet	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C_4AH_{13}	tetrakalcijum alumino hidrat	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{ACcH}_{11}$	monokarboaluminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{ACc}_{0.5}\text{H}_{11}$	hemikarboaluminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{A}\dot{\text{S}}\text{H}_{12}$	monosulfoaluminat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	α -dikalcijum silika hidrat	$2\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$	jaffeite	$6\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	tobermorit	$\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$
CaSiO_3	volastonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	anortit	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

I UVOD

Industrija građevinskih materijala ima veliki društveni i ekonomski uticaj, ali i uticaj na životnu sredinu, što je posledica proizvodnje betona.

Beton je kompozitni materijal koji se sastoji od grubog zrnastog materijala (agregat ili filer), ugrađenog u čvrstu matricu materijala (cement ili vezivo) koji popunjava prostor između čestica agregata i vezuje ih (Zongjin, 2011).



Slika 1.1 Ilustracija sastava betonske mešavine (Juenger and Siddique, 2015)

Beton je jedan od najčešće korišćenih građevinskih materijala čija se globalna potrošnja približava 25 milijardi tona godišnje, što odgovara upotrebi od preko 3,8 tona po osobi, godišnje (Gursel et al., 2014). Razlozi velike primene betona su trajnost, ekonomičnost, jednostavnost proizvodnje, dostupnost sirovina, odlična otpornost na vodu i visoke temperature, jednostavna ugradnja i široke mogućnosti oblikovanja i primene i energetska efikasnost (Zongjin, 2011).

Osnovna podela betona najčešće se zasniva na vrednostima čvrstoća pri pritisku betona starosti 28 dana, a prema kojoj se dele na (Zongjin, 2011):

- betone niskih čvrstoća (< 20 MPa),
- obične betone (20 - 50 MPa),
- betone visokih čvrstoća (50 - 150 MPa) i
- betona ultra-visokih čvrstoća (> 150 MPa).

Poslednjih godina betonima se dodaju mineralni dodaci da bi se poboljšale tehničke karakteristike, smanjio uticaj na životnu sredinu i snizila cena proizvoda. Mineralni dodaci ("alternativni cementni materijali"), su fino samleveni čvrsti materijali koji se koriste kao dodaci portland cementu ili kao zamena dela portland cementa u betonskim mešavinama. Osnovne prednosti koje se postižu primenom mineralnih dodataka su poboljšana

obradivost, povećana trajnost, povećana čvrstoća, snižena cene materijala i konstrukcija, kao i povoljan uticaj primenjene tehnologije na zaštitu životne sredine, kroz uštedu energije i smanjenje emisije CO₂, kao rezultat smanjenja proizvodnje portland cementa.

Građevinska industrija je treća u svetu po količini emitovanog CO₂, od čega 85 % potiče od proizvodnje portland cementa (Vizcaíno-Andrés et al., 2015). Pri proizvodnji 1 tone cementa u atmosferu se emituje približno 0,8 tona CO₂ (Rashad, 2013), (Rashad and Zeedan, 2011), što čini 5 – 8 % globalne emisije CO₂, ali i ostalih gasova (SO₃ i NO_x) koji imaju značajan uticaj na životnu sredinu.

Strategija cementne industrije, bazirana na energetskej efikasnosti i alternativnim gorivima je dostigla određeni nivo optimizacije zbog tehnoloških ograničenja, pa upotreba mineralnih dodataka predstavlja opciju koja u budućnosti može da obezbedi proizvodnju portland cementa i betona na održiv način (Lothenbach et al., 2011)

Mineralni dodaci koji su našli široku primenu su: granulirana zgura visoke peći, silikatna prašina, leteći pepeo, pepeo od pirinčane ljuske i metakaolin. Granulirana zgura visokih peći i leteći pepeo se primarno koriste u običnim betonima zbog ekonomskih razloga, dok se silikatna prašina koristi za dobijanje betona viskih čvrstoća. Poslednjih godina, upotreba granulirane zgure visokih peći i silikatne prašine je manje zastupljena, zbog smanjene proizvodnje koja ne zadovoljava svetsku proizvodnju cementa. U evropskim zemljama, industrija čelika je sve manje konkurentna što je dovelo do zatvaranja fabrika i deficita granulirane zgure visokih peći na tržištu. Takođe, upotreba silikatne prašine postaje neekonomična zbog visoke cene, usled smanjenja proizvodnje silicijumskih/ferosilicijumskih legura. Trenutno najveću primenu ima leteći pepeo iz termoelektrana. Međutim, čak i sa ogromnom globalnom proizvodnjom, kvalitet pepela i buduća dostupnost je dovedena u pitanje u pojedinim oblastima kao što su SAD, Kanada, delovi Evrope i Japan, zbog primene novih ekoloških propisa i zahteva za promene u proizvodnji električne energije (Heidrich et al., 2013; Sear, 2009; Barnes and Sear, 2006).

Značajnije korišćenje metakaolina započelo je tek od 1990. godine od kada se komercijalno proizvodi u nekoliko zemalja u svetu: Republika Češka, Francuska, Velika Britanija, Kina, SAD i Kanada. U zavisnosti od kvaliteta, cena mu varira do 550 €/t.

Metakaolin (MK) se dobija termičkom aktivacijom kaolinske gline u temperaturnom opsegu 500 - 800 °C (Siddique and Iqbal Khan, 2011). Za proizvodnju se mogu koristiti i druge sirovine, kao što su lateriti (tropska tla niže čistoće) i otpadni talog iz industrije papira.

Komercijalni postupak proizvodnje MK sastoji se iz (Nicolas et al., 2013):

- iskopavanje kaolinske gline i usitnjavanje,
- sušenja (da bi se uklonila površinski vezana voda),

- prečišćavanja, standardnim metodama za separaciju minerala (u cilju dobijanja kaolinita),
- termičke aktivacije/kalcinacije,
- mlevenja.

Najskuplja operacija u procesu proizvodnje MK je prečišćavanja sirovine, pa se teži da se ovaj postupak izuzme kako bi se snizila cena.

Karakteristike proizvedenog MK zavise od:

- sastava i strukture kaolinske gline,
- primenjenog postupak prečišćavanja gline,
- uređaja u kome se izvodi termička aktivacija (rotacione peći, fleš-kalcinacija i aktivacija u fluidizovanom sloju),
- uslova termičke aktivacije,
- mlevenja/ finoće.

Termičkom aktivacijom kaolinita dobija se "visoko reaktivni metakaolin" (eng. High reactive metakaolin - HRM), čija je cena visoka, što ograničava široku primenu. Usled trenutne nestašice i povećanja cene silikatne prašine, HRM se koristi umesto silikatne prašine, za dobijanje betona visokih čvrstoća.

Da bi se snizila cena proizvodnje, veliki broj istraživanja je usmeren na razvoj procesa za dobijanje MK iz kaolinske gline koja sadrži različite nečistoće/primese, bez prethodne faze prečišćavanja. Rezultati istraživanja pokazuju da se i kaolinska glina sa manjim sadržajem kaolinita i različitim primesama može koristiti za dobijanje metakaolina koji pokazuje pozitivne efekte u cementnim kompozitima (Antoni et al., 2012).

Prosečan hemijski sastav MK je 50 - 55 % SiO_2 i 40 - 45 % Al_2O_3 (Poon et al., 2001). Čestice MK su pločastog oblika, prosečne veličine 0,5 - 5 μm . Specifična površina MK je u opsegu 15 – 30,000 m^2/kg (Siddique and Iqbal Khan, 2011), a specifična masa 2,4 - 2,6 g/cm^3 (Mindess et al. 2002). MK je bele boje (za razliku od silikatne prašine koja je tamno siva ili crna), što ga čini atraktivnim za postizanje boja i primenu u arhitekturi.

MK danas ima široku primenu za dobijanje:

- betona visokih performansi,
- lakih betona,
- prefabrikovanih betonskih elemenata,
- prednapregnutih betona sa staklastim vlaknima.

Prednosti korišćenja MK su (Siddique and Iqbal Khan, 2011):

- poboljšanje obradivosti,
- povećanje mehaničkih svojstava,
- smanjenje propustljivosti,
- povećanje trajnosti,
- kontrolisanje eflorescencije,

- povećana otpornost na hemikalije,
- smanjenje skupljanja,
- smanjenje alkalno-silikatne reakcije.

Pored tehničkih prednosti, primena MK kao zamena dela cementa ima pozitivne ekološke i ekonomske aspekte. Pri proizvodnja MK oslobadi se manje CO₂ u atmosferu (96 kg CO₂/t MK)(Perlot et al., 2013) nego pri proizvodnji portland cementa (~800 kg CO₂/t portland cementa) (Rashad, 2013), (Rashad and Zeedan, 2011). Emisija CO₂ u proizvodnji MK potiče samo od sekundarnih operacija, kao što su ekstrakcija sirovina, transport.

Termička aktivacija kaolinske gline odvija se na nižim temperaturama (500-800 °C) u odnosu na dobijanje klinkera (~ 1450 °C), pa se utroši manje energije za proizvodnju MK (2,95 GJ/t MK) u odnosu na proizvodnju portland cementa (4,69 GJ/t portland cementa) (Cassagnabère et al., 2010).

Novija istraživanja pokazuju da se amorfni kaolin ili metakaolin može dobiti i mehanohemijском aktivacijom (Souri et al., 2015b), (Fitos et al., 2015), ali nema podataka da je ovaj postupak komercijalno primenjen.

Dosadašnja istraživanja mehanohemijske aktivacije kaolinske gline usmerena su na strukturne i morfološke promene do kojih dolazi tokom mlevenja i uglavnom su sprovedena na malim količinama uzoraka (Vizcayno et al., 2010), (Souri et al., 2015b), (Fitos et al., 2015). Veoma mali broj radova (Souri et al., 2015b) bavi se primenom amornog kaolina u cementnim kompozitima.

Mehanohemijска aktivacija ima niz prednosti nad tradicionalnim tehnološkim postupcima: (a) jednostavnost metode, uprkos veoma složenim fenomenima koji se javljaju tokom mlevenja; (b) ekološka bezbednost i (c) mogućnost dobijanja proizvoda u metastabilnom stanju, što je teško (ili nemoguće) dobiti korišćenjem tradicionalnih tehnoloških postupaka (Boldyrev 2000; Avakumov et al. 2002; Balaz 2008).

Pored toga, prednosti mehanohemijske aktivacije su smanjenje emisije CO₂ u odnosu na termičku aktivaciju i smanjenje energije (energija potrebna za mehanohemijску aktivaciju kaolinske gline, u zavisnosti od načina mlevenja (vlažnog ili suvog) 200 - 1000 kWh/t, a za termičku aktivaciju ~1600 kWh/t) (Fitos et al., 2015).

1.1 CILJ ISTRAŽIVANJA

Disertacija ima dva osnovna cilja:

I cilj

Razvoj održivih alternativnih cementnih materijala (visoke pucolanske aktivnosti), primenom domaće kaolinske gline, koja je aktivirana termički i mehanohemijski.

i

II cilj

Ispitivanje uticaja zamene portland cementa (10 - 50 %), metakaolinom i amorfnim kaolinom, na mehaničke i strukturne karakteristike kompozita.

Ostali ciljevi u okviru ove disertacije su:

- utvrditi hemijske, strukturne i morfološke promene kaolinske gline do kojih dolazi primenom termičke i mehanohemijske aktivacije;
- definisati uticaj različitih faktora na pucolansku aktivnost termički i mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina;
- odrediti optimalne parametre procesa termičke i mehanohemijske aktivacije pri kojima će se proizvesti metakaolin i amorfnog kaolin za ispitivanja u cementnim kompozitima;
- ispitati mogućnost poboljšanja metakaolina, mlevenjem nakon termičke aktivacije;
- odrediti uticaj stepena zamene portland cementa sa metakaolinom i amorfnim kaolinom na čvrstoće pri pritisku kompozita za različite režime nege (normalni i autoklavirani);
- definisati uzroke različitih uticaja metakaolina i amorfnog kaolina na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita, za različite režime nege, određivanjem proizvoda hidratacije, različitim metodama, i poroznosti cementnih pasti;
- odrediti optimalan procenat zamene portland cementa u kompozitima sa amorfnim kaolinom i metakaolinom za normalan i autoklavirani režim nege;
- utvrditi mogućnost poboljšanja čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita primenom metakaolina, mlevenog nakon termičke aktivacije, kao i faktore koji utiču na moguće poboljšanje, određivanjem proizvoda hidratacije, pri normalnom režimu nege i poređenjem sa nemlevenim metakaolinom
- uspostaviti vezu između termičke i mehanohemijske aktivacije - svojstava metakaolina i amorfnog kaolina - čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita.
- dati predloge za dalji rad i poboljšanja procesa termičke i mehanohemijske aktivacije kaolinskih glina i primene aktiviranih materijala u cementnim kompozitima.

II TEORIJSKI DEO

2.1 AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE

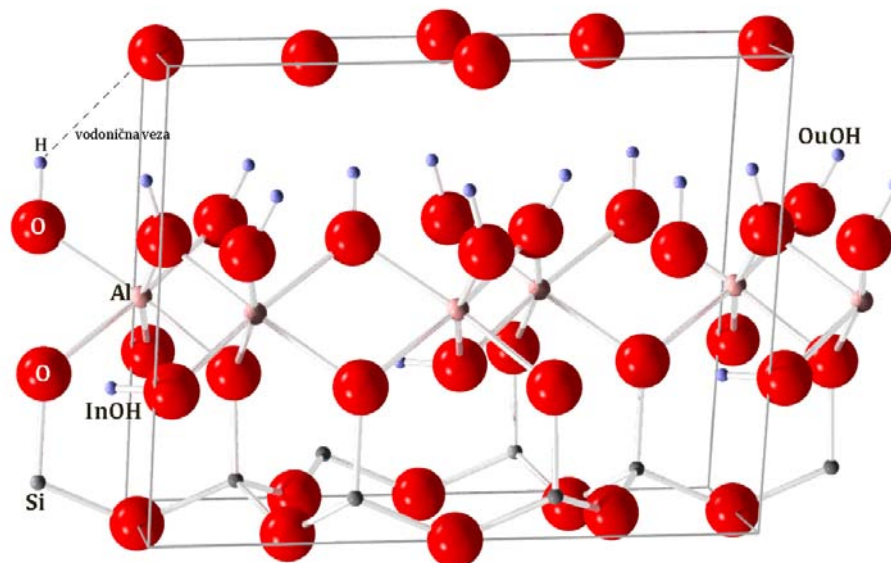
Kako je kaolinska glina inertna, da bi se dobio pucolanski materijal, potrebno je primeniti neke od metoda aktivacije. Poznato je da se aktivacija kaolinske gline može izvršiti primenom: termičke, hemijske, mehanohemijske metode ili kombinacijama prethodno navedenih metoda (San Cristóbal et al., 2009).

Kao najefikasnije metode pokazale su se termička i mehanohemijska aktivacija, koje su primenjene u ovoj disertaciji.

2.1.1 KAOLINSKA GLINA

Osnovni sastojak kaolinske gline je mineral kaolinit, hidratizani aluminijum-disilikat, hemijske formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Kaolinit je filosilikat, koji se sastoji od naizmeničnih tetraedarskih slojeva SiO_4 i oktaedarskih slojeva $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}_2$ (Varga, 2007) koji su međusobno povezani vodoničnim vezama (slika 2.1) Kaolinit sadrži dve vrste hidroksilnih grupa: (i) spoljašnje hidroksilne grupe (OuOH) ili tzv. unutrašnje površinske i (ii) unutrašnje hidroksilne grupe (InOH) (Frost and Van Der Gaast, 1997). Spoljašnje hidroksilne grupe (OuOH) su smeštene u spoljašnjoj, nedeljivoj ravni, dok se unutrašnje hidroksilne grupe nalaze u ravni sa apikalnim (vršnim) atomom kiseonika iz tetraedarskog sloja.



Slika 2.1 Struktura kaolinita

Slojevi u kaolinitu poseduju tri različite površine: ravan kiseonikovih atoma vezanih za Si tetraedarski sloj, ravan hidroksilnih grupa vezanih za Al oktaedarski sloj i ivice. Ovakva struktura je karakteristična za kaolinit, a pločasta morfologija omogućava česticama da se pomeraju jedna iznad druge i na taj način doprinose mekoći i cepanju.

Kaolinit je izgrađen od pseudoheksagonalnog trikliničkog kristala, pri čemu prečnik uobičajeno iznosi 0,2-10 μm , debljina 0,7 nm, a gustina 2,63 g/cm^3 . (<http://www.mindat.org/min-2156.html>). Hemijski sastav kaolinita je 46,55 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 i 13,96 % H_2O (<http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml>). Tvrdoca kaolinita je niska, oko 2 -2,5 na Mossovoj (Moss) skali. Elementarna ćelija kristalne strukture kaolinita sadrži dva molekula kaolinita i kao takva je elektronneutralna (Sabir et al., 2001). Veličina čestica je u opsegu od 0,2 do 15 μm , a specifična površina 10,000-29,000 m^2/kg .

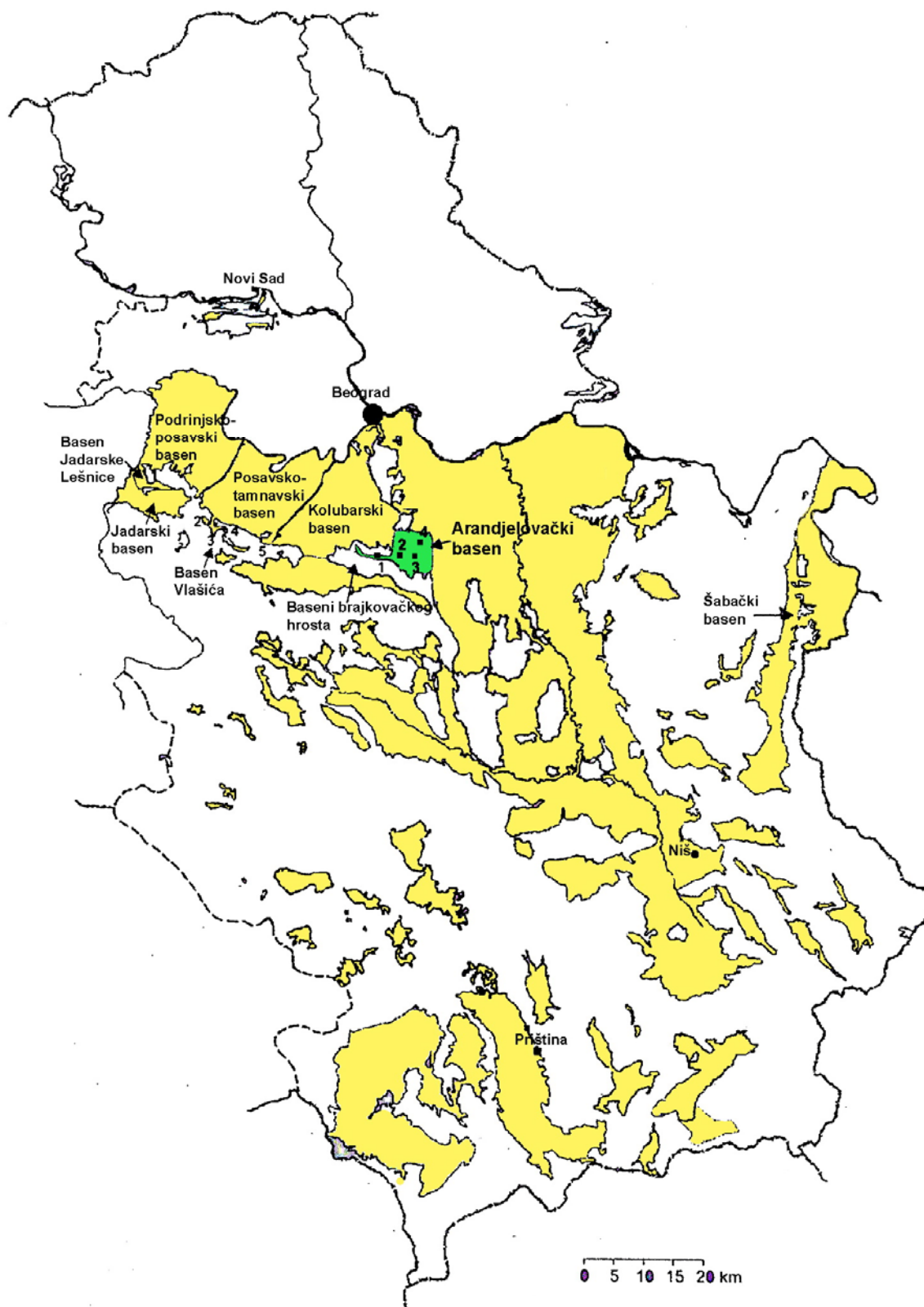
Ležišta kaolinske gline su geografski rasprostranjena po celom svetu, ali je broj komercijalno upotrebljivih ležišta kaolinske gline visoke čistoće (eng. High grade), koja se koriste za proizvodnju visoko kvalitetnog papira, kozmetike, keramike, porcelana i vatrostalnih materijala (Murray, 2007), relativno mali.

Pored kaolinita, kaolinske gline u prirodi sadrže različite primese (nečistoće), kao što su kvarc, feldspati, liskuni i dr., pa je stoga korišćenje ovakvih ležišta za dobijanje pucolanskih materijala od velikog značaja. Novija istraživanja (Alujas et al., 2015) pokazuju da se kaolinske gline sa niskim sadržajem kaolinita i nečistoćama (eng. Low grade) mogu koristiti direktno za dobijanje pucolanskog materijala, izostavljanjem skupe faze prečišćavanja.

Prema literaturi (Aras et al., 2007) kaolinske gline, koje se koriste kao polazna sirovina za dobijanje pucolanskog materijala, mogu se klasifikovati kao gline visokog kvaliteta ako imaju gubitak mase veći od 8 % i sadržaj kaolinita veći od 65 %. Kaolinske gline sa gubitkom mase od 5 do 8 % i sadržajem kaolinita 40-65 %, svrstavaju se u gline srednjeg kvaliteta.

U Republici Srbiji najznačajnija ležišta kaolinske gline su u Arandjelovačkom i Kolubarskom basenu (slika 2.2). Kaolinske gline sa Arandjelovačkog basena su nastale raspadanjem i taloženjem materijala sa Bukuljskog granita. Najveće rezerve kaolinske gline u Arandjelovačkom basenu su na površinskom kopu "Garaši", oko 55 miliona tona, dok se u podzemnoj jami "Vrbica" u Bukoviku (na slici 2.2, oznaka 2. u Arandjelovačkom basenu), na dubini od 175 m, nalaze rezerve oko 3 miliona tona kaolinske gline.

U Republici Srbiji se godišnje iskopa približno 214.000 t kaolinske gline (Statistički godišnjak Republike Srbije 2015) koja se najčešće koristi u industriji vatrostalnih materijala i keramičkoj industriji.



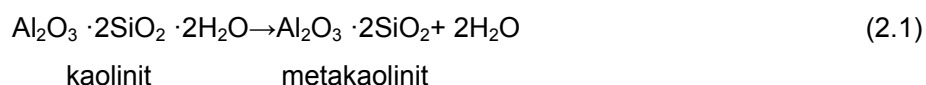
Slika 2.2 Pregledna karta tercijarnih basena Srbije sa nazivima basena u kojima je utvrđeno prisustvo kaolinskih glina (Simić 2009)

2.1.2 TERMIČKA AKTIVACIJA

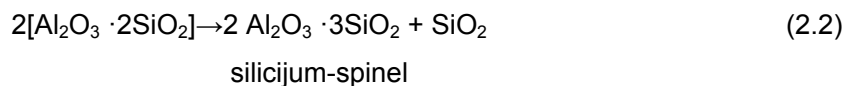
Termička aktivacija se zasniva na zagrevanju kaolinske gline u cilju dehidroksilacije kaolinita. Da bi se dobio metakaolin pucolanskih svojstava, neophodno je da se postigne gotovo potpuna dehidroksilacija kaolinita (Siddique and Iqbal Khan, 2011). Termičkim postupkom ispod temperature potrebne za dehidroksilaciju dolazi do stvaranja nedovoljno reaktivnih materijala koji sadrže ostatke kaolinita (He et al., 1994), dok zagrevanjem iznad potrebne temperature dolazi do sinterovanja i formiranja nereaktivnog mulita (Rashad, 2013).

U zavisnosti od temperature zagrevanja, dolazi do različitih promena (Rashad, 2013):

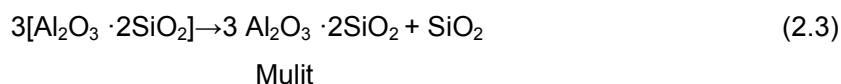
- ispod 100 °C - oslobađanje adsorbovane i površinski vezane vode;
- od 120 do 400 °C - gubitak mase, koji se povezuje sa procesom pre-dehidroksilacije, kao rezultat reorganizacije u oktaedarskom sloju kaolinita (Kakali et al., 2001).
- od 400 do 650 °C - dehidroksilacija kaolinita i prelazak u metakaolinit prema reakciji:



- iznad 900 °C - metakaolinit rekristalizuje u oktaedarski $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Torres Sanchez et al., 1999) i slojevi se sinteruje, dok se na ~925 °C transformiše u silicijum-spinel.



- iznad 1400 °C - kristalizacijom nastaje mulit (Cheng et al., 2012). Silicijum-spinel i mulit su inertni materijali.



Tokom termičke aktivacije kaolinita, dolazi do uklanjanja hidroksilnih grupa (koje su deo oktaedarskog sloja i veza sa tetraedarskim slojem), koje zajedno formiraju molekul vode, ostavljajući preostali kiseonik kao superoksid (Frost and Vassallo, 1996). Ove nestabilnosti, izazvane neravnotežom anjona, dovode do strukturne neuređenosti i razaranja kristalne strukture (preuređivanja Si i Al atoma koje dovodi do smanjenja oktaedarskog Al i pojave penta- i tetra- koordinisanog Al (Rocha and Klinowski, 1990)), čime se formira metastabilno neuređeno, amorfno stanje - metakaolinit. Tetraedarski SiO_4 sloj ostaje nepromenjen u metakaolinitu.

Već dugi niz godina optimizacija procesa termičke aktivacije, temperature i vremena zagrevanja, je predmet mnogih istraživanja (Tabela 2.1). Ova tema je još uvek aktuelna

usled raznolikosti, kako u sastavu kaolinskih glina, tako i u svojstvima dobijenog MK i mogućnostima koje se pružaju njegovom primenom. Optimalna temperatura i vreme zagrevanja u cilju dobijanja MK sa visokom pucolanskom aktivnošću se razlikuju u istraživanjima i kreću se u opsegu od 600 °C do 850 °C, u trajanju od 30 min do 12 h (Rashad, 2013).

Badoggianis i dr. (Badogiannis et al., 2005b) su četiri uzorka grčkih siromašnih kaolina termički aktivirali u laboratorijskoj peći, na temperaturama od 550 °C do 950 °C, u trajanju od 3 h. Transformacija kaolinita u metakaolinit, se odvijala u temperaturnom opsegu od 450 °C do 650 °C, osim na uzorku sa visokim sadržajem alunita, gde je za dehidroksilaciju bila potrebna viša temperatura (850 °C). Autori su pokazali da termička aktivacija značajno zavisi od mineraloškog sastava polaznih kaolinskih glina.

Arikan i dr. (Arikan et al., 2009) su istraživali optimalne uslove termičke aktivacije turskih kaolinskih glina. Oni su zaključili da je termička aktivacija u trajanju od 1 h, na temperaturi od 750 °C, dovoljna za transformaciju kaolinita u MK. Kraće vreme termičke aktivacije je manje efikasno, jer ostavlja značajne količine kaolinita (oko 50 %) koji nije transformisan u MK.

Cara i dr. (Cara et al., 2006) su upoređivali tri različite temperature aktivacije, pri konstantnom vremenu aktivacije (100 min), kaolinskih glina sa Sardinije. Istraživanja su pokazala da nema razlika u aktivnosti dobijenih MK na temperaturama 630 °C i 830 °C. Uzimajući u obzir ekonomske razloge, autori, kao optimalnu temperaturu, preporučuju nižu vrednost - 630 °C.

Gutierrez i dr. (Gutierrez et al. 2008) su termički aktivirali kaolinske gline na temperaturama od 500, 600, 700, 800 i 900 °C, tokom 1 h. Određivanjem pucolanske aktivnosti, merenjem čvrstoće pri pritisku maltera sa 20 % MK, zaključili su da najviše vrednosti pokazuje MK dobijen termičkom aktivacijom na 700 °C.

Glavni kvantitativni kriterijum transformacije kaolinita u MK pri termičkoj aktivaciji je stepen dehidroksilacije (D_{tg}) (Shvarzman et al., 2003) izračunat iz gubitka mase uzorka:

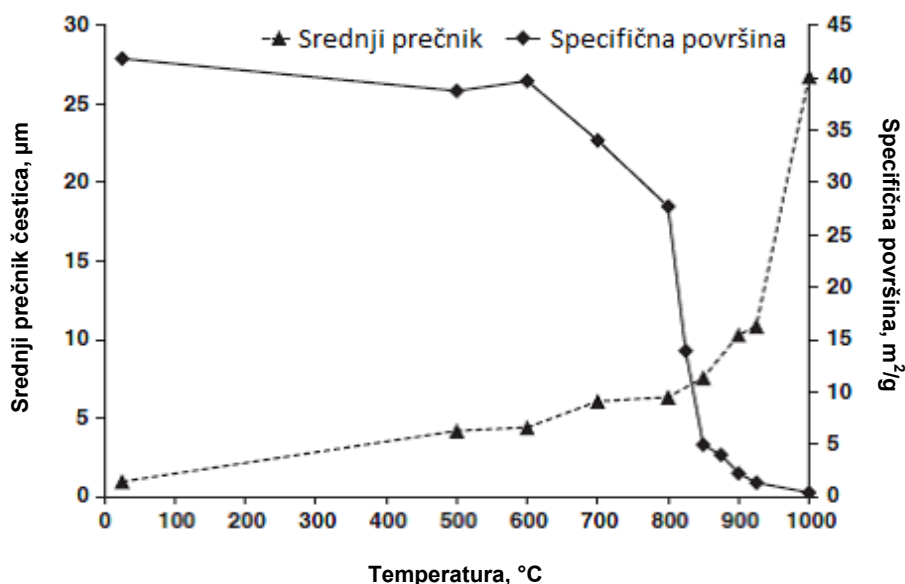
$$D_{tg} = 1 - M/M_{max} \quad (2.4)$$

gde su M i M_{max} preostali i maksimalni gubitak mase. Dehidroksilacija kaolinita rezultira u gubitku mase od 13,76 %, koji odgovara sastavu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ i $D_{tg} = 1$. Shvarzman i dr. (Shvarzman et al., 2003) su saopštili da je pri termičkoj aktivaciji kaolinita na temperaturi ispod 450 °C, stepen dehidroksilacije relativno nizak, manji od 0,18, dok u temperaturnom opsegu od 450 do 570 °C, naglo raste do 0,95. Konačno, termičkom aktivacijom između 570 i 700 °C, kaolinska glina je u potpunosti dehidroksilovana.

Potgieter-Vermaak i Potgieter (Potgieter-Vermaak and Potgieter, 2006) su proučavali uticaj dodatka MK, dobijenog termičkom aktivacijom na temperaturama od 550 °C, 650 °C, 750

°C i 850 °C u trajanju od 30 min i 1 h, na razvoj čvrstoća pri pritisku cementnih maltera. Oni su zaključili da optimalna temperatura aktivacije za proizvodnju MK ne bi trebalo da bude manja od 750 °C.

Promene koje se dešavaju tokom termičke aktivacije kaolinske gline niskog stepena kvaliteta, sa približno 40 % kaolinita i 40 % glinenih minerala (ilita i montmorijonita), na temperaturama između 500 i 1000 °C, predmet su istraživanja (Alujas et al., 2015). Tokom termičke aktivacije (Slika 2.3) dolazi do porasta srednjeg prečnika veličina čestice i smanjenja specifične površine. Za više temperature termičke aktivacije taj trend je posebno izražen, što je povezano sa pojavom sinterovanja. Rezultati pokazuju da su kaolinske gline, sa umerenim sadržajem kaolinita, potencijalna sirovina za dobijanje visoko reaktivnog pucolanskog materijala.



Slika 2.3 Promena srednjeg prečnika čestice i specifične površine pri termičkoj aktivaciji (Alujas et al., 2015)

Fabrizi i dr. (Fabrizi et al., 2013) su zaključili da termička aktivacija kaolinita izaziva transformacije koje se odvijaju kroz tri osnovna mehanizma:

- dehidroksilacija kaolinita, sa kasnijim delimičnim razaranjem ovog minerala; glavni efekti ove reakcija su: smanjenje srednje veličine čestica, kao i delimična promena koordinacionog broja Al od šest do pet i četiri;
- aglomerizacija čestica metakaolina;
- početak sinterovanja slojeva, koje uglavnom zavisi od dostignute temperatura u toku termičke aktivacije; glavni efekat ovog procesa je smanjenje specifične površine.

Autori su zaključili da temperatura aktivacije ne treba da bude niža od 600 °C, da bi došlo do potpune dehidroksilacije kaolinita, kao ni viša od 750 °C da bi se izbeglo smanjenje pucolanske aktivnosti, usled pojave sinterovanja.

U tabeli 2.1 sumirani su rezultati istraživanja optimalnih parametara procesa termičke aktivacije kaolina.

Tabela 2.1 Rezultati istraživanja optimalnih parametara procesa termičke aktivacije

Autori/ Godina	Poreklo kaolinskih glina	Temperature aktivacije	Vreme aktivacije	Optimalni parametri procesa
Salvador, 1995	Francuska	550-950 °C	0,54 s, 2 s, 6 s, 12 s, 5 h	-
Shvarzman et al., 2003	Izrael	400, 450, 500, 570, 700 °C	5 h	700 °C
Badogiannis et al., 2005b	Grčka	550, 650, 750, 850, 950 °C	1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h	650 °C, 3 h
Cara et al., 2006	Italija	530, 630, 830 °C	100 min	630 °C
Potgieter-Vermaak and Potgieter, 2006	Južnoafrička Republika	550 °C, 650 °C, 750 °C i 850 °C	30 min i 1h	750 °C 1 h
Chakchouk et al., 2006	Tunis	600, 700, 800 °C	5 h	700 °C
Gutierrez et al. 2008;	Kolumbija	500, 600, 700, 800 i 900 °C	1h	700 °C
Arikan et al., 2009	Turska	750 °C	30 min, 1 h, 2 h	750 °C, 1 h
Ilić et al., 2010	Republika Srbija	550, 600, 650 i 700 °C	30, 60, 90, 120, 150, 180 min	650 °C, 90 min
Said-Mansour et al., 2011	Alžir	650, 750, 850 i 950 °C	2, 3 i 4 h	850 °C, 3 h
Tironi et al., 2012	Argentina	700, 750 i 800 °C	10, 20 i 30 min	700 °C, 30 min
Alujas et al., 2015	Kuba	500 -1000 °C	60 min	800 °C
Souri et al., 2015a	Iran	600, 650, 700, 750, 800 i 850 °C	3 h	700 °C

2.1.3 MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA

Mehanohemijaska aktivacija je proces fizičko-hemijske i hemijske promene materijala pod uticajem mehaničke energije unete mlevenjem (Zdujić, 2001). Efekti mehanohemijske aktivacije uočljivi su kada se mlevenje izvodi u opremi koja koristi uticaj sile trenja između čestica i medijuma (vibratorni, oscilatorni ili planetarni mlinovi) (Miyazaki et al., 2000).

Mehanohemijaskom aktivacijom kaolinske gline dolazi do značajnih strukturnih promena koje dovode do razaranja kristalne strukture i amorfizacije kaolinita, formiranja materijala sa izmenjenom površinom, smanjenom veličinom čestice i većom specifičnom površinom (Frost et al., 2001).

Mlevenjem se razaraju vodonične veze između slojeva kaolinita, dolazi do raslojavanja (delaminacije), smanjenje jačine veze između Si-O i Al-OH na ivicama i formiranja čestica sa zakrivljenom površinom. Mlevenje ne narušava tetraedarski, već oktaedarski sloj, pa kao rezultat nastaje niz strukturalno deformisanih $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_4$ oktaedarskih slojeva i zaostalih tetraedaraskih SiO_4 slojeva (Vizcayno et al., 2005).

Takođe, utvrđeno je da se mlevenjem oslobađaju hidroksilne grupe, i to spoljašnje znatno lakše od unutrašnjih hidroksilnih grupa. Interakcijom dve hidroksilne grupe u dvostepenom procesu formira se voda: prvo se iz jedne hidroksilne grupa izdvaja proton, ostavljajući hemijski vezan kiseonik, kao anjon u rešetki, a u drugom koraku oslobođeni proton se vezuje za drugu hidroksilnu grupu i formira molekul vode (Vizcayno et al., 2005). Ova voda se vezuje za visoko aktivnu površinu, gde ostaje kao koordinisana voda (Frost et al. 2001; Horvath et al. 2003). Takođe, voda iz atmosfere hidratiše površinu kaolinita (adsorbovana voda) (Frost et al., 2001), tako da mlevenjem nastaje kaolinit sa značajno izmenjenom površinom.

Veliki broj istraživanja se bavi strukturnim promenama kaolinita pri mehanohemijaskoj aktivaciji (Tabela 2.2). Istraživanja su pokazala da:

- proizvod mehanohemijske aktivacije, amorfni kaolin, zavisi od mineraloškog sastava i kristalne strukture polazne kaolinske gline (Vizcayno et al. 2005, (Vizcayno et al., 2010),
- tokom mehanohemijske aktivacije dolazi do smanjenje veličine čestica, koje rezultira povećanjem specifične površine, ali da produženim mlevenjem, usled pojave aglomerizacije, specifična površina opada (Frost et al., 2001), (Vdovic et al., 2010), (Souri et al., 2015b),
- prisustvo kvarca doprinosi mehanohemijaskoj amorfizaciji kaolinita (Makó et al., 2001), (Vizcayno et al., 2010), (Mitrović and Zdujić, 2014),
- struktura amorfnog kaolina zavisi od parametara mlevenja (Vizcayno et al., 2005), (Mitrović and Zdujić, 2014), (Hamzaoui et al., 2015b).

Mako i saradnici (Makó et al., 2001) su istraživali mehanohemijsku aktivaciju kaolinske gline sa 92 % kaolinita i primesama kvarca koristeći kuglični planetarni mlin. Pokazali su da mehanohemijska aktivacija izaziva razaranje kristalne strukture kaolinita raskidanjem O-H, Al-OH, Al-O-Si i Si-O veza. Autori su istakli da sadržaj kvarca ubrzava mehanohemijsku amorfizaciju kaolinita.

Frost i dr. (Frost et al., 2001) su ispitivali promene tokom mehanohemijske aktivacije kaolinskih glina iz Sedleca (Zettlitz), Slovačka, niskog stepena kristaliniteta (Hinklijev indeks $\sim 0,7$). Autori su otkrili da mlevenje dovodi do smanjenja intenziteta pika kaolinita K(001) i da nakon 10 h mlevenja, pikovi skoro nestaju. Značajan gubitak intenziteta pika K(001) ukazuje da je došlo do amorfizacije kaolinita, da mehanohemijska aktivacija prekida vodonične veze između susednih slojeva kaolinita, kao i da nema uređenosti atoma, koji mogu izazvati difrakciju.

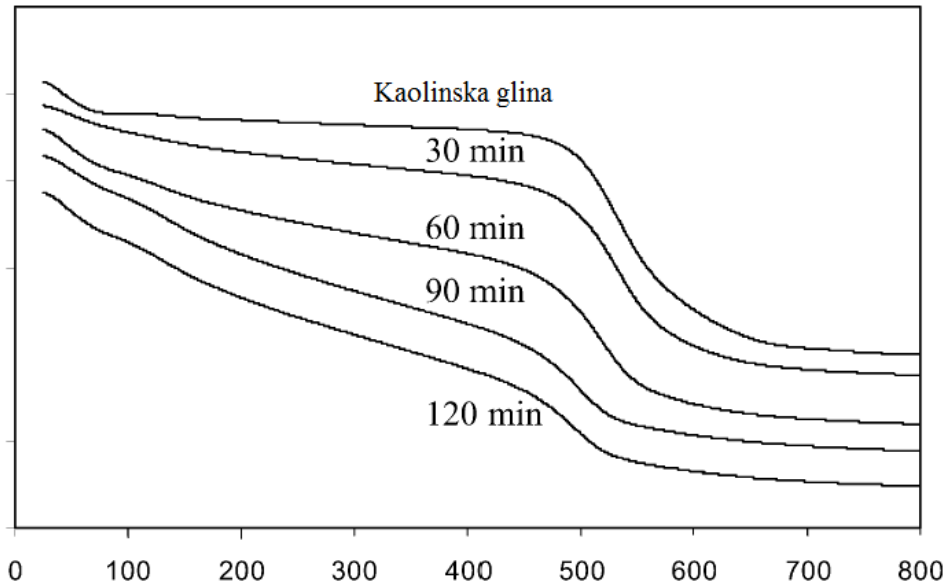
Takođe, autori su zaključili da je nakon 10 h mlevenja nastala nova, slabo uređena, aluminosilikatna faza, koja pokazuje hidratisanu površinu. Hidroksilne grupe sa površine kaolinita su nestale između 2 i 10 h mlevenja i njih na površini oktaedarskog sloja zamenjuje koordinisana i adsorbovana voda. Takođe, autori su utvrdili da mehanohemijska aktivacija u trajanju do 4 h povećava specifična površinu, a da se smanjuje sa produžetkom mlevenja, usled pojave aglomerizacije čestica.

Horvath i dr. (Horvath et al., 2003) su proučavali mehanohemijsku aktivaciju visoko neuređenog kaolinita poreklom iz Mađarske. Autori su utvrdili da efekat mlevenja izaziva smanjenje temperature dehidroksilacije i povećanje adsorbovane i koordinisane vode. Rezultati termičke analize (DTA) pokazuju da sa porastom vremena mlevenja dehidroksilacioni pik postaje asimetričan, što ukazuje da molekuli koordinisane vode postaju čvršće vodonično vezani.

Vizcayno i dr. (Vizcayno et al., 2005) su dve kaolinske gline, različitog stepena kristaliniteta (Hinckley: KC 1,19 i KG 0,43) i različite veličine čestica, mehanohemijski aktivirali u trajanju od 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min. Efekti mlevenja su postali vidljivi nakon 45 min kod kaolinita sa višom strukturnom uređenošću i većom veličinom čestica, dok su kod kaolinita sa nižim stepenom kristaliniteta i manjom veličinom čestica, takvi efekti uočeni nakon samo 15 min mlevenja.

Rezultati termičkih ispitivanja (slika 2.4) pokazuju da gubitak mase od 95 do 380 °C, raste sa porastom vremena mlevenja, dok od 380 do 700 °C, gubitak mase, koji se pripisuje oslobađanju vode usled dehidroksilacije, opada, kao rezultat prisustva nekoliko hidroksilnih grupa. To ukazuje da je deo strukture već delimično narušen i da su hidroksilne grupe nestale na nižim temperaturama.

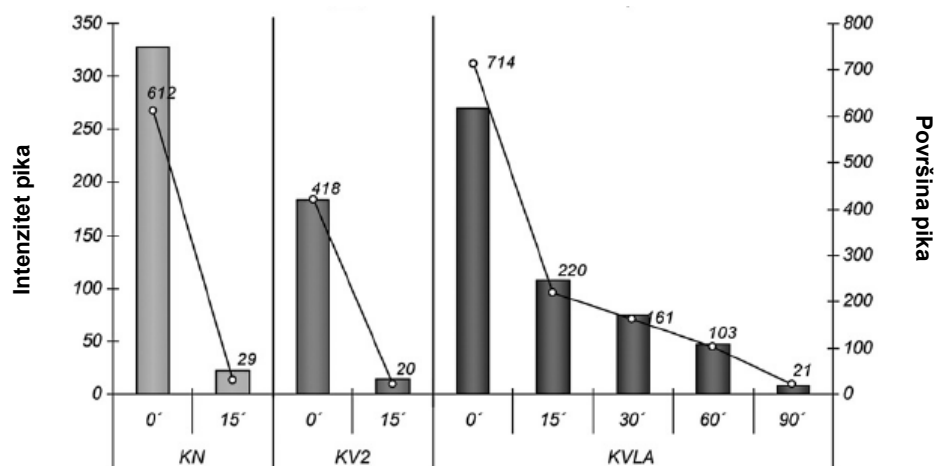
Autori su zaključili da se povećanjem vremena mlevenja, povećava strukturna neuređenost i smanjuje maksimalna temperatura, simetrija i širina endotermnog dehidroksilacionog pika.



Slika 2.4. TG kriva polazne kaolinske gline KC i mehanohemijski aktiviranih uzoraka (Vizcayno et al., 2005)

Vdović i dr. (Vdovic et al., 2010) su proučavali uticaj mehanohemijske aktivacije kaolinita i drugih minerala glina (montmorijonit) i liskuna (ripidolit), na njihove fizičko-hemijske karakteristike kao što su specifična površina i jonoizmenjivački kapacitet. Utvrdili su da se mehaničko razaranje kaolinita odvija kroz dva uzastopna procesa, odnosno smanjenje veličine čestica, morfološke i strukturne promene i promene na površini. Smanjenje veličine čestica rezultira značajnim povećanjem specifične površine i jonoizmenjivačkog kapaciteta. Maksimalna specifična površina je dobijena nakon 16 min mlevenja, a produženim mlevenjem (256 min) nastaju amorfni alumino-silikatni agregati i specifična površina opada.

Vizcayno i dr. (Vizcayno et al., 2010) su poredili termičku i mehanohemijsku aktivaciju kaolinskih glina, koje su pored kaolinita sadržale kvarc i liskune. Rezultati rendgenske difrakcione analize (Slika 2.5) su pokazali smanjenje intenziteta i relativne površine pika kaolinita na $12.4^\circ 2\theta$, što ukazuje na raskid veza između slojeva kaolinita. Autori su zaključili da vreme potrebno za potpunu amorfizaciju kaolinita zavisi od mineraloškog sastava kaolinske gline. Za kaolinsku glinu sa većim sadržajem kvarca (KN i KV2) je potrebno 30 min, dok je za KVLA, kaolinsku glinu sa niskim sadržajem kvarca, znatno duže (105 min), čime je potvrđeno da kvarc doprinosi mehanohemijskoj aktivaciji kaolinita (Makó et al., 2001). Takođe, utvrđeno je da se povećanjem sadržaja liskuna povećava vreme potrebno za potpunu dehidrosilaciju kaolinita.



Slika 2.5 Varijacije intenziteta i površine pike kaolinita K(001) u funkciji vremena mlevenja (Vizcayno et al., 2010)

Mogućnost dobijanja pucolanskog materijala primenom mehanohemijske aktivacije kaolinske gline predmet je istraživanja (Mitrović and Zdujić, 2014). Mlevenje je izvršeno u konvencionalnom horizontalnom kugličnom mlinu, u trajanju od 10, 30, 60, 120, 600 i 1200 min, na znatno većoj količini uzorka kaolinske gline (5 kg) u odnosu na prethodna istraživanja. Autori su utvrdili da mlevenje dovodi do postepenih strukturnih promena:

- smanjenja veličine čestica koje je najizraženije na samom početku (10 min), dok produženo mlevenje (preko 240 min) prouzrokuje postepenu aglomerizaciju čestica i njihovo povećanje;
- amorfizacije kaolinita - karakterističan pik kaolinita na oko $12.4^\circ 2\theta$ postepeno se smanjuje sa mlevenjem, a posle 600 min nije identifikovan;
- delimične dehidroksilacije kaolinita.

Na istoj kaolinskoj glini korišćenjem visoko-energetskog kugličnog mlina (Mitrović and Zdujić, 2013), postignuta je potpuna dehidroksilacija i amorfizacija kaolinita nakon samo 30 min mlevenja. Ovakvi rezultati jasno pokazuju značajan uticaj parametara mlevenja na amorfni kaolin dobijen mehanohemijском aktivacijom.

Hamzaoui i dr. (Hamzaoui et al., 2015b) su proučavali strukturne promene koje se dešavaju pri mehaničkoj aktivaciji komercijalnog kaolinita. Autori su pokazali da mlevenje u visoko-energetskom mlinu može zameniti proces termičke aktivacije i da se na taj način dobija amorfni kaolin, koji je po strukturi sličan MK. Razlike se odnose na prisustvo koordinisane vode u AK, nastale kao rezultat mehaničke dehidroksilacije kaolinita.

Mehanohemijску aktivaciju u nisko-energetskom kugličnom mlinu, u trajanju od 1, 3, 5, 7 i 12 h sprovedli su autori (Souri et al., 2015b). Mehanohemijска aktivacija rezultirala je smanjenjem veličine čestica i povećanjem specifične površine. Produženo mlevenje dovelo je aglomerizacije i smanjenja specifične površine, paralelno sa amorfizacijom kristalne strukture kaolinita. Strukturne i hemijske promene koje su nastale usled mehanohemijske

aktivacije rezultirale su u nastanku AK visoke specifične površine koji se fizički, hemijski i strukturalno veoma razlikuje od MK dobijenog termičkim aktivacijom. Tokom mehanohemijske aktivacije, Al prvenstveno zadržava oktaedarsku koordinaciju, a u manjem obimu dolazi do smanjenje koordinacionog broja Al.

Tabela 2.2 Detaljan prikaz parametara mlevenja u dosadanjim istraživanjima mehanohemijske aktivacije kaolinske gline

Autori	Tip mlina	Posuda	Vreme mlevenja	Količina uzorka	Kugle	Brzina rotacije	odnos kugle: prah
Kristof et al. 1993	planetarni mlin A G O I	150 cm ³ čelična posuda	5 min, 10 min, 1, 2, 4, 6 i 10 h	20 g	121,1 g čeličnih kugli, 7 mm prečnik	1820 rpm	min 6:1
Sugiyama et al., 1994	planetarni kuglični mlin	45 cm ³ čelična posuda	30, 60, 120, 240 min	3,5 g	7 čeličnih kugli, prečnika 16 mm	1350 rpm	-
Frost et al., 2001	planetarni mlin Fritsch pulverisette 5/2 tip	80 cm ³ nerđajući čelik	0, 1, 2, 3, 4, 6 i 10 h	10 g	31,6 g kugli od nerđajućeg čelika (10 mm prečnik)	374 rpm	min 3,2:1
Makó et al., 2001	planetarni mlin Fritsch pulverisette 5/2 tip,	80 cm ³ nerđajući čelik	0, 15 min, 1, 2 h	5 g	30 (114,1g) kugli od nerđajućeg čelika (10 mm prečnik)	374 rpm	23:1
Horvath et al., 2003	laboratorijski planetarni mlin Fritsch pulverisette 5/2 tip	80 cm ³ nerđajući čelik	1,2,3, 4, 6 i 10 h	10 g	osam kugli od nerđajućeg čelika (31,6 g) prečnika 10mm	374 rpm	-
Vizcayno et al., 2005	planetarni mlin Fritsch Pulverisette 7	25 cm ³ nerđajući čelik	15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ili 120 min	3 g	tri kugle od nerđajućeg čelika / 1 kugla 15 mm prečnik i masa 13,6 g i dve kugle prečnik po 12mm i 7 g mase	730 rpm	9.2:1
Vizcayno et al., 2010	oscilatorni mlin (Herzog HSM 100), frekvencija 50 Hz, snage 1.1 kW	-	15, 30, 60 i 120 min	-	-	1420 rpm	-
Vdovic et al., 2010	planetarni visoko energetski kuglični mlin Fritsch Pulverisette 7	-	1 min, 16 min, 256 min	300 mg	10 volfram-karbidnih kugli, prečnika 10 mm	3000 rpm	-
Valášková et al., 2011	laboratorijski planetarni mlin Fritsch pulverisette 7	50 cm ³ volfram-karbidna posuda	15 min	10 g	3 (78.7 g) kugle (13 mm prečnik)	250 rpm	-
Mitrović and Zdujčić, 2014	konvencionalni horizontalni kuglični mlin	0.0346 m ³ , čelična posuda	10, 30, 60, 120, 600 i 1200 min	5 kg	čelične kugle prečnika 20 - 60 mm, masa kugli 50,9 kg	46 rpm	10
Hamzaoui et al., 2015b	planetarni visoko energetski kuglični mlin (Retsch PM 400)	500 ml zapremina čeličnih boca	1 h, 3 h i 9 h	260 g po boci/ više od 1 kg ukupne mase	30 mm prečnik čeličnih kugli	diska Ω =400 rpm i boca ω =800 rpm	3,1
Souri et al., 2015b	Nisko energetski planetarni kuglični mlin – QM-3SP2	500 cm ³	1, 3, 5, 7 i 12 h	20 g	10 mm prečnik cirkonijumskih kugli (5,7 g/cm ³)	450 rpm	25
Fitos et al., 2015	planetarni mikro mlin	Mlevenje u vodenoj suspenziji	1,5 h - 2,5 h	7,5-10 g	cirkonijumske kugle različitih prečnika	-	-

2.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST

Pucolanska aktivnost je sposobnost materijala da reaguje sa kalcijum-hidroksidom, u prisustvu vode, pri čemu nastaju jedinjenja koja imaju pucolanska i hidraulička svojstva.

Metode za određivanje pucolanske aktivnosti se mogu podeliti na direktne i indirektne (Frias and Cabrera, 2001). Direktne metode se zasnivaju na merenju količine kalcijum-hidroksida koji je izreagovao sa pucolanskim materijalom, pomoću instrumentalnih metoda, kao što su TG/DTA, XRD, FTIR, Chapelle metoda.

Indirektne metode se zasnivaju na merenju čvrstoća pri pritisku malternih mešavina sa dodatkom pucolana, u zavisnosti od vremena negovanja, što je po nekim autorima najbolji i najsigurniji način određivanja pucolanske aktivnosti (Uzal et al., 2010).

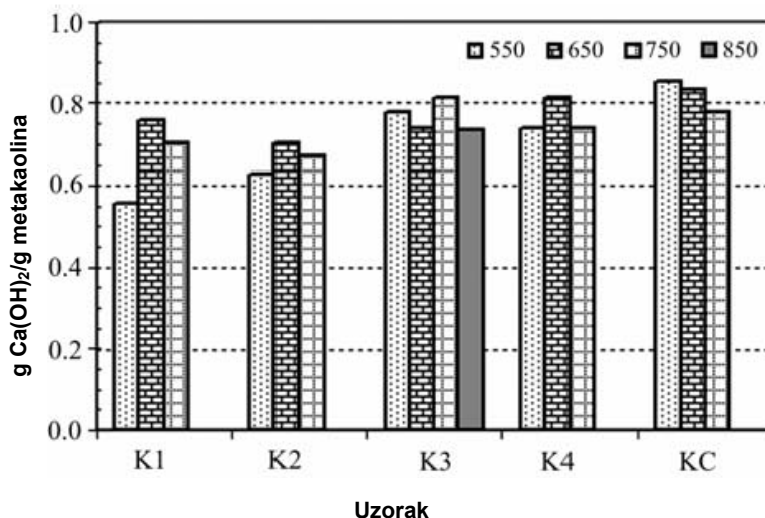
2.2.1 PUCOLANSKA AKTIVNOST METAKAOLINA

Pucolanska aktivnost MK zavisi od većeg broja faktora, od kojih su najznačajniji:

- mineraloški sastav polazne kaolinske gline (sadržaj glinenih minerala i sadržaj nečistoća) (Badogiannis et al., 2005b),
- stepen kristaliniteta kaolinita (Kakali et al., 2001) (Tironi et al., 2014b)
- uslovi termičke aktivacije (temperatura, vreme zagrevanja, brzina hlađenja) (Badogiannis et al., 2005b),
- stepen dehidroksilacije (Shvarzman et al., 2003),
- fizičke karakteristike MK (srednja veličina čestica (d_{50}), specifična površina) (Fabbri et al., 2013) (Roszczynialski, 2002) (Alujas A i dr. 2015).

Pucolanska aktivnost MK predmet je mnogih istraživanja u kojima su primenjene direktne i indirektne metode.

Badoggianis i dr. (Badogiannis et al., 2005b) su zaključili da se razlike u pucolanskoj aktivnosti mogu pripisati različitom sadržaju kaolinita u polaznoj kaolinskoj glini, kao i stepenu kristaliniteta kaolinita. Zbog toga uzorak kaolinske gline sa najvećim sadržajem kaolinita (K4), pokazuje najvišu pucolansku aktivnost na temperaturi aktivacije od 650 °C (Slika 2.6). Takođe, utvrdili su da pucolanska aktivnost MK zavisi od uslova termičke aktivacije, jer sa povećanjem temperature na 750 °C, pucolanska aktivnost opada, usled rekristalizacije MK.



Slika 2.6. Pucolanska aktivnost u zavisnosti od temperature aktivacije ($t=3$ h)
(Badogiannis et al., 2005b)

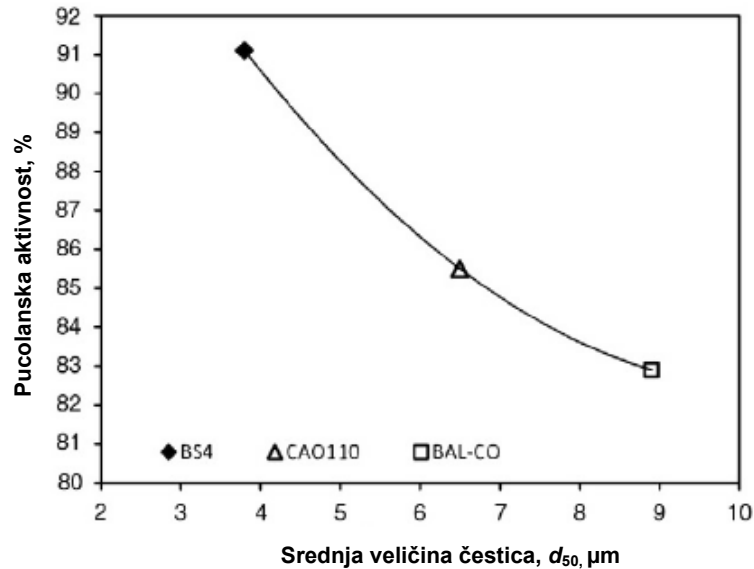
Kakali i saradnici (Kakali et al., 2001) su utvrdili da je pucolanska aktivnost MK usko povezana sa kristalinitetom polaznog kaolinita, kao i da se slabo uređeni kaolinit transformiše u aktivniji metakaolinit. Veličina čestica polazne kaolinske gline ne utiče na termičku aktivaciju, kao ni na pucolansku aktivnost MK (Kaloumenou et al., 1999).

Novija istraživanja (Tironi et al., 2014b) pokazuju da pucolanska aktivnost zavisi više od stepena krisitaliniteta polaznog kaolinita, nego od samog sadržaja kaolinita (u slučaju kada kaolinska glina sadrži više od 50 % kaolinita) u kaolinskoj glini.

Kako je proces termičke aktivacije praćen transformacijom kaolinita iz kristalnog u amorfni oblik, Shvarzman i dr. (Shvarzman et al., 2003) su proučavali uticaj sadržaja amorfne faze na pucolansku aktivnost. Autori su zaključili da pucolanska aktivnost MK značajno zavisi od sadržaja amorfne faze, kao i od stepena dehidroksilacije. Kaolinske gline termički aktivirane sa relativno niskim stepenom dehidroksilacije i sadržajem amorfne faze manjim od 20 %, pokazuju nisku pucolansku aktivnost, pa se mogu smatrati inertnim materijalom. Sa povećanjem sadržaja amorfne faze, raste pucolanska aktivnost, sve do 55 %, kada nema daljih promena. To je pokazatelj da se čak i sa delimičnom dehidroksilacijom kaolinita i sadržajem od 55 % amorfne faze, može dobiti veoma aktivan pucolanski materijal. Ovaj nalaz je izuzetno važan za industriju zbog značajnog smanjenja energije tokom proizvodnje MK.

Roszczynialski (Roszczynialski, 2002) je potvrdio da pucolanska aktivnost materijala zavisi od sadržaja aktivnih komponenti u MK, poput reaktivnog SiO_2 , kao udela ukupnog SiO_2 dostupnog za reakciju sa CH. Sa povećanjem sadržaja reaktivnog SiO_2 , povećava se pucolanska aktivnost MK.

Fabrizi i dr. (Fabrizi et al., 2013) su utvrdili da intenzitet dehidroksilacije kaolinita, aglomerizacije čestica MK, kao i mogućeg početka sinterovanja čestica MK, utiče na pucolansku aktivnost MK. Uzimajući u obzir rezultate pucolanske aktivnosti i karakteristike kaolinske gline, odnosno MK, autori su pokazali (Slika 2.7) da se jedino može uspostaviti korelacija između pucolanske aktivnosti i srednje veličine čestica metakaolina (d_{50}), i to da se pucolanska aktivnost smanjuje kako se srednja veličina čestica povećava. Nasuprot tome, nema utvrđenih korelacija za sadržaj kaolinita i finoću kaolinske gline, kao ni za specifičnu površinu polazne kaolinske gline i MK.



Slika 2.7 Korelacija između pucolanske aktivnosti i srednje veličine čestice MK
(Fabrizi et al., 2013)

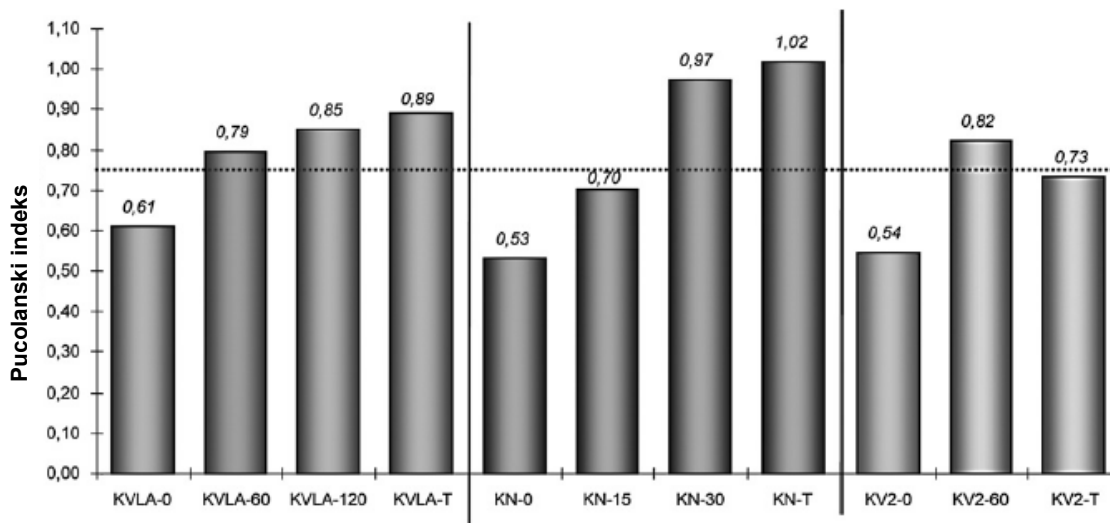
Autori (Alujas A i dr. 2015) su istakli da pucolanska aktivnost ne zavisi samo od hemijskog sastava i strukturne neuređenosti, već i od specifične površine, faktora koji je u velikoj mjeri pod uticajem termičke aktivacije. Sa povećanjem temperature aktivacije preko 900 °C, smanjuje se specifična površina pucolanskog materijala, koja dovodi do smanjenja pucolanske aktivnosti. Najveća pucolanska aktivnost postignuta je na temperaturi od 800 °C, koja predstavlja najbolji kompromis između visokog stepena strukturne neuređenosti kaolinske gline i visoke specifične površine nastalog MK.

2.2.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST AMORFNOG KAOLINA

Pucolanska aktivnost AK je premet malog broja istraživanja, koja su pokazala zavisnost od:

- mineraloškog sastava polazne kaolinske gline (Vizcayno et al., 2010), (Mitrović and Zdujić, 2014)
- stepena kristaliniteta kaolinita (Fitos et al., 2015),
- uslova mehanohemijske aktivacije (Vizcayno et al., 2010), (Mitrović and Zdujić, 2014), (Fitos et al., 2015),
- fizičkih karakteristika AK (veličine čestice i specifične površine AK (Mitrović and Zdujić, 2014) (Souri et al., 2015b).

Pucolansku aktivnost AK i MK autori (Vizcayno et al., 2010) su određivali u skladu sa standardima ASTM C 311-08 i ASTM C 618-08.



Slika 2.8 Promene pucolanskog indeksa za uzorke kaolinske gline (KN, KV2 i KVLA), nakon naznačenog vremena mlevenja (KVLA-60min, KVLA-120min, KN-15 min, KN-30min, KV2-60min) i termičke aktivacije na 700 °C, 1 h (KVLA-T, KN-T, KV2-T) (Vizcayno et al., 2010)

Na osnovu ASTM C 618-08, pucolanski indeks (odnos čvrstoća pri pritisku maltera 80 % portland cementa i 20 % pucolanskog materijala i čvrstoća referentnog cementnog maltera), određen nakon 28 dana starosti, treba da zadovolji vrednost 0,75. Rezultati pokazuju (Slika 2.8) da je za uzorak KV2, sa izuzetno niskom sadržajem kaolinita (28 %), moguće postići odgovarajuću vrednost mehanohemijom (KV2-60), ali ne i termičkom aktivacijom (KV2-T). Takođe, autori su istakli da uzorak KV2-60, postiže veću vrednost pucolanske aktivnosti nakon mehanohemijske aktivacije u trajanju od 60 min u poređenju sa uzorkom KVLA-60 sa mnogo većim sadržajem kaolinita (81 %). Ovako visoke vrednosti dobijene mehanohemijom ovog uzorka autori su objasnili visokim sadržajem

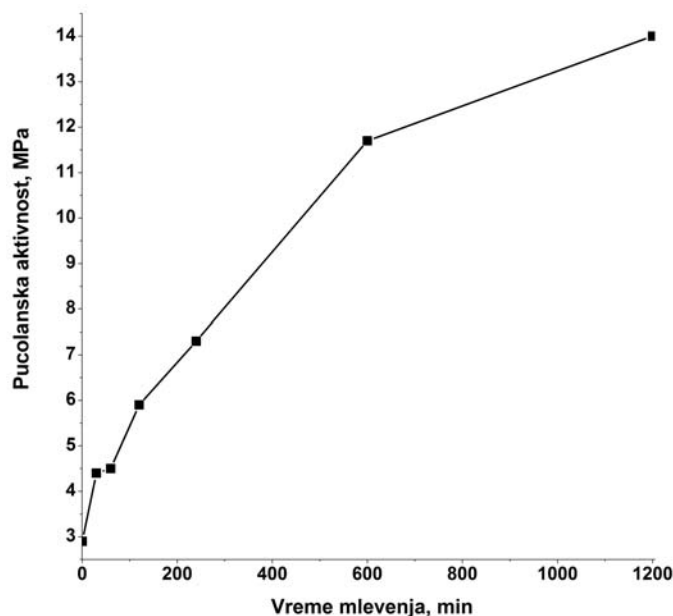
kvarca (53 %) u kaolinskoj glini koji doprinose pucolanskoj aktivnosti i potvrdili zavisnost pucolanske aktivnosti od mineraloškog sastava polazne kaolinske gline.

Pucolansku aktivnost AK, Chappelle metodom, određivali su Mitrović i Zdujić (Mitrović and Zdujić, 2013). Mehanohemijska aktivacije kaolinske gline sprovedena je u planetarnom mlinu, korišćenjem čeličnih ili cirkonijumskih posuda i kugli. Autori su najviše vrednosti pucolanske aktivnosti dobili nakon 15 min mlevenja (Tabela 2.3). Sa daljim mlevenjem, ove vrednosti neznatno opadaju. Rezultati pucolanske aktivnosti bliski su vrednostima za komercijalni MK, kao i za MK dobijen termičkom aktivacijom iste kaolinske gline. Autori su zaključili da je mehanohemijska aktivacije pogodna metoda za dobijanje pucolanskog materijala, kao i da je amorfizacija kaolinita glavni faktor koji je odgovoran za dobijene visoke vrednosti pucolanske aktivnosti.

Tabela 2.3 Pucolanska aktivnost (Mitrović and Zdujić, 2013)

Vreme mlevenja	Pucolanska aktivnost, g Ca(OH) ₂ po g pucolana	
	Čelične kugle	Cirkonijumske kugle
0 h		0,59
15 min	0,79	0,79
30 min	0,75	0,74
2 h	-	0,73
5 h	0,76	-
MK dobijen termičkom aktivacijom		0,65
MK dobijen termičkom aktivacijom/dodatno mleven		0,76
Komercijalni MK		0,78

Mitrović i Zdujić (Mitrović and Zdujić, 2014) su određivali pucolansku aktivnost u skladu sa standardom SRPS B.C1.018:2001 (Slika 2.9). Povećanje pucolanske aktivnosti tokom mehaničke aktivacije je posledica smanjenja veličine čestica, povećanja specifične površine i amorfizacije kaolinske faze. Takođe, autori su pokazali da kvarc doprinosi povećanju pucolanske aktivnosti kroz formiranje agregata sa veoma poroznom površinom, što je dokazano povećanjem sadržaja reaktivnog SiO₂. Na ovaj način su potvrđena prethodna istraživanja da se kvarc ne može smatrati hemijski inertnim materijalom, kao i da postaje veoma reaktivan kada se samelje u ultrafini prah (Benezet & Benhassaine 1999).



Slika 2.9. Pucolanska aktivnost kaolinske gline u funkciji vremene mlevenja (Mitrović and Zdujić, 2014)

Souri i dr. (Souri et al., 2015b) su naglasili značaj visoke specifične površine AK i njenog doprinosa povećanju pucolanske aktivnosti. Autori su zaključili da strukturna reorganizacija, koji se odvija pri termičkoj aktivaciji i odgovorna je za pucolansku aktivnost MK, ne može da kompenzuje veliku razliku u reaktivnoj specifičnoj površini koja nastaje mehanohemijском aktivacijom, pa je stoga pucolanska reakcija izraženija u uzorcima sa AK.

Poređenjem pucolanske aktivnosti mehanohemijски i termički aktiviranih uzoraka kaolinskih glina, Fitos i dr. (Fitos et al., 2015) su istakli da je pucolanska aktivnost mehanohemijски aktiviranih uzoraka konkurenta termički aktiviranim, kao i da stepen kristaliniteta kaolinita utiče na pucolansku aktivnost kako MK, tako i AK, i to da se visoko uređeni kaolinit transformiše u manje reaktivan MK, odnosno AK.

2.3 SVOJSTVA I STRUKTURA CEMENTNIH KOMPOZITA

Primenom MK postižu se poboljšanja svojstava cementnih kompozita, koja se manifestuju kroz povećanje mehaničkih svojstava, smanjenje poroznosti i uređenje strukture pora, povećanje trajnosti.

Mali broj istraživanja bavi se problematikom uticaja AK na svojstva cementnih kompozita, ali dosadašnji rezultati ukazuju na pozitivan doprinos mehaničkim svojstvima (Souri et al., 2015b) (Hamzaoui et al., 2015b).

2.3.1 UTICAJ MK I AK NA MEHANIČKA SVOJSTVA CEMENTNIH KOMPOZITA

Tri osnovna faktora utiču na doprinos pucolanskih materijala na mehanička svojstva kompozita (Wild et al., 1996): filer efekat, ubrzanje hidratacije portland cementa i pucolanska reakcija. Filer efekat, koji dovodi do efikasnijeg pakovanja paste je trenutna, ubrzanje hidratacije portland cementa ima maksimalan uticaj u prvih 24 h, a pucolanska reakcija daje svoj najveći doprinos između 7 i 14 dana starosti (Wild et al., 1996)

Filer efekat utiče na poboljšanje heterogene nukleacije (Oye et al., 2013); (Lawrence et al., 2005). Zbog povećane specifične površine koju obezbeđuju pucolanski materijali, isti deluju kao nukleaciona mesta za proizvode hidratacije klinker faza (Scrivener et al., 2015), koji brže rastu na mestima nukleacije pucolana, u odnosu na površinu cementnih zrna (Thomas et al., 2009). Zato su površinska reaktivnost i "hemijski afinitet" (Stark et al. 2007) primarni faktori koji određuju sposobnost pucolanskih materijala da pruže nukleaciona mesta za stvaranje proizvoda hidratacije (Thomas et al. 2009; Stark et al. 2007).

Korišćenjem pucolanskih materijala, smanjuje se količina portland cementa u kompozitima, pa manje čestice pucolanskog materijala u odnosu na čestice portland cementa, obezbeđuju stvaranje dodatnog prostora za formiranje proizvoda hidratacije, što dovodi do efekta razblaženja (Lothenbach et al. 2011; Stark et al. 2007). Efekat razblaženja se može posmatrati kao povećanje v/c odnosa (Cyr et al., 2005);(Lothenbach et al. 2011; Oye et al., 2013).

Efekat razblaživanja cementa je naglašen kod pucolanskih materijala sa krupnijim česticama, dok se efekat heterogene nukleacije povećava sa finoćom mineralnih dodataka (Lawrence et al., 2005).

2.3.1.1 Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita

Istraživanja uticaja dodatka MK na mehanička svojstva cementnih kompozita predmet su mnogih radova. Na razvoj mehaničkih svojstava cementnih kompozita sa MK utiču sledeći faktori:

- karakteristike MK (pucolanska aktivnost, sadržaj aktivne faze, specifična površina, finoća),
- procenat zamene portland cementa sa MK,
- v/c odnos,
- tip primenjenog portland cementa,
- režim negovanja.

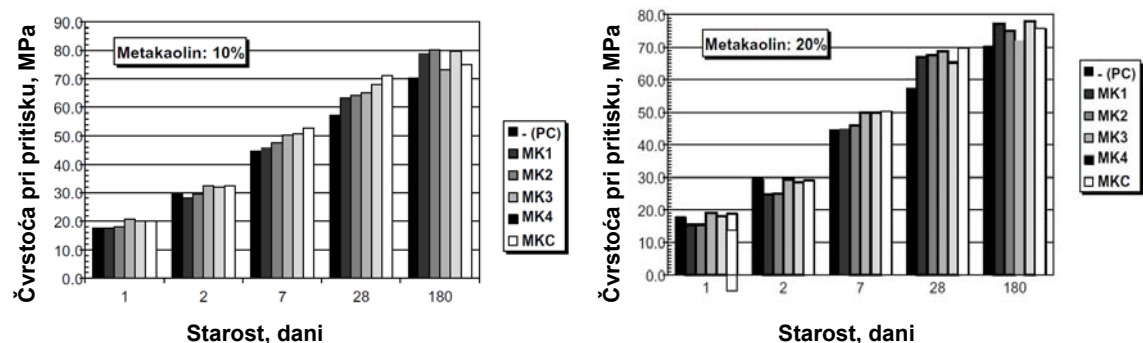
2.3.1.1.1 Uticaj MK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege

- *Uticaj karakteristika MK*

Badogiannis i dr. (Badogiannis et al., 2005a) su proučavali uticaj MK na razvoj čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita. Istraživanje je obuhvatalo četiri MK sa različitim sadržajem metakaolinita i komercijalnog MK. Zaključili su da dodatak 10 i 20 % MK ima pozitivan efekat na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita (slika 2.10).

Poređenjem čvrstoća pri pritisku, nezavisno od procenta zamene MK, autori su utvrdili da postoje značajne razlike u rezultatima, a koje potiču od sadržaja metakaolinita, pa su istakli da je jedan od faktora koji utiče na razvoj mehaničkih svojstava cementnih kompozita, sadržaj aktivne faze.

Autori su takođe ukazali na uticaj pucolanske aktivnosti na razvoj čvrstoća, ističući da je kod cementnog kompozita sa MK koji ima najnižu pucolansku aktivnost (MK3), došlo do opadanja čvrstoće nakon 180 dana.

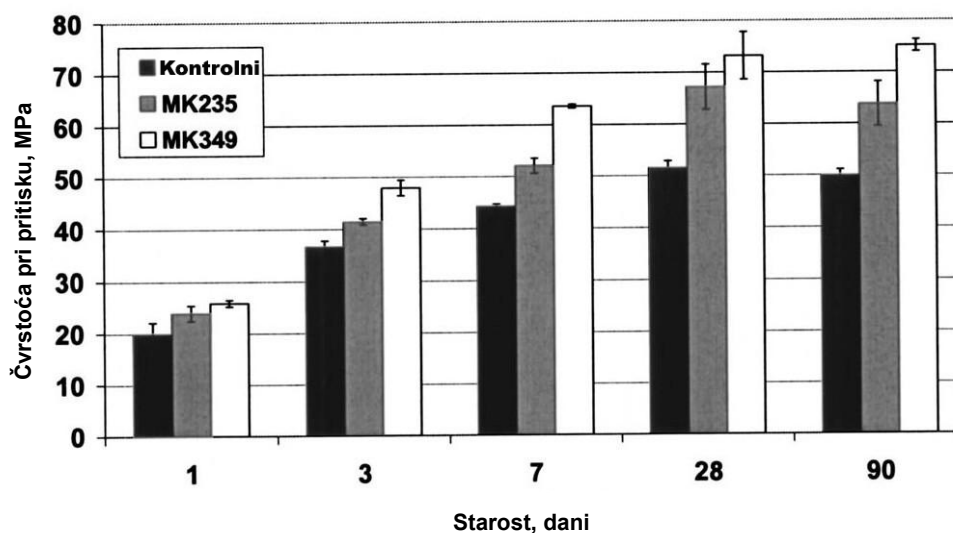


2.10 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa metakaolinom u odnosu na starost, tip i sadržaj metakaolina (Badogiannis et al., 2005a)

Zavisnost čvrstoća pri pritisku od specifične površine MK je predmet proučavanja rada (Sabir et al., 2001). Autori su pokazali da povećanje specifične površine, dovodi do povećanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita, ubrzanja reakcije hidratacije i bržeg razvoja čvrstoća pri pritisku.

Do sličnih rezultata došli su i autori (Curcio et al., 1998) koji su pokazali da grube čestice MK, kao dodatka cementnim kompozitima, dovode do opadanja čvrstoća pri pritisku u ranim starostima, ali da ove promene u finoći ne utiču na dugotrajne (90 dana) čvrstoće pri pritisku.

Justice i dr. (Justice and Kurtis, 2007) su proučavali zavisnost mehaničkih svojstava betona sa dodatkom MK različitih finoća. U istraživanju je korišćen MK349, sa finijim, manjim česticama i MK235 sa grubim, većim česticama, kao zamena 8 % portland cementa. Na osnovu mehaničkih svojstava (Slika 2.11), autori su zaključili da finiji MK349 ima veći uticaj na poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na grublji MK235, bez obzira na starost uzoraka. Finije čestice MK349 dovode do boljeg pakovanja, ubrzanja hidratacije portland cementa i pucolanske reakcije. Razlike u relativnim čvrstoćama pri pritisku nakon 28 dana su bile ~12 %, a nakon 90 dana i do 22 %.



2.11 Čvrstoće pri pritisku betona sa MK različitih finoća pri različitim starostima za v/c 0,4 (Justice and Kurtis, 2007)

- *Uticaj procenta zamene portland cementa sa MK*

Istraživanja su pokazale da svojstva cementnih kompozita sa dodatkom MK u količinama od 10 % do 30 %, su bolja od portland cementa. Pregled istraživanja uticaja dodatka MK i optimalni stepen zamene portland cementa, koji doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava, prikazan je u Tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Pregled istraživanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita sa MK

Autori/godina	Dodatak MK	Odnos v/v	Superplastifikator	Optimalni stepen zamene MK
Ambroise et al., 1994	0 - 30 %	const. rasprostiranje	-	20 %
Wild et al., 1996	0 - 30 %	0,45		20 %
Khatib and Wild, 1996	0 - 20 %	0,3	1,36 % mase veziva	15 %
Vu et al., 2001	10 - 30 %	0,4 - 0,53	0,4 do 2 % cementa	15 %
	10 - 30 %	0,32 - 0,44	1 %	0,32 - 10 % 0,44 - 20 %
Courard et al., 2003	5 - 20 %	0,5	-	15 %
Lee et al., 2005	0 - 15 %	0,45	-	15 %
Badogiannis et al., 2005a	10, 20 %	0,4	-	10 %
Potgieter-Vermaak and Potgieter, 2006	10 - 30 %	0,38	-	30 %
Poon et al., 2006	5 - 20 %	0,3	-	10 %
		0,5		Za v/v 0,3 – 15 % Za v/v 0,5 – 20 %
Singh and Garg, 2006	5 - 25 %	0,3	-	10 %
Gonçalves et al., 2009	0 - 40 %	0,5	0,2 % za 20 % MK i 0,3 % za 30-40 % MK	20 %
Said-Mansour et al., 2011	0 - 30 %	0,5	0,2 % za 10 % MK	10 %
			0,5 % za 20 % MK	
			0,9 % za 30 % MK	
Antoni et al., 2012	30 %	0,5	2 % po potrebi	-
Tironi et al., 2014a	15 i 30 %	0,5	-	30 %

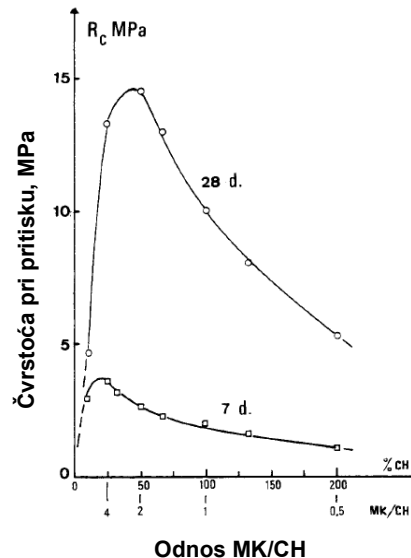
Autori (Vu et al., 2001) su proučavali uticaj količine dodatog MK na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita, pri različitim v/c odnosima. Rezultati pokazuju porast čvrstoća pri pritisku sa dodatkom do 25 % MK. Malteri starosti do 7 dana pokazuju najbolje rezultate čvrstoća pri pritisku za 10 % MK. U periodu od 7 do 28 dana optimalna količina se pomera na 15 - 20 % MK i nakon 28 dana se povećava na 20 - 25 % MK, kada se postižu najveće čvrstoće pri pritisku. Ovi rezultati ukazuju da optimalna količina dodatog metakaolina raste sa starošću cementnih kompozita, za sve vodocementne odnose.

U istraživanju (Gonçalves et al., 2009) sa većim procentom zamene (10, 20, 30 i 40%) portland cementa sa komercijalnim MK (MK1) i MK proizvedenim u laboratoriji (MK2)

primetan je pozitivan efekat na čvrstoće pri pritisku u svim procentima zamena. Optimalni rezultati su dobijeni za 20 % zamene, uz povećanje čvrstoće pri pritisku 18 % za MK1, odnosno 39 % za MK2 u odnosu na referentni portland cement. Sa povećanjem procenta zamene na 30 i 40 %, postižu se više čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni portland cement, ali opadaju u odnosu na kompozite sa 20 % zamene. Autori su ovu pojavu objasnili ograničenom dostupnošću CH iz manjeg udela cementa, koja postaje ograničavajući faktor formiranja novih hidrata, pa stoga neizreagovani MK deluje samo kao filer.

- Odnos MK/CH

Istražujući uticaj odnosa MK/CH na mehanička svojstva, Murat (Murat, 1983a) je utvrdio da se za kraće starosti (7 dana) maksimalne vrednosti mehaničkih svojstava postižu pri MK/CH odnosu 4, za 28 dana taj odnos se pomera ka 2, dok se za veoma duga starosti taj odnos pomera ka 1 (slika 2.12). Takođe, autori (Moropoulou et al., 2004) su utvrdili da se najveća brzina potrošnje CH u pastama postiže pri odnosu MK/CH 2.

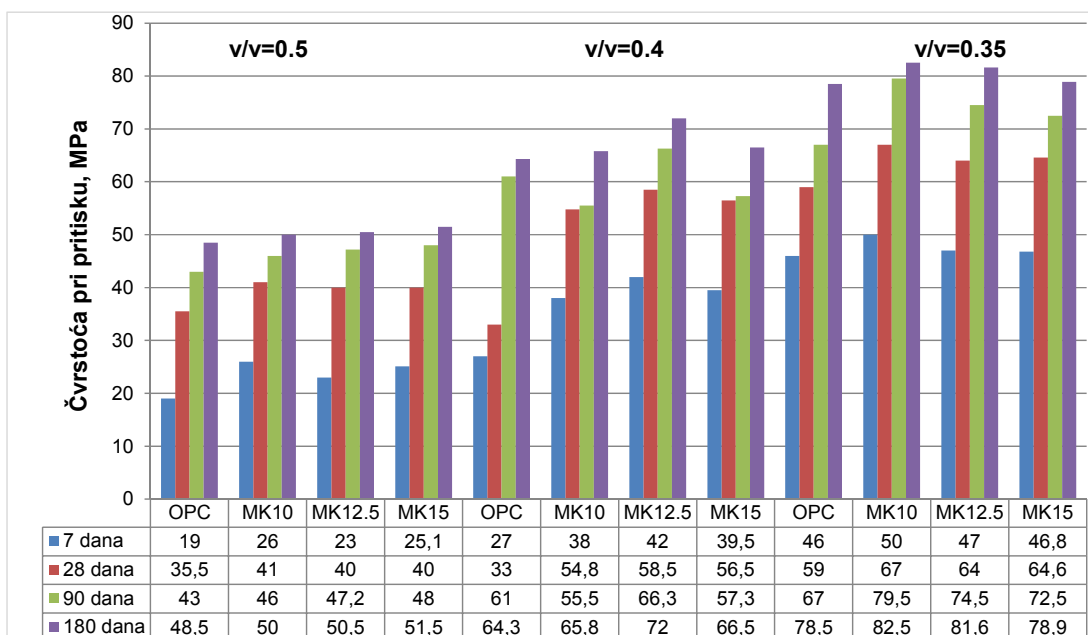


Slika 2.12 Varijacija čvrstoća pri pritisku nakon 7 i 28 dana za različit odnos MK/CH ili % kalcijum hidroksida u mešavinama (Murat, 1983a)

- Uticaj v/c odnosa

Autori (Vu et al., 2001) su proučavali uticaj količine prisutne vode na razvoj čvrstoća pri pritisku maltera i betona. Za betone sa v/c odnosom 0,32, optimalna količina MK koju je potrebno dodati portland-cementu za povećanje mehaničkih svojstava iznosi 10 %. Sa povećanjem v/c odnosa na 0,44, optimalna količina MK koja pozitivno utiče na razvoj čvrstoća pri pritisku se povećava na 20 %.

Autori (Poon et al., 2006), (Ramezianpour and Bahrami Jovein, 2012) su došli do istih zaključaka da se povećanjem vodocementnog faktora povećava optimalni procenat zamene portland cementa metakaolinom (slika 2.13).



Slika 2.13 Uticaj MK na čvrstoće pri pritisku pri različitim starostima i različitim v/v odnosima (Ramezani pour and Bahrami Jovein, 2012)

- Uticaj tipa portland cementa

Performanse cementnih kompozita zavise i od karakteristika portland cementa koji se koristi. Cyr i saradnici (Cyr et al., 2014) su istraživali uticaj 11 tipova portland cementa (različitih karakteristika - finoće, sadržaja alkalija, SO_3^- , C_3S , C_3A) i dodatka MK (40% i 60%) na mehanička svojstva cementnih kompozita. Rezultati pokazuju značajne razlike između performansi kompozita napravljenih od različitih cementa. Uspostavljena je korelacija između mehaničkih svojstava i sadržaja C_3A , C_4AF i SO_3^- , i to da se sa povećanjem sadržaja C_3A i SO_3^- , povećavaju mehanička svojstva, dok se sa povećanjem sadržaja C_4AF postižu lošije performanse. Korelacija između sadržaja C_3S , C_2S , alkalija i mehaničkih svojstava nije uspostavljena. Visok sadržaj MK i cement sa niskim C_3A su se pokazali kao nekompatibilni.

2.3.1.1.2 Uticaj MK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege

Poslednjih godina veliki broj istraživanja se bavi primenom MK za proizvodnju prefabrikovanih betonskih elemenata, u uslovima povišene temperature negovanja i autoklaviranja. Prednosti autoklaviranog režima nege su u tome da se čvrstoće pri pritisku autoklaviranjem mogu postići u roku od 24 h, ekvivalentne onim na 28 dana pri normalnom režimu negovanja.

Autori (Cassagnabère et al. 2009a) (Cassagnabère et al. 2009b) (Cassagnabère et al., 2010) su sprovedli niz istraživanja na laboratorijskom i industrijskom nivou, upotrebe MK za proizvodnju prefabrikovanih betonskih elemenata. Istraživanja su sprovedena sa 12,5 i 25 % MK, pri v/v 0,5, na povišenoj temperaturi negovanja (zaparivanje). Rezultati su pokazali

da je moguća zamena sa 25 % MK, kako bi se postiglo značajno poboljšanje mehaničkih svojstava cementnih kompozita.

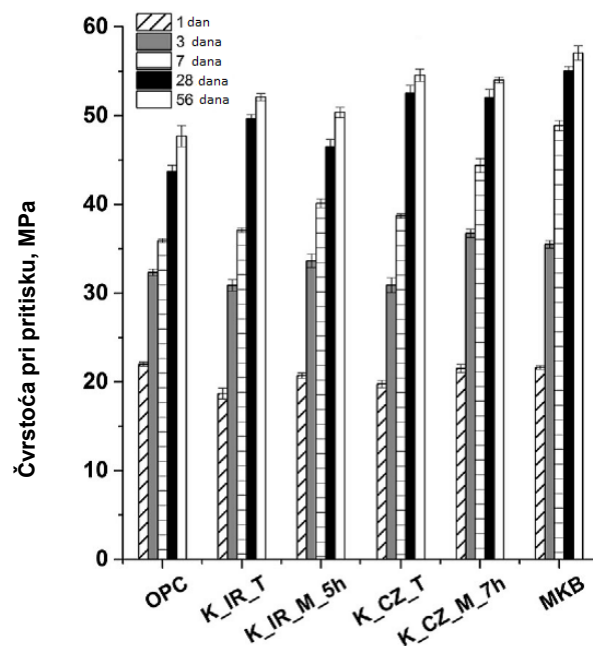
U literaturi nema dostupnih podataka o primeni autoklaviranog režima negovanja cementnih kompozita sa dodatkom MK. Značajna istraživanja su sprovedena samo na MK cementnim pastama sa dodatkom kvarca, u cilju definisanja proizvoda reakcije hidratacije pri autoklaviranim režimu negovanja.

2.3.1.2 Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita

U literaturi je mali broj dostupnih podataka o uticaju AK na mehanička svojstva cementnih kompozita.

2.3.1.2.1 Uticaj AK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege

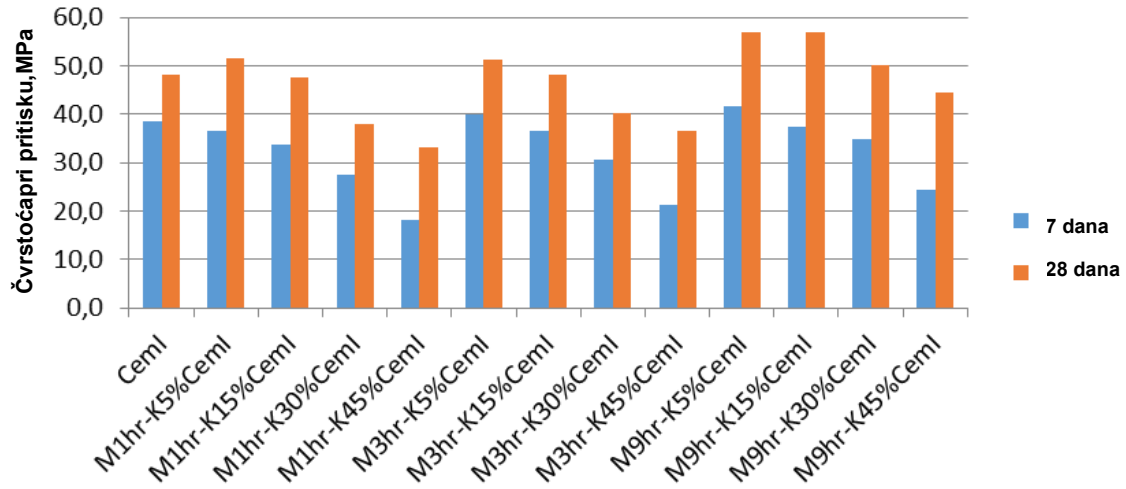
Poređenje uticaja MK i AK u cementnim kompozitima je istraživano u radu (Souri et al., 2015b). Procenat zamene portland cementa u kompozitima je 10 %. Autori su zaključili da AK sa visokom specifičnom površinom i veoma finim česticama, povećava ranu hidrataciju i razvoj mehaničkih svojstava kompozita. U poređenju sa referentnim portland cementom, cementni kompoziti sa AK (K IR M 5h i K CZ M 7h) već nakon 3 dana, pokazuju bolja mehanička svojstva, dok se sa MK (K IR T i K CZ T) poboljšanja postižu pri starosti od 7 dana. Sa porastom vremena negovanja na 28 i 56 dana, čvrstoće cementnih kompozita sa AK su slične ili zanemarljivo niže u odnosu na kompozite sa MK, ali su i dalje više u odnosu na portland cement (slika 2.14).



Slika 2.14 Čvrstoća pri pritisku portland cementnog maltera (OPC), maltera sa termičkim (K IR T i K CZ T), mehanohemijski aktiviranim kaolinskim glinama (K IR M 5h i K CZ M 7h) i maltera sa komercijalnim MK (MKB) (Souri et al., 2015b)

Autori (Hamzaoui et al., 2015a) su ispitali uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita. AK je dobijen mehanohemijskom aktivacijom kaolinske gline u visoko energetskom mlinu, u trajanju od 1 h, 3 h i 9 h. Cementni kompoziti su pripremljeni sa 5 %, 15 %, 30 % i 45% AK ($v/c = 0,5$). Rezultati su pokazali da kompoziti sa AK, aktiviranim 1h, pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava samo sa 5 % zamene portland cementa. Sa dodatkom AK, aktiviranog 3h, postiže se neznatno poboljšanje čvrstoća pri pritisku, sa 5 %

i 15 % zamene (nakon 28 starosti), dok sa AK, aktiviranim 9 h, pozitivan uticaj se uočava i sa 30 % zamene portland cementa. Zaključak je da se produženim mlevenjem postigne potpuna dehidroksilacija kaolinita i povećanje pucolanske aktivnosti AK, što dovodi do porasta čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita sa AK.



Slika 2.15 Zavisnost čvrstoće pri pritisku maltera od vremena mehanoheimijske aktivacije kaolinske gline i procenta dodatka AK, nakon 7 i 28 dana (Hamzaoui et al., 2015a)

2.3.1.2.2 Uticaj AK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege

U literaturi nema dostupnih podataka o primeni autoklaviranog režima nege cementnih kompozita sa AK.

2.3.2 PROIZVODI HIDRATACIJE CEMENTA I PUCOLANSKOG MATERIJALA

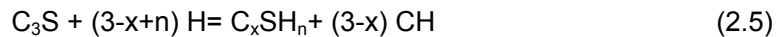
Mikrostruktura je glavni faktor koji utiče na mehanička svojstva i trajnost betona. Stoga je za razumevanje razvoja čvrstoća pri pritisku neophodno poznavanje mikrostrukture i proizvoda hidratacije cementnih kompozita.

2.3.2.1 Hidratacija portland cementa

Tokom hidratacije portland cementa, dolazi do niza hemijskih reakcija i stvaranja različitih proizvoda hidratacije, koji različito doprinose čvrstoćama pri pritisku (Sha et al., 1999).

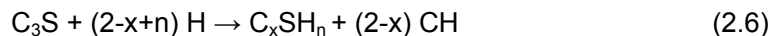
Portland cement se sastoji od četiri glavna minerala klinkera: trikalcijum silikat (C_3S), dikalcijum silikat (C_2S), trikalcijum aluminat (C_3A) i tetrakalcium aluminoforit (C_4AF).

Trikalcijum silikat (Alit) je najvažniji i najzastupljeniji mineral portland cementa. Hidratacija alita kontroliše razvoj ranih čvrstoća pri pritisku portland cementnih pasti, maltera i betona, i najviše doprinosi mehaničkim svojstvima portland cementa, pa je stoga intenzivno proučavana. Reakcijom C_3S , sa vodom dolazi do formiranja kalcijum hidroksida (CH) i kalcijum silika hidrata (C-S-H), kao glavnih proizvoda reakcije hidratacije na sledeći način:



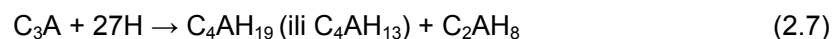
Formula (C-S-H) označava pojavu više oblika ovog hidrata i ne podrazumeva fiksni hemijski sastav. Kada je rastvor zasićen u odnosu na CH (portlandit) $x = 1.7$ i $n = 4$.

Hidratacija **dikalcijum silikata (belit)** doprinosi uglavnom dugotrajnim karakteristikama portland cementnih pasti, maltera i betona. Sporija reakcija hidratacije C_2S dovodi do sporijeg razvoja čvrstoća pri pritisku. Dikalcijum silikat (C_2S) hidratiše na sličan način kao i C_3S i nastaju isti proizvodi C-S-H i CH.

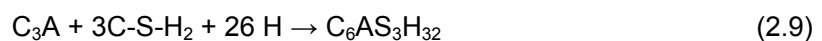


Kada je rastvor zasićen u odnosu na CH (portlandit) $x = 1.7$ i $n = 4$.

Trikalcijum aluminat, C_3A , je najreaktivniji mineral klinkera i ima značajan uticaj na ranu hidrataciju i reološke karakteristike portland cementa i betona. Hidratacija C_3A se odvija na sledeći način:



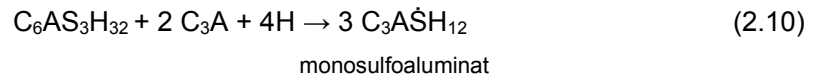
Da bi se usporila reakcija hidratacije C_3A , cementu se dodaju gips, tako da su u sistemu realnije reakcije u kojima nastaje mineral etringit:



Gips

etringit

Etringit je prvi stabilan proizvod hidratacije i nastaje sve dok su sulfatni joni dostupni za reakciju. Kada se sav gips u sistemu potroši, etringit postaje nestabilan i dalje hidratacijom daje monosulfoaluminat:



Ferit (C_4AF) pokazuje niske brzine reakcije u nastanku hidrata sličnih onim koji nastaju od C_3A .

Hidratacija portland cementa je mnogo komplikovanija od hidratacije pojedinih klinker minerala. Međutim, opšti principi su isti: rastvaranje anhidrovanih faza dovodi do taloženje manje rastvorljivih proizvoda, obično koloidnih i mikro-kristalnih hidrata, koji formiraju očvrslu pastu. Iako većina cemenata reaguje sa vodom u prvih nekoliko dana, brzine po kojoj pojedini klinker minerali reaguju su različite. Redosled njihove prosečne brzine nestanka u prvih nekoliko dana/nedelja hidratacije je sledeći: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$.

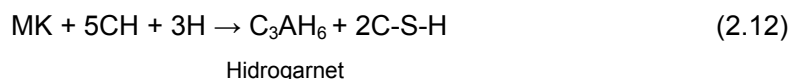
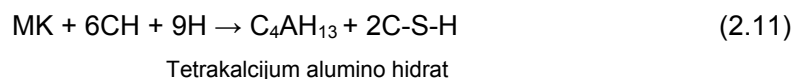
Hidratacijom portland cementa na sobnoj temperaturi nastaje 40 - 60 % amornog C-S-H, 15 - 25 % kristalnog CH, 10 - 20 % AFm faze, 10 - 20 % pora i do 5 % ostalih komponenti (Mehta Kumar and Monteiro, 2006). Teoretski se potpunom hidratacijom portland cementa oslobađa 28% kalcijum hidroksida (Wild et al., 1996), dok u realnosti taj procenat varira između 16-20% (Wild et al., 1996), 25% (Dunstan, 2011); 20% (Tironi et al., 2013).

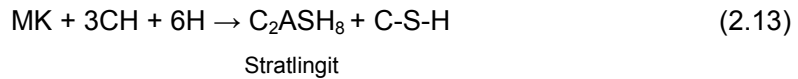
2.3.2.2 Uticaj MK na hidrataciju portland cementa pri normalnom režimu nege

Sistem sa mineralnim dodacima je složeniji jer se hidratacija portland cementa i mineralnog dodatka odvija istovremeno (Lothenbach et al., 2011). Kako se hemijski sastav mineralnih dodataka (izuzev krečnjaka) generalno karakteriše manjim sadržajem CaO u odnosu na portland cement, javljaju se razlike u proizvodima hidratacije, što utiče na mehanička svojstva i trajnost betona.

Dodatkom MK, postoji tendencija ne samo da se favorizuje stvaranje kalcijum alumino hidratne faze (C-A-H), već i da dođe do zamene SiO_2 u strukturi C-S-H, pri čemu nastaju C-A-S-H hidratizane faze, najčešće etringit (Alumino-ferit-trisupstitisana (AFt) faza), kao i stratlingit, tetrakalcijum alumino hidrat, monosulfoaluminat i monokarbolauminat (Alumino-ferit-monosupstitisane (AFm) faze).

Istraživanja (Murat, 1983a) su utvrdila da MK može da reaguje sa CH pri čemu nastaju tetrakalcijum alumino hidrat, hidrogarnet ili stratlingit na sledeći način:





Kalcijum silika hidrat (C-S-H) je glavni proizvod hidratacije portland cementa, koji doprinosi razvoju čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita i betona (Cassagnabère et al., 2009b). C-S-H u sistemima koji sadrže mineralne dodatke sa visokim sadržajem SiO₂, se značajno razlikuje od C-S-H u portland cementu, usled nižeg odnosa Ca/Si. C-S-H je amorfna faza promenljivog sastava i strukture.

Portlandit (CH) ne doprinosi razvoju mehaničkih svojstava jer ima nisku čvrstoću zbog svoje lamelarne strukture i može biti štetan za trajnost betona. Takođe, CH zauzima veliku zapreminu cementne paste i teži da raste u slobodnom prostoru (Mindess et al., 2002). Kada pucolanski materijali sadrže amorfni SiO₂, kao MK, veoma brzo reaguju sa CH i nastaju proizvodi koji doprinose razvoju čvrstoća (C-S-H) i smanjenju propustljivosti (Sha and Pereira, 2001).

Tetrakalcijum alumino hidrat (C₄AH₁₃) nastaje tokom pucolanske reakcije između CH i MK na sobnoj temperaturi.

Hidrogarnet nastaje kao rezultat C₄AF ili C₃A hidratacije. Hidrogarnet ima različit sastav i nije uobičajeni proizvod hidratacije portland cementa, ali se može javiti u malim količinama, najčešće u obliku C₃AH₆. Istraživanjima je utvrđeno da je nastajao hidratacijom portland cemenata proizvedenih po starijoj tehnologiji, kalcijum-aluminatnog cementa, kao i portland cementa negovanog na povišenoj temperaturi. Ovo jedinjenje ima negativne efekte na mehanička svojstva i trajnost maltera (Frías and Cabrera, 2001).

Stratlingit je kristalna faza, koja nastaje pucolanskom reakcijom između CH i MK na sobnoj temperaturi (De Silva & Glasser 1993). Može biti promenljivog sastava i uključiti relativno velike količine Na⁺ i K⁺ koji istiskuju Ca²⁺ iz rešetke, što utiče na poroznost cementne paste koja sadrži MK.

2.3.2.2.1 Metode za proučavanje proizvoda hidratacije

Za proučavanje mikrostrukture portland cementa u istraživanjima se često koriste paste MK/kreč, koje ne uzimaju u obzir delovanje različitih jona prisutnih u portland cementu (CO₂²⁻, SO₄²⁻, alkalija, hloridi) i na taj način ograničavaju razumevanje fenomena koji se odvijaju u samom sistemu. Stoga će u nastavku biti prikazana samo istraživanja u pastama MK/cement.

Metode koje se primenjuju za proučavanje mikrostrukture cementnih pasti su: SEM, MAS NMR, XRD, DTA/TG i FTIR. Kako proizvodi hidratacije mogu nastati u amorfnom i kristalnom stanju, najčešće se kombinuju dve i više metoda, kako bi se došlo do pouzdanih podataka o proizvodima reakcije.

XRD metoda identifikuje proizvode hidratacije u kristalnom obliku. TG/DTA omogućava identifikaciju proizvoda hidratacije kroz praćenje termičkih (dehidratacionih i dehidroksilacinih) promena u sistemu. Uobičajeni temperaturni intervali za razlaganje različitih faza u MK/cementnoj pasti su:

- 110-170 °C - razlaganje amornih C-S-H, kao i kalcijum sulfoalumino hidrata (dehidratacija etringita i monosulfoaluminata) (Frías and Cabrera, 2001), (Gameiro et al., 2012); (Amin et al., 2012);
- 170-220 °C - dehidratacija kalcijum alumino hidrata, uglavnom stratlingita ili monokarboaluminata (Bakolas et al., 2006); (Gameiro et al., 2012);
- 250-290 °C - dehidratacija tetrakalcijum alumino hidrata (Cassagnabère et al., 2009b); (Nita et al., 2004); (Sha and Pereira, 2001);
- 330-380 °C - dehidratacija hidrogarneta (Cassagnabère et al., 2009b), (Amin et al., 2012);
- 460-570 °C - dehidroksilacija portlandita (Bakolas et al., 2006); (Gameiro et al., 2012); (Cyr et al., 2014);
- 640-800 °C - dekarbonizacija kalcita (Singh and Garg, 2006); (Amin et al., 2012); (Cyr et al., 2014).

U Tabeli 2.5 prikazan je detaljan pregled metoda i proizvoda hidratacije u pastama MK/cement.

Tabela 2.5 Pregled istraživanja sprovedenih na pastama MK/cement

Autor/ Godina	MK/uslovi	Metode	Proizvodi hidratacije nakon 1 dana	Proizvodi hidratacije nakon 28 dana
Ambroise et al., 1994	0-50 % MK const. rasprostran je (v/v 0,25-0,54)	XRD, DTA, FTIR	-	C-S-H CH u pastama do 40% MK Stratlingit Etringit
Frías and Cabrera, 2001	0-25 % MK v/v 0,55 20 °C	XRD, DTA, TGA	C-S-H, CH,	C-S-H, CH, Stratlingit
Rojas and Sánchez de Rojas, 2003	10-25 % MK v/v 0,55 60 °C		(30h) C-S-H CH Stratlingit Hidrogarnet (tr) Monokarboaluminat (tr)	(34 dana) C-S-H, CH Stratlingit, Hidrogarnet (tr),
Badogiannis et al., 2005a	10-20 % MK v/v 0,4	XRD, TG	2 dana CH, Etringit, Monosulfoaluminat	-
Singh and Garg, 2006	5-25 % MK v/v 0,3	DTA, SEM	3 dana C-S-H, CH, Tetrakalicijum alumino hidrat, amorf. SiO ₂	C-S-H CH Tetrakalicijum alumino hidrat
Antoni et al., 2012	30 % MK v/v 0,4	DTA, XRD	CH Etringit	CH, Etringit, Stratlingit Monokarboaluminat, Monosulfoaluminat
Amin et al., 2012	10-30 % MK v/v 0,3	DSC, XRD, SEM	C-S-H, CH, Tetrakalicijum alumino hidrat, Stratlingit Hidrogarnet	90 dana C-S-H, CH, Tetrakalicijum alumino hidrat, Stratlingit Hidrogarnet
Cyr et al., 2014	40 % MK v/v 0,54 60 % MK v/v 0,57	DTA/TG, XRD	2 dana C-S-H, Stratlingit	C-S-H Stratlingit Etringit
Tironi et al., 2014a	15 % i 30 % MK v/v 0,5	XRD	2 dana CH Etringit Tetrakalicijum alumino hidrat Monokarboaluminat	CH Stratlingit (tr) Etringit Tetrakalicijum alumino hidrat Monokarboaluminat

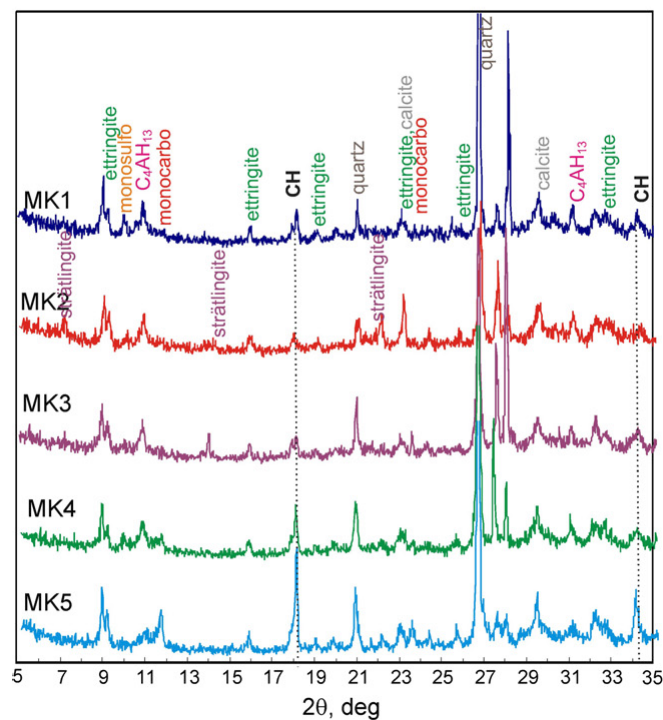
Proučavajući prirodu proizvoda pucolanske reakcije i redosled njihove pojave, autori (Frías and Cabrera, 2001) su poredili uzorke cementnih pasti sa dodatkom metakaolina (10 - 25 % MK, v/c 0,55), koje su negovane 360 dana na temperaturi 20 °C. Prisustvo stratlingita u amorfnom obliku, utvrđeno je nakon 3 i 7 dana, dok je sa produženom vremenom hidratacije identifikovan samo kod pasti sa visokim sadržajem MK.

Do istih rezultata da amorfni stratlingit nastaje kao glavna hidratirana faza u pastama MK/cement došli su autori (Rojas and Sánchez de Rojas, 2003). Ova istraživanja su potvrdila nalaze (Ambroise et al., 1994) da je stratlingit u kristalnom obliku moguće detektovati samo u pastama sa sadržajem od najmanje 30 % MK.

U istraživanju (Antoni et al., 2012) XRD metodom je utvrđeno da u pastama, u kojima je zamenjeno 30 % portland cementa sa MK, dolazi do formiranja etringita, stratlingita i monosulfoaluminata nakon 7, 28 dana i 90 dana. Praćenjem potrošnje CH, nakon 28 dana, utvrđeno je da postoji ~5 % neizreagovanog CH.

Ovi rezultati su u saglasnosti sa istraživanjem (Oriol and Pera, 1995) u kome je istaknuto da je potrebno između 30 % i 40 % MK da se ukloni sav CH nastao hidratacijom portland cementa. Međutim, Kostuš i dr. (Kostuch et al. 1996) su utvrdili da je 20 % MK dovoljno da se u potpunosti ukloni CH u kompozitu nakon 28 dana.

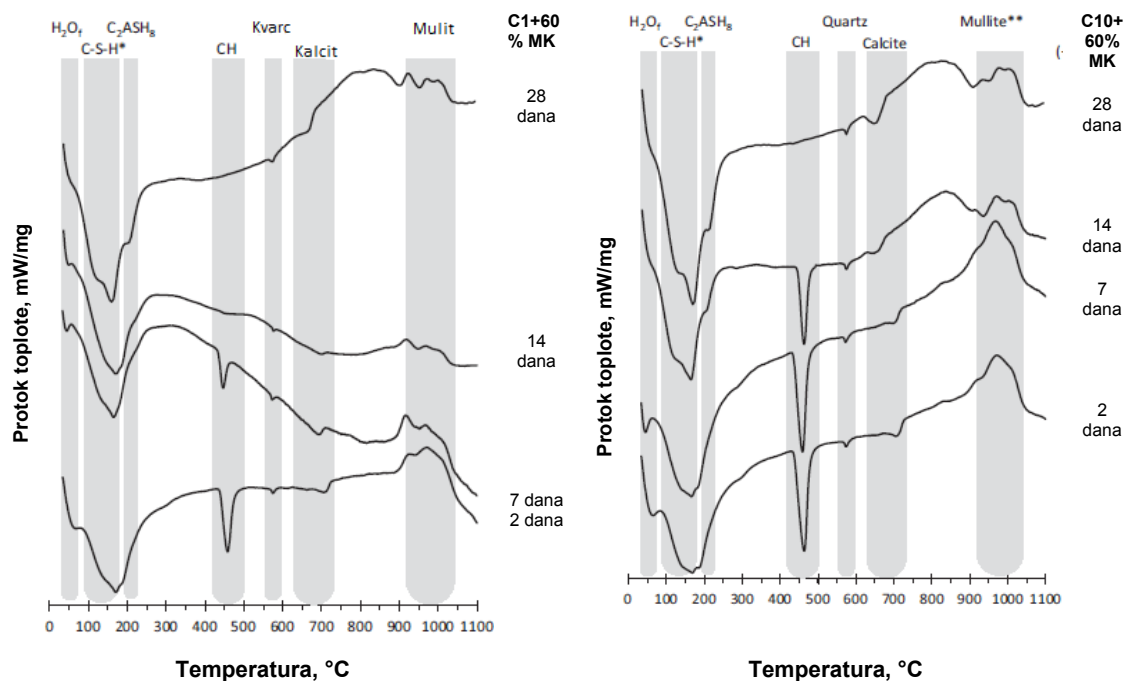
Tironi i dr. (Tironi et al., 2013) su istraživali uticaj primene MK sa različitim sadržajem aktivne faze na proizvode hidratacije pasti u kojima je portland cement zamenjen sa 30 % MK, starosti 28 dana, pri v/v 0,5. Rezultati su pokazali da metakaolini koji sadrže više aktivne faze (od MK1 do MK4) reaguju sa raspoloživim CH i skoro u potpunosti ga utroše, dok MK5, sa niskim sadržajem aktivne faze, reaguje nezantno. Hidratacijom nastaju C-A-S-H faze (stratlingit, tetrakalcijum alumino hidrat), kao i monokarboaluminat, monosulfoaluminat i etringit (Slika 2.16).



Slika 2.16 XRD pasti sa zamenom portland cementa od 30 % sa MK nakon 28 dana (Tironi et al., 2013)

U istraživanju (Cyr et al., 2014) cementnih pasti sa dodatkom 60 % MK različitim tipovima cementa, autori su istakli da stratlingit može da se taloži samo kada je portlandit potpuno potrošen i da istovremeno prisustvo portlandita i stratlingita ukazuje na lokalne nehomogenosti u pastama. Tetrakalcijum alumino hidrat nije utvrđen zbog velike količine MK koji je korišćen - 60 % (Slika 2.17). Autori su potvrdili istraživanje (Murat, 1983a) da

visok sadržaj MK (zbog visoke potrošnje portlandita) favorizuje nastanak stratlingita umesto tetrakalcijum alumino hidrata.

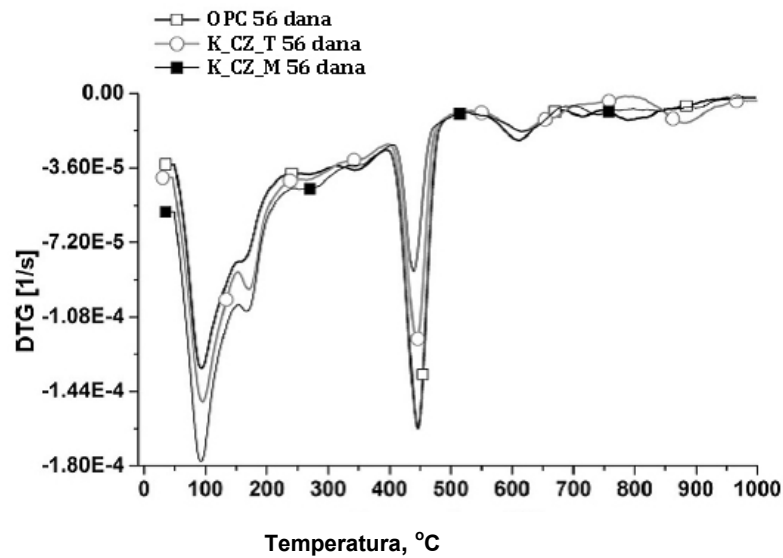


Slika 2.17 DSC kriva pasti sa sadržajem 40 % cementa (C1 i C10) i 60 % MK, nakon 2, 7, 14 i 28 dana (Cyr et al., 2014)

Iz navedenih istraživanja može se zaključiti da su glavni proizvodi hidratacije portland cementa sa dodatkom MK, C-S-H faze, CH, etringit, a da pucolanskom reakcijom između MK i CH uobičajeno nastaju stratlingit, tetrakalcijum alumino hidrat i monosulfoaluminat. Ovi proizvodi hidratacije nastaju u različito vreme i u različitim količinama, a prisustvo faza zavisi od parametara, kao što su v/v odnos, temperatura i vreme negovanja, procenat dodatka MK. Nezavisno od temperature negovanja, C-A-S-H i C-A-H proizvodi se obično javljaju u kasnijim starostima (28 dana) zajedno sa uobičajenim C-S-H i CH proizvodima. Nasuprot tome, na jedan dan starosti, C-A-S-H i C-A-H faze su prisutne ako su paste podvrgnute temperaturama višim od 20 °C.

2.3.2.3 Uticaj AK na hidrataciju portland cementa pri normalnom režimu nege

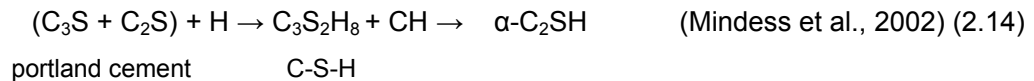
Mikrostruktura cementnih pasti sa dodatkom AK predmet je istraživanja samo jednog rada. Autori (Souri et al., 2015b) su koristili XRD i DTA/TG metode za određivanje proizvoda hidratacije u cementnim pastama sa dodatkom termički i mehanohemijski aktivirane kaolinke gline. Zaključili su da je sadržaj CH, značajno smanjen u pastama sa amorfnim kaolinom (K CZ M) što ukazuje na njihova pucolanska svojstva (Slika 2.18). Potrošnja CH od strane amorfnih kaolinita je u korelaciji sa nastajanjem više AFm faza, uglavnom monosulfoalumino hidrata i hemikarboalumino hidrata i smanjenjem etringita.



Slika 2.18 DTG kriva portland cemente paste (OPC), cementne paste sa dodatkom mehanički (K CZ M) i termički (K CZ T) aktiviranih glina nakon 56 dana (Souri et al., 2015b)

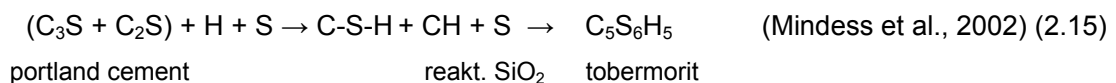
2.3.2.4 Uticaj MK i AK na hidrataciju portland cementa pri autoklaviranom režimu nege

Mikrostruktura cementnih pasti pri autoklaviranom režimu nege se razlikuje od pasti negovanih pri normalnom režimu (Alawad et al., 2014). Na povišenoj temperaturi, primarni proizvod hidratacije portland cementa, amorfni C-S-H gel se pretvara u α -C₂SH (kristalni α -dikalcijum silika hidrat) i C₃SH_{1.5} (C₃S hidrat ili Jaffeite), ili u neka od jedinjenja kao što su hillebrandite (Ca₂SiO₃(OH)₂) ili C₃SH (Ca₆Si₂O₇(OH)₆) (Mindess et al., 2002); Odler 2004; (Jupe et al., 2008).



Ove faze su porozne i slabe i dovode do opadanja mehaničkih svojstava i trajnosti betona (Eilers et al. 1983; Grabowski & Gillott 1989; Jupe et al. 2008). Takođe, sa povećanjem temperature veličina lamelarnih kristala CH se povećava, što dodatno negativno utiče na karakteristike kompozita. Stoga je u cilju dobijanja povoljnih mehaničkih svojstava kompozita poželjno da se smanji formiranje neželjenih faza (α -C₂SH, C₃SH_{1.5}, CH).

U prisustvu silikatnih materijala, kristalni kalcijum silika hidrati (α -C₂SH, C₃SH_{1.5}) prelaze u tobermorit (C₅S₆H₅) koji doprinosi razvoju mehaničkih karakteristika. Pored toga, silikatni materijali reaguju sa CH i proizvode nove C-S-H faze, tobermorit i ksonotlit (Eilers et al. 1983; (Mindess et al., 2002); (Taylor, 1990).



U teoriji, upotreba bilo kojeg pucolanskog materijala trebalo bi da smanji formiranje neželjenih faza i opadanje čvrstoća pri pritisku. Međutim, istraživanja su pokazala da pri autoklaviranju, prisustvo kristalnog kvarca dovodi do povećanja mehaničkih svojstava u odnosu na pucolanske materijale koji sadrže amorfni SiO_2 (Luke 2004; Yazici 2007; Jupe et al. 2008). Kristalni kvarc na povišenoj temperaturi i pritisku (autoklaviranje) se aktivira (Yang et al., 2000) i reaguje sa CH, pri čemu nastaje više kristalnih C-S-H proizvoda, sa nižim odnosom Ca/Si, poput tobermorita ili ksonotlita (Ashraf et al., 2009). Upotreba silikatnih materijala koji sadrže amorfni SiO_2 vodi ka manjem stepenu reakcije i manjem stepenu kristalizacije proizvoda reakcije u odnosu na upotrebu kristalnog kvarca, što se može objasniti pojavom nukleacije (Klimesch and Ray, 1996) kada kristali kvarca postaju jezgra za nastajanje novih kristalnih proizvoda reakcije.

Prisustvo Al_2O_3 u pucolanskima materijalima takođe utiče na strukturu i prirodu proizvoda hidratacije (Shi and Hu, 2003). U prisustvu manje količine Al_2O_3 nastaje Al-supstituisani tobermorit, a sa povećanjem koncentracije Al_2O_3 formira se hidrogarnet, što dovodi do opadanja mehaničkih svojstava (Taylor 1967; Bessey 1964; Shi and Hu, 2003).

U slučaju autoklaviranja, na svakoj temperaturi postoji optimalan period negovanja koji rezultira u poboljšanim mehaničkim svojstvima (Shi and Hu, 2003); Yazici et al. 2009). Ukoliko je vreme autoklaviranja kratko, sadržaj tobermorita neće biti maksimalan i ostaće neizreagovani CH, a produženo vreme autoklaviranja može dovesti do formiranja kristalnih C-S-H faza koji izazivaju opadanje mehaničkih svojstava (Mindess et al., 2002).

Mikrostruktura cementnih pasti pri autoklaviranom režimu nege zavisi od parametara kao što su sastav silikatnog materijala koji se dodaje portland cementu, odnos Ca/Si, ali i uslova autoklaviranja (Eilers et al. 1983; Kolakowski et al. 1994).

U literaturi ne postoje istraživanja koja su sprovedena na pastama koja sadrže samo portland cement i MK/AK pri autoklaviranom režimu nege.

Istraživanja na pastama koje sadrže portland cement i kvarc, sa dodatkom MK, sprovodi su autori (Ray et al., 1995). Primenom DTA metode utvrdili su da u cementnim pastama sa dodatkom MK i kvarca pri autoklaviranom negovanju dolazi do nastanka C-S-H, što je potvrđeno dehidratacionim pikom na 150 - 225 °C, volastinita (egzotermni pik na 865 - 915 °C) i anortita (egzotermni pik na 940 - 985 °C).

Nastavak ovih istraživanja sprovodi su autori (Klimesch and Ray, 1997) korišćenjem DTA i DTG na cement-kvarc-MK pastama u kojima je deo kvarca ili cementa zamenjen sa metakaolinom, pri autoklaviranom režimu nege. Istraživanje je pokazalo da nastaju sledeći proizvodi hidratacije: C-S-H (endotermni pik na ~130 °C i ~200 °C), hidrogarnet, C_3ASH_4 , (široki endotermni pik ~360 °C), CH (endotermni pik na ~445 °C), $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (endotermni pik na ~525 °C), volastinit (egzotermni pik na ~840 - 900 °C) i anortit (egzotermni pik na ~940 -

980 °C). Usled preklapanja određenih pikova u pojedinim oblastima, primenom DTG došli su do zaključaka o prisustvu Al-supstituisanog tobermorita (egzotermni pik na ~900 °C) i dodatnih C-S-H faza (blagi endotermni pik na ~630 °C).

Isti autori (Klimesch and Ray, 1998a) su u sistemu portland cement - kvarc - MK pasti nastavili istraživanje uticaja mikrostrukture na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege. Smanjenje čvrstoća pri pritisku potiče od porasta sadržaja hidrogarneta i α -C₂SH i opadanja sadržaja C-S-H faze.

Istraživanja sa upotrebom drugih silikatnih materijala i proizvodi hidratacije koji nastaju pri autoklaviranom režimu nege su prikazana u Tabeli 2.6.

Tabela 2.6 Pregled istraživanja sprovedenih pri autoklaviranom režimu nege

Autor/Godina	Metode	Proizvodi hidratacije
Ray et al., 1995	DTA	C-S-H, volastonit, anortit
Klimesch and Ray, 1997	XRD, DTA-TGA	C-S-H, Hydrogarnet, CH, α -C ₂ SH, kalcit, 11 Å tobermorit, volastonit, anortit
Klimesch and Ray, 1998a	XRD, DTA, SEM	C-S-H, Hydrogarnet, α -C ₂ SH, 11 Å tobermorit, CH
Yang et al., 2000	XRD	Uzorak portland cementa - α -C ₂ SH, CH Uzorci sa dodatkom pustinjskog peska CH, α -C ₂ SH, 9.97 Å tobermorit,
Alhozaimy et al., 2012	XRD, SEM	Uzorak portland cementa - α -C ₂ SH, CH Uzorci sa dodatkom pustinjskog peska tobermorit
Wongkeo et al., 2012	XRD, DTA/TG	Uzorak portland cementa - α -C ₂ SH, CH Uzorci sa dodatkom pepela tobermorit, kristalni C-S-H (2Ca ₃ Si ₂ O ₇ 3H ₂ O)
Alawad et al., 2014	XRD, DTA/TG, SEM	Uzorak portland cementa - α -C ₂ SH, CH Uzorci sa dodatkom pustinjskog peska tobermorit

2.3.3 POROZNOST I RASPODELA VELIČINE PORA

Poroznost je važna komponenta mikrostrukture i potiče od gubitka vode iz cementnih kompozita/betona (Zongjin, 2011) i zajedno sa raspodelom veličine pora utiče na čvrstoće pri pritisku i trajnost betona (Mehta Kumar and Monteiro, 2006). Na raspodelu veličine pora i poroznost utiče v/c odnos i stepen hidratacije portland cementa.

U Tabeli 2.7 prikazana je opšta klasifikacija pora u cementnim pastama prema njihovom prečniku.

Tabela 2.7 Pore u očvrstloj cementnoj pasti (Mindess et al., 2002)

	Prečnik	Opis	Poreklo
Makropore	50 nm - 10 μ m	Velike kapilarne pore	Ostatak od prostora ispunjenog vodom
Mezopore	10 nm - 50 nm	Srednje kapilarne pore	Ostatak od prostora ispunjenog vodom
	2,5 nm - 10 nm	Gel pore	Spoljni deo C-S-H proizvoda
Mikropore	0,5 nm - 2,5 nm	Međuslojni prostor	Unutrašnji deo C-S-H
	< 0,5 nm		proizvoda

Istraživanja (Mehta Kumar and Monteiro, 2006) su pokazala da u cementnim pastama sa dodatkom pucolanskog materijala, dolazi do modifikacije strukture i veličine pora, kao posledice pucolanske reakcije. Naime, formiranjem proizvoda hidratacije oko čestica pucolana, dolazi do ispunjavanja velikih kapilarnih pora sa mikroporoznim materijalom, niske gustine. Ovaj proces transformacije sistema sa velikim kapilarnim porama u mikroporozni proizvod, koji sadrži brojne sitne pore, se naziva "modifikacija strukture i veličine pora".

2.3.3.1 Uticaj MK i AK na raspodelu veličine pora i poroznost pri normalnom režimu nege

Uticaj MK na poroznost i raspodelu veličina pora cementnih pasti, cementnih kompozita i betona pri normalnom režimu nege je predmet mnogih istraživanja, dok uticaj AK do sada nije istraživan.

Ispitivanjem (Bredy et al. 1989) poroznosti i raspodele veličine pora sa dodatkom MK do 50 %, utvrđeno je da je struktura pasti sa dodatkom MK uređenija od portland cementnih pasti. Autori su zaključili da ukupna poroznost opada sa sadržajem MK do 20 % i da povećanje sadržaja preko 30 % MK dovodi do porasta ukupne poroznosti.

Ambroise i dr. (Ambroise et al., 1994) su određivali ukupnu poroznost cemenata sa dodatkom 10, 20 i 30 % MK za različite starosti (Tabela 2.8). Uočeno je da se poroznost povećava sa povećanjem sadržaja MK, kao i da nije proporcionalna potražnji za vodom:

uprkos visokom vodo-vezivnom odnosu (v/v 0,34), paste sa dodatkom 20 % MK, imaju skoro istu poroznost sa referentnom pastom, gde je v/v 0,25, usled efikasnosti pucolanske reakcije. To ukazuje da bi poroznost pasti sa dodatkom metakaolina sa sniženim vodo-vezivnim odnosom (v/v 0,25) bila niža od poroznosti referentne paste i podržava zaključak da MK značajno doprinosi modifikaciji strukture pora.

Tabela 2.8 Ukupna poroznost (%) pasti sa dodatkom MK
(Ambroise et al., 1994)

Br. uzorka	PC:MK (%)	v/v	Starost (dani)			
			28	90	180	360
1	100:0	0,25	14,4	12,3	12,8	11,0
2	90:10	0,28	15,3	14,3	14,2	14,1
3	80:20	0,34	13,8	13,0	12,9	12,6
4	70:30	0,39	16,8	15,7	15,2	15,0
5	60:40	0,44	25,0	21,6	16,8	16,4
6	50:50	0,54	29,5	29,0	28,0	28,0

Ispitivanje strukture pora cementnih pasti, koje sadrže do 15 % MK, živinom porozimetrijom (Khatib and Wild, 1996) su pokazala da se udeo pora prečnika < 20 μm u pastama i ukupna poroznost povećava sa povećanjem sadržaja MK i starošću (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 Ukupna zapremina pora i udeo pora prečnika <20 μm pasti sa dodatkom MK
(Khatib and Wild, 1996)

Starost (dani)	Zapremina pora (mm^3/g)				Pore poluprečnika < 20 μm (%)			
	Metakaolin (%)				Metakaolin (%)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
3	262,0	257,6	284,1	277,6	22,2	28,3	31,0	39,9
7	229,6	261,7	268,8	251,6	26,5	32,1	41,0	50,4
14	209,9	203,4	221,0	212,1	30,3	43,0	53,9	55,7
28	189,1	205,3	237,1	222,7	33,7	43,5	48,7	54,9
90	181,4	180,8	219,6	198,9	37,3	44,7	49,9	57,6

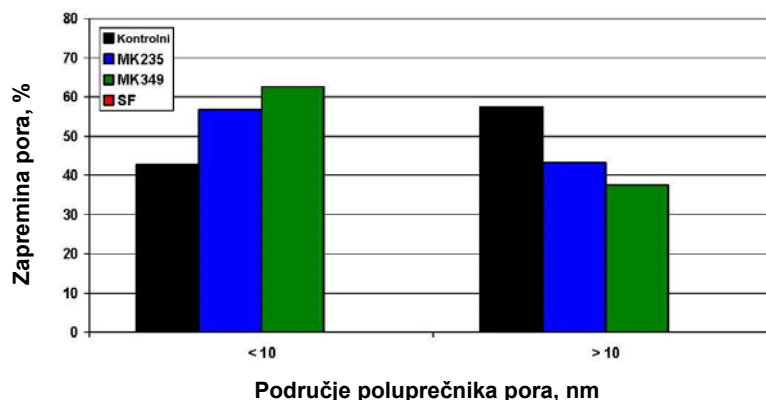
Autori (Frías and Cabrera, 2000) su proučavali efekat MK na raspodelu veličine pora i poroznost cementnih pasti sa dodatkom 0, 10, 15, 20 i 25 % MK. Nakon 24 h starosti, paste dostižu slične vrednosti ukupne poroznosti, koja opada do 28 dana starosti, a nakon toga se povećava. Istraživanje je utvrdilo da sadržaj MK nema značajan uticaj na ukupnu poroznost, što su autori protumačili visokim vodo-vezivnim odnosom (v/v 0,55) korišćenim u istraživanju. Rezultati ukazuju da je neophodno dodavanje najmanje 15 do 20 % MK da bi se postiglo značajno smanjenje ukupne poroznosti.

Poon i dr. (Poon et al., 2002) su određivali raspodelu veličine pora cementnih pasta sa dodatkom 5, 10 i 20 % MK i v/v 0,3. Ove paste imaju manju poroznost i manju srednju vrednost prečnika pora od referentnih uzoraka u svim starostima koje su ispitivane (3, 7, 28 i 90 dana) (tabela 2.10).

Tabela 2.10 Ukupna poroznost cementnih pasti sa dodatkom MK
(Poon et al., 2002)

Uzorak	Ukupna poroznost (%)			
	3 dana	7 dana	28 dana	90 dana
PC	20,11	17,99	15,58	14,04
5 % MK	18,17	15,36	13,82	12,51
10 % MK	16,84	15,18	12,37	11,68
20 % MK	16,30	12,85	10,73	9,21

Uticao MK na raspodelu veličine pora proučavali su i autori (Justice and Kurtis, 2007) na dva uzorka cementnih pasti sa dodatkom 8 % MK, koji imaju različitu specifičnu površinu i uzorka paste sa dodatkom 8 % silikatne prašine, u odnosu na referentni uzorak (bez dodatka). Utvrđeno je da nakon 28 dana starosti paste sa dodatkom MK pokazuju veći udeo pora prečnika manjeg od 10 nm (slika 2.19). Uzorak paste sa MK (MK 349) ima 63%, drugi uzorak MK (MK 235) 57%, dok kontrolni uzorak pokazuje 43 % pora manjih od 10 nm, što ukazuje na veću uređenost strukture pora cementnih pasti sa dodatkom MK.

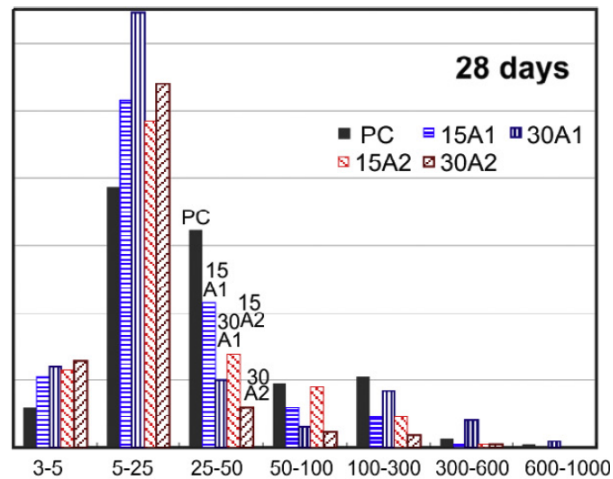


Slika 2.19 Raspodela veličine pora cementnih pasti nakon 28 dana
(Justice and Kurtis, 2007)

Istraživanjem poroznosti maltera (Gonçalves et al., 2009) pripremljenih sa dva uzorka MK (komercijalni - MK 1 i termički aktivirana kaolinska glina - MK2) utvrđeno je da zamenom portland cementa sa 30 % MK ukupna poroznost kontinualno opada u odnosu na referentni malter, što je objašnjeno boljim pakovanjem maltera i smanjenjem zapreminskog udela makropora.

U istraživanju (Tironi et al., 2014a) sa dodatkom 15 i 30 % različitih MK, utvrđeno je da se nakon 28 dana (Slika 2.20), zapremina pora poluprečnika > 25 nm smanjuje, a zapremina

pora poluprečnika < 25 nm povećava i da je moguće uspostaviti obrnuto eksponencijalno odnos između čvrstoća pri pritisku i poroznosti.



Slika 2.20 Raspodela veličine pora cementnih pasti nakon 28 dana (Tironi et al., 2014a)

Pregledom literature iz ove oblasti moguće je zaključiti da su rezultati istraživanja poroznosti kontradiktorni. Dok su jedni autori utvrdili da dodatak MK cementnim kompozitima utiče na smanjenje ukupne poroznosti (Ambroise et al., 1994), (Poon et al., 2002) kada se MK dodaje, drugi autori (Khatib and Wild, 1996), (Frías and Cabrera, 2000), (Antoni et al., 2012) su zaključili suprotno. Osnovna razlika je u eksperimentalnim uslovima pri kojima su sprovedena istraživanja: na niskim v/v odnosima, zamena cementa sa MK favorizuje smanjenje poroznosti (Cassagnabère et al., 2010).

Različiti proizvodi hidratacije različito utiču na poroznost: stratlingit i C-S-H faza poboljšavaju kompaktnost kompozita (uređenje pora), dok kalcijum alumino hidrati (hidrogarnet i tetrakalcijum alumino hidrat) imaju suprotan efekat (Cassagnabère et al., 2010).

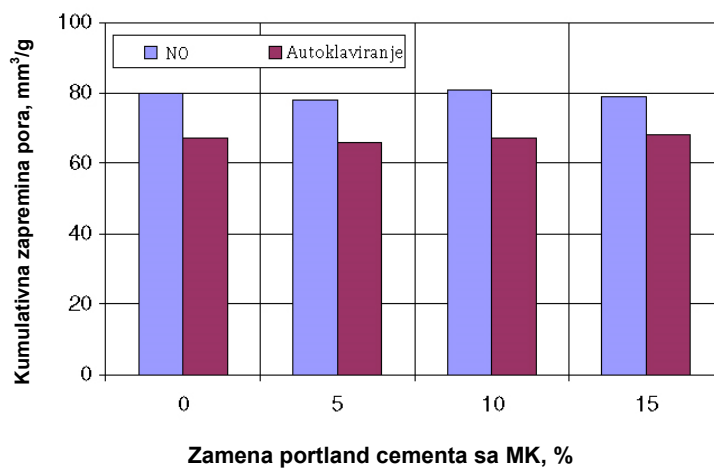
2.3.3.2 Uticaj MK i AK na raspodelu veličine pora i poroznost pri autoklaviranom režimu nege

Pri autoklaviranom režimu nege dolazi do formiranja kristalnih C-S-H, povećanja veličine kristala CH i time povećanja ukupne poroznosti u poređenju sa normalnim režimom nege. Dodatkom silikatnih materijala dolazi do stvaranja tobermorita, koji ima gušću strukturu, što utiče na smanjenje poroznosti (Odler 2004; (Taylor, 1990)(Wongkeo et al., 2012).

Uticaj MK na poroznost i raspodelu veličina pora cementnih pasti pri autoklaviranom režimu nege predmet je istraživanja samo jednog rada, dok za uticaj AK nema dostupnih podataka.

Al-Akras (Al-Akhras 2006) je pokazao da se kumulativna zapremina pora i ukupna poroznost smanjuje za 19 % pri autoklaviranom režimu nege u poređenju sa normalnim

režimom nege (Slika 2.21). Povećanje procenta zamene portland cementa metakaolinom ne utiče na kumulativnu zapreminu pora i ukupnu poroznost.



Slika 2.21 Uticaj režima nege na zapreminu pora pasti sa dodatkom MK (Al-Akhras, 2006)

III EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

3.1 UVOD

Eksperimentalna istraživanja se mogu podeliti na dve faze:

1. Termička i mehanohemijska aktivacije kaolinske gline u cilju dobijanja pucolanskih materijala (metakaolina i amorfno g kaolina);
2. Primena pucolanskih materijala, dobijenih u prvoj fazi, u cementnim kompozitima.

U toku prve faze ispitivan je uticaj različitih teholoških parametara procesa termičke aktivacije (temperature i vremena zagrevanja) i mehanohemijske aktivacije (odnosno vremena mlevenja) na pucolanska svojstva metakaolina i amorfno g kaolina.

Promene kaolinske gline do kojih dolazi tokom termičke i mehanohemijske aktivacije praćene su kroz promene: mineraloškog sastava, termičkog ponašanja, strukture, raspodele veličine čestica, specifične površine i morfologije.

U drugoj fazi istraživanja ispitivana su svojstva cementnih kompozita pripremljenih sa MK i AK, dobijenim u prvoj fazi. Ispitivan je uticaj stepena zamene cementa sa MK i AK (10 - 50 mas. %) na mehanička svojstva kompozita, za različite režime nege (normalno negovanje i autoklaviranje). U cilju definisanja faktora koji doprinose razvoju mehaničkih svojstava pri primeni MK i AK, određeni su proizvodi hidratacije i poroznost pasti, sa istim stepenom zamene cementa i za iste režime nege, kao i u kompozitima.

3.2 AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE

3.2.1 POLAZNA SIROVINA

Kaolinska glina je iz ležišta Vrbica, Arandjelovački basen u Srbiji.

Hemijski sastav kaolinske gline prikazan je u Tabeli 4.3. Zbir sastojaka SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 iznosi 83,87 %. Primese čini 1,90 % K_2O . Sadržaj reaktivnog SiO_2 je 19,72 %. Prema kriterijumima definisanim u standardu ASTM C 618, da zbir sadržaja glavnih konstituenata (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) treba da bude ≥ 70 %, a sadržaj $\text{SO}_3 < 4,0$ %, kaolinska glina pripada klasi N.

Mineraloški sastav kaolinske gline je sledeći: 61 mas. % kaolinit, 25 mas. % liskuni, 10 mas. % kvarc i 4 mas. % ostale neidentifikovane faze. Prema stepenu kristaliniteta struktura kaolinita je neuređena.

Na osnovu sadržaja kaolinita i gubitka žarenjem (Aras et al., 2007) polazna kaolinska glina pripada kategoriji srednjeg kvaliteta.

Reprezentativan uzorak kaolinske gline (~90 kg), primenjen u eksperimentima, dobijen je homogenizacijom. Postupak pripreme gline sastoji se iz grubog usitnjavanja, uklanjanja

vlage, sušenja do konstantne mase na 105 °C i mlevenja u trajanju od 10 min u klasičnom kugličnom mlinu, proizvođača SEVER SBR (kapaciteta 50 kg).

3.2.2 TERMIČKA AKTIVACIJA

Termička aktivacija kaolinske gline (~500 g) izvršena je u komornoj peći za keramiku (tip EPK-121, proizvođača ELEKTRON, Srbija). Brzina zagrevanja do postizanja zadatih temperatura, 700 °C i 750 °C, je iznosila ~8 °C/min. Zadana vremena aktivacije su iznosila 30, 60, 90, 120 i 180 min. Ove temperature i vremena aktivacije su izabrana na osnovu rezultata dobijenih u prethodnim istraživanjima na kaolinskoj glini iz istog basena (Ilić, 2010; Ilić et al. 2010, Mitrović et al. 2009), kao i na osnovu rezultata termičkih promena polazne kaolinske gline (Slika 4.2). Uzorci su unošeni u hladnu peć, a vreme potrebne za dostizanje zadatih temperatura je ~70 min. Po isteku zadatih vremena aktivacije, uzorci su ostavljeni u peći da se ohlade do sobne temperature. Brzina hlađenja je iznosila ~1,5 °C/min.

Poređenje efikasnosti procesa izvedeno je na bazi stepena dehidroksilacije (D_{tg}), kvantitativnog pokazatelja transformacije kaolinita u MK, izračunatog prema jednačini (2.4), koji treba da bude $D_{tg} \sim 1$.

Na osnovu rezultata pucolanske aktivnosti i ostatka na situ od 45 µm iz daljeg razmatranja su izostavljeni termički aktivirani uzorci 60, 120 i 180 min na 750 °C.

3.2.2.1 Optimizacija termički aktivirane kaolinske gline mlevenjem

Nakon termičke aktivacije, metakaolin dobijen pri izabranim parametrima procesa, mleven je 10 min (oznaka MK ml) u nisko energetsom kugličnom mlinu i određena je raspodela veličine čestica, specifična površina i pucolanska aktivnost.

3.2.3 MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA

Mehanohemijaska aktivacija kaolinske gline je izvršena u konvencionalnom nisko-energetsom horizontalnom kugličnom mlinu, kapaciteta 20 kg. Reakciona posuda je izrađena od čelika, cilindričnog oblika, unutrašnjeg prečnika 360 mm i visine 340 mm (zapremina 0,0346 m³). Čelične kugle različitih prečnika, od 20 do 60 mm, su korišćene kao medijum za mlevenje. Ukupna masa kugli je iznosila 50,9 kg, tako da je odnos kugle:prah (BPR) bio približno 10:1. Ugaona brzina posude je podešena na 4,8 s⁻¹ (46 rpm). Uzorci kaolinske gline od po ~5 kg mleveni su u trajanju od 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 10 h i 20 h. Ovi uslovi mehanohemijske aktivacije su izabrani na osnovu prethodnih istraživanja (Mitrović and Zdujić, 2014).

Usled neznatnih promena pucolanske aktivnosti i ostatka na situ od 45 µm pri mehanohemijskoj aktivaciji, iz daljeg razmatranja su izostavljeni uzorci mleveni 30 min, 1 h, 2 h i 4 h.

3.3 EKSPERIMENTALNE METODE

Promene kaolinske gline do kojih dolazi tokom termičke i mehanoheмиjske aktivacije, praćene su kroz promene mineraloškog sastava, termičkog ponašanja, strukture, raspodele veličine čestica, specifićne površine i morfologije sledećim metodama:

3.3.1 Određivanje mineraloškog sastava metodom rendgenske-difrakcije (XRD)

3.3.1.1 Kvalitativno određivanje

Mineraloški sastav uzoraka određen je rendgenskom difrakcijom praha na difraktometru Philips PW 1710, sa Ni-filterom, korišćenjem rendgenske cevi sa bakarnom antikatodom, odnosno upotrebom monohromatskog CuK_α zraćenja zraćenja ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Merenje je izvršeno u opsegu $4-90^\circ 2\theta$ (korak: $0,02^\circ 2\theta$, vreme zadržavanja: 0,8 s po koraku). Radni uslovi snimanja: napon 40 kV, jaćina struje 30 mA. Na osnovu vrednosti odgovarajućih intenziteta difrakcionih maksimuma $I_{(hkl)}$ rendgenograma i međuravanskih rastojanja $d_{(hkl)}$, upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS standardima (JCPDS kartice za kaolinit 89-6538; kvarc 89-8934, liskune 88-0971), identifikovane su kristalne faze.

3.3.1.2 Kvantitativno određivanje

Procena semikvantitativnog mineraloškog sastava zasnovana je na karakteristićnom piku svakog minerala u kombinaciji sa hemijskim sastavom (Kakali et al., 2001). Sadržaj liskuna (muskovita) je izraćunat na osnovu sadržaja K_2O određenog hemijskom analizom, jer u uzorku XRD metodom nisu identifikovane druge faze koje mogu sadržati K_2O . Na osnovu sadržaja Al_2O_3 , određenog hemijskom analizom, nakon oduzimanja vrednosti Al_2O_3 koja ulazi u sastav liskuna (muskovita), određen je sadržaj kaolinita. Sadržaj kvarca određen je oduzimanjem od sadržaja SiO_2 , određenog hemijskom analizom, vrednosti SiO_2 koje ulaze u sastav kaolinita i liskuna.

3.3.1.3 Određivanje stepena kristaliniteta kaolinita

Određivanje stepena kristaliniteta kaolinita izvršeno je merenjem položaja i intenziteta određenih pikova u opsegu od 18 do $23^\circ 2\theta$, prema FWHM metodi (Tironi et al., 2014b), (Aparicio and Galan, 1999).

3.3.2 Određivanje termičkih promena termogravimetrijskom i diferencijalno-termičkom metodom (TG/DTA)

Termičke promene uzoraka određene su simultanom TG/DTA metodom na instrumentu SDT Q600 (TA Instruments), pri brzini zagrevanja $20^\circ\text{C}/\text{min}$, u intervalu od sobne temperature do 1100°C , u dinamićkoj atmosferi azota, sa protokom od $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Masa uzoraka je između 18 i 24 mg .

3.3.3 Određivanje strukturnih promena metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR)

Strukturne promene uzoraka određene su na FTIR spektrometru Nicolet 6700 Thermo Scientific u opsegu od 4000-400 cm^{-1} . Uzorci su sprašeni sa suvim kalijum-bromidom do maksimalne veličine čestica od 0,25 μm . Sprašena smeša je presovana ručnom presom u trajanju od najmanje 15 s, kako bi se dobila tableta (prečnik 7 mm). Spektralna podešavanja su sprovedena pomoću softvera OMNIC.

3.3.4 Određivanje raspodela veličine čestica (PSD) laser - granulometrijskom metodom

Raspodela veličine čestica uzoraka određena je laserskim granulometrom Malvern Mastersizer 2000, opsega od 0,02 do 2000 μm , dispergovanjem uzorka u vazduhu. Određivanje distribucije veličine čestica je izračunata pomoću programa integrisanog u sistem Mastersizer 2000.

3.3.5 Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET metoda) i poroznosti

Specifična površina uzoraka određena je na Micromeritics ASAP 2020 instrumentu. Pre ispitivanja, uzorci su degazirani na 150 $^{\circ}\text{C}$, 10 h pod sniženim pritiskom. Specifična površina uzoraka je izračunata prema Bruner-Emet-Teler (Brunauer-Emmet-Teller-BET) metodi iz linearnog dela adsorpcionih izoterma.

Iz desorpcionog dela izoterma, prema Baret-Džojner-Halendovoj (Barrett - Joyner - Halenda) metodi izračunata je zapremina mezopora (V_{meso}), dok je zapremina mikropora (V_{micro}), izračunata iz α -S dela. Ukupna zapremina pora (V_{total}) je izračunata pri uslovima $p/p_0 = 0.998$, gde p i p_0 predstavljaju ravnotežni i saturacioni pritisak gasa na temperaturi adsorpcije.

3.3.6 Određivanje morfologije metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetska disperznom spektroskopskijom (SEM-EDS)

Morfologija uzoraka, kao i podaci o teksturi površine, veličini čestica i hemijskom sastavu uzorka, dobijeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) JEOL JSM-6610LV sa EDS detektorom (model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAEnergy 350 Microanalysis System). Pre analize, uzorci su oblikovani na podlozi i naparavani u vakuumu, tj. prekriveni tankim slojem (15-25 nm) zlata. Radni uslovi snimanja: napon ubrzanja elektrona od 20 keV, emisiona struja 35 μA .

3.3.7 Određivanje hemijskog sastava metodom energetske disperzivne rendgensko-fluorescentne spektroskopije (ED XRF)

Hemijski sastav uzoraka određen je ED XRF metodom na instrumentu Oxford ED 2000. Uzorci (10 g) su samleveni u vibracionom mlinu HERZOG HSM 100H u trajanju od 30 s. Metalne posude su do vrha napunjene sprašenom bornom kiselinom, na koju je u tankom, ravnomernom sloju nanet uzorak, sejanjem kroz sito 160 μm . Smeša je presovana u trajanju od 10 s, na presi T-40 SPECAC, kako bi se dobila tableta prečnika 40 mm. Podešavanja su sprovedena pomoću softvera XpertEase.

Gubitak žarenjem, određen je u skladu sa standardom SRPS EN 196-2:2008.

3.3.8 Određivanje sadržaja reaktivnog silicijum-dioksida (SiO_2)

Reaktivni SiO_2 predstavlja onaj deo SiO_2 koji je rastvorljiv nakon tretmana sa hlorovodoničnom kiselinom i ključalim rastvorom kalijum-hidroksida. Količina reaktivnog silicijum-dioksida određena je oduzimanjem od ukupnog sadržaja (određenog prema SRPS EN 196-2 t. 13.9) frakcije SiO_2 sadržane u nerastvornom ostatku u hlorovodoničnoj kiselini i kalijum-hidroksidu (određenog prema SRPS EN 196-2).

Sadržaj reaktivnog SiO_2 izračunat je prema sledećoj jednačini:

$$T_s = T_{s_{uk}} - T_{s_{no}} \quad (3.1)$$

gde je

$T_{s_{uk}}$ – sadržaj ukupnog SiO_2

$T_{s_{no}}$ – sadržaj SiO_2 u nerastvornom ostatku, a izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$T_{s_{no}} = ((m_1 - m_2) / m_{uz}) \cdot 100 \quad (3.2)$$

m_1 - masa nerastvornog ostatka određenog prema standardu SRPS EN 196-2, t. 10;

m_2 - masa nerastvornog ostatka nakon uparavanja sa HF, prema SRPS EN 196-2, t.13.6.1;

m_{uz} - masa uzorka za ispitivanje nerastvornog ostatka prema SRPS EN 196-2 t. 10.2.

3.4 ODREĐIVANJE PUCOLANSKE AKTIVNOSTI

Pucolanska aktivnost je određena indirektnom metodom, merenjem čvrstoće pri pritisku maltera u skladu sa standardom SRPS B.C1.018:2001.

Malterne mešavine su pripremljene mešanjem hidratisanog kreča, MK ili AK, standardnog peska i vode u masenom odnosu 1:2:9:1.8. Malterne mešavine su ugrađene u kalupe, pri čemu su za svaku mešavinu dobijene tri epruvete dimenzija 40 mm x 40 mm x 160 mm.

Kalupi sa epruvetama su negovani 24 h \pm 15 min u vlažnom prostoru, na temperaturi (20 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ i relativnoj vlažnosti najmanje 90 %). Nakon ovog perioda, kalupi sa epruvetama su odloženi u zagrejan termostat do temperature od (55 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$, gde su negovani 5 dana \pm 20 h. Pola sata pre samog ispitivanja epruvete se izvađene iz kalupa i ostavljene u prostoru

gde je temperatura (20 ± 2) °C i relativna vlažnost najmanje 90 %. Čvrstoće pri pritisku nakon 7 dana određene su u skladu sa SRPS EN 196-1:2008.

3.5 PRIMENA MK I AK U CEMENTNIM KOMPOZITIMA

3.5.1 POLAZNI MATERIJALI

U cementnim kompozitima korišćeni su sledeći materijali:

- portland cement PC 42,5R (CEM I 42,5R), fabrike cementa Lafarge BFC, Beočin.

U Tabeli 3.1 su prikazane hemijske i fizičke svojstva portland cementa, određene prema standardima SRPS EN 196-2:2008, SRPS EN 196-3:2010, SRPS EN 196-6:2011, SRPS B.C8.023:1997, kao i mineraloški sastav, određen na osnovu Bogue proračuna.

- mineralni dodaci metakaolin i amorfni kaolin.
Nakon završetka prve faze istraživanja, na osnovu analize rezultata pucolanske aktivnosti i rezultata svih primenjenih metoda kojima su praćene promene kaolinske gline pri termičkoj i mehanohemijskoj aktivaciji, izabrani su metakaolin i amorfni kaolin.
- CEN standardni pesak i destilovana voda.
- superplastifikator Sika ViscoCrete TECHNO 20S, proizvođača Sika Srbija doo, Šimanovci, za poboljšanje obradivosti i postizanje odgovarajućeg rasprostiranja kompozita.
- hidratisani kreč, proizvođača Jelen Do ad, Jelen Do, u cilju obezbeđenja dodatnog CH za reakciju sa pucolanskim materijalom.

Tabela 3.1 Hemijsko - fizička svojstva i mineraloški sastav portland cementa PC 42,5R

Hemijski sastav (mas. %)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Gubitak žarenjem
20,86	5,59	2,49	62,40	2,50	0,77	0,22	3,63	1,74
Fizička svojstva								
Ostatak na situ 45 μm			Zapreminska masa		Specifična površina (Blaine)			
2,8 %			3,12 g/cm ³		4120 cm ² /g			
Vreme vezivanja:								
Početak	120 min		Voda za standardnu			Stalnost zapremine -		
Kraj	150 min		konzistenciju 28,8 %			Le Schatellier 0,5 mm		
Mineraloški sastav (Bogue proračun (mas. %))								
C ₃ S			C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF	
54,3			18,8		10,6		7,6	

3.5.2 PRIPREMA CEMENTNIH KOMPOZITA

3.5.2.1 Sastav cementnih kompozita

Sastav mešavina cementnih kompozita prikazan je u Tabeli 3.2.

Referentna mešavina (oznaka PC) pripremljena je sa portland cementom bez dodatka MK ili AK, dok je u ostalim mešavinama zamena portland cementa iznosila od 10 do 50 %. Odnos voda/vezivo (v/v - 0,5) i vezivo/pesak (1:3) je održavan konstantnim. Na osnovu pretpostavke da se hidratacijom portland cementa oslobodi 20 % CH, kao i da se najbolje mehanička svojstva i najbrža potrošnja CH postižu kada MK reaguje sa CH u odnosu MK/CH=2 (Murat, 1983a), (Moropoulou et al., 2004), proračunato je kojim kompozitnim mešavinama i u kojoj količini je potrebno dodati CH, u obliku hidratisanog kreča, da bi se postiglo optimalno iskorišćenje i potpuna reakcija CH sa pucolanskim materijalom. U cilju poređenja uticaja dodatka CH, pripremljene su mešavine bez dodatka istog.

Tabela 3.2 Sastav mešavina cementnih kompozita

Oznaka	Cement, (g)	MK, (g)	AK,(g)	Pesak, (g)	Voda, (ml)	Hidratirani kreč, (g)	Superplastifikator, (ml)
PC	450	-	-	1350	225	-	-
MK 10	405	45	-	1350	225	-	0,5
MK 20	360	90	-	1350	225	-	1,75
MK 30	315	135	-	1350	225	-	3,62
MK 30 CH	315	135	-	1350	225	5	3,90
MK 40	270	180	-	1350	225	-	6,00
MK 40 CH	270	180	-	1350	225	36	7,13
MK 50	225	225	-	1350	225	-	8,50
MK 50 CH	225	225	-	1350	225	68	11,1
AK 10	405	-	45	1350	225	-	-
AK 20	360	-	90	1350	225	-	1,50
AK 30	315	-	135	1350	225	-	3,15
AK 30 CH	315	-	135	1350	225	5	3,32
AK 40	270	-	180	1350	225	-	5,12
AK 40 CH	270	-	180	1350	225	36	6,10
AK 50	225	-	225	1350	225	-	7,20
AK 50 CH	225	-	225	1350	225	68	9,40

Da bi se ispitala poboljšanja do kojih dolazi dodatnim mlevenjem nakon termičke aktivacije kaolinske gline, pripremljene su mešavine kompozita sa mlevenim MK (MK ml), istog

sastava i na isti način kao i sa nemlevenim metakaolinom, za normalan režim nege, starosti 28 dana.

3.5.2.2 Priprema cementnih kompozita

Spravljanje mešavina cementnih kompozita je sprovedeno u laboratorijskoj mešalici zapremine 5 l, prema standardu SRPS EN 196-1:2008.

Nakon spravljanja referentnog portland cementnog maltera, određeno je rasprostiranje koje je iznosilo 164 mm. Ovaj parametar je održavan konstantnim (± 10 mm) za ostale kompozitne mešavine. Za postizanje navedenog rasprostiranja, u određene kompozitne mešavine je dodat superplastifikator.

Nakon određivanja količine superplastifikatora potrebne za postizanje definisanog rasprostiranja, mešavine cementnih kompozita sa MK su pripremljene tako što je superplastifikator dodat u vodu, a potom vezivo, pa pesak uz kontinualno mešanje.

U slučaju kompozitnih mešavina sa AK utvrđeno je da uobičajenim dodavanjem superplastifikatora direktno u vodu, mešavina postaje razređena, zatim dobija dobru obradivost i konzistenciju, koja se daljim mešanjem gubi i mešavina postaje plastična i teško obradiva. Dodatnim ukapavanjem superplastifikatora ne dolazi do promene konzistencije. Zbog toga je promenjen način spravljanja mešavina, tako što je u vodu dodato vezivo, pa uz kontinualno mešanje pesak, a superplastifikator tek poslednji minut mešanja.

Mešavine su ugrađivane u kalupe, pri čemu su za svaku mešavinu dobijene tri epruvete dimenzija 40 mm x 40 mm x 160 mm. Ugrađivanje je izvršeno vibriranjem na vibro-stolu u trajanju od 2 min.

Prosečna temperatura u toku spravljanja kompozitnih mešavina iznosila je 21 °C, a relativna vlažnost vazduha oko 55 %.

3.5.2.3 Režimi nege

U cilju poređenja uticaja različitih režima nege na mehanička svojstva cementnih kompozita primenjen je normalni režim i autoklaviranje.

U oba slučaja, epruvete su 24 h negovane u vlažnom prostoru (temperatura (20 ± 1) °C, relativna vlažnost najmanje 90 %), a potom su izvađene iz kalupa i:

- potopljene u vodu, temperature (20 ± 1) °C, u kojoj su negovane sve do predviđenog termina ispitivanja (2, 28 i 90 dana) za normalan režim nege, ili
- stavljene u autoklav, na temperaturu od 216 °C, pritisak 2 MPa u trajanju od 4 h, za autoklavirani režim nege. Epruvete su ostavljane u autoklavu do hlađenja.

3.5.3 PRIPREMA CEMENTNIH PASTI

3.5.3.1 Sastav cementnih pastii

Za ispitivanje proizvoda hidratacije, kao i poroznosti i raspodele veličina pora, pripremljene su cementne paste čiji je sastav prikazan u Tabeli 3.3. Primenjen je odnos voda-vezivo (v/v) 0,4, jer je ovaj odnos u pasti, približno ekvivalentan odnosu v/v 0,5 u cementnim kompozitima (Scrivener et al., 2004). Polazeći od istih pretpostavki kao pri pripremi mešavina cementnih kompozita, proračunata je količina CH koju je potrebno dodati pastama.

U cilju određivanja promena do kojih dolazi primenom metakaolina mlevenog nakon termičke aktivacije (MK ml), pripremljene su cementne paste za određivanja proizvoda hidratacije, istog sastava i na isti način kao i sa nemlevenim metakaolinom, za normalan režim nege. Na pastama su određeni proizvodi hidratacije termičkim metodama (t. 3.5.4.3)

Tabela 3.3 Sastav cementnih pasti

Oznaka	Cement, (g)	MK, (g)	AK, (g)	Hidratisani kreč, (g)	Voda, (ml)
PC	500	-	-	-	200
MK 20	400	100	-	-	200
MK 30 CH	350	150	-	5	200
MK 50 CH	250	250	-	75	200
AK 20	400	-	100	-	200
AK 30 CH	350	-	150	5	200
AK 50 CH	250	-	250	75	200

3.5.3.2 Priprema pasti

Cementne paste pripremljene su mešanjem u laboratorijskoj mešalici zapremine 5 l. Vreme mešanja komponenata cementnih pasti iznosilo je 3 min. Paste su bez nabijanja ili protresanja ugrađivane u kalupe, dimenzija 50 mm x 50 mm x 50 mm, pri čemu su za svaku pastu dobijene tri epruvete.

3.5.3.3 Režimi nege

Za cementne paste primenjen je normalni režim nege (starost uzoraka 28 dana) i autoklaviranje, identično primenjenim režimima za kompozitne mešavine.

3.5.3.4 Zaustavljanje reakcije hidratacije

Nakon isteka predviđenog perioda negovanja, epruvete su zdrobljene na veličinu čestice približno 5-10 mm i u cilju zaustavljanja reakcije hidratacije, potopljene u aceton na 24h. Kako bi se otklonio aceton uzorci su ostavljeni u sušnici na 60 °C tokom 24h. Nakon sušenja odvojeni su uzorci za ispitivanje raspodele veličine pora.

Uzorci za određivanja proizvoda hidratacije su mleveni 60 s u oscilatornom mlinu Herzog HSM 100, tako da prođu kroz sito od 45 μm . Na navedenim uzorcima izvršeno je određivanja proizvoda hidratacije ispitivanjem DTA/TG i XRD metodama.

3.5.4 ISPITNE METODE

3.5.4.1 Mehanička svojstva

Čvrstoće pri pritisku kompozitnih mešavina određene su u skladu sa standardom SRPS EN 196-1:2008 na hidrauličnoj presi TONITECHNIC, tip 2011, mernog opsega do 300 kN. Rezultati su dobijeni kao srednja vrednost čvrstoća pri pritisku šest merenja, za svaki uzorak. Čvrstoće pri pritisku su ispitivane pri starostima 2, 28 i 90 dana za normalni režim nege i nakon završetka autoklaviranog režima nege.

3.5.4.2 Određivanja proizvoda hidratacije XRD metodom

Određivanje proizvoda hidratacije sprovedeno je rendgenskom difrakcijom praha na difraktometru Philips PW 1050, sa Ni-filterom, korišćenjem rendgenske cevi sa bakarnom antikatodom, odnosno upotrebom monohromatskog CuK_{α} zračenja ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Merenje je izvršeno u opsegu $5\text{-}60^{\circ} 2\theta$ (korak: $0,05^{\circ} 2\theta$, vreme zadržavanja: 10 s po koraku). Radni uslovi snimanja napon 40 kV, jačina struje 30 mA. Na dobijenim difraktometrima, pomoću programskog paketa EVA v.9.0 i uz pomoć kristalografske baze PDF-2 identifikovane su kristalne faze. Primenjene su sledeće PDF-2 kartice:

- 86-0402 Alit;
- 77-0409 Belit;
- 87-0673 Portlandit;
- 86-2343 Kalcit;
- 83-2466 Kvarc;
- 72-0646 Etringit;
- 80-1579 Stratlingit;
- 50-1607 Monosulfoaluminat;
- 11-0203 Tetra kalcijum alumino hidrat;
- 89-6538 Kaolinit;
- 85-1378 Alit;
- 87-1256 Belit;
- 77-0960 Jaffeit;
- 11-0211 α -dikalcijum silika hidrat;
- 85-0794 Kvarc;
- 89-6459 Tobermorit 9A;
- 32-0151 Hidrogarnet;
- 73-1933 CAS_4H_2 ;
- 72-2284 Volastonit.

3.5.4.3 Određivanja proizvoda hidratacije termičkim metodama

Termičke analize su sprovedene na instrumentu SDT Q600 (TA Instruments), pri brzini zagrevanja $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u intervalu od sobne temperature do $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, u dinamičkoj atmosferi azota, sa protokom od $100 \text{ cm}^3/\text{min}^1$. Masa uzoraka je bila $23 \pm 3 \text{ mg}$.

Na osnovu DTA analize, koja daje opsege koji odgovaraju termičkom razlaganju (dehidratacija, dehidroksilacija i dekarbonizacija) različitih faze u pastama i TG analize,

koja meri gubitak mase usled razlaganja, izvršeno je kvalitativno određivanje proizvoda hidratacije.

Za kvantitativno određivanja sadržaja CH u svim pastama, sprovedena je DTA analiza čistog CH (Ca(OH)_2 p.a.). Sadržaj Ca(OH)_2 p.a. odgovara površini dehidroksilacionog pika određenoj pomoću metode tangenti. Površina pika Ca(OH)_2 p.a. upoređena je sa površinama dehidroksilacionih pikova u svim pastama i izračunat je sadržaj CH u pastama.

3.5.4.4 Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora

Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora sprovedeno je metodom utiskivanja žive. Uzorci cementnih pasti, veličine do 5 mm, ispitani su na uređaju AutoPore IV 9500, Mercury porosimeter, Micromeritics (Nemačka). Merenje je sprovedeno u dva koraka za dva različite populacije pora. U prvom koraku primenjen je pritisak od 345 kPa kako bi živa ispunila veće pore u opsegu prečnika od 360 μm do 3,6 μm . Zatim je pritisak povećan do 228 MPa što omogućava ispunjavanja prečnika pora od 6 μm do 0,0055 μm .

IV REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati istraživanja i diskusija prikazani su kroz sledeća dva dela ovog poglavlja: termička i mehanohemijaska aktivacija kaolinske gline i svojstva i struktura cementnih kompozita.

4.1 TERMIČKA I MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA KAOLINSKE GLINE

Termičkom aktivacijom dobijen je metakaolin, a mehanohemijaskom aktivacijom amorfni kaolin. Različite metode aktivacije, termička i mehanohemijaska, dovode do različitih promena u sastavu, strukturi i morfološkim svojstvima kaolinske gline.

Promene kaolinske gline do kojih je došlo tokom aktivacije, praćene su kroz promene mineraloškog sastava, termičkog ponašanja, strukture, raspodele veličine čestica, specifične površine i morfologije.

4.1.1 MINERALOŠKI SASTAV

Promene mineraloškog sastava tokom termičke i mehanohemijaska aktivacije prikazane su na Slici 4.1 i u Prilogu 1.

Difraktogram polazne kaolinske gline ukazuje na prisustvo minerala kaolinita (K), niskotemperaturnog α -kvarca (Q), kao i minerala iz grupe liskuna (M). Na osnovu preklapanja refleksija kaolinita u opsegu $19-23^\circ 2\theta$ (020, $\bar{1}10$ i $11\bar{1}$), sa refleksijama kvarca 100 i liskuna $\bar{1}11$ nije moguće odrediti stepen kristaliniteta primenom Aparicio-Galan-Ferelove (Aparicio-Gala'n-Ferrell) ili Hinklijeve (Hinckley) metode (Chmielova and Weiss, 2002), koje su primenjivane u prethodnim istraživanjima (Ilić, 2010); (Ilić et al., 2010). Zato je za procenu stepena kristaliniteta kaolinita korišćena metoda bazirana na punoj širini na poluvisini refleksije kaolinita (K(001) na $12,4^\circ 2\theta$ i K(002) na $24,9^\circ 2\theta$) (eng. Full width at half maximum - FWHM) (Tironi et al., 2014b), (Aparicio and Galan, 1999). Primenom Lorencove funkcije (Prilog 2), dobijene su vrednosti indeksa FWHM (001) = 0,4 i FWHM (002) = 0,5, iz kojih se zaključuje da je struktura kaolinita neuređena (vrednosti indeksa $> 0,4$: neuređena struktura, vrednosti indeksa $< 0,3$: uređena struktura kaolinita). Druge metode za određivanje stepena kristaliniteta na osnovu XRD analize (Aparicio and Galan, 1999), nisu primenljive u ovom istraživanju, zbog prisustva nečistoća koje utiču na refleksije kaolinita.

Uticao primenjenih metoda aktivacije praćen je kroz promene mineralnih faza detektovanih u polaznoj kaolinskoj glini: kaolinita, liskuna i kvarca.

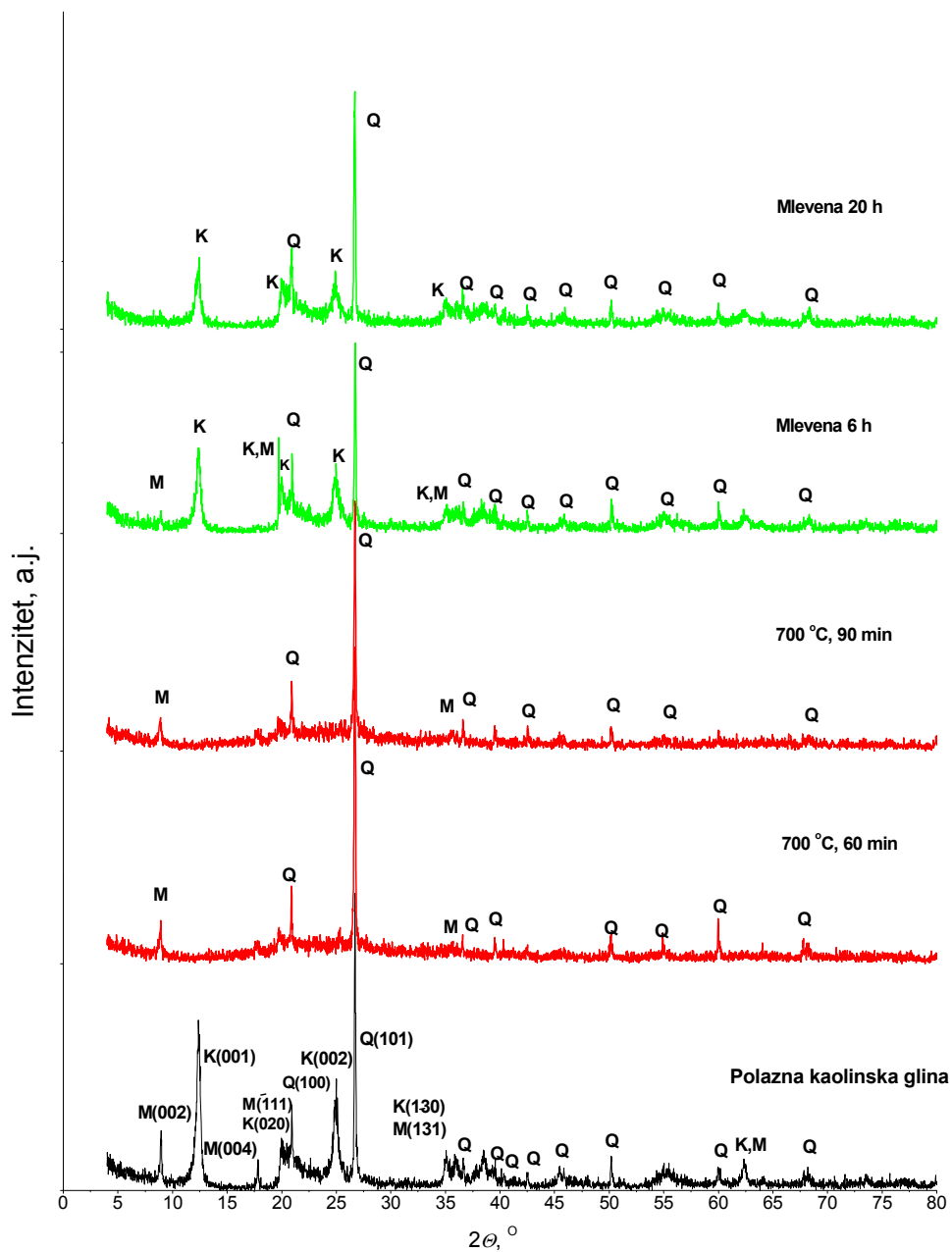
Difraktogrami termički aktiviranih kaolinskih glina 60 min i 90 min na 700°C i mehanohemijaski aktiviranih u trajanju od 6 h i 20 h, prikazani su na slici 4.1, jer su to uslovi pri kojima dolazi do izraženijih promena mineralnih faza.

Pri termičkoj aktivaciji u trajanju od 30 min na temperaturi od 700°C uočava se izostanak refleksija kaolinita K(001) i K(002). Produženjem vremena aktivacije i povećanjem

temperature, nema uočljivih promena, pa se može zaključiti da je u svim termički aktiviranim uzorcima, došlo do potpune transformacije kaolinita u metakaolinit. Intenzitet i širina refleksije liskuna M(002) se znatno smanjuje, sa produženjem vremena aktivacije sa 30 min na 90 min, što je posledica delimične amorfizacije liskuna (Prilog 3). Intenziteti refleksija kvarca ostaju nepromenjeni sa termičkim aktivacijom. Blago podignut intenzitet bazne linije u intervalu od 15 do 35 ° 2 θ ukazuje na povećan sadržaj amornog materijala (Fitos et al., 2015).

Mehanohemijska aktivacija dovodi do postepenog smanjenja intenziteta i neznatnog širenja bazalnih refleksija kaolinita. Za razliku od drugih istraživanja (Frost et al., 2001) (Vizcayno et al., 2010); (Mitrović and Zdujić, 2013); (Mitrović and Zdujić, 2014); (Hamzaoui et al., 2015b), u kojima se karakteristične refleksije kaolinita postepeno smanjuju sa vremenom mlevenja, a zatim nestaju, tokom mehanohemijske aktivacije ove kaolinske gline, nakon 20 h mlevenja, refleksije kaolinita su i dalje vidljive. To ukazuje da potpuna amorfizacija kaolinita nije postignuta. Nakon 6 h mlevenja intenzitet refleksije liskuna M(002) se smanjuje, dok se njihova širina povećava, a nakon 20 h mlevenja refleksija nestaje, što ukazuje da je došlo do potpune amorfizacije liskuna. Intenziteti dve najače refleksije kvarca Q(100) i Q(101) su neznatno smanjeni, nakon 6 sati mlevenja, dok sa produženim mlevenjem ostaju nepromenjeni, što pokazuje da nije došlo do promena na kvarcu u skladu sa istraživanjima (Frost et al., 2002); (Vizcayno et al., 2010).

Mineraloški sastav termički aktivirane kaolinske gline 30 min na 700 °C i mehanohemijski aktivirane 20 h je različit: kaolinit prisutan u polaznoj kaolinskoj glini termičkom aktivacijom je prešao u metakaolinit, dok se mehanohemijskom aktivacijom samo deo kaolinita amorfizuje. Termička aktivacija ne dovodi do promena liskuna, za razliku od mehanohemijske aktivacije, pri kojoj dolazi do potpune amorfizacije liskuna.



Slika 4.1 Difraktogrami polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 i 90 min na 700 °C i mehanochemijski aktiviranih 6 h i 20 h (K - kaolinit, M - liskuni, Q - kvarc)

4.1.2 TERMIČKE PROMENE

Promene termičkog ponašanja kaolinske gline do kojih je došlo aktivacijom kaolinske gline praćene su preko faznih transformacija (DTA) i promena u masi (TG). Na slici 4.2 prikazani su izabrani uzroci u kojima su izraženije promene, a u Prilogu 4 i 5 su prikazani svi uzorci.

Na TG/DTA grafiku polazne kaolinske gline utvrđene su sledeće promene:

- gubitak mase ispod ~ 100 °C, usled oslobađanja površinski vezane vode (endotermni pik na ~ 68 °C na DTA),
- gubitak mase od ~ 100 °C do 350 °C, nastao zbog reorganizacije u oktaedarskom sloju, usled početka procesa predehidroksilacije (endotermni pikovi na 132 °C i 238 °C na DTA) (Kakali et al., 2001).
- gubitak mase u opsegu od 350 °C do 750 °C, usled dehidroksilacije kaolinita, (endotermni pik na 514 °C na DTA)
- rekristalizacija MK i formiranje spinel struktura (egzotermni pik na ~ 987 °C) (Cheng et al., 2012); (Chakraborty, 2014).

U ramenu glavnog endoternog pika postoji i jedva uočljiv pik na ~ 573 °C koji odgovara transformaciji kvarca iz α - u β -oblik.

Prema istraživanju (Emmerich 2010) dehidroksilacija neuređenih kaolinita se odvija na temperaturama ispod 530 °C, što potvrđuje neuređenu strukturu kaolinita i u skladu je sa stepenom kristaliniteta utvrđenim XRD analizom.

Na DTA grafiku termički aktiviranih uzoraka utvrđeno je da karakteristični endotermni dehidroksilacioni pik nestaje pri aktivaciji 30 min na 700 °C, što ukazuje da je postignuta potpuna dehidroksilacija kaolinita. Nestanak endoternog pika uočava se i kod ostalih termički aktiviranih uzoraka (Prilog 4). U svim uzorcima izražen je pik na ~ 573 °C, koji odgovara transformaciji kvarca iz α - u β -oblik, kao i egzotermni pik na oko 984 °C, koji predstavlja transformaciju MK u spinel (Kristof et al., 1993); (Cheng et al., 2012).

Na TG grafiku termički aktiviranih uzoraka, ukupan gubitak mase od $1,5$ do $2,3$ % potiče od zaostale vode u kaolinskoj glini. Najveći gubitak mase je u temperaturnom intervalu od 450 °C do 850 °C, što se može objasniti da zaostala voda potiče uglavnom od hidroksilnih grupa liskuna (Gridi-Bennadji et al., 2008), čija dehidroksilacija nije u potpunosti završena, kao i od moguće zaostale kaolinitne faze.

Na DTA grafiku mehanohemijski aktiviranih uzoraka moguće je uočiti tri glavne promene:

- Povećanjem vremena mlevenja endotermni pik, koji nastaje usled reakcije dehidratacije površinski vezane vode, se širi i pomera ka višim temperaturama, u odnosu na polaznu kaolinsku glinu. Promene su posledica formiranja novih aktivnih površina i potiču od hidroksilnih grupa nastalih mehanohemijom dehidroksilacijom kaolinita (Dellisanti and Valdrè, 2008).

- Endotermni pik, koji potiče od dehidroksilacije kaolinita, pomera se ka nižim temperaturama (od 514 °C za polaznu kaolinsku glinu do 498 °C za uzorak mleven 20 h), postaje širi i njegova simetrija se smanjuje, usled povećanja defekata u oktaedarskoj strukturi, nastalih tokom mlevenja (Horvath et al., 2003); (Vizcayno et al., 2005); (Dellisanti and Valdrè, 2008); (Vaculikova et al., 2011). Smanjenje temperature dehidroksilacije se takođe pripisuje smanjenju veličine čestica i povećanju strukturne neuređenosti (Franco et al., 2003).

Postojanje dehidroksilacionog pika u uzorku mlevenom 20 h, ukazuje da je kristalna struktura kaolinita samo delimično narušena, odnosno da mehanohemijska amorfizacija i dehidroksilacija nije završena. Ova zapažanja su u saglasnosti sa drugim istraživanjima (Frost et al., 2003); (Horvath et al., 2003).

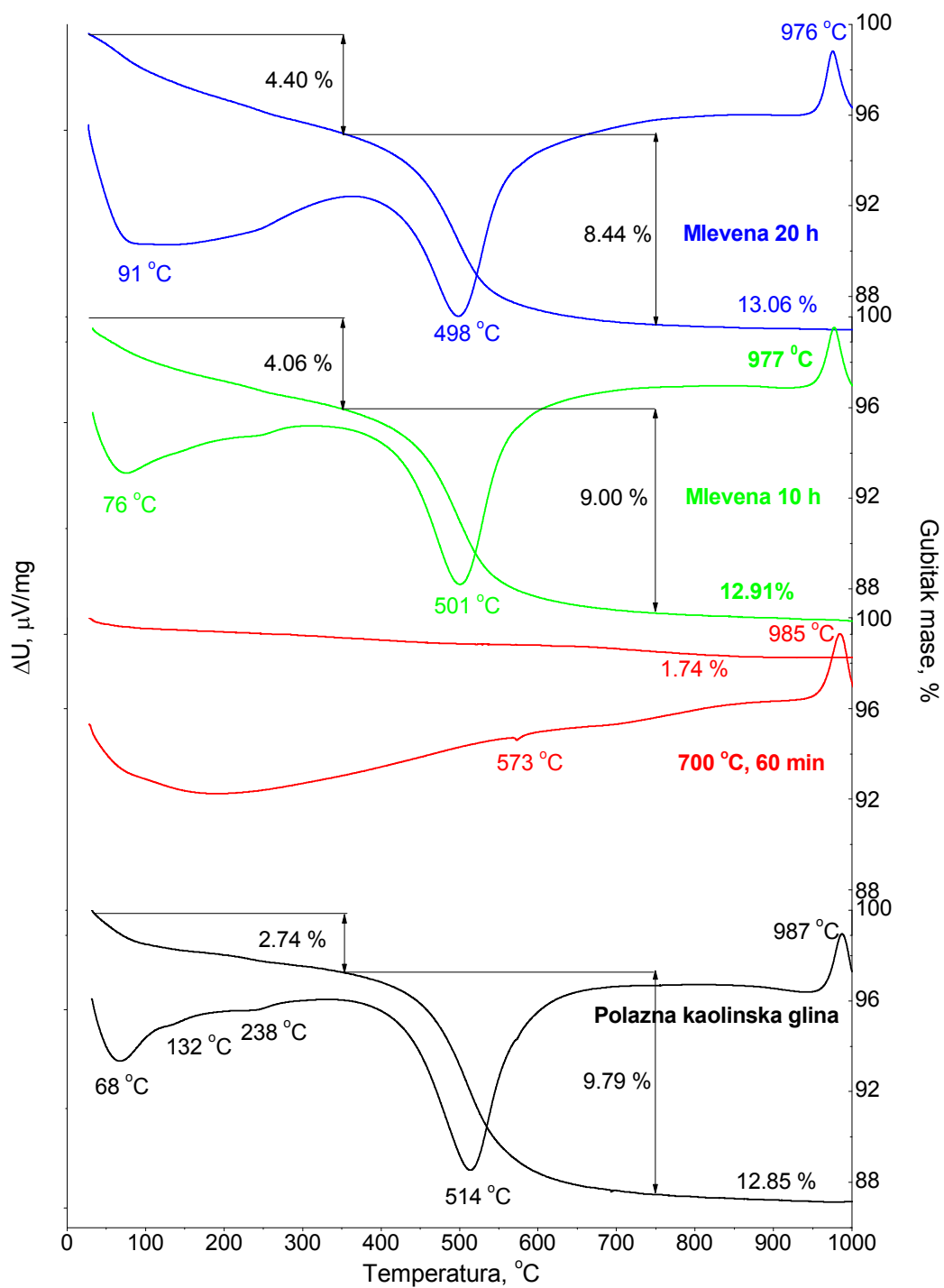
- Egzotermni pik se pomera ka nižim temperaturama (od 987 °C za polaznu kaolinsku glinu do 976 °C za mlevenu 20 h), usled deformacija Si-O-Al veza i nastanka spinel struktura, izazvanih mehanohemijskom aktivacijom (Kristof et al. 1993).

TG analiza mehanohemijski aktiviranih uzoraka pokazuje sledeće:

- gubitak mase koji potiče od površinski vezane i koordinisane vode (do 350 °C) se povećava sa povećanjem vremena mlevenja, usled izmeštanja hidroksilnih grupa, oslobođenih dehidroksilacijom kaolinita (Vizcayno et al., 2005).
- gubitak mase, koji potiče od dehidroksilacije kaolinita se smanjuje (opseg od 350 °C do 750 °C), usled smanjenog broja hidroksilnih grupa.

Blagi porast ukupnog gubitka mase od 12,85 % za polaznu kaolinsku glinu, do 13,06 % za uzorak mehanohemijski aktiviran 20 h, ukazuje da su se molekuli vode iz atmosfere vezali za aktiviranu površinu (Frost et al., 2001).

Rezultati termičke analize ukazuju da je pri termičkoj aktivaciji došlo do potpune dehidroksilacije kaolinita već na temperaturi od 700 °C, u trajanju 30 min (najniža primenjena temperatura i vreme aktivacije), dok pri mehanohemijskoj aktivaciji, povećanjem vremena mlevenja, povećava se stepen dehidroksilacije kaolinita, ali ni za 20 h mlevenja nije došlo do potpune dehidroksilacije. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.



Slika 4.2 Termička analiza polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanohemijski aktiviranih 10 h i 20 h

4.1.3 STRUKTURNE KARAKTERISTIKE

Strukturne karakteristike aktiviranih kaolinskih glina određene su infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR) i prikazane su na slici 4.3 i u Prilogu 6 i 7.

Na spektru polazne kaolinske gline identifikovane su karakteristične veze kaolinita na 3696 cm^{-1} , 3648 cm^{-1} i 3621 cm^{-1} (Van der Marel and Beutelspacher, 1976; Russell and Fraser 1994; (Saikia et al., 2003). Trake na 3696 cm^{-1} i 3648 cm^{-1} potiču od OH valencionih vibracija spoljnih hidroksilnih grupa (OuOH), dok traka na 3621 cm^{-1} potiče od valencionih vibracija unutrašnjih hidroksilnih grupa (InOH) (Frost et al., 2001), (Vaculikova et al., 2011), (Dellisanti and Valdrè, 2012), (Hamzaoui et al. 2015). Traka na 3670 cm^{-1} , koji potiče od OH valencionih vibracija i karakteristična je za kaolinit, nije detektovana.

Na spektru su uočene slabi intenziteti traka na 3474 cm^{-1} i 1646 cm^{-1} koje potiče od OH valencionih i HOH deformacionih vibracija adsorbovane vode.

U regionu Si-O valencionih vibracija uočene su trake na 1105 cm^{-1} (koja potiče od istezanja Si veze sa apikalnim O), 1033 cm^{-1} i 1009 cm^{-1} (istezanja Si veze sa bazalnim O u ravni). Prisustvo kvarca je potvrđeno trakama na 793 cm^{-1} , 754 cm^{-1} i 695 cm^{-1} . Ove trake potiču od dva tipa Si-O deformacionih vibracija - Si sa bazalnom O (793 cm^{-1}) i Si sa apikalnim O (754 cm^{-1} i 695 cm^{-1}).

U regiji koja pripada Al-OH deformacionim vibracijama (od 908 do 940 cm^{-1}) utvrđena je traka na 914 cm^{-1} , koja potiče od deformacija InOH vezanih za Al. Traka na 938 cm^{-1} , koja potiče od deformacija OuOH vezanih za Al nije detektovana.

Traka na 470 cm^{-1} potiče od Si-O-Si deformacionih vibracija, na 538 cm^{-1} predstavlja Si-O-Al^{VI} deformacione vibracije, dok na 431 cm^{-1} potiče od Si-O deformacionih vibracija.

Stepen kristaliniteta kaolinita može se proceniti na osnovu relativnih intenziteta veza u regionu OH valencionih i deformacionih vibracija, pa se stoga kaolinske gline mogu klasifikovati kao:

- uređene (visoko uređene) ako su sve trake OH valencionih i deformacionih vibracija jasno uočljive,
- delimično uređene, ako se mogu identifikovati pojedine trake OH- na 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} i 938 cm^{-1} ,
- slabo uređene, ako se može identifikovati samo jedna traka u blizini 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} i 938 cm^{-1} .

Na osnovu navedene podele (Vaculikova et al., 2011), može se zaključiti da je polazna kaolinska glina slabo uređena, jer identifikujemo samo jednu traku na 3648 cm^{-1} .

Pored toga, P_0 i P_2 indeksi, gde je P_0 odnos između intenziteta OH valencionih vibracija na 3620 cm^{-1} i 3700 cm^{-1} , a P_2 odnos između intenziteta traka na 3670 cm^{-1} i 3650 cm^{-1} , se takođe koriste za procenu kristaliniteta kaolinitne faze (Bich et al., 2009). Na osnovu

dobijenih vrednosti indeksa, $P_0 = 0,8$ i $P_2 = 0$ (traka na 3670 cm^{-1} nije detektovana), možemo zaključiti da je kaolinit neuređene strukture (Bich et al., 2009). Ovi rezultati potvrđuju XRD i DTA rezultate u vezi sa stepenom uređenosti kaolinske gline.

Termička aktivacija, na svim primenjenim temperaturama i vremenima zagrevanja, izaziva identične strukturne promene (Prilog 6):

- Odsustvo karakterističnih veza kaolinita, na 3696 cm^{-1} , 3648 cm^{-1} i 3621 cm^{-1} , koje nagoveštava završetak procesa dehidroksilacije.
- Pojava široke trake na $\sim 3446\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od HOH deformacionih vibracija i ukazuje na adsorbovanu vodu. Sa povećanjem vremena termičke aktivacije, intenzitet ove trake se smanjuje.
- Trake na 1105 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} su nestale, a nastala je nova traka na $\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ koja pripada amorfnom silicijumu (Chakraborty, 2014).
- Tri trake na 793 cm^{-1} , 754 cm^{-1} i 694 cm^{-1} su nestale, a pojavila se nova široka traka na $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara Al^{4+} - O vibracijama. To ukazuje da se koordinacioni broj Al menja sa šest u kaolinitu na četiri i pet u metakaolinitu. Takođe, nestajanje trake na 538 cm^{-1} , sugeriše da oktaedarska struktura Al prelazi u tetraedarsku i pentaedarsku u metakaolinitu (Chakraborty, 2014).
- Nastajanje trake na $\sim 547\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje vibracijama amornog aluminijum oksida (Chakraborty, 2014).

FTIR spektri mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina 6 h i 10 h su slični (Prilog 7), dok povećanje vremena mlevenja na 20 h dovodi do novih strukturnih promena.

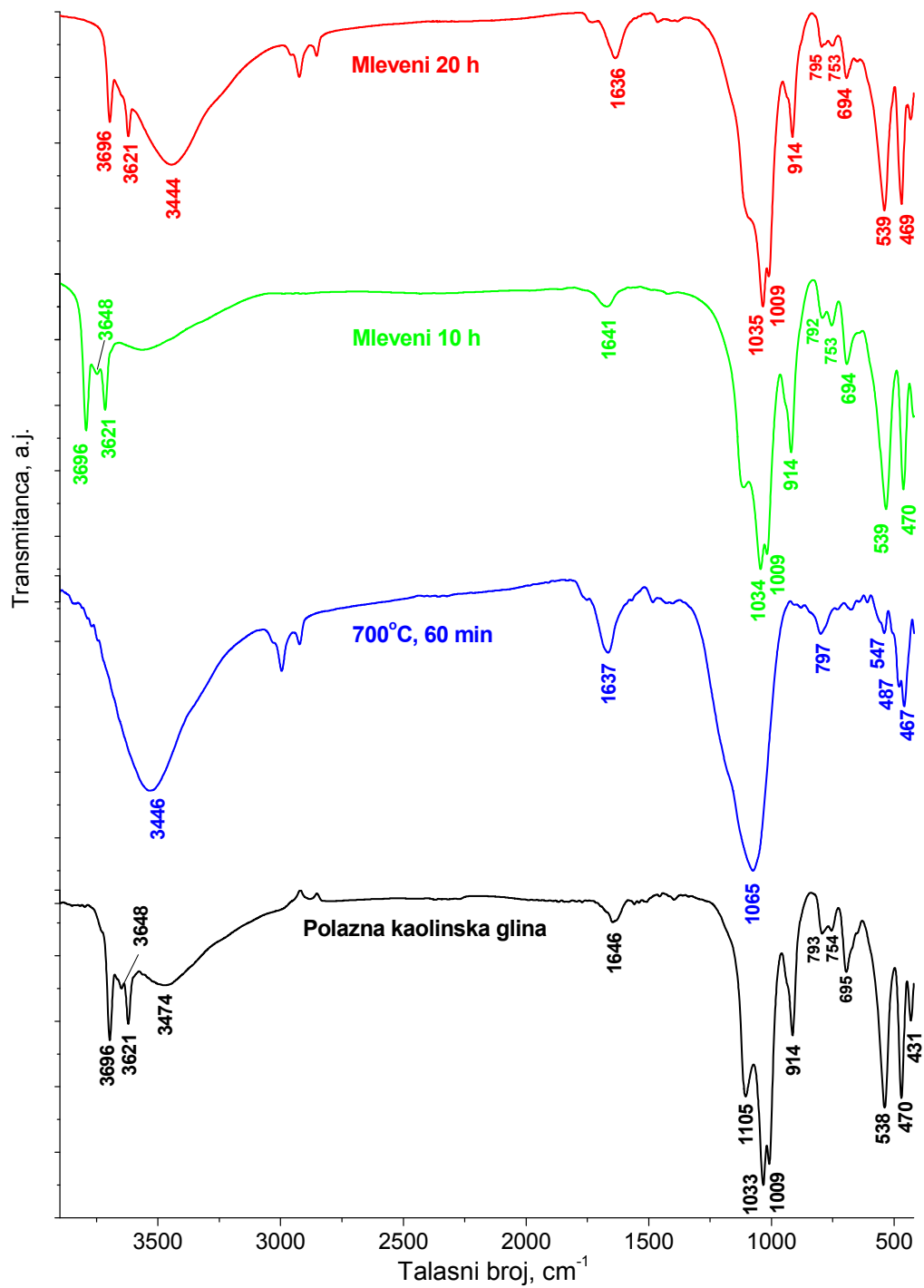
Na spektru uzoraka mlevenih 6 i 10 h, traka na 3648 cm^{-1} postepeno se smanjuje i potpuno nestaje nakon 20 h mlevenja, dok se intenziteti ostalih traka, koje potiču od OH valencionih vibracija, na 3696 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} i 914 cm^{-1} smanjuju. Objašnjenje za ovu pojavu je da mlevenje razara vodonične veze između slojeva kaolinita (Vizcayno et al., 2005), što izaziva smanjenje jačine veze između Si-O i Al-OH i dolazi do oslobađanja spoljnih hidroksilnih grupa. Postojanje traka koje potiču od OH valencionih i deformacionih vibracija je dokaz da i nakon 20 h mlevenja nije došlo do završetka procesa mehanohemijske dehidroksilacije i da je kaolinitna faza i dalje prisutna, što je u skladu sa rezultatima termičke i rendgensko-difrakcione analize.

Tokom mehanohemijske aktivacije, traka na 3444 cm^{-1} , koja potiče od HOH deformacionih vibracija, značajno se širi, dok se intenzitet trake na $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$, koja potiče od vode, nastale reakcijom osolobođenih hidroksilnih grupa, povećava (Makó et al., 2001); (Vizcayno et al., 2010); (Valášková et al., 2011); (Dellisanti and Valdrè, 2012). Ovi molekuli vode hidratizuju aktiviranu površinu kaolinitu izazvanu mehanohemijskom aktivacijom (Frost et al., 2001), što je potvrđeno i rezultatima termičke analize.

Mehanohemijaska aktivacija dovodi do razaranja Si-O veza što se može zaključiti nestankom valencione trake na 1105 cm^{-1} , kao i smanjenjem intenziteta ostalih traka u regionu Si-O vibracija na 1033 cm^{-1} i 1009 cm^{-1} , kao i traka na 793 cm^{-1} , 754 cm^{-1} i 694 cm^{-1} .

Postojanje trake na 539 cm^{-1} , koja potiče od Si–O–Al^{VI} deformacionih vibracija, sugeriše da je zadržana oktaedarska struktura aluminijumskog sloja u mehanohemijski aktiviranim uzorcima.

Tokom termičke aktivacije kod svih uzoraka došlo je do identičnih strukturnih promena - odsustva karakterističnih veza kaolinita i nastanka novih, koje pripadaju metakaolinitu. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima XRD i DTA/TG koji pokazuju potpunu amorfizaciju i dehidroksilaciju kaolinita i nastanak metakaolinita. FTIR spektri mehanohemijski aktiviranih uzoraka ukazuju da povećanjem vremena mlevenja na 20 h, dolazi do novih strukturnih promena - nestanka karakteristične veze kaolinita, prisutne u ostalim uzorcima. Ovi rezultati potvrđuju rezultate dobijene XRD i DTA/TG analizom da se produženim mlevenjem povećava amorfizacija i dehidroksilacija kaolinita.

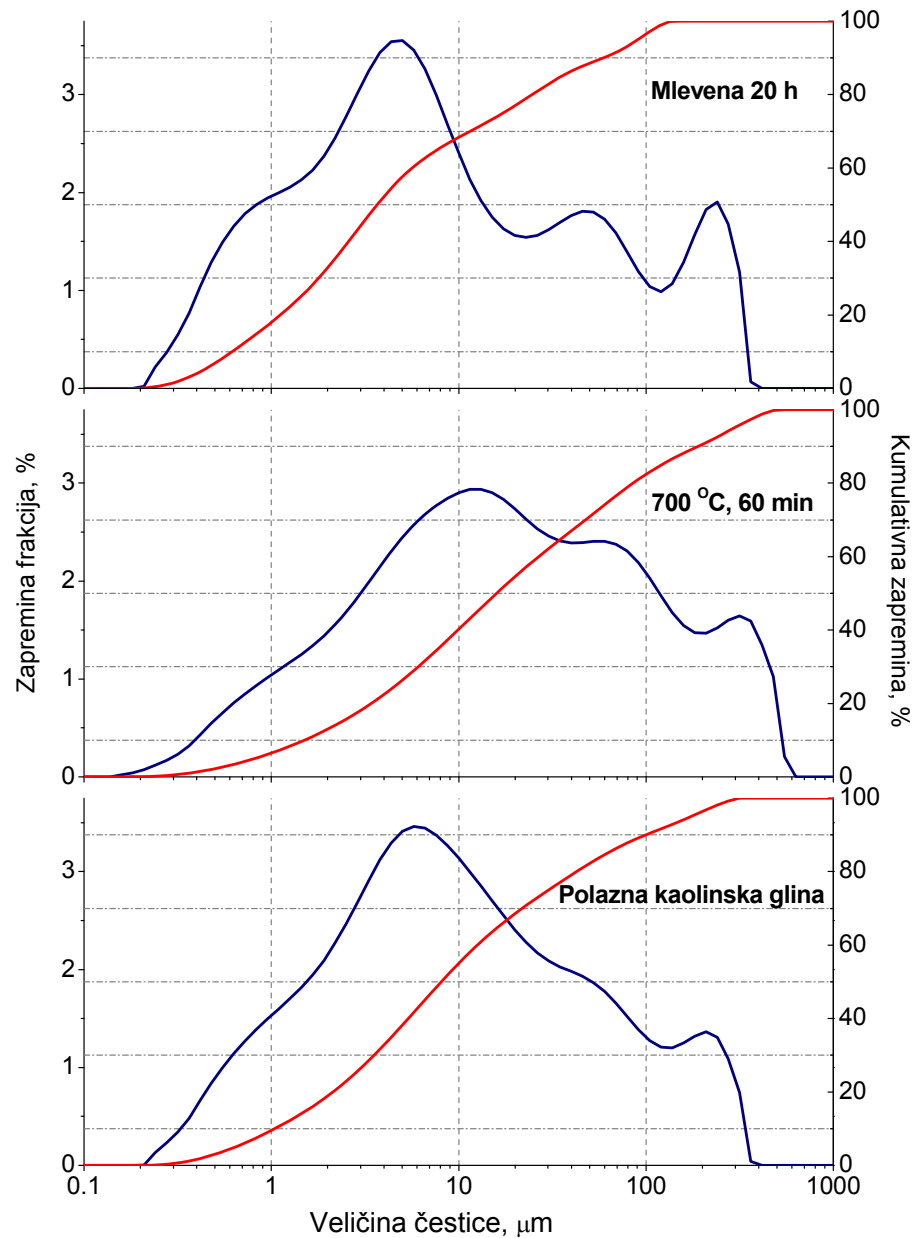


Slika 4.3 FTIR spektar polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mlevene 10 h i 20 h

4.1.4 RASPODELA VELIČINE ČESTICA

Uticaj termičke i mehanochemijske aktivacije na raspodelu veličine čestica prikazan je na slici 4.4. i u Prilogu 8 i 9.

Raspodela veličine čestica polazne kaolinske gline pokazuje bimodalnu distribuciju. Veličina čestica je u opsegu od 0,2-130 μm i od 130-382 μm sa maksimumom na 6 μm , odnosno 207 μm . Zapreminski srednji prečnik D [4,3], koji predstavlja srednju vrednost prečnika svih čestica, iznosi 32 μm .



Slika 4.4 Raspodela veličine čestica polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanochemijski aktivirane 20 h

Termička aktivacija dovodi do povećanog udela čestica većeg prečnika, što ukazuje da je došlo do aglomerizacije (Alujas et al., 2015) za sve primenjene temperature i vremena zagrevanja. Za termički aktiviranu glinu krive raspodele čestica su polimodalne - tri opsega veličina čestica, od 0,15 do 36 μm , od 36 do 207 μm i od 207 do 715 μm .

Srednja veličina čestica (d_{50}) se najviše povećava kod uzorka termički aktiviranog 90 min na 700 °C, sa 8,045 na 20,049 μm (Tabela 4.1). Najnižu vrednost d_{50} pokazuje uzorak termički aktiviran 60 min na 700 °C. Dobijeni rezultati su u skladu sa nalazima da tokom termičke aktivacije dolazi do procesa aglomerizacije i povećanja srednje veličine čestica (d_{50}) (Fabbri et al., 2013).

Tabela 4.1 Veličina čestice d_{10} , d_{50} , d_{90} polazne, termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline (d_{10} - 10 % zapreminske frakcije čestica je manje od ove vrednosti, d_{50} srednja veličina čestica, d_{90} - 90 % zapreminske frakcije čestica je manje od ove vrednosti)

Uzorak	d_{10} , μm	d_{50} , μm	d_{90} , μm	D [4,3], μm	Širina distribucije (d_{90} - d_{10}/d_{50}), μm
Polazna kaolinska glina	1,043	8,045	99,423	32,062	12,229
700 °C, 30 min	1,595	17,226	198,816	63,358	11,449
700 °C, 60 min	1,498	15,924	189,118	58,367	11,782
700 °C, 90 min	1,696	20,049	240,938	71,991	11,933
700 °C, 120 min	1,601	18,179	211,456	66,084	11,544
750 °C, 30 min	1,644	19,021	229,974	69,346	12,004
Mlevena 6 h	0,796	5,571	116,993	33,309	20,857
Mlevena 10 h	0,770	5,627	127,534	34,964	22,528
Mlevena 20 h	0,770	5,913	130,191	35,300	21,888

Mehanohemijaska aktivacija dovodi do značajnog smanjenja veličine čestica, pa stoga zapreminski udeo čestica između 6 and 120 μm , postaje manji. Takođe, zapreminski udeo sitnih čestica, do 5 μm , se povećava. Srednja veličina čestica se smanjuje sa 8,045 μm na 5,571 μm nakon 6 h mlevenja, a sa daljim produženjem mehanohemijске aktivacije (10 h i 20 h) promene su neznatne. Međutim, produženo mlevenje prouzrokuje postepenu aglomerizaciju čestica i povećanje frakcije krupnih čestica u odnosu na polaznu kaolinsku glinu, što je u skladu sa rezultatima (Sanchez-Soto et al., 2000); (Frost et al., 2001); (Makó et al., 2001); (Vdovic et al., 2010). Sličan trend je ranije uočen za kaolinske gline iz istog basena, mlevene pod istim uslovima (Mitrović and Zdujić, 2014).

Tokom termičke aktivacije u svim uzorcima došlo je do aglomerizacije, koja je najmanje izražena u uzorku aktiviranom 60 min na 700 °C, gde je i srednji prečnik čestica najmanji. Kod mehanohemijski aktiviranih uzoraka najmanji srednji prečnik čestica pokazuje uzorak aktiviran 6 h.

4.1.5 SPECIFIČNA POVRŠINA I POROZNOST

Specifična površina i poroznost polazne, termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline prikazana je u Tabeli 4.2.

Specifična površina, S_p , polazne kaolinske gline - 32,5 m²/g je veoma visoka, u poređenju sa kaolinskim glinama iz istog basena, korišćenim u prethodnim istraživanjima, 2 m²/g (Ilić, 2010) i 14,19 m²/g (Mitrović and Zdujić, 2014), kao i kaolinskim glinama koje se koriste za proizvodnju komercijalnog MK - 4,13 m²/g (Kovarik et al., 2015).

Tabela 4.2 Specifična površina, S_p , i poroznost V_{ukupno} V_{mezo} V_{mikro} D_{sr} D_{max} polazne, termički i mehanohemijski aktivirane kaolinske gline

Uzorak	S_p , m ² /g	V_{ukupno} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	D_{sr} , nm	D_{max} , nm
Polazna kaolinska glina	32,5	0,115	0,113	0,010	13,5	3,7
700 °C 30 min	25,8	0,110	0,108	0,008	13,8	3,7
700 °C 60 min	26,6	0,119	0,118	0,008	14,2	3,7
700 °C 90 min	25,4	0,104	0,102	0,008	15,0	3,8
700 °C 120 min	25,4	0,115	0,114	0,008	14,9	3,8
750 °C 30 min	22,4	0,112	0,110	0,008	16,4	3,6
Mlevena 6 h	38,4	0,109	0,106	0,012	10,1	3,8
Mlevena 10 h	38,0	0,118	0,116	0,014	13,2	4,0
Mlevena 20 h	49,8	0,145	0,142	0,016	10,8	3,8

Kako termička aktivacija dovodi do aglomerizacije čestica, može se očekivati smanjenje specifične površine. Međutim, u literaturi se mogu pronaći neslaganja po pitanju ovih rezultata. Naime, nekoliko istraživanja je istaklo postepeno smanjenje specifične površine sa termičkom aktivacijom (San Cristóbal et al., 2009); (Bich et al., 2009), dok drugi autori beleže rast (Varga and Trník, 2006); (Štubňa et al., 2006). Rezultati ovog istraživanja pokazuju da u uzorku termički aktiviranom 30 min na 700 °C, specifična površina opada za oko 20 % u odnosu na polaznu kaolinsku gline, a da sa produženim vremenom zagrevanja ne dolazi do značajnih promena. Sa povećanjem temperature na 750 °C, specifična površina opada za 32 % u odnosu na polaznu kaolinsku glinu, usled aglomerizacije čestica i sinterovanja (Fabbri et al., 2013); (Alujas et al., 2015).

Mehanohemijska aktivacija dovodi do smanjenja veličine čestica i povećanja specifične površine. Tokom mlevenja nastaju veoma porozna zrna sa veoma malim porama, tako da specifična površina, odnosno reaktivna površina, postaje veoma visoka. Kao što se može videti iz Tabele 4.2, specifična površina uzorka mlevenog 6 h je porasla 18 % u odnosu na

polaznu kaolinsku glinu, ali je ostala skoro ista kako se mlevenje nastavilo do 10 h. Međutim, sa produženim mlevenjem do 20 h, specifična površina je porasla dodatnih 31 %. Ovi nalazi su u suprotnosti sa dosadašnjim istraživanjima, gde u početnom periodu mlevenja dolazi do smanjenja čestica i povećanja specifične površine, a sa produženim mlevenjem do slaganja čestica i smanjenja specifične površine (Sanchez-Soto et al., 2000); (Makó et al., 2001); (Perrin-Sarazin et al., 2009); (Vdovic et al., 2010); (Mitrović and Zdujić, 2014) (Souri et al., 2015b).

Promene u morfologiji i veličini čestica, tokom mehanohemijske aktivacije, dovode do povećanja zapremine mezopora. S druge strane, mehanohemijska aktivacije izaziva narušavanje kristalne strukture oktaedarskih slojeva, omogućavajući povećanje zapremine mikropora, a samim tim povećanje ukupne poroznosti (Cristobal et al., 2009).

Termička aktivacija na svim temperaturama i vremenima dovodi do aglomerizacije i smanjenja specifične površine, najmanje izražene u uzorku aktiviranom 60 min na 700 °C, što je u saglasnosti sa rezultatima raspodele veličine čestica. Mehanohemijskom aktivacijom najveću specifičnu površinu pokazuje uzorak mleven 20 h.

4.1.6 SEM/EDS

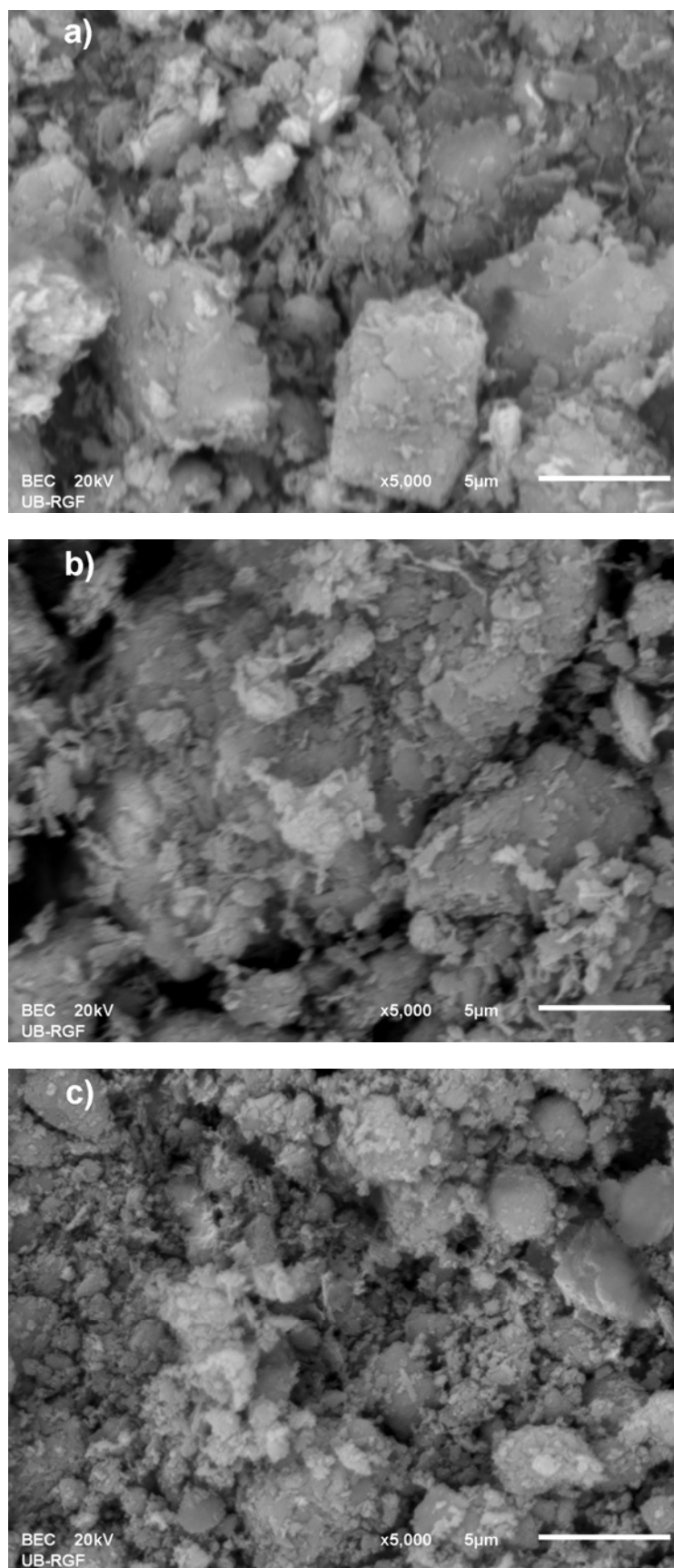
Promene morfologije čestica tokom termičke i mehanohemijske aktivacije prikazane su na slici 4.6, 4.7 i u Prilogu 10.

U polaznoj kaolinskoj glini, čestice imaju heksagonalni oblik kaolinita, sa jasno izraženom lamelarnom strukturom kristala kaolinita. Veći deo čestica ima veličinu ispod 10 μm , ali uočeni su i aglomerati čija veličina prelazi 50 μm .

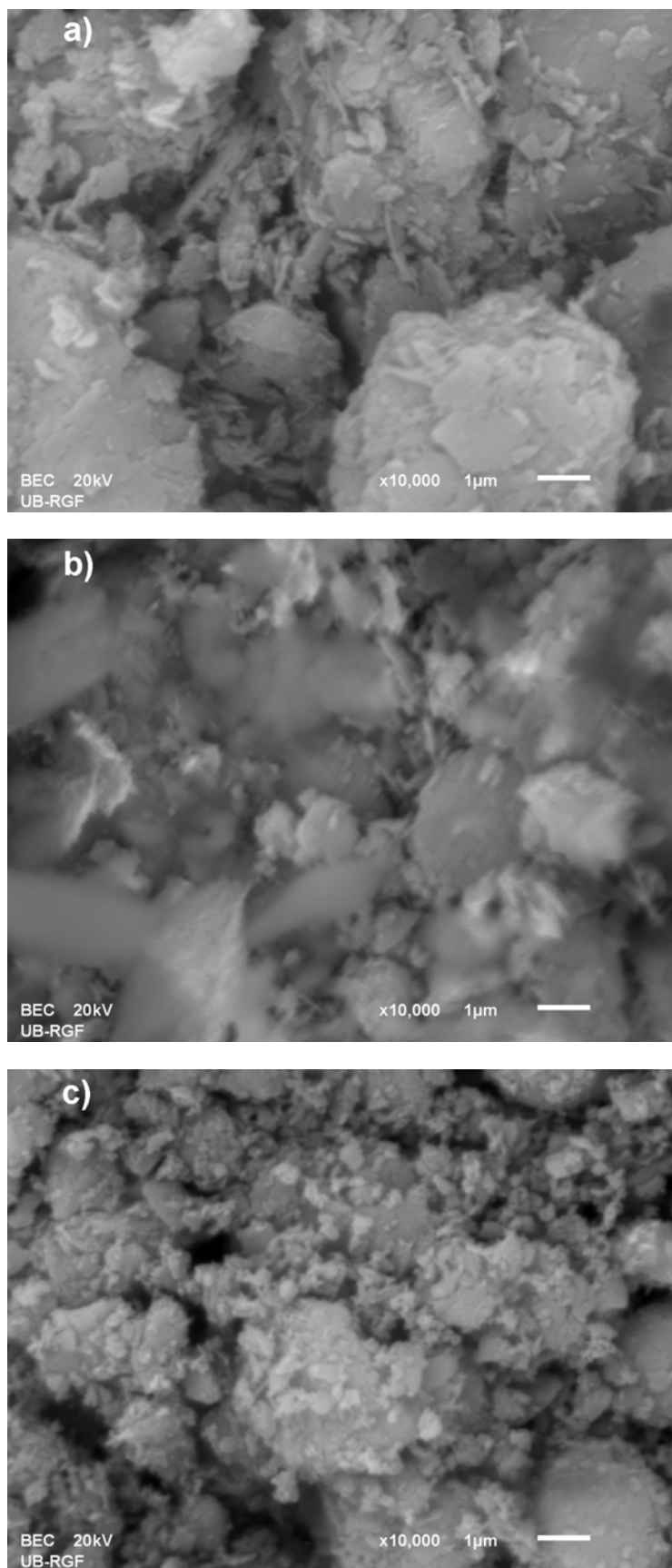
EDS spektar (Prilog 11) potvrđuje prisustvo Si, Al and O, koji su određeni hemijskom analizom. K_2O , TiO_2 i Fe_2O_3 su detektovani kao nečistoće.

Morfologija polazne kaolinske gline je delimično sačuvana nakon termičke aktivacije. Čestice su u vidu slomljenih ploča i uočljiva je njihova aglomerizacija, što je u skladu sa drugim istraživanjima (Vizcayno et al., 2010).

Morfologija mlevenih čestica se promenila usled mlevenja: čestica su postala zaobljene, neravnih površina i smanjene veličine. Lamelarna struktura kaolinita je prisutna i nakon 20 h mlevenja.



Slika 4.5 SEM fotografije (uvećanje 5000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h



Slika 4.6. SEM fotografije (uvećanje 10.000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h

4.1.7 HEMIJSKI SASTAV

Promene u hemijskom sastavu do kojih je došlo termičkom i mehanohemijskom aktivacijom prikazane su u tabeli 4.3.

Termičkom aktivacijom dolazi do potpune dehidroksilacije kaolinita, što se odražava na smanjenje gubitka žarenjem i povećanje sadržaja makroelemenata Al_2O_3 i SiO_2 , kao i ostalih oksida.

Mehanohemijskom aktivacijom dolazi do malog povećanja gubitka žarenjem, tako da je sadržaj makroelemenata i ostalih oksida sličan onom u polaznoj kaolinskoj glini.

Tabela 4.3 Hemijski sastav (mas. %) polazne kaolinske gline, termički aktivirane 60 min na 700 °C i mehanohemijski aktivirane 20 h

	Polazna kaolinska glina	Termički aktivirana 60 min na 700 °C	Mehanohemijski aktivirana 20 h
SiO_2	49,66	55,22	48,74
Al_2O_3	30,43	33,07	29,19
Fe_2O_3	3,78	5,23	4,74
CaO	0,65	0,85	1,20
MgO	0,48	0,61	0,25
Na_2O	0,10	0,33	0,33
K_2O	1,90	1,06	0,97
SO_3	0,01	0,01	0,01
P_2O_5	0,18	0,20	0,15
TiO_2	0,89	0,98	0,57
Gubitak žarenjem	11,90	1,47	12,89
ZBIR	99,97	99,03	99,04
Reaktivni SiO_2	19,52	38,40	29,52

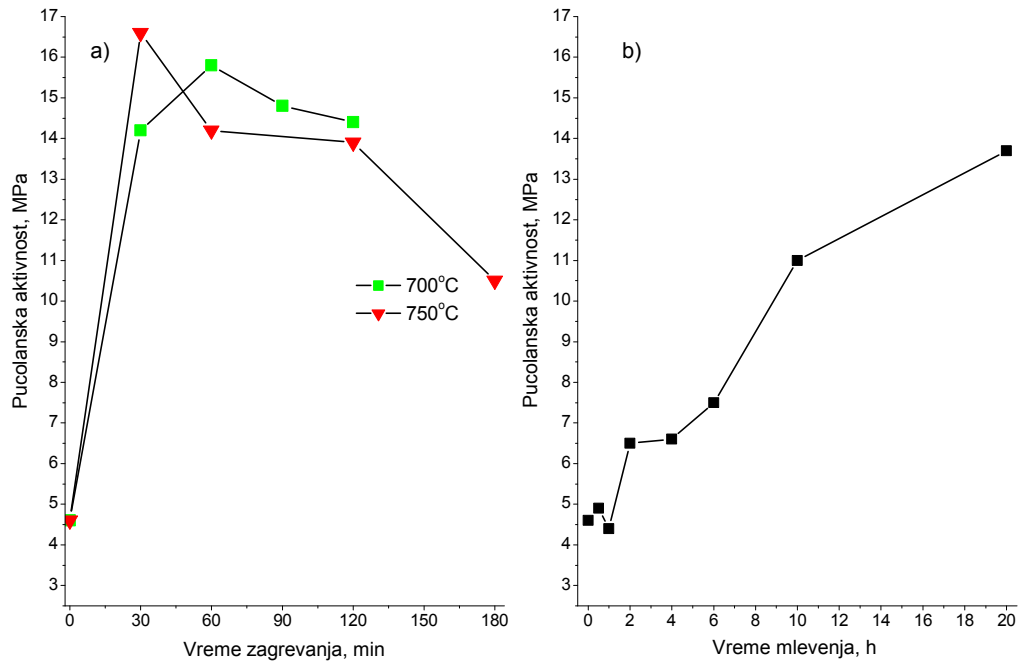
Sadržaj reaktivnog SiO_2 u polaznoj glini je visok, čime je još jednom potvrđen visok stepen neuređenosti gline.

Termičkom aktivacijom povećava se sadržaj reaktivnog SiO_2 za 97 %, dok je kod mehanohemisjki aktiviranog uzroka taj porast blaži, 51 %.

Sadržaj reaktivnog SiO_2 u metakaolinu i amorfnom kaolinu zadovoljava zahteve standarda SRPS EN 197-1, koji propisuje da pucolanski materijal mora imati najmanje 25,0 mas. %.

4.2 PUCOLANSKA AKTIVNOST

Pucolanska aktivnost termički i mehanohemijski aktiviranih uzoraka prikazana je na slici 4.7.



Slika 4.7 Pucolanska aktivnost a) termički aktiviranih uzoraka b) mehanohemijski aktiviranih uzoraka

Termički aktivirani uzorci na temperaturi od 700 °C pokazuju najveću pucolansku aktivnost za 60 min, a kako se vreme zagrevanja produžava, pucolanska aktivnost opada. Sa porastom temperature na 750 °C, najveća pucolanska aktivnost se postiže već nakon 30 min, dok produženo vreme zagrevanja dovodi do značajnog opadanja pucolanske aktivnosti. Kako su rezultati dobijeni XRD, TG/DTA i FTIR analizama pokazali da se potpuna amorfizacija kaolinita postiže za sve ispitivane temperature i vremena zagrevanja, pretpostavlja se da do opadanja pucolanske aktivnosti dolazi usled aglomerizacije čestica i sinterovanja (Fabbri et al., 2013); (Alujas et al., 2015). Visoka pucolanska aktivnost potiče od potpune amorfizacije kaolinita, što je potvrđeno povećanjem sadržaja reaktivnog SiO₂ za 97 % (za uzorak 700 °C, 60 min).

Pucolanska aktivnost mehanohemijski aktiviranih uzoraka, u prvih 10 h mlevenja, kontinuirano raste sa vremenom mlevenja, od 4,6 MPa do 11 MPa. Produženo mlevenje do 20 h izaziva dodatno povećanje pucolanske aktivnosti na 13,7 MPa. Strukturne promene, utvrđene XRD i FTIR metodama, su različite za period mlevenja do 10 h i produženo mlevenje na 20 h. Dok se u prvih 10 h mlevenja postiže delimična amorfizacija

kaolinita i liskuna, produženo mlevenje na 20 h dovodi do potpune amorfizacije liskuna. Takođe, specifična površina u prvih 10 h mlevenja raste za 18 % u odnosu na polaznu kaolinsku glinu, dok mlevenje produženo na 20 h dovodi do ukupnog porasta od 53 %. Rezultati pokazuju da se visoka pucolanska aktivnost, uporediva sa vrednostima dobijenim termičkom aktivacijom, može postići i mehanohemijском aktivacijom. Pucolanske aktivnosti, postignute primenom različitih postupaka aktivacije na istoj kaolinskoj glini, pokazuju da se delimična amorfizacija kaolinita, do koje je došlo mehanohemijском aktivacijom, može kompenzovati značajnim povećanjem specifične površine i potpunom amorfizacijom liskuna.

Takođe, rezultati pokazuju da postizanje skoro potpune dehidroksilacije kaolinita ne mora da bude najvažniji faktor za dostizanje visoke pucolanske aktivnosti (Ramezianpour 2014).

Poređenjem rezultata sa istraživanjem (Mitrović and Zdujić, 2014) sprovedenim na istom mlinu, pod istim uslovima mehanohemijске aktivacije, na kaolinskoj glini značajno različitog mineralošskog sastava (sa većim sadržajem nečistoća (40 % kvarc) i manjim sadržajem kaolinita), utvrđeno je da pucolanska aktivnost u oba slučaja raste sa vremenom mlevenja, kao i da se dostižu veoma bliske vrednosti pucolanske aktivnosti, bez obzira na mineraloški sastav polazne kaolinske gline. Međutim, u navedenom istraživanju je postignuta potpuna amorfizacija kaolinita, usled prisustva kvarca, koji doprinosi mehanohemijскоj amorfizaciji kaolinita. To ukazuje da na pucolansku aktivnost utiče prisustvo nečistoća u polaznoj kaolinskoj glini, i to da različite nečistoće, kao što su kvarc i liskuni, na različite načine doprinose porastu pucolanske aktivnosti: dok liskuni doprinose preko njihove potpune amorfizacije, kvarc deluje kao dodatni medijum mlevenja, koji dovodi do amorfizacije kaolinita

4.3 IZBOR PARAMETARA PROCESA TERMIČKE I MEHANOHEMIJSKE AKTIVACIJE

Na osnovu vrednosti za pucolansku aktivnost, strukturnih i morfoloških promena do kojih je došlo primenom različitih postupaka aktivacije, izabrani su uslovi aktivacije pri kojima će se proizvesti metakaolin i amorfni kaolin za ispitivanja uticaja dodatka na svojstva cementnih kompozita.

Metakaolin za dalja ispitivanja u cementnim kompozitima dobijen je pri uslovima temperatura 700 °C, vreme aktivacije 60 min, a amorfni kaolin za vreme mlevenja 20 h.

4.4 POBOLJŠANJA POSTIGNUTA MLEVENJEM METAKAOLINA

Rezultati specifične površine i raspodele veličine čestica termički aktiviranih uzoraka su pokazali da dolazi do aglomerizacije čestica. Iz literature je poznato da specifična površina i srednji prečnik čestica MK utiču na pucolansku aktivnost i čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK (Sabir et al. 2001; Curcio et al. 1998; Justice & Kurtis 2007). U cilju mogućih poboljšanja svojstava metakaolina i razbijanja nastalih aglomerata, izvršeno je mlevenje metakaolina, nakon termičke aktivacije.

Rezultati raspodele veličine čestica, specifične površina i pucolanske aktivnosti (parametri na koje mlevenje utiče) mlevenog metakaolina (MK ml) su prikazani u tabeli 4.4 i u Prilogu 12.

Mlevenjem metakaolina nakon termičke aktivacije došlo je usitnjavanja aglomerisanih čestica i porasta frakcije čestica veličine do 13 μm (Prilog 12, slika 7.16). Najintenzivnije smanjenje veličine čestica primetno je u opsegu krupnijih čestica od 100 μm do 567 μm . Srednji prečnik čestica je smanjen sa 15,924 μm na 6,432 μm (za 60 %).

Dodatnim mlevenjem nije došlo do promena specifične površine.

Pucolanska aktivnost je porasla za 38 %, kao posledica isključivo smanjenja veličine čestica.

Tabela 4.4 Poređenje veličine čestica d_{10} , d_{50} , d_{90} , specifične površine, Sp i pucolanske aktivnosti nemlevenog (MK) i mlevenog (MK ml) metakaolina

Uzorak	d_{10} , μm	d_{50} , μm	d_{90} , μm	Sp, m^2/g	Pucolanska aktivnost, MPa
MK	1,498	15,924	189,118	26,56	15,8
MK ml	0,980	6,432	61,510	25,43	21,8

4.5 SVOJSTVA I STRUKTURA CEMENTNIH KOMPOZITA

U ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja uticaja stepena zamene portland cementa sa metakaolinom i amorfnim kaolinom na mehanička svojstva (čvrstoće pri pritisku) kompozita i mikrostrukturu pasti istog sastava, za različite režime nege (normalni i autoklavirani).

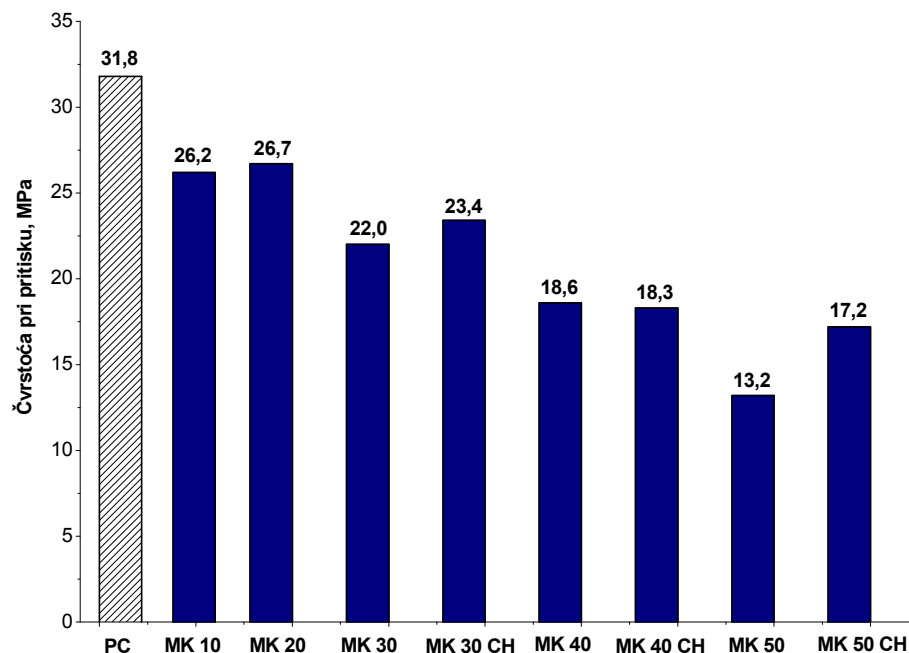
Za izbor čvrstoće pri pritisku, kao najvažnijeg mehaničkog svojstva preko koga će se pratiti ponašanje cementnih kompozita, postoji nekoliko razloga (Zongjin, 2011): u konstrukcijama se cementni kompoziti koriste da se odupru silama pritiska; merenje čvrstoće pri pritisku je relativno jednostavno i koristi se kao mera ukupnog kvaliteta cementnih kompozita i opšte je prihvaćeno da se druga svojstva cementnih kompozita mogu povezati sa čvrstoćom pri pritisku kroz mikrostrukturu (Mehta Kumar and Monteiro, 2006).

4.5.1 MEHANIČKA SVOJSTVA

4.5.1.1 Uticaj MK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege

Tri osnovna faktora koja pozitivno utiču na mehanička svojstva kompozita sa pucolanskim materijalima, pa i metakaolinom su: filer efekat, ubrzanje hidratacije cementa i pucolanska reakcija sa CH (Wild et al. 1996; Said-Mansour et al. 2011). Dodatkom pucolanskih materijala, količina portland cementa u kompozitima je smanjena, pa manje čestice pucolana u odnosu na portland cement, obezbeđuju dodatni prostor za formiranje proizvoda hidratacije, što dovodi do efekta razblaženja, koji utiče na smanjenje čvrstoća pri pritisku (Lothenbach et al. 2011; Stark et al. 2007).

Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 2 dana prikazan je na slici 4.8.



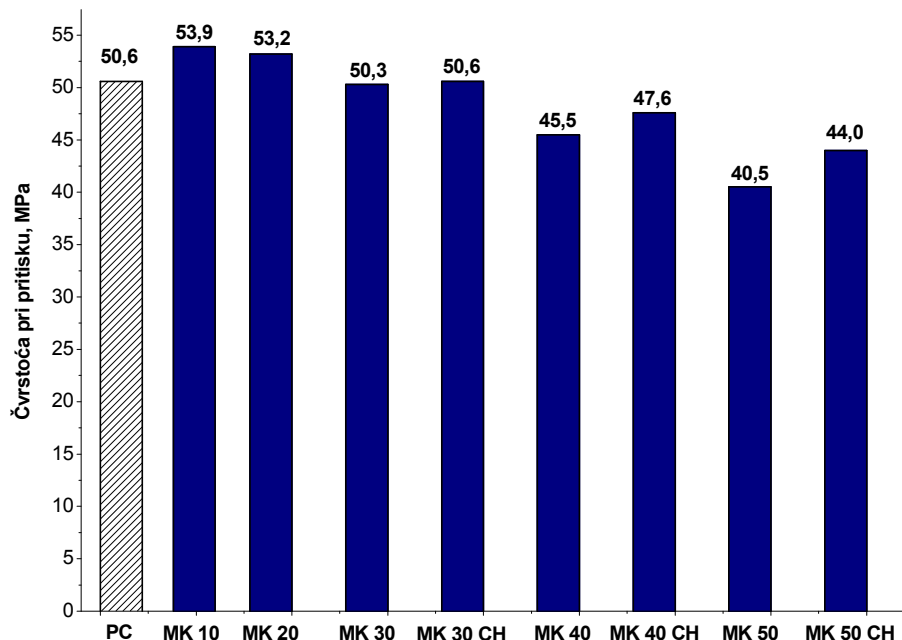
Slika 4.8 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK starosti 2 dana

Svi cementni kompoziti nakon 2 dana starosti pokazuju manje čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni uzorak (bez dodatka MK). Kompoziti sa 10 i 20 % MK dostižu približno iste čvrstoće pri pritisku, dok se sa daljim povećanjem sadržaja MK, značajno smanjuju. Dodatak CH pozitivno utiče na čvrstoće, što je posebno izraženo u slučaju kompozita sa 50 % MK.

Razlog ovakvog ponašanja sistema je da pucolanska reakcija još uvek nije pokazala svoj efekat, što je posledica manje količine CH, dostupnog za reakciju sa MK. Međutim, neizreagovani MK, pokazuje filer efekat, koji se nedovoljno kompenzuje sa efektom razblaženja, što dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku.

Do istih zaključaka da prisustvo finih pucolanskih čestica MK doprinosi razvoju ranih mehaničkih svojstava kroz filer efekat, usled stvaranja dodatnog prostora i nukelacionih jezgara za rast hidratacionih proizvoda, došli su autori (Oye et al. 2013; Lothenbach et al. 2011; Cyr et al. 2005).

Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 28 dana prikazan je na slici 4.9.



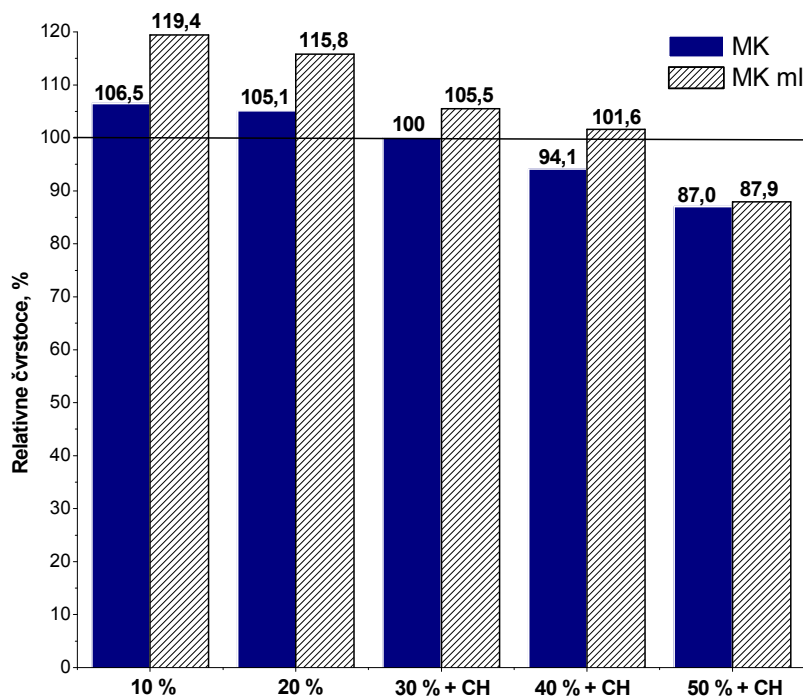
Slika 4.9 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK starosti 28 dana

Nakon 28 dana čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa 10 i 20 % MK su približno iste - veće ~5-6 % od čvrstoće referentnog uzorka. Čvrstoće cementnih kompozita sa dodatkom 30 % MK (MK 30 i MK 30 CH) su skoro identične sa referentnim uzorkom. Povećanje sadržaja MK iznad 30 % (MK 40 i MK 50) dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku, koje je manje izraženo kada se kompozitima dodaje CH.

4.5.1.1.1 Poboljšanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita mlevenjem metakaolina

Iz literature je poznato da specifična površina i srednji prečnik čestica imaju značajan uticaj na pucolansku aktivnost i čvrstoće materijala (Sabir et al. 2001; Curcio et al. 1998; Justice & Kurtis 2007). Kako su rezultati termičke aktivacije pokazali da tokom procesa dolazi do značajne aglomerizacije čestica, koja utiče na pucolansku aktivnost, metakaolin je kratko mleven, što je dovelo do značajnog porasta pucolanske aktivnosti i smanjenja srednjeg prečnika čestica (Tabela 4.4). Da bi se ispitaio uticaj porasta pucolanske aktivnosti i smanjenja veličine čestica na mehanička svojstva, pripremljeni su kompoziti i određene čvrstoće pri pritisku, za normalan režim negovanja starosti 28 dana.

Poboljšanja do kojih dolazi dopunskim mlevenjem termički aktivirane gline jasno se mogu videti na slici 4.10, na kojoj je dat uporedni prikaz relativnih čvrstoća pri pritisku nakon 28 dana, nemlevenog metakaolina (MK) i metakaolina koji je dodatno mleven (MK ml) nakon termičke aktivacije.



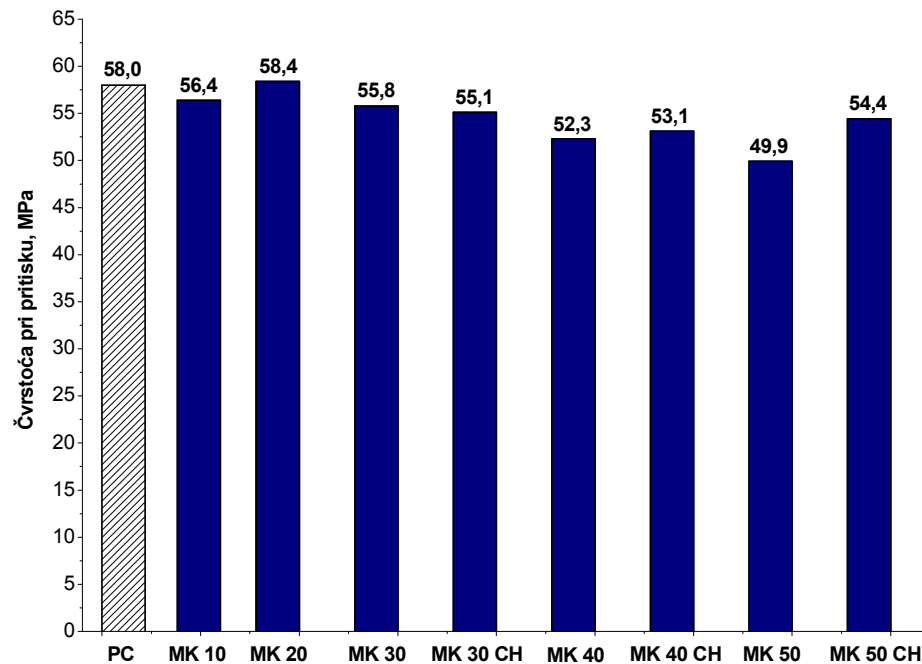
Slika 4.10 Relativne čvrstoće pri pritisku kompozita sa MK i MK ml nakon 28 dana. Dodatnim mlevenjem postignuta su poboljšanja u odnosu na nemleveni uzorak kod svih kompozita. Najizraženiji porast čvrstoća pri pritisku je kod uzoraka MK 10 i MK 20, gde je postignuto povećanje ~13 %, odnosno 10,7 % u odnosu na nemleveni MK. Sa povećanjem stepena zamene cementa, porast čvrstoća je manji i u uzorku MK 50 CH iznosi 0,9 %. Ovi rezultati pokazuju da bi se daljom optimizacijom procesa mlevenja mogla postići dodatna poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita.

U odnosu na referentni uzorak, svi kompoziti sa mlevenim MK ml, izuzev MK ml 50 CH pokazuju veće čvrstoće pri pritisku. Porast čvrstoća pri pritisku je od ~19 % za MK ml 10, pa do 1,6 % kod MK ml 40 CH. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima istraživanja autora (Justice and Kurtis, 2007) u kojima su došli do zaključka da metakaolin sa manjom veličinom čestica pokazuje veće poboljšanje mehaničkih svojstava od MK sa krupnijim česticama, usled boljeg pakovanja kompozita, lakše dostupnosti manjih čestica za reakciju sa CH, pa time i ubrzanja hidratacije i pucolanske reakcije.

U literaturi postoje različiti podaci za optimalni stepen zamene portland cementa sa MK, u rasponu od 10 - 30 % (Said-Mansour et al., 2011) (Singh and Garg, 2006). (Gonçalves et al., 2009) (Wild et al., 1996), (Tironi et al., 2014a), Potgieter-Vermaak & Potgieter 2006). Optimalni stepen zamene zavisi od primenjenog portland cementa, v/v odnosa, kao i karakteristika MK. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da je uz dodatno mlevenje moguće povećati stepen zamene portland cementa i do 40 %.

Na osnovu rezultata, možemo zaključiti da se dodatnim mlevenjem metakaolina nakon termičke aktivacije, postižu značajna poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita i povećava stepen zamene portland cementa.

Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 90 dana prikazan je na slici 4.11.



Slika 4.11 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK nakon 90 dana

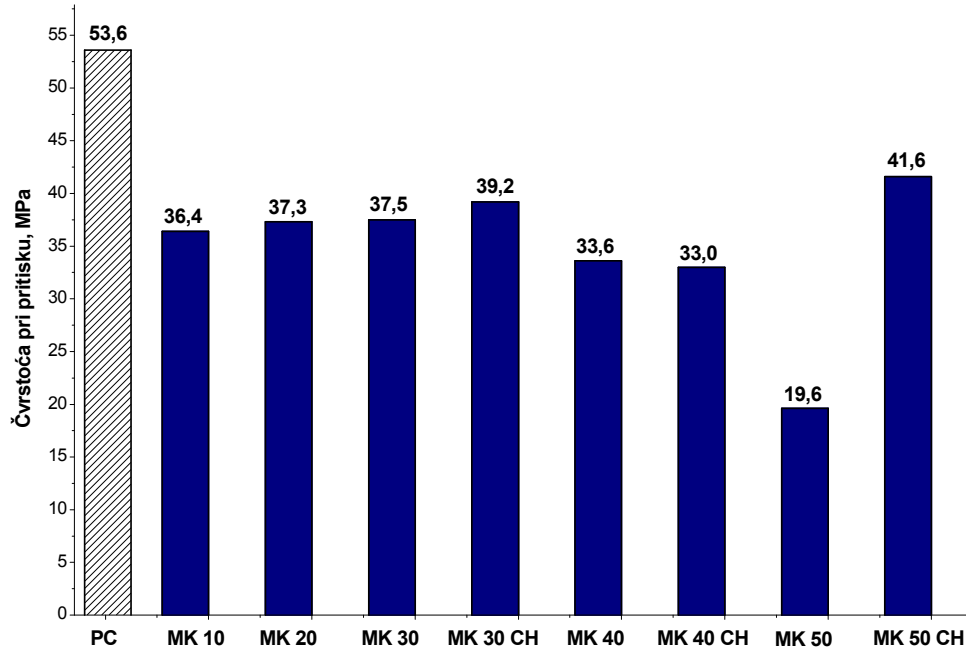
Nakon 90 dana starosti čvrstoće pri pritisku su veće u odnosu na referentni uzorak samo u kompozitu MK 20. Kao i nakon 28 dana starosti, čvrstoće pri pritisku kompozita MK 30 i MK 30 CH su identične. Sa daljim povećanjem sadržaja MK, čvrstoće pri pritisku opadaju, pri čemu je čvrstoća kompozita MK 40 CH, neznatno veća od MK 40. Porast čvrstoća pri pritisku (9 %) sa dodatim CH, značajan je samo kod kompozita MK 50 CH, gde je dostignuto 94 % od čvrstoće pri pritisku referentnog uzorka.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa zaključcima rada (Vu et al., 2001) da je sa povećanjem starosti, moguće povećati procenat zamene portland cementa, uz postizanje istih mehaničkih svojstva.

Dobijeni rezultati za kompozite sa MK pri normalnom režimu nege su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora (Badogiannis et al., 2005a); Poon et al. 2006) koji su došli do zaključka da dodatak MK cementnim kompozitima smanjuje rane čvrstoće pri pritisku, a da se nakon 28 i 90 starosti dobijaju veće čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni uzorak, za niže procenat zamene.

4.5.1.2 Uticaj MK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege

Uticaj MK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri autoklaviranom režimu nege, prikazan je na slici 4.12.



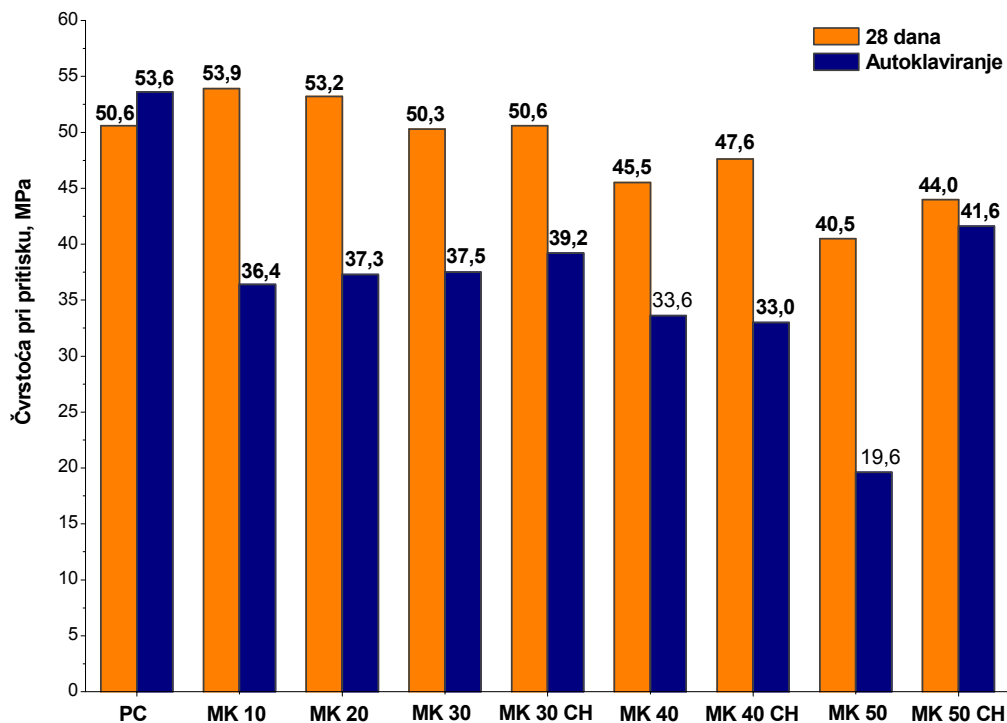
Slika 4.12 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK pri autoklaviranom režimu nege

Autoklavirani režim nege kod svih cementnih kompozita sa MK dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku u odnosu na referentni uzorak. U kompozitima sa zamenom od 10 do 30 % portland cementa, čvrstoće pri pritisku su skoro izjednačene. Sa daljim povećanjem MK, dolazi do opadanja čvrstoća, koje je posebno izraženo u kompozitu MK 50.

Sa dodatkom CH, primetan je neznatan porast čvrstoća pri pritisku, izuzev u uzorku MK 50 CH, gde dolazi do značajnog povećanja.

U cilju poređenja različitih režima nege, na slici 4.13 dat je uporedni prikaz rezultata čvrstoće pri pritisku nakon 28 dana pri normalnom režimu nege i pri autoklaviranom režimu.

Iz literature je poznato (Mindess et al., 2002) da povišena temperatura i pritisak ubrzavaju proces hidratacije portland cementa, a time i povećanu količinu dostupnog CH za pucolansku reakciju, kao i da se čvrstoće pri pritisku nakon 28 dana pri normalnom režimu nege mogu dostići za 24 h pri autoklaviranom režimu nege (Neville 1995). Rezultati pokazuju da su čvrstoće pri autoklaviranom režimu nege niže za ~20-30 % u odnosu na 28 dana starosti, osim kompozita MK 50 CH gde su rezultati slični.



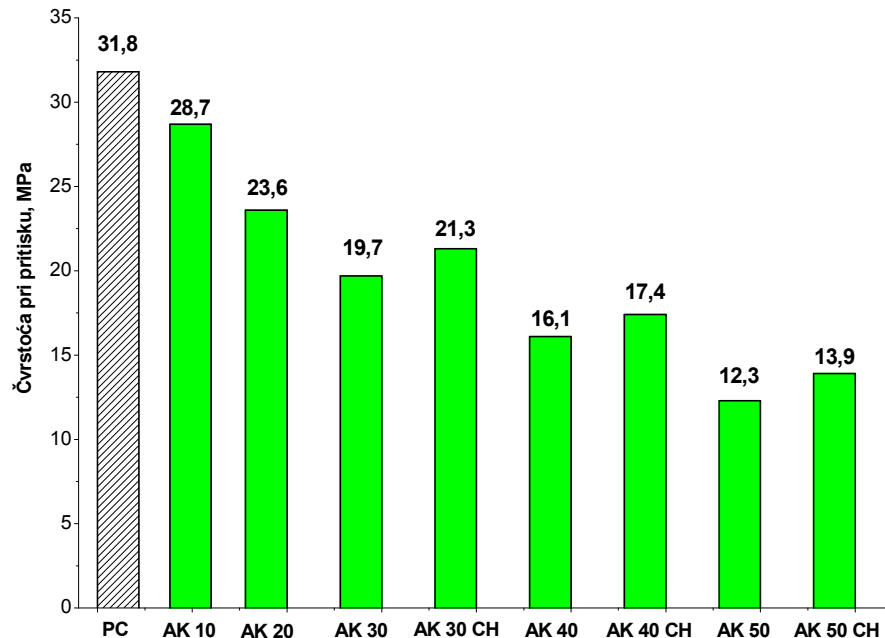
Slika 4.13 Poređenje čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita sa MK pri autoklaviranom i normalnom režimu nege, starosti 28 dana

U literaturi (Khatib and Wild, 1996) se može pronaći objašnjenje da postoji mogućnost formiranja inhibirajućeg sloja proizvoda reakcije oko čestica MK i sprečavanja reakcije sa CH, ili do nastanka proizvoda hidratacije, koji negativno utiču na mehanička svojstva.

Ovi rezultati nam ukazuju da cementnim kompozitima sa MK primenjenim u ovom istraživanju manje pogoduje autoklavirani režim nege u odnosu na normalan.

4.5.1.3 Uticaj AK na mehanička svojstva pri normalnom režimu nege

Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 2 dana prikazan je na slici 4.14.



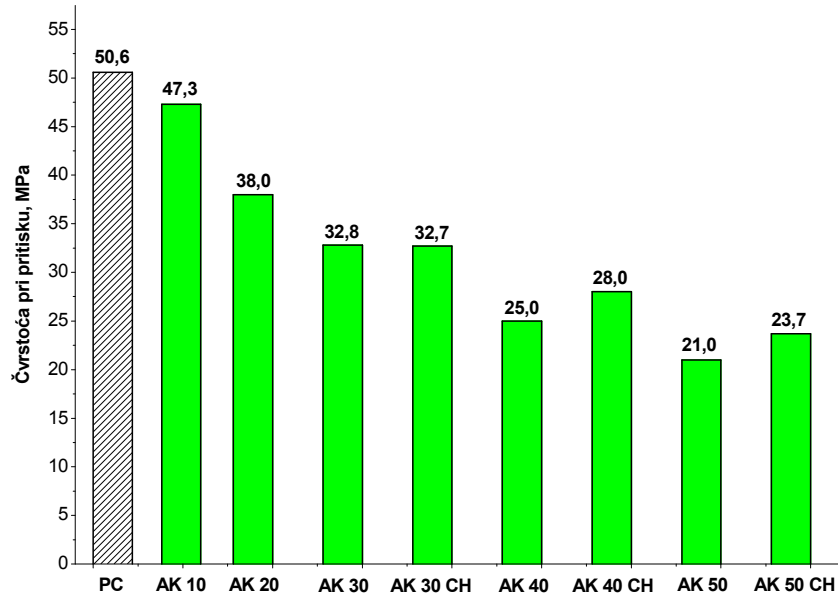
Slika 4.14. Čvrstoće pri pritisku kompozita sa dodatkom AK nakon 2 dana

Čvrstoće pri pritisku nakon 2 dana starosti kod svih cementnih kompozita sa AK su niže u odnosu na referentni uzorak. Najmanje odstupanje čvrstoća pri pritisku od referentnog uzorka je u kompozitu AK 10. Sa povećanjem sadržaja AK dolazi do značajnog opadanja čvrstoća. Kod uzorka sa dodatnim CH, uočen je porast čvrstoća za ~ 8 % za AK 30 CH i AK 40 CH, odnosno 13 % za AK 50 CH.

Do istih rezultata da dodatak AK cementnim kompozitima smanjuje rane čvrstoće pri pritisku, došli su i autori (Souri et al., 2015b).

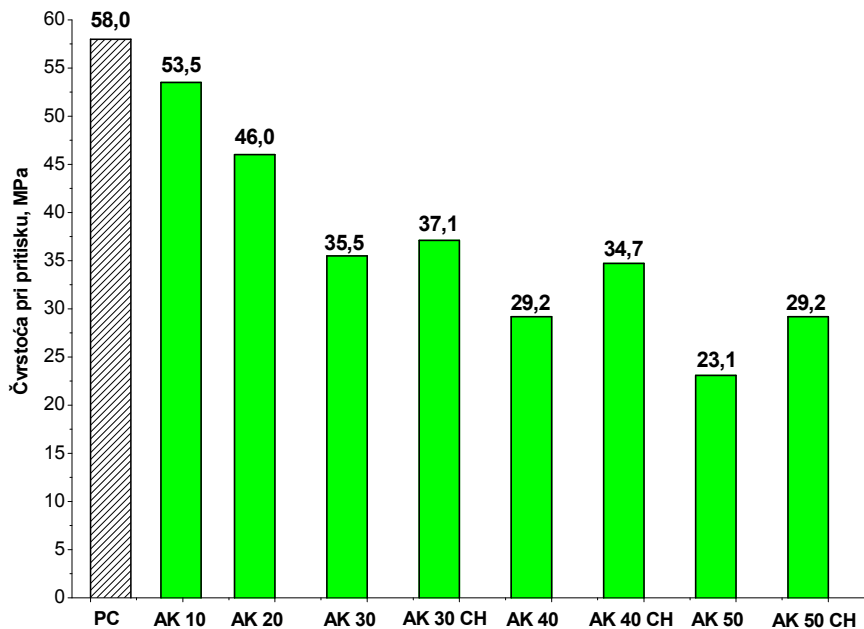
Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 28 dana prikazan je na slici 4.15.

Svi cementni kompoziti nakon 28 dana pokazuju niže čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni uzorak. Najmanji uticaj na smanjenje čvrstoća pri pritisku nakon 28 dana ima dodatak 10 % AK. Sa povećanjem sadržaja AK, zadržan je isti trend opadanja čvrstoća, kao i nakon 2 dana starosti. Sa dodatkom CH u kompozitima AK 40 CH i AK 50 CH je primetan porast čvrstoća pri pritisku za ~12 %.



Slika 4.15 Čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa AK nakon 28 dana

Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri normalnom režimu nege, starosti 90 dana prikazan je na slici 4.16.



Slika 4.16 Čvrstoće pri pritisku kompozita sa dodatkom AK nakon 90 dana

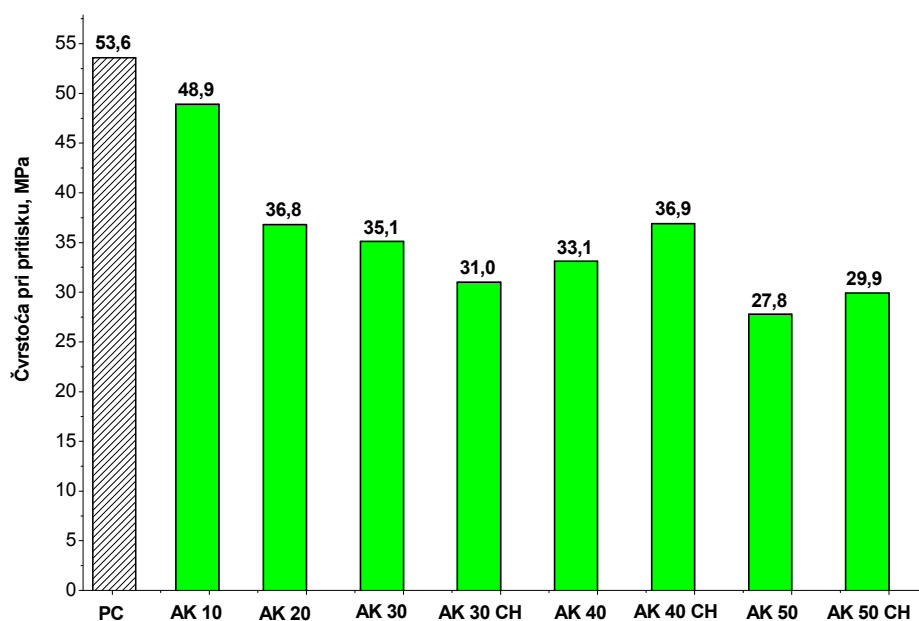
Nakon 90 dana starosti u svim cementnim kompozitima čvrstoće pri pritisku su niže u odnosu na referentni uzorak. Kompozit AK 10 je dostigao 92 % čvrstoće pri pritisku referentnog uzorka. Sa povećanjem dodatka AK, čvrstoće pri pritisku opadaju, kao i nakon

2 i 28 dana. Dodatak CH pozitivno utiče na čvrstoće, što je posebno izraženo u slučaju kompozita AK 50 CH (26 %).

Rezultati čvrstoća pri pritisku se razlikuju od zaključaka istraživanja (Hamzaoui et al. 2015b) (Souri et al., 2015b) da AK doprinosi razvoju mehaničkih svojstava cementnih kompozita, pri normalnom režimu negovanja. Ove razlike potiču od svojstava primenjenih amorfnih kaolina (sadržaja amorfne faze u materijalu).

4.5.1.4 Uticaj AK na mehanička svojstva pri autoklaviranom režimu nege

Uticaj AK na mehanička svojstva cementnih kompozita pri autoklaviranom režimu nege, prikazan je na slici 4.17.



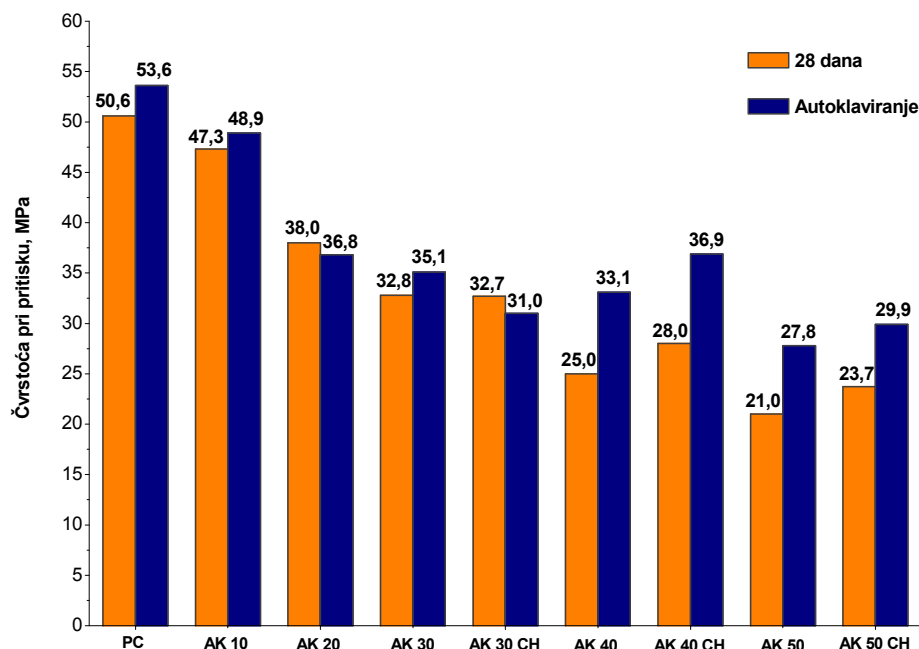
Slika 4.17 Čvrstoće pri pritisku kompozita sa AK pri autoklaviranom režimu negovanja

Autoklavirani režim nege kod svih cementnih kompozita sa AK dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku u odnosu na referentni uzorak. Kao i kod normalnog režima nege, najmanji uticaj na smanjenje čvrstoća pri pritisku pri autoklaviranju ima dodatak 10 % AK (AK 10). Sa daljim povećanjem sadržaja AK, čvrstoće pri pritisku opadaju, ali je trend opadanja manje izražen u odnosu na normalan režim nege. Sa dodatkom CH, primetan je neznatan porast čvrstoća.

U cilju poređenja različitih režima nege, na slici 4.18 dat je uporedni prikaz rezultata čvrstoća pri pritisku nakon 28 dana pri normalnom režimu nege i pri autoklaviranom režimu.

Poređenjem rezultata pri autoklaviranom režimu nege sa rezultatima nakon 28 dana pri normalnom režimu nege, uočljivo je da svi kompoziti sa dodatkom od 10 % do 30 % AK

pokazuju približne vrednosti čvrstoća pri pritisku. Sa daljim povećanjem sadržaja AK, za razliku od kompozita sa MK, rezultati čvrstoća pri pritisku kompozita pri autoklaviranom režimu nege su značajno viši u odnosu na 28 dana starosti.



Slika 4.18 Poređenje čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita sa AK pri autoklaviranom i normalnom režimu nege, starosti 28 dana

Zaključci:

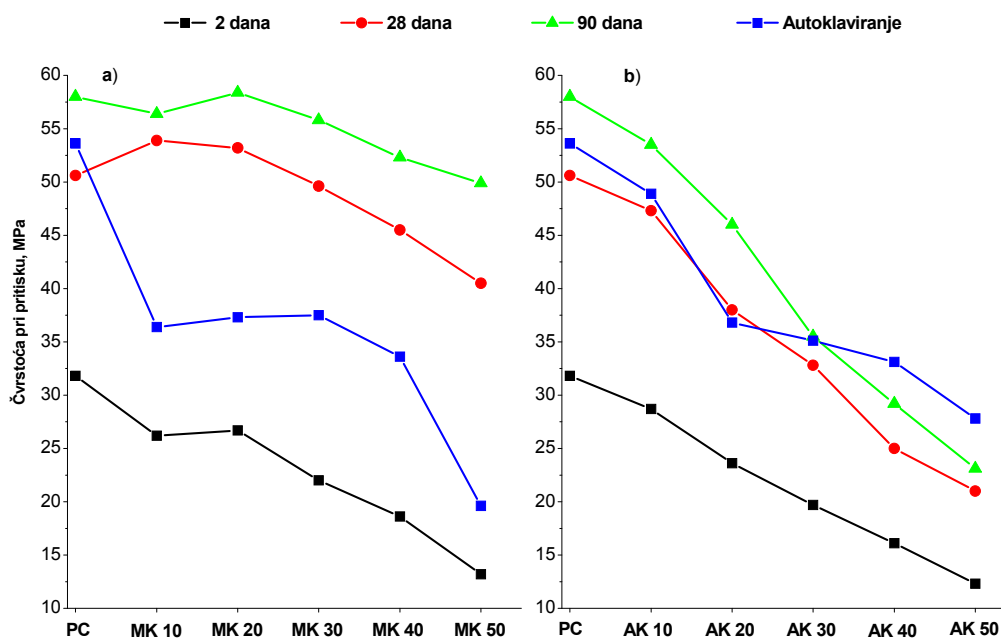
Analizom rezultata uticaja stepena zamene portland cementa na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita sa MK i AK, pri normalnom režimu nege, možemo zaključiti da:

- povećanjem stepena zamene portland cementa metakaolinom dolazi do opadanja ranih čvrstoća pri pritisku (2 dana); za niže procenete zamene (do 30 % MK), nakon 28 dana starosti postižu se neznatno veće čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni uzorak, a sa daljim povećanjem iznad 30 %, čvrstoće pri pritisku opadaju;
- povećanjem stepena zamene portland cementa amorfnim kaolinom, za sve starosti dolazi do približno linearnog opadanja čvrstoća pri pritisku, u odnosu na referentni uzorak;
- cementni kompoziti sa amorfnim kaolinom, za sve starosti, pokazuje niže čvrstoće pri pritisku u odnosu na kompozite sa metakaolinom;
- u cementnim kompozitima sa 30, 40 i 50 % metakaolina i amorfno kaolina dodatak CH, za sve starosti, povećava čvrstoće pri pritisku;
- mlevenjem metakaolina nakon termičke aktivacije, postižu se značajna povećanja čvrstoće pri pritisku kompozita i povećava se stepen zamene portland cementa sa 30 % na 40 %.

Analizom rezultata uticaja stepena zamene portland cementa na mehanička svojstva cementnih kompozita sa MK i AK, pri autoklaviranom režimu nege, možemo zaključiti da:

- u svim kompozitima povećanje stepena zamene portland cementa dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku u odnosu na referentni uzorak;
- u cementnim kompozitima sa 30, 40 i 50 % metakaolina i amorfnog kaolina dodatak CH povećava čvrstoće pri pritisku;
- u kompozitima sa 10 % AK i 50 % AK, čvrstoće pri pritisku su više u odnosu na MK, dok su u kompozitima sa 20-40 % AK i MK čvrstoće pri pritisku slične; kompozit sa 50 % MK uz dodatak CH pokazuje znatno veće čvrstoće pri pritisku u odnosu na istovetan uzorak sa AK.
- čvrstoće pri pritisku kompozita sa MK pri autoklaviranom režimu nege, su značajno niže od čvrstoća pri pritisku nakon 28 dana,
- čvrstoće pri pritisku kompoziti sa sadržajem do 30 % AK, su slične čvrstoćama pri pritisku nakon 28 dana, a sa daljim povećanjem amorfnog kaolina, čvrstoće pri pritisku su više nego nakon 28 dana.

Efekte uticaja stepena zamene i režima nege prikazani su na slici 4.19. Poređenjem uticaja režima nege, evidentno je da za normalan režim nege cementni kompoziti sa MK pokazuju više vrednosti čvrstoća pri pritisku, dok autoklavirani režim više pogoduje cementnim kompozitima sa AK.



Slika 4.19 Uticaj stepena zamene portland cementa na mehanička svojstva cementnih kompozita sa a) MK i b) AK, pri normalnom i autoklaviranom režimu nege

4.5.2 PROIZVODI HIDRATACIJE

U cilju definisanja faktora koji doprinose čvrstoćama pri pritisku cementnih kompozita sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, ispitana je mikrostruktura i proizvodi hidratacije cementnih pasti pri normalnom i autoklaviranom režimu nege.

Na osnovu čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita, izvršen je izbor uzoraka za određivanje mikrostrukture i proizvoda hidratacije. Izabrani su reprezentativni uzorci MK 20, MK 30 CH i MK 50 CH:

- MK 20 - pokazuje najviše čvrstoće pri pritisku nakon 28 i 90 dana i omogućava poređenje sa literaturnim podacima, jer je u velikom broju istraživanja 20 % zamene portland cementa definisano kao optimalna količina (Ambroise et al. 1994; Wild et al. 1996; Vu et al. 2001; Gonçalves et al. 2009).
- MK 30 CH - čvrstoća pri pritisku cementnog kompozita sa 30 % MK je ista sa referentnim uzorkom, dok sa daljim povećanjem udela MK, opada.
- MK 50 CH - kako bi se utvrdila mogućnost primene visokog stepena zamene što je opravdano sa ekološkog i ekonomskog aspekta.

U kompozitima sa AK, izabrani su uzorci: AK 20, AK 30 CH, AK 50 CH u cilju poređenja sa MK, iako uzorak AK 10 pokazuje najmanje smanjenje čvrstoća pri pritisku, za sve starosti i režime nege.

Za određivanje proizvoda hidratacije u kristalnom i amorfnom stanju primenjene su XRD i DTA/TG metoda.

4.5.2.1 Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri normalnom režimu nege XRD metodom

Proizvodi hidratacije cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom pri normalnom režimu nege su prikazani na slici 4.20.

Na difraktogramu cementnih pasti utvrđeno je prisustvo sledećih osnovnih minerala:

- Portlandit (CH)

U referentnom uzorku cementne paste utvrđene su refleksije portlantida (Prilog 13).

U pastama sa MK, intenziteti refleksija portlantida se postepeno smanjuju, zbog smanjenog sadržaja portland cementa u pastama i pucolanske reakcije (Ambroise et al., 1994), (Cassagnabère et al., 2009a). Smanjenje intenziteta refleksija CH je sledeće: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH.

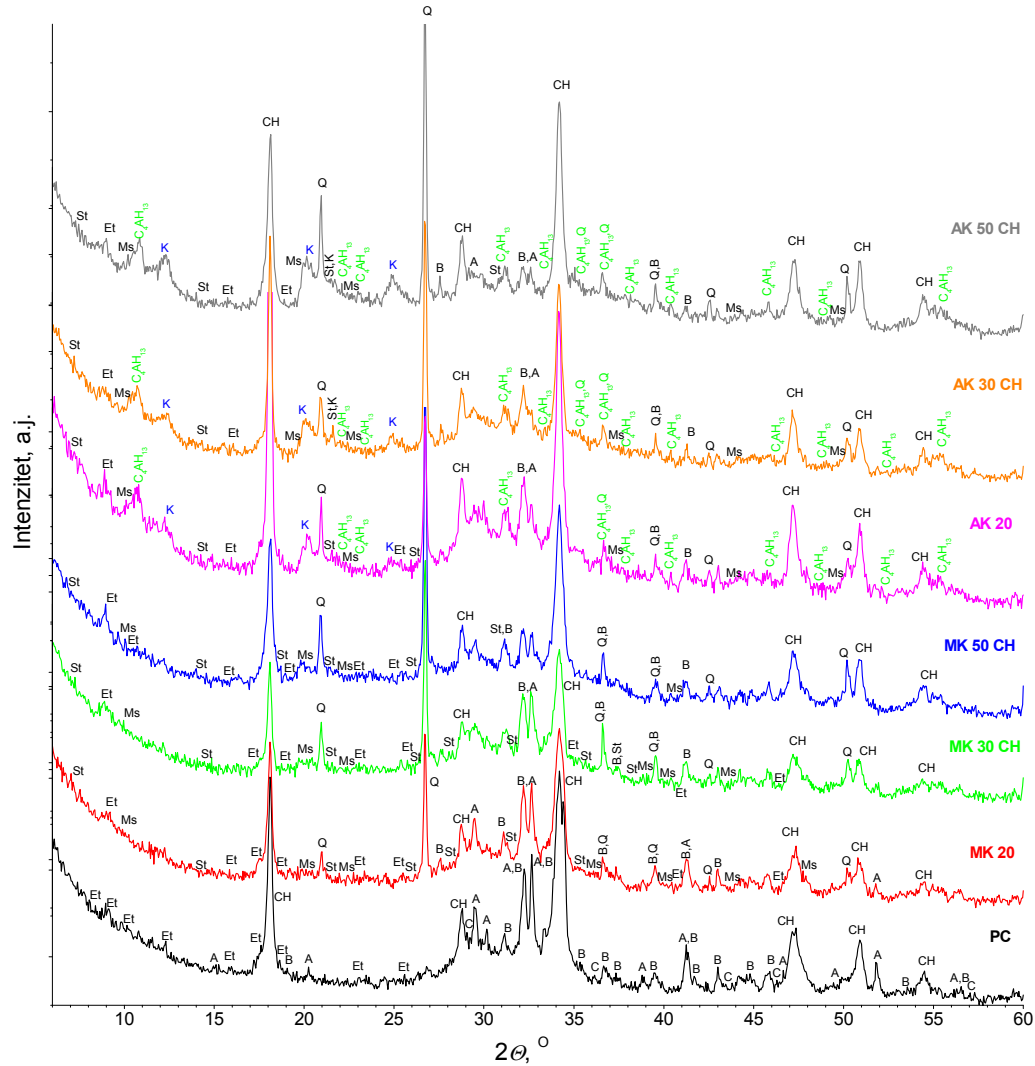
U pastama sa AK intenziteti refleksija portlantida su izraženiji i pokazuju isti trend opadanja sadržaja CH (AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH), kao u pastama sa MK.

- Trikalcijumsilikat (C₃S) - Alit i Dikalcijumsilikat (C₂S) - Belit

Difraktogrami referentnog uzorka paste pokazuju nehidratizane faze portland cementa, alit i belit, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima da nakon 28 dana starosti

hidratiše ~70 - 90 % portland cementa (Černý and Rovnanikova, 2002) (Wong and Buenfeld, 2009). U referentnom uzorku izraženije su refleksije belita, kao faze koja sporije hidratiše.

Sa povećanjem sadržaja metakaolina i amornog kaolina, intenziteti refleksija alita i belita se smanjuju, ali su refleksije belita izraženije. Nema razlika između pasti sa MK i AK.



Slika 4.20 Difraktorgram cementnih pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege (A-alit, B-belit, CH-portlandit, Et-etringit, C-kalcit, St-Stratlingit, Ms-monosulfoaluminat, C₄AH₁₃-tetrakalcijum alumino hidrat, Q-kvarc, K-kaolinit)

- Tetrakalcijum alumino hidrat (C_4AH_{13})

Refleksije tetrakalcijum alumino hidrata su utvrđene samo u pastama sa amorfnim kaolinom i povećavaju se sa porastom sadržaja AK.

Ovi nalazi su u skladu sa rezultatima istraživanja (Cyr et al., 2014), (Murat, 1983a) (Tironi et al., 2014c) koja ukazuju da reakcijom sa visoko reaktivnim MK nastaje stratlingit, dok sa manje reaktivnim, visok sadržaj CH, favorizuje nastanak tetrakalcijum alumino hidrata.

Na difraktogramu su identifikovane i minorne faze minerala:

- Stratlingit (C_2ASH_8)

Stratlingit je proizvod pucolanske reakcije MK, odnosno AK, sa portlandidom (reakcija 2.13). Utvrđen je u pastama sa metakaolinom i amorfnim kaolinom i sa povećanjem sadržaja MK/AK dolazi do porasta intenziteta ovih refleksija.

Autori (Ambroise et al., 1994) smatraju da se stratlingit u kristalnom obliku ne može detektovati u cementnim pastama sa sadržajem MK ispod 30 %, kao i da je u sistemu nemoguće istovremeno identifikovati stratlingit i portlandit (Cyr et al., 2014).

- Etringit ($C_6AS_3H_{32}$)

Etringit je utvrđen u svim uzorcima. Intenzitet refleksija se povećava sa porastom sadržaja MK/AK i najizraženiji je u uzorku MK 50 CH, odnosno AK 50 CH.

- Monosulfoaluminat (C_3ASH_{12})

Monosulfoaluminat je identifikovan u svim pastama sa MK/AK. Refleksije su malih intenziteta, koji se značajno ne menjaju sa povećanjem sadržaja MK/AK.

- Kalcit ($CaCO_3$)

Utvrđen samo u referentnom uzorku paste.

- Kvarc (SiO_2)

Na difraktogramu cementnih pasti sa dodatkom MK/AK uočene su refleksije kvarca, zaostale kristalne faze kaolinske gline, čiji intenzitet raste sa povećanjem sadržaja MK/AK.

- Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)

Kaolinit je utvrđen samo u cementnim pastama sa AK i potiče od kaolinita koji postupkom mehanohemijske aktivacije nije u potpunosti amorfizovan. Intenzitet refleksija kaolinita raste sa povećanjem sadržaja AK u cementnim pastama.

Iz literature je poznato da portlandit, kao i neamorfizovani kaolinit mogu negativno uticati na čvrstoće pri pritisku, dok ostale identifikovane faze alit, belit, stratlingit, tetrakalcijum

alumino hidrat, monosulfoaluminat doprinose čvrstoćama pri pritisku (Mindess et al., 2002); (Chakchouk et al., 2009).

Utvrđeni proizvodi hidratacije u pastama sa MK su u skladu sa rezultatima drugih istraživanja (Rojas and Sánchez de Rojas, 2003), (Antoni et al., 2012), (Tironi et al., 2013), (Cyr et al., 2014), (Tironi et al., 2014b).

U literaturi nema dostupnih podataka o proizvodima hidratacije cementnih pasti sa dodatkom amornog kaolina.

4.5.2.2 Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri autoklaviranom režimu nege XRD metodom

Proizvodi hidratacije cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom pri autoklaviranom režimu nege su prikazani na slici 4.21.

Na difraktogramu cementnih pasti utvrđeno je prisustvo sledećih osnovnih minerala:

- Portlandit (CH)

Na difraktogramu referentnog uzorka utvrđene su refleksije portlandita (Prilog 14). Sa povećanjem sadržaja metakaolina i amornog kaolina u pastama, dolazi do približno istog smanjenje intenziteta refleksija CH, prema redosledu: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH, odnosno AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH.

Trend opadanja sadržaja CH je istovetan kao kod normalnog režima nege.

Refleksije portlandita u svim uzorcima su manje u poređenju sa normalnim režimom nege, što ukazuju na veću potrošnju CH pri autoklaviranom režimu nege.

- Trikalcijumsilikat (C_3S) - Alit i Dikalcijumsilikat (C_2S) - Belit

U svim pastama, pri autoklaviranom režimu nege, prisutni su nehidratirani minerali portland cementa, alit i belit.

U referentnom uzorku izraženiji je intenzitet refleksija belita, kao faze koja sporije hidratiše. Sa povećanjem sadržaja metakaolina i amornog kaolina, alitna i belitna faza se smanjuju. Nema razlika između uzoraka sa MK i AK.

Intenziteti refleksija alita i belita su manje izraženi nego pri normalnom režimu nege.

- α -dikalcijum silika hidrat (α - C_2SH) i jaffeite ($C_3SH_{1,5}$)

Na difraktogramu referentnog uzorka utvrđeni su α -dikalcijum silika hidrat i jaffeite, koji se javljaju pri hidrataciji portland cementa na povišenoj temperaturi i pritisku (Mindess et al, 2002; Odler 2004; Jupe et al. 2008). U uzorcima sa MK i AK nije utvrđeno njihovo prisustvo. Rezulati su u skladu sa istraživanjima (Klimesch & Ray 1998b).

- Tobermorit ($C_5S_6H_5$)

Tobermorit je nastao reakcijom kristalnih kalcijum silika hidrata (α - C_2SH i jaffeite) sa reaktivnim SiO_2 iz MK/AK (prema reakciji 2.15).

Sa povećanjem sadržaja metakaolina i amornog kaolina povećava se intenzitet refleksija tobermorita, koji je izraženiji u cementnim pastama sa MK. Ovi nalazi su u skladu sa istraživanjima (Klimesch and Ray, 1998b).

- Hidrogarnet (C_3ASH_4)

Hidrogarnet je prisutan je u svim cementnim pastama sa MK i AK. Sa povećanjem sadržaja MK/AK u pastama, intenziteti refleksija hidrogarneta rastu i veći su u cementnim pastama sa AK.

Na difraktogramu su identifikovane i minorne faze minerala:

- Kalcit ($CaCO_3$)

Utvrđen samo u referentnom uzorku paste.

- C-A-S-H faza

Na difraktogramu je utvrđena i C-A-S-H faza, sastava CAS_4H_2 , čiji intenziteti refleksija rastu sa porastom stepena zamene portland cementa metakaolinom i amornim kaolinom.

- Volastonit ($CaSiO_3$)

Na difraktogramu cementnih pasti sa AK utvrđen je volastonit, koji nije identifikovan u pastama sa MK. Intenzitet refleksija volastonita se povećava sa povećanjem sadržaja AK.

- Kvarc (SiO_2)

Difraktogram pasti sa dodatkom MK i AK ukazuje na prisustvo kvarca, zaostale kristalne faze kaolinske gline, čiji intenzitet raste sa porastom sadržaja MK/AK.

- Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)

Na difraktogramu uzoraka sa AK utvrđene su i refleksije kaolinita, koji potiču od kaolinita koji postupkom mehanohemijske aktivacije nije u potpunosti amorfizovan. Intenziteti refleksija kaolinita rastu sa povećanjem sadržaja AK u cementnim pastama.

Literaturni podaci (Bessey 1964; Taylor 1990; Eilers et al. 1983, Kalla et al., 2015; Klimesch and Ray, 1998a) ukazuju da alit, belit, tobermorit, volastonit doprinose čvrstoćama pri pritisku kompozita, dok α -dikalcijum silika hidrat, jaffeite, hidrogarnet i neamorfizovani kaolinit negativno utiču.

Utvrđeni proizvodi reakcije u uzorcima sa MK su u skladu sa rezultatima drugih istraživanja (Klimesch and Ray, 1997), (Klimesch & Ray 1998b).

U literaturi ne postoje podaci za proizvode hidratacije cementnih pasti sa AK pri autoklaviranom režimu nege.

Zaključci:

Poređenjem proizvoda hidratacije cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, pri normalnom režimu nege, možemo zaključiti da:

- Intenziteti refleksija portlantida su izraženiji u cementnim pastama sa AK u odnosu na MK, ali je trend opadanja sadržaja CH isti ($MK\ 30\ CH > MK\ 20 > MK\ 50\ CH$, odnosno $AK\ 30\ CH > AK\ 20 > AK\ 50\ CH$).
- Zajedničko za cementne paste sa MK i AK su zaostale nehidratirane faze portland cementa, alit i belit, portlandit, stratlingit, etringit, monosulfoaluminat, a razlika se javlja u nastanku tetrakalcijum alumino hidrata i pojavi neamorfizovanog kaolinita, u pastama sa AK.

Poređenjem cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, pri autoklaviranom režimu nege, možemo zaključiti da:

- Smanjenje intenziteta refleksija CH je identično kod pasti sa MK i AK, a trend opadanja sadržaja CH je sledeći: $MK\ 30\ CH > MK\ 20 > MK\ 50\ CH$, odnosno $AK\ 30\ CH > AK\ 20 > AK\ 50\ CH$.
- Zajedničko za cementne paste sa MK i AK su zaostale nehidratirane faze portland cementa, alit i belit, portlandit, hidrogarnet, tobermorit, a razlika se javlja u nastanku volastonita i pojavi neamorfizovanog kaolinita, u pastama sa AK.
- Intenziteti refleksija hidrogarneta i tobermorita, rastu sa povećanjem sadržaja metakaolina i amorfnog kaolina. Hidrogarnet je izraženiji u cementnim pastama sa AK, a tobermorit u pastama sa MK.

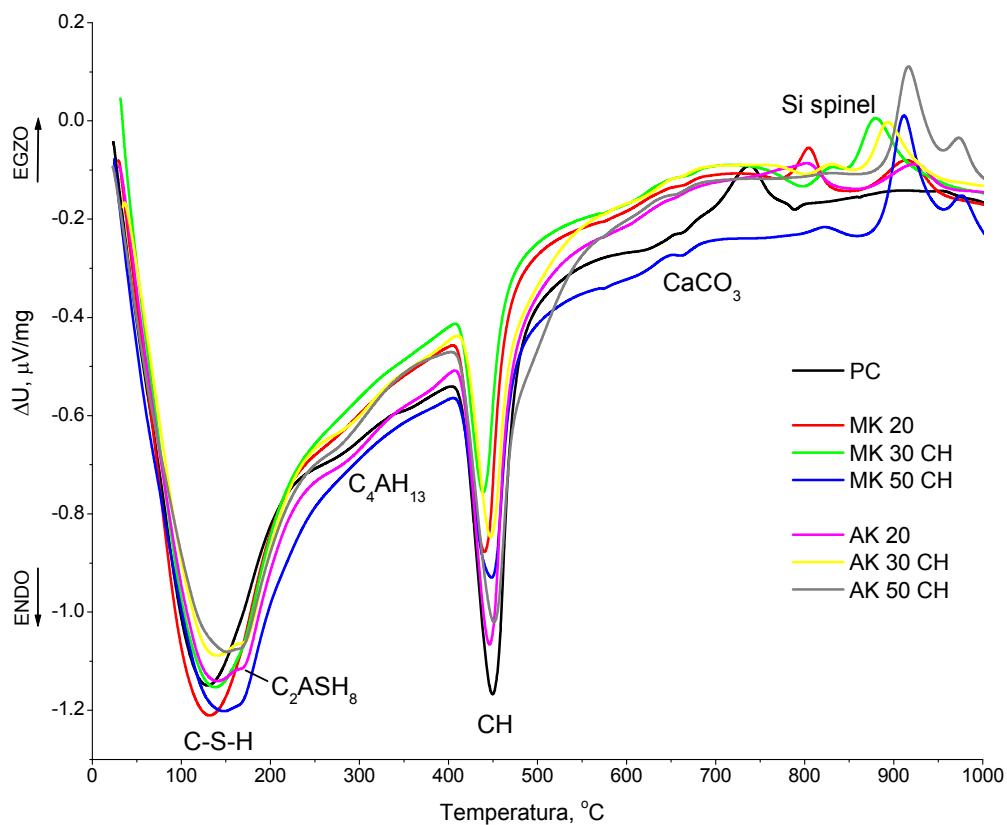
Poređenjem režima nege, možemo zaključiti da:

- Refleksije portlandita, alita i belita u svim cementnim pastama pri autoklaviranom režimu nege su manje izražene u odnosu na normalan režim nege, što ukazuje da povišena temperatura i pritisak ubrzavaju reakciju hidratacije i pucolansku reakciju. Trend opadanja sadržaja CH je istovetan kao oba režima nege: $MK\ 30\ CH > MK\ 20 > MK\ 50\ CH$, odnosno $AK\ 30\ CH > AK\ 20 > AK\ 50\ CH$.
- Pri autoklaviranom režimu nege nastaju proizvodi hidratacije koji ne nastaju pri normalnom režimu nege (jaffeite, hidrogarnet, tobermorit, volastonit).

4.5.2.3 Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri normalnom režimu nege DTA/TG metodom

4.5.2.3.1 DTA metoda

DTA analiza pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege prikazana je na slici 4.22.



Slika 4.22 DTA analiza pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege

Analizom DTA termograma moguće je uočiti sledeće:

- Prvi endotermni pik na ~ 150 °C, rezultat je dehidratacije amornih kalcijum silika hidrata, **C-S-H**, kao i mogućeg preklapanja sa etringitom i monosulfoaluminatom (Sha et al., 1999), (Amin et al., 2012), (Cyr et al., 2014), (Cassagnabère et al., 2009b).

U cementnim pastama sa MK uočljivo je povećanje intenziteta pika, što ukazuje na formiranje dodatnih količina C-S-H faze, kao rezultat pucolanske reakcije MK sa CH.

U pastama sa AK dolazi do blagog širenja pika, čija površina je manja u odnosu na MK, što odgovara manjoj količini C-S-H faze.

- Endotermni pik na ~ 170 °C, uočen samo u cementnim pastama sa AK, rezultat je dehidracije **stratlingita** (C_2ASH_8)(Frías and Cabrera, 2001)(Amin et al., 2012). Kako ovaj pik nije uočen u pastama sa MK, a XRD analizom su potvrđene njegove refleksije, došlo je do preklapanja ovog pika sa pikom koji potiče od dehidracije C-S-H faza (Amin et al., 2012).
- Endotermni pik na ~ 280 °C, uočen kod referentnog uzorka i cementnih pasti sa AK, nastaje usled dehidracije tetrakalcijum alumino hidrata - **C_4AH_{13}** (Murat, 1983b)(Cassagnabère et al., 2009a). Kod pasti sa MK ovaj pik nije utvrđen, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.
- Endotermni pik, koji nastaje u intervalu oko 400 - 500 °C, posledica je dehidroksilacije CH.
U cementnim pastama sa MK dolazi do smanjenja intenziteta ovog pika u odnosu na referentni uzorak, usled potrošnje CH u pucolanskoj reakciji, što je u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživanja (Sha and Pereira, 2001), (Amin et al., 2012), (Gameiro et al., 2012).
Kod pasti sa AK smanjenje intenziteta ovog pika je manje izraženo, što ukazuje na manju reaktivnost AK. Najizraženije smanjenje intenziteta endotermnog pika je kod pasti MK 30 CH i AK 30 CH, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.
- U cementnim pastama sa MK, jedva uočljiv endotermni pik na ~ 573 °C, koji potiče od transformaciji kvarca iz α - u β -oblik.
- Endotermne pikove na 680 °C i 800 °C, koji potiču od dekarbonizacije amornog, odnosno kristalnog $CaCO_3$ (Amin et al., 2012).
- Egzotermne pikove koji ukazuju na prisustvo neizreagovanog MK, odnosno AK. Ovaj pik (jedan ili više) je znak kristalizacije metakaolinita u spinel prekursore mulita i kristobalita (Sha and Pereira, 2001), (Cyr et al., 2014). Intenzitet ovog pika je najizraženiji kod uzoraka MK 50 CH i AK 50 CH.

4.5.2.3.1.1 Sadržaj CH

Pucolanska reakcija metakaolina, odnosno amornog kaolina, sa CH (Wild et al. 1996; Said-Mansour et al. 2011) je jedan od faktora koji doprinosi razvoju čvrstoća pri pritisku cementnih kompozita. Sadržaj CH, kao pokazatelj pucolanske reakcije, je određen poređenjem površine endotermnog pika dehidroksilacije CH svih pasti sa odgovarajućim vrednostima dobijenim pri termičkoj analizi $Ca(OH)_2$ p.a. (Prilog 15) i prikazan je u Tabeli 4.5.

Tabela 4.5 Sadržaj CH u pastama pri normalnom režimu nege
(poređenjem površine pikova dehidroksilacije)

	Površina endotermnog pika, a.j.	Sadržaj CH, %	Sadržaj CH u odnosu na referentni uzorak, %
Ca(OH) ₂ , p.a.	13,87		
PC	1,36	9,8	
MK 20	0,80	5,8	59,2
MK 30 CH	0,59	4,2	42,9
MK 50 CH	0,83	6,0	61,2
AK 20	1,11	8,0	81,6
AK 30 CH	0,89	6,4	65,3
AK 50 CH	1,57	11,3	115,3

Sadržaj CH referentnog uzorka portland cementa je niži od literaturnih podataka – 16-20 % (Wild et al., 1996), 25 % (Dunstan, 2011); 20 % (Tironi et al., 2013), što je posledica primenjenog tipa portland cementa.

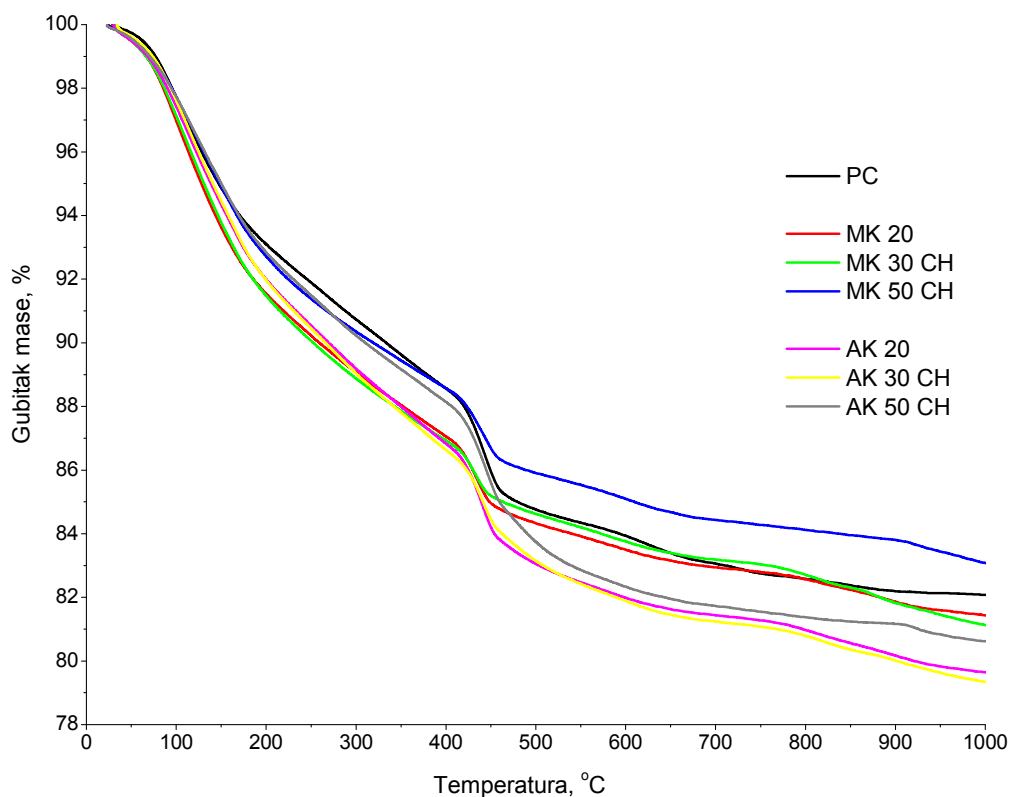
U cementnim pastama sa MK dolazi do opadanja sadržaja CH u odnosu na referentni uzorak, i to najviše u uzorku MK 30 CH (smanjenje 57,1%).

U cementnim pastama sa AK dolazi do opadanja sadržaja CH u odnosu na referentni uzorak, ali je opadanje manje izraženo u odnosu na cementne paste sa MK. Najmanje CH prisutno je u uzorku AK 30 CH (smanjenje za 34,7%), dok je u pasti AK 50 CH prisutna veća količina u odnosu na referentni uzorak. To je pokazatelj slabije reaktivnosti amorfnog kaolina u odnosu na metakaolin.

Trend opadanja CH, u zavisnosti od procenta dodatka MK i AK, je identičan kod pasti, a prema redosledu: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH, odnosno AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH.

4.5.2.3.2 TG metoda

TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege prikazana je na slici 4.23.



Slika 4.23 TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri normalnom režimu nege

Analizom termograma utvrđeno je da se gubitak mase odvija kroz više stupnjeva, kako za referentni uzorak, tako i za cementne paste sa MK i AK.

Tabela 4.6 Gubitak mase za različite opsege temperatura pri normalnom režimu nege

	Gubitak mase, %			
	do 250 °C	250-400 °C	400-500 °C	600-800 °C
PC	8,11	4,54	3,80	1,38
MK 20	9,77	4,48	2,73	0,92
MK 30 CH	9,94	4,55	2,31	1,06
MK 50 CH	8,62	4,15	2,66	0,97
AK 20	9,46	5,16	3,78	1,00
AK 30 CH	9,55	5,34	3,48	1,10
AK 50 CH	8,51	4,70	4,40	0,96

Analizom gubitka mase, za različite opsege temperatura (Tabela 4.6), moguće je utvrditi sledeće:

- I opseg do 250 °C - gubitak mase potiče od dehidratacije C-S-H faze i mogućih kalcijum alumino - silikatnih faza (npr. etringit, monosulfoaluminat, stratlingit)

U cementnim pastama sa MK/AK gubitak mase raste u odnosu na referentni uzorak, što ukazuje na nastajanje veće količine ove faze. Porast je izraženiji u uzorcima sa MK. Najmanje promene gubitka mase su u uzorcima MK 50 CH i AK 50 CH.

- II opseg 250-400 °C - gubitak mase koji potiče od dehidratacije kalcijum-alumino silikatnih faza

U svim cementnim pastama sa MK/AK gubitak mase raste, što ukazuje na porast sadržaja ovih proizvoda hidratacije. Porast je izraženiji u pastama sa AK, zbog većeg sadržaja tetrakalcijum alumino hidrata. Ovi rezultati su u saglasnosti s rezultatima XRD analize.

- III opseg 400-500 °C - gubitak mase koji potiče od dehidroksilacija CH

Sa povećanjem sadržaja MK, gubitak mase opada, ukazujući na smanjenje sadržaja CH, zbog smanjenja sadržaja portland cementa i pucolanske reakcije. Trend opadanja je sledeći: MK 30 CH > MK 50 CH > MK 20.

Sa dodatkom AK, gubitak mase se neznatno menja, dok je u uzorku AK 50 CH gubitak mase veći od referentnog uzorka, što ukazuje na slabiju reaktivnost AK.

- IV opseg 600-800 °C - gubitak mase koji potiče od dekarbonizacije kalcita

Kako kalcit potiče iz portland cementa, sa smanjenjem njegovog sadržaja, odnosno zamenom metakaolinom ili amorfnim kaolinom, dolazi do smanjenja gubitka mase.

Kako je sadržaj C-S-H faze, odgovoran za razvoj čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita (Mehta Kumar and Monteiro, 2006), a smanjenje sadržaja CH, kao pokazatelj pucolanske reakcije, takođe jedan od faktora koji doprinosi čvrstoćama pri pritisku (Wild et al., 1996), stoga je u cementnim pastama sa MK i AK razmatrana promena ovih faza. U Tabeli 4.7 je prikazan relativni sadržaj C-S-H faze i CH u odnosu na referentni uzorak, pri normalnom režimu nege, a izračunat na osnovu gubitka mase.

Tabela 4.7 Relativni sadržaj CSH faze i CH

	Sadržaj C-S-H u odnosu na referentni uzorak, %	Sadržaj CH u odnosu na referentni uzorak, %
MK 20	120,5	71,8
MK 30 CH	122,6	60,8
MK 50 CH	106,3	70,0
AK 20	116,6	99,5
AK 30 CH	117,8	91,6
AK 50 CH	104,9	115,8

U cementnim pastama sa MK došlo je do povećanja C-S-H faze i smanjenja CH (do 40 % u uzorku MK 30 CH) u odnosu na referentni uzorak.

Cementne paste sa AK imaju manji porast sadržaja C-S-H faze u odnosu na paste sa MK, ali i znatno manju potrošnju CH u pastama (max 8,4 % u uzorku AK 30 CH), zbog manje reaktivnosti AK.

Trend porasta sadržaja C-S-H i opadanja CH je identičan kod uzoraka sa MK i AK, a prema sledećem redosledu: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH, odnosno AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize i utvrđenim trendom opadanja refleksija CH, kao i rezultatima sadržaja CH određenim DTA analizom.

4.5.2.3.3 Poređenje uticaja MK ml i MK na proizvode hidratacije portland cementa pri normalnom režimu nege DTA/TG metodom

U cilju određivanja promena proizvoda hidratacije i potrošnje CH sa mlevenjem metakaolina nakon termičke aktivacije, sprovedena je DTA/TG analiza cementnih pasti sa MK ml i rezultati su prikazani u Prilogu 16.

DTA analiza

Poređenjem DTA analiza (Prilog 16, Slika 7.18) cementnih pasti sa MK i MK ml evidentno je da su rezultati skoro identični i da nastaju isti fazne promene, odnosno isti proizvodi hidratacije.

Endotermni pik, koji potiče od dehidroksilacije CH, je manji jedino u pasti MK ml 50 CH.

Sadržaj CH

Na osnovu površine pika dehidroksilacije, izračunat je sadržaj CH u cementnim pastama sa MK ml i rezultati su upoređeni sa sadržajem CH pasti sa MK (Prilog 16 Tabela 7.5). Potrošnja CH u cementnim pastama sa MK ml i MK je skoro identična. Značajne razlike postoje samo u uzorku MK ml 50 CH, gde je potrošnja CH niža u odnosu na MK 50 CH, što ukazuje da je smanjenje veličine čestice samo u uzorku MK ml 50 CH uticala na veću potrošnju CH, odnosno povećanje pucolanske reakcije.

TG analiza

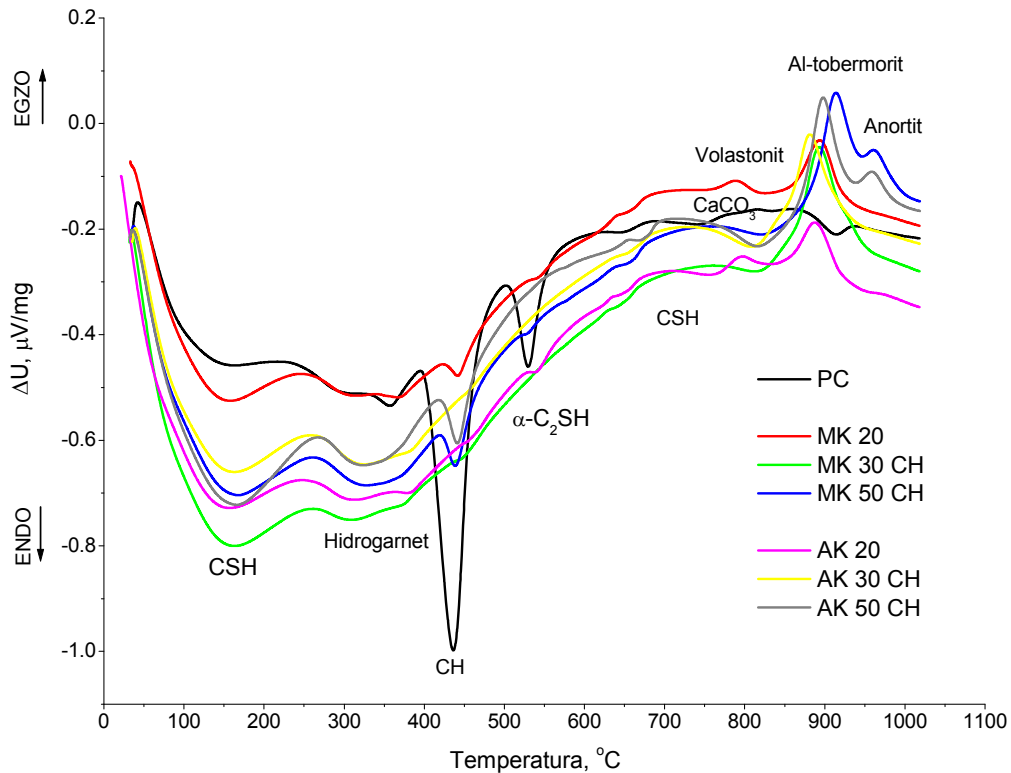
TG analizom (Prilog 16, Slika 7.19) je utvrđeno da se gubitak mase odvija kroz više stupnjeva za sve uzorke i da se krive poklapaju sa uzorcima MK, osim za MK ml 50 CH, koji ima manji gubitak mase.

Poređenjem gubitaka mase kroz opsege temperatura (Prilog 16, tabela 7.6), evidentno je da su rezultati cementnih pasti sa MK i MK ml slični i da je odstupanje primetno samo u cementnoj pasti MK ml 50 CH. Sadržaj C-S-H faze (prilog 16, Tabela 7.7) u pasti MK ml 50 CH je manji u odnosu na pastu sa MK 50 dok je potrošnja CH veća. U svim ostalim pastama sa mlevenim metakaolinom sadržaj C-S-H faze i potrošnja CH je slična.

4.5.2.4 Ispitivanje uticaja MK i AK na proizvode hidratacije portland cementa pri autoklaviranom režimu nege DTA/TG metodom

4.5.2.4.1 DTA metoda

DTA analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege prikazana je na slici 4.24.



Slika 4.24 DTA analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege

Analizom DTA termograma moguće je utvrditi sledeće:

- Prvi endotermni pik potiče od dehidracije amorfnih C-S-H faza (Klimesch and Ray, 1997), (Alawad et al., 2015). Endotermni pik na ~155 °C se neznatno pomera ka višim temperaturama, povećava i širi u pastama sa MK i AK.
- Endotermni pikovi na ~310 °C i ~360 °C, nastaju dehidracijom **hidrogarneta**, sastava $C_3AS_{3-x}H_{2x}$, gde je x od 0 do 3 (Klimesch & Ray 1998), (Rojas and Sánchez de Rojas, 2003). Sa povećanjem sadržaja MK/AK ovi pikovi se značajno povećavaju, šire i spajaju u jedan pik (MK 50 CH i AK 50 CH). Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.
- Endotermni pik, koji nastaje u intervalu oko 400 - 500 °C, ukazuje na prisustvo CH (Alawad et al., 2015). U pasti MK 20 intenzitet pika je smanjen, skoro da nestaje u

MK 30 CH, dok je u uzorku MK 50 CH ponovo primetan. Isti trend opadanja CH primetan je u pastama sa AK, što je u skladu sa rezultatima XRD analize.

- Endotermni pik na ~ 530 °C potiče od dehidracije kristalnog α -C₂SH. Kod uzoraka sa MK ovaj pik je jedva primetan ili potpuno nestaje (MK 30 CH), jer je sav α -C₂SH izreagovao sa MK, dajući tobermorit i hidrogarnet.
- Slabo primetan endotermni pik na ~ 650 °C, potiče od dehidracije ostalih C-S-H kristalnih faza (Klimesch and Ray, 1997).
- Endotermni pik na 750 °C (samo kod referentnog uzorka), potiče od dekarbonizacije kalcita (Amin et al., 2012), (Klimesch and Ray, 1997).
- Egzotermni pik na ~ 789 °C, pripisuje se volastonitu (CaSiO₃), koji se formira dehidracijom kalcijum silikata hidrata, C-S-H (Klimesch and Ray, 1997). Iako ovaj pik nije uočljiv na DTA, usled preklapanja pikova, korišćenjem DTG, utvrđeno je njegovo prisustvo kod svih kompozita. Ovi rezultati potvrđuju rezultate XRD analize.
- Egzotermni pik na ~ 894 °C, prisutan kod uzoraka sa MK/AK, ukazuje da je došlo do reakcije α -C₂SH sa MK, odnosno AK, i nastanka Al-supstituisanog tobermorita.
- Egzotermni pik na ~ 960 °C, potiče od anortita, CaAl₂Si₂O₈, nastalog dehidracijom hidrogarneta. Prisutan je samo kod uzoraka sa najvećim procentom dodatka pucolanskog materijala - MK 50 CH i AK 50 CH.

4.5.2.4.1.1 Sadržaj CH

Sadržaj CH u cementnim pastama pri autoklaviranom režimu nege, određen poređenjem površine endoternog pika dehidroksilacije CH pasti sa odgovarajućim vrednostima dobijenim pri termičkoj analizi Ca(OH)₂ p.a., prikazan je u Tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Sadržaj CH u pastama pri autoklaviranom režimu nege
(poređenjem površine pikova dehidroksilacije)

	Površina endoternog pika dehidroksilacije, a.j.	Sadržaj CH, %	CH u odnosu na referentni uzorak, %
Ca(OH) ₂ , p.a.	13,87		
PC	1,08	7,8	
MK 20	0,08	0,6	7,4
MK 30 CH	0,02	0,1	1,9
MK 50 CH	0,13	0,9	12,0
AK 20	0,01	0,1	0,9
AK 30 CH	0,00	0,0	0,0
AK 50 CH	0,18	1,3	16,7

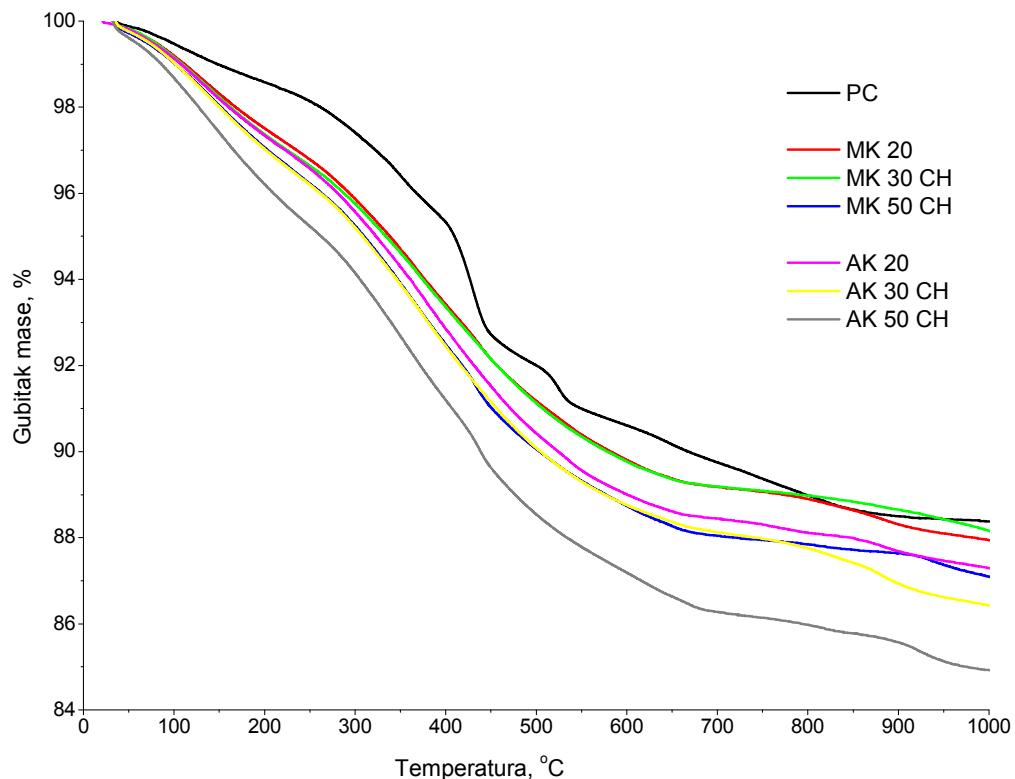
Sadržaj CH referentnog uzorka je niži u odnosu na referentni uzorak pri normalnom režimu nege, starosti 28 dana.

U cementnim pastama sa dodatkom metakaolina i amorfnog kaolina, sadržaj CH značajno opada. Nešto izraženija količina CH je prisutna jedino u uzorcima MK 50 CH i AK 50 CH.

U poređenju sa normalnim režimom nege i smanjenjem sadržaja CH, možemo zaključiti da povišena temperatura i pritisak značajno ubrazavaju hidrataciju i pucolansku reakciju (Rojas and Sánchez de Rojas, 2003).

4.5.2.4.2 TG metoda

TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege prikazana je na slici 4.25.



Slika 4.25 TG analiza cementnih pasti sa MK i AK pri autoklaviranom režimu nege

Analizom termograma utvrđeno je da se gubitak mase odvija kroz više stupnjeva za referentni uzorak, dok se kod cementnih pasti sa MK i AK stupnjevi ne naziru. Krive za uzorke MK 20 i MK 30 CH se preklapaju, dok kriva MK 50 CH ima izraženiji gubitak mase. Slično ponašanje primetno je u cementnim pastama sa AK. Kriva AK 30 CH pokazuje veći gubitak mase od AK 20, dok je najizraženiji kod uzorka AK 50 CH, isto kao i kod MK.

Tabela 4.9 Gubitak mase za različite opsege temperatura
pri autoklaviranom režimu nege

	Gubitak mase, %				
	do 250 °C	250-400 °C	400-500 °C	500-600 °C	600-800 °C
PC	1,86	2,81	3,33	1,39	1,63
MK 20	3,22	3,36	2,25	1,36	0,91
MK 30 CH	3,36	3,28	2,23	1,36	0,79
MK 50 CH	3,78	3,74	2,42	1,32	0,90
AK 20	3,42	3,73	2,43	1,42	0,88
AK 30 CH	3,80	3,75	2,37	1,32	1,01
AK 50 CH	4,37	4,03	2,66	1,35	1,21

Analizom gubitka mase, za različite opsege temperatura (tabela 4.9), moguće je utvrditi sledeće:

- I opseg do 250 °C - gubitak mase potiče od dehidratacije amorfne C-S-H faze
U cementnim pastama sa MK/AK gubitak mase raste u odnosu na referentni uzorak sa povećanjem sadržaja MK i AK, što ukazuje na nastajanje veće količine ove faze. Porast je izraženiji kod pasti sa AK.

- II opseg 250-400 °C - gubitak mase potiče od dehidracije hidrogarneta
U svim pastama sa MK/AK gubitak mase raste u odnosu na referentni uzorak, što ukazuje na porast sadržaja hidrogarneta, kao faze koja negativno utiče na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita. Porast je izraženiji u pastama sa AK, što je u skladu sa rezultatima XRD analize.

- III opseg 400-500 °C - gubitak mase potiče od dehidroksilacija CH
U cementnim pastama sa MK/AK, gubitak mase opada u odnosu na referentni uzorak, ukazujući na smanjenje sadržaja CH, usled pucolanske reakcije.

- IV opseg 500-600 °C - gubitak mase potiče od dehidratacije kristalnih C-S-H
Gubitak mase je skoro identičan za sve uzorke, iako je na DTA dijagramu utvrđen nestanak ovog pika sa dodatkom MK.

- V opseg 600-800 °C - gubitak mase potiče dekarbonizacije kalcita i dehidratacije ostalih C-S-H faza

Gubitak mase opada u odnosu na referentni uzorak, usled smanjenja sadržaja portland cementa.

Kako povećanje C-S-H faza i smanjenje sadržaja CH (usled pucolanske reakcije), doprinose čvrstoćama pri pritisku, a hidrogarnet negativno utiče, u Tabeli 4.10, prikazan je relativni sadržaj CSH faze, hidrogarneta i CH u odnosu na referentni uzorak, pri autoklaviranom režimu nege, a izračunat na osnovu gubitka mase.

Tabela 4.10 Relativni sadržaj C-S-H faze, hidrogarneta i CH

	Sadržaj C-S-H u odnosu na referentni uzorak, %	Sadržaj hidrogarneta u odnosu na referentni uzorak, %	Sadržaj CH u odnosu na referentni uzorak, %
MK 20	174,6	119,6	67,6
MK 30 CH	183,8	116,7	67,0
MK 50 CH	202,3	133,1	72,7
AK 20	186,7	132,7	73,0
AK 30 CH	205,8	133,5	71,2
AK 50 CH	252,6	143,4	79,9

U cementnim pastama sa MK/AK uočen je porast sadržaja C-S-H faze i hidrogarneta, a smanjenje sadržaja CH u odnosu na referentni uzorak.

Poređenjem cementnih pasti sa MK i AK, primetno je da kod pasti sa AK nastaje više C-S-H faze i hidrogarneta u odnosu na MK, dok je potrošnja CH manja.

Zaključak:

Poređenjem cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, pri normalnom režimu nege možemo zaključiti:

- Proizvodi hidratacije zavise od primenjenog pucolanskog materijala. Zajedničko za cementne paste sa MK i AK je nastanak C-S-H faze, CH, stratlingita, a razlika je u formiranju tetrakalcijum alumino hidrata u pastama sa AK.
- Sadržaj CH u cementnim pastama sa AK/MK opada u odnosu na referentni uzorak. Potrošnja CH je manja u cementnim pastama sa AK u odnosu na paste sa MK, što je pokazatelj manje reaktivnosti amorfnog kaolina. Trend opadanja sadržaja CH, u zavisnosti od procenta dodatka MK i AK, je identičan kod pasti, a prema redosledu: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH, odnosno AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH.
- U cementnim pastama sa MK/AK došlo je do povećanja C-S-H faza u odnosu na referentni uzorak. Cementne paste sa AK imaju manji porast sadržaja C-S-H faze u odnosu na paste sa MK. Trend porasta sadržaja C-S-H je identičan kod pasti sa MK i AK, a prema redosledu: MK 30 CH > MK 20 > MK 50 CH, odnosno AK 30 CH > AK 20 > AK 50 CH.
- U cementnim pastama sa mlevenim metakaolinom (MK ml) nastaju iste fazne promene kao u pastama sa nemlevenim MK, što sugeriše na iste proizvode hidratacije. Potrošnja CH, kao i sadržaj C-S-H faze u cementnim pastama sa MK ml i MK je skoro identična, izuzev u uzorku MK ml 50 CH, u kome je smanjenje veličine čestice uticalo na povećanje pucolanske reakcije.

Poređenjem cementnih pasti sa metakaolinom i amorfnim kaolinom, pri autoklaviranom režimu nege možemo zaključiti:

- U cementnim pastama sa dodatkom metakaolina i amorfnog kaolina, sadržaj CH značajno opada u odnosu na referentni uzorak. Potrošnja CH je skoro identična kod pasti sa MK i AK.
- Sa povećanjem sadržaja metakaolina i amorfnog kaolina, povećava se sadržaj C-S-H faze i hidrogarneta i izraženiji je u cementnim pastama sa AK.

Poređenje režima nege:

- Autoklavirani režim nege pokazuje pozitivniji efekat na smanjenje sadržaja CH u sistemu u odnosu na normalan režim nege, što ukazuje da povišena temperatura i pritisak značajno ubrzavaju hidrataciju i pucolansku reakciju.
- Sadržaj CH u referentnom uzorku paste je niži u odnosu na sadržaj CH u referentnom uzorku paste pri normalnom režimu nege, starosti 28 dana.
- Pri autoklaviranom režimu nege nastaju različiti proizvodi hidratacije u odnosu na normalan režim nege (hidrogarnet, kristalni α -C₂SH, tobermorit, volastonit, Al-supstituisani tobermorit, anortit).

4.5.3 POROZNOST I RASPODELA VELIČINE PORA

Poroznost je važna komponenta mikrostrukture jer utiče na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita (Zongjin, 2011). Najčešće se prikazuje kroz ukupnu poroznost i raspodelu veličine pora. Ukupna poroznost predstavlja odnos zapremine pora i ukupne zapremine paste, a raspodela veličine pora distribuciju zapremine pora u odnosu na veličinu pora (Klobes et al., 2006).

Ukupna poroznost cementnih pasti sa MK i AK za normalan i autoklavirani režim nege prikazana je u tabeli 4.11

Tabela 4.11 Ukupna poroznost pasti za različite režime nege

Oznaka uzorka	Ukupna poroznost, %	
	Normalan režim nege	Autoklavirani režim nege
PC	24,58	45,53
MK 20	22,61	41,30
MK 30 CH	21,10	41,05
MK 50 CH	14,17	39,47
AK 20	21,87	42,03
AK 30 CH	21,12	41,22
AK 50 CH	10,40	33,06

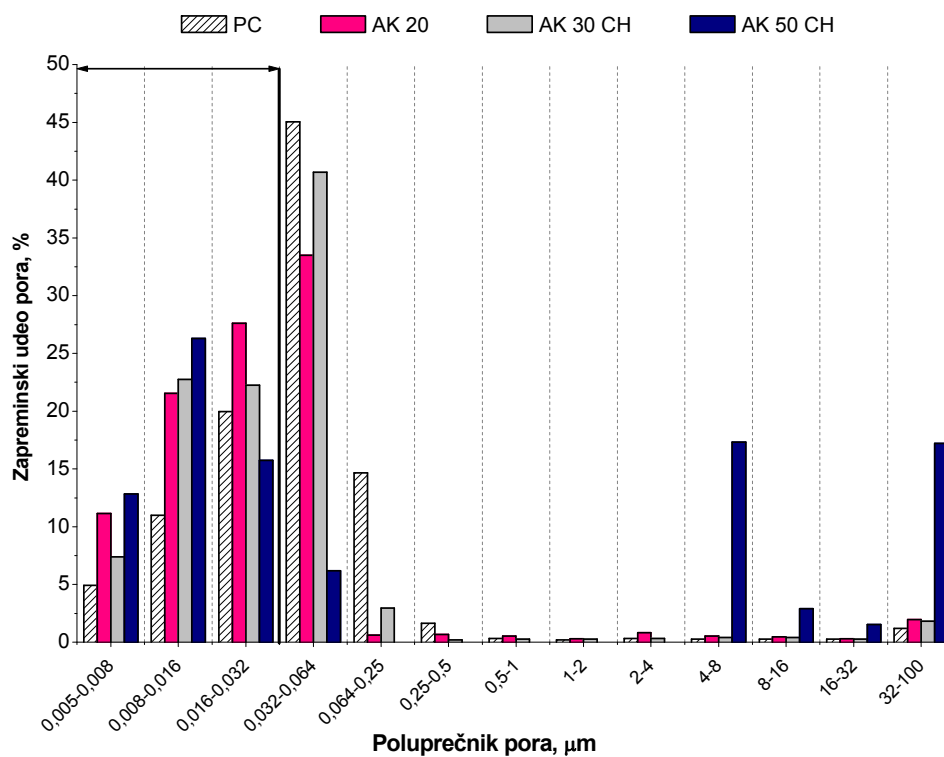
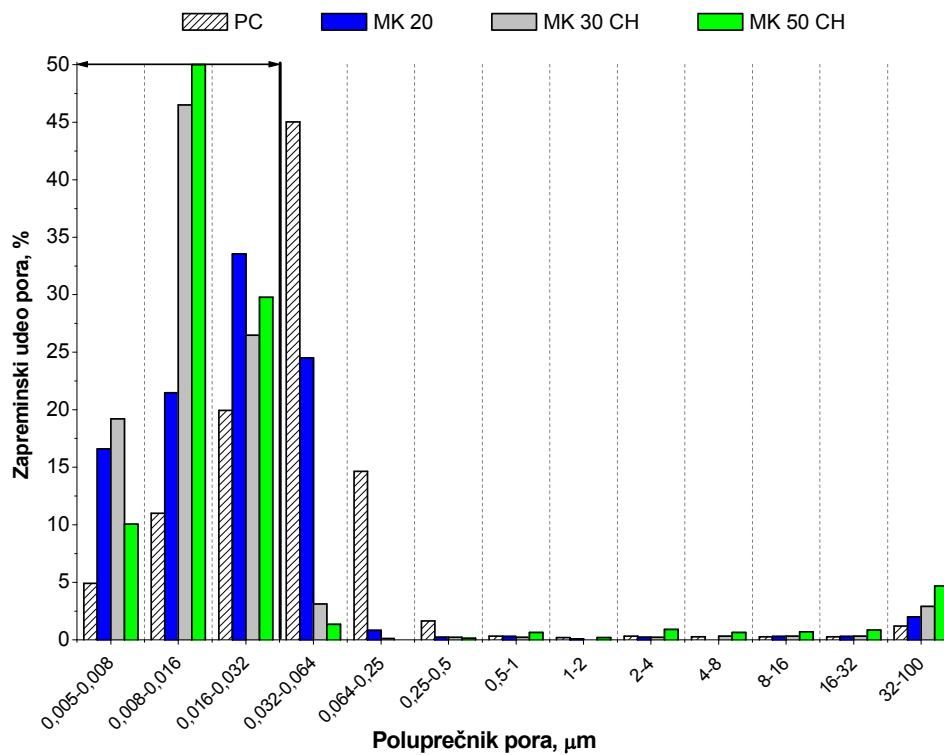
Autoklavirani režim nege dovodi do značajnog povećanja ukupne poroznosti, kako referentne paste, tako i pasti sa dodatkom MK i AK.

Ukupna poroznost cementnih pasti sa MK i AK, za oba režima nege, je manja u odnosu na referentni uzorak paste. U pastama MK 20 i MK 30 CH, odnosno AK 20 i AK 30 CH, za oba režima nege, dobijene su približno iste vrednosti ukupne poroznosti. U pastama MK 50 CH i AK 50 CH ukupna poroznost je značajno smanjena u odnosu na ostale paste. Smanjenje ukupne poroznosti je izraženije u pasti sa AK, kao posledica većeg udela manjih čestica.

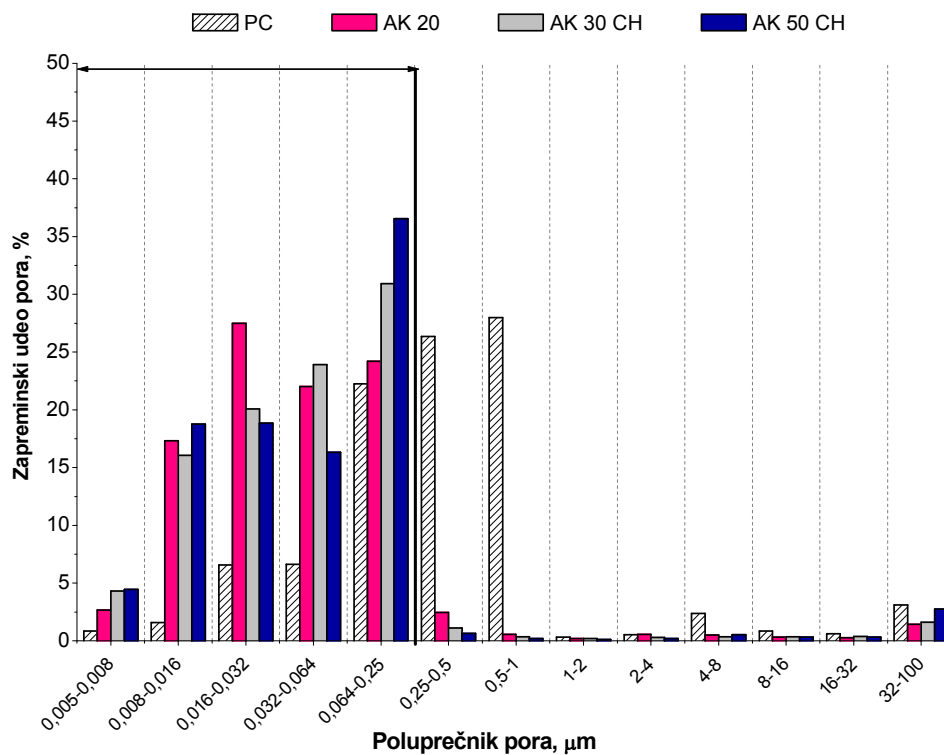
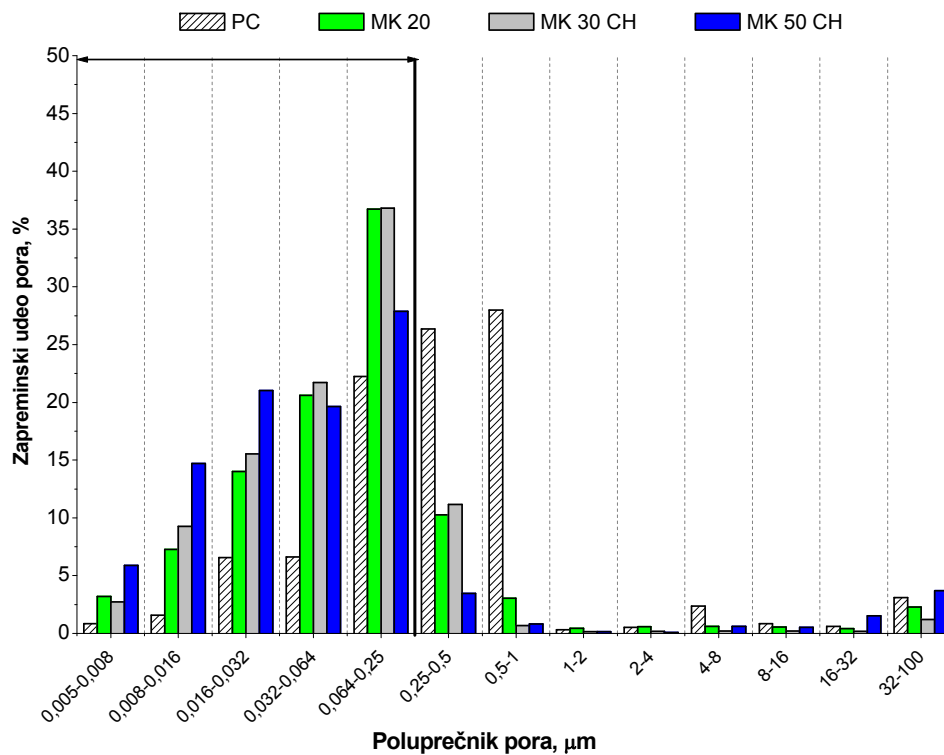
Povećanje ukupne poroznosti pri autoklaviranom režimu se može objasniti formiranjem minerala jaffeita i α -C₂SH, poroznih faza (Jupe et al., 2008), koji su uticali na povećanje poroznosti referentnog uzorka u odnosu na normalan režim nege. Dodatkom MK i AK, formiraju se tobermorit i hidrogarnet, koji prema istraživanjima imaju manju gustinu u odnosu na proizvode nastale pri normalnom režimu nege (Taylor, 1990)(Mindess et al., 2002), pa je ukupna poroznost veća.

Rezultati ukupne poroznosti u pastama sa MK su u saglasnosti sa rezultatima istraživanja (Poon et al., 2002), (Gonçalves et al., 2009), dok u literaturi nema dostupnih podataka o uticaju AK na poroznost.

Uticaj režima negovanja na raspodelu veličina pora u cementnih pastama, prikazan je na slici 4.26 za normalan režim nege i na slici 4.27 za autoklavirani.



Slika 4.26 Raspodela veličina pora cementnih pasti sa a) MK b) AK pri normalnom režimu nege



Slika 4.27 Raspodela veličina pora cementnih pasti sa a) MK b) AK pri autoklaviranom režimu nege

Paste sa MK i AK imaju veći udeo pora manjih od 0,032 μm kod normalnog režima nege, odnosno manjih od 0,25 μm kod autoklaviranog, u odnosu na referentni uzorak paste. Dodatak MK i AK smanjuje udeo većih pora, tako da u svim pastama gotovo da nema pora većih od 0,25 μm (za normalan režim nege), odnosno od 1 μm (za autoklavirani), sa izuzetkom malog udela najkрупnijih pora (32 - 100 μm), kao i uzorka AK 50 CH pri normalnom režimu nege.

U svim pastama pri autoklaviranju uočen je znatno veći udeo pora poluprečnika 0,064 - 1 μm u poređenju sa normalnim režimom nege, što utiče na povećanja ukupne poroznosti.

Poređenjem pasti sa MK i AK, veći udeo manjih pora pri normalnim režimu nege imaju paste sa MK, dok pri autoklaviranom režimu nege paste sa AK.

Rezultati ukazuju da dodatak MK/AK dovodi do bolje uređenosti pora i u saglasnosti je sa zaključcima istraživanja sprovedenih na pastama sa MK (Bredy et al. 1989; Khatib and Wild 1996; (Justice and Kurtis, 2007), (Tironi et al., 2014a). U literaturi nema dostupnih podataka o uticaju AK na raspodelu veličina pora cementnih pasti.

Zaključak:

- Dodatak MK i AK cementnim pastama, smanjuje ukupnu poroznost u odnosu na referentni uzorak paste za oba režima nege, a posebno u slučaju pasti MK 50 CH i AK 50 CH.
- MK i AK dovode do bolje uređenosti strukture pora u cementnim pastama u odnosu na referentni uzorak, za oba režima nege.

V ZAKLJUČAK

Termičkom i mehanohemijском aktivacijom kaolinske glina Arandjelovačkog basena dobijeni su pucolanski materijali - metakaolin i amorfni kaolin.

Primenjene metode aktivacije dovode do različitih hemijskih, strukturnih i morfoloških promena kaolinske gline, koje su utvrđene XRD, DTA, FTIR, PSD i BET metodom i sumirane u Tabeli 5.1, za izabrane uslove aktivacije.

Tabela 5.1 Najznačajnije strukturne i morfološke promene do kojih je došlo termičkom i mehanohemijском aktivacijom

Metoda	Termička aktivacija (700 °C, 60 min)	Mehanohemijска aktivacija (mlevenje 20 h)
XRD	Potpuna amorfizacija kaolinita.	Delimična amorfizacija kaolinita i potpuna amorfizacija liskuna.
DTA	Potpuna dehidroksilacija kaolinita.	Delimična dehidroksilacija kaolinita. Smanjenje intenziteta karakterističnih traka kaolinita i povećanje intenziteta traka koje potiču od adsorbovane/koordinisane vode na površini.
FTIR	Odsustvo karakterističnih traka kaolinita i pojava novih traka koje potiču od metakaolina.	
PSD, srednja veličina čestica, d_{50}	15,924 μm (povećanje 98 %)*	5,913 μm (smanjenje 31 %)*
Specifična površina, BET	26,6 m^2/g (smanjenje 18 %)*	49,8 m^2/g (povećanje 53 %)*
Sadržaj reaktivnog silicijum dioksida, SiO_2	38,40 % (povećanje 97 %)*	29,52 % (povećanje 51 %)*
Pucolanska aktivnost	15,8 MPa (povećanje 343 %)*	13,7 MPa (povećanje 298 %)*

* povećanje/smanjenje u odnosu na polaznu kaolinsku glinu

Iako su promene do kojih je došlo primenom termičke i mehanohemijске aktivacije polazne kaolinske gline različite, metakaolin i amorfni kaolin, pokazuju uporedive vrednosti pucolanske aktivnosti.

Različiti faktori doprinose pucolanskim svojstvima: kod metakaolina to je potpuna amorfizacija kaolinita (povećanje sadržaja reaktivnog SiO_2), dok je kod amornog kaolina, delimična amorfizacija kaolinita kompenzovana potpunom amorfizacijom liskuna i značajnim povećanjem specifične površine.

Značajno povećanje pucolanske aktivnosti i smanjenje srednjeg prečnika čestica metakaolina postignuto je dodatnim mlevenjem, nakon termičke aktivacije.

Dobijeni materijali, metakaolin i amorfni kaolin, primenjeni su u cementnim kompozitima u kojima je portland cement zamenjen sa 10 do 50 %. Pripremljeni su cementni kompoziti (sa konstantnim v/c odnosom 0,5 i rasprostranjem od 164 ± 10 mm) i određene su čvrstoće pri pritisku za različite režime nege (normalno i autoklavirano).

Ispitivanja uticaja metakaolina i amornog kaolina na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita, za primenjene režime nege, pokazuju da:

A. Pri normalnom režimu nege:

- Cementni kompoziti sa amornim kaolinom, za sve starosti (2, 28 i 90 dana), pokazuju niže čvrstoće pri pritisku u odnosu na kompozite sa metakaolinom;
- U kompozitima sa metakaolinom, najveći porast čvrstoća pri pritisku u odnosu na referentni portland cement je postignut sa 20 % metakaolina. Kompoziti sa 30% metakaolina, starosti 28 dana, postižu neznatno veće čvrstoće pri pritisku, u odnosu na referentni uzorak, dok se sa 50 % metakaolina, uz dodatak CH, postižu relativne čvrstoće pri pritisku približno 84 % (28 dana starosti).
- U kompozitima sa amornim kaolinom, čvrstoće pri pritisku su niže u odnosu na referentni portland cement, za sve starosti (2, 28 i 90 dana). Najveće čvrstoće pri pritisku pokazuje kompozit sa 10 % amornog kaolina, sa kojim je postignuta relativna čvrstoća pri pritisku od 94 % (starost 28 dana).
- Značajna povećanja čvrstoće pri pritisku kompozita postižu se primenom metakaolina, mlevenog nakon termičke aktivacije, koja omogućava povećanje sadržaja metakaolina sa 30 % na 40 %, uz dodatak CH.

B. Pri autoklaviranom režimu nege:

- Kompoziti sa metakaolinom i amornim kaolinom pokazuju niže čvrstoće pri pritisku u odnosu na referentni portland cement. Najveće čvrstoće pri pritisku se postižu sa dodatkom 10 % amornog kaolina, sa kojim je relativna čvrstoća kompozita 91 %.
- Primenom metakaolina i amornog kaolina, dobijene su slične vrednosti čvrstoća pri pritisku, osim u sličaju kompozita sa 10 % amornog kaolina i kompozita sa 50 % metakaolina, uz dodatak CH.

Različit uticaj metakaolina i amornog kaolina na čvrstoće pri pritisku cementnih kompozita, pri različitim režimima nege je posledica razlika u mikrostrukturi proizvoda hidratacije i poroznosti cementnih pasti:

A. Za normalan režim nege:

- Dodatkom metakaolina i amornog kaolina, smanjuje se sadržaj CH i povećava sadržaj C-S-H faze, u odnosu na referentni portland cement.
- U pastama sa metakaolinom, potrošnja CH i povećanje sadržaja C-S-H faze je veće u odnosu na paste sa amornim kaolinom. Povećana potrošnja CH u pastama sa metakaolinom se može objasniti većim sadržajem reaktivnog SiO₂, dostupnog za pucolansku reakciju, što dovodi do porasta C-S-H faze i većih čvrstoća pri pritisku.
Primenom amornog kaolina, zbog nepotpune amorfizacije kaolinita, sadržaj aktivne faze je manji od one u metakaolinu, pa nastaje manje C-S-H faze, koja se delimično kompenzuje kroz filer efekat, ali nedovoljno da nadoknadi manji sadržaj reaktivnog SiO₂ i pucolansku reakciju, što dovodi do nižih čvrstoća pri pritisku.
- Najznačajniji proizvodi hidratacije koji doprinose čvrstoćama pri pritisku u pastama sa metakaolinom i amornim kaolinom su alit, belit, stratlingit, tetrakalcijum alumino hidrat, monosulfoaluminat, dok neamorfizovani kaolinit, u pastama sa amornim kaolinom, negativno utiče na čvrstoće pri pritisku.
- Primena metakaolina mlevenog nakon termičke aktivacije, ne dovodi do dodatnog smanjenja sadržaja CH i povećanja C-S-H faza u pastama, u odnosu na paste sa nemlevenim metakaolinom, pa je doprinos porastu čvrstoća pri pritisku kompozita isključivo kroz filer efekat.
- Ukupna poroznost pasti sa metakaolinom i amornim kaolinom je približno ista. Dodatak metakaolina povećava udeo manjih pora u odnosu na amorfni kaolin.

B. Za autoklavirani režim nege:

- U odnosu na normalan režim nege, dodatkom metakaolina i amornog kaolina, potrošnja CH je znatno veća, što dovodi do povećanja sadržaja C-S-H faze i formira se hidrogarnet. Potrošnja CH je skoro identična kod pasti sa metakaolinom i amornim kaolinom, dok je povećanje sadržaja C-S-H faze i hidrogarneta izraženije u cementnim pastama sa amornim kaolinom.
- Smanjenje čvrstoća pri pritisku je posledica nastanka hidrogarneta. Neamorfizovani kaolinit, prisutan u pastama sa amornim kaolinom, takođe dovodi do opadanja čvrstoća pri pritisku.
- Ukupna poroznost pasti sa metakaolinom i amornim kaolinom je približno ista. Raspodela pora metakaolina i amornog kaolina je slična.

DOPRINOS ISTRAŽIVANJA

Istraživanja u okviru ove disertacije pokazuju sledeće:

- **Termička i mehanohemijaska aktivacija su podjednako efikasne za dobijanje nove generacije mineralnih dodataka, metakaolina i amorfnog kaolina, visoke pucolanske aktivnosti, iz kaolinske gline sa visokim sadržajem nečistoća.**

Mehanohemijaskom aktivacijom kaolinske gline dobijen je novi materijal - amorfn kaolin. Kako do sada ovaj postupak nije komercijalno primenjen, saznanja ostvarena u oblasti mehanohemijaska aktivacije kaolinskih gline, moguće je primeniti kao osnovu za razvoj odgovarajućih tehnoloških procesa koji će, uz značajno smanjenje uticaja na životnu sredinu i ekonomiku proizvodnje, omogućiti održivu proizvodnju savremenih materijala za primenu u građevinarstvu.

Pored toga, dosadašnja istraživanja mehanohemijaska aktivacije usmerena su samo na strukturne i morfološke promene koje se dešavaju tokom mlevenja. Pucolanska aktivnost amorfnog kaolina, naročito važno za njegovu upotrebu u cementnim kompozitima, je istraživana samo u nekoliko radova, pa stoga ova istraživanja proširuju postojaća saznanja iz ove oblasti.

Takođe, značajan doprinos ovih istraživanja je unapređenje saznanja o strukturnim i morfološkim promena kaolinske gline do kojih dolazi primenom termičke i mehanohemijaska aktivacije, kao i uticaja nečistoća iz kaolinske gline na pucolansku aktivnost metakaolina i amorfnog kaolina.

- Termičkom aktivacijom kaolinske gline sa nečistoćama dobijen je metakaolin, čime je pokazano da je moguće dobiti materijal visoke pucolanske aktivnosti, bez prethodne faze prečišćavanja gline. **Pozitivni efekti na čvrstoće pri pritisku postižu se primenom do 30 % metakaolina u kompozitima pri normalnom režimu nege, a uz dodatno mlevenje, sadržaj metakaolina se može povećati do 40 %, uz dodatak CH.** Na ovaj način omogućeno je povećanje stepena zamene portland cementa, a time i smanjenja uticaja na životnu sredinu i doprinos održivoj proizvodnji građevinskih materijala.
- **Amorfni kaolin se može primeniti u kompozitima, sa stepenom zamene portland cementa do 10 %, pri normalnom i autoklaviranom režimu nege.**

U literaturi postoje samo dva istraživanja koja se bave primenom amorfnog kaolina u cementnim kompozitima, pa stoga rezultati ovog istraživanja doprinose širenju saznanja iz ove oblasti.

- Prema dostupnim podacima, ovo je prvo istraživanje koje se bavi uticajem metakaolina i amorfnog kaolina na mehanička svojstva i mikrostrukturu cementnih kompozita, pri autoklaviranom režimu nege i predstavljaju značajan naučni doprinos.

PREPORUKA ZA DALJA ISTRAŽIVANJA

Dalja istraživanja potrebno je usmeriti na:

- Optimizaciju postupka mehanohemijske aktivacije kaolinske gline (tip mlina, parametri mlevenja) u cilju dobijanja potpuno amorfizovanog kaolinita;
- Optimizaciju procesa mlevenja metakaolina (tip mlina, vreme mlevenja, srednja veličina čestica) nakon termičke aktivacije;
- Primenu optimizovanih materijala u cementnih kompozita, uz variranje različitih tipova portland cementa, v/c odnosa, različitih režima nege i drugih faktora koji mogu doprineti značajnom poboljšanju mehaničkih svojstava kompozita.

VI LITERATURA

- Al-Akhras, N.M., 2006. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cem. Concr. Res.* 36, 1727–1734. doi:10.1016/j.cemconres.2006.03.026
- Alawad, O.A., Alhozaimy, A., Jaafar, M.S., Al-Negheimish, A., Aziz, F.N.A., 2014. Microstructure analyses of autoclaved ground dune sand–Portland cement paste. *Constr. Build. Mater.* 65, 14–19. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.040
- Alawad, O.A., Alhozaimy, A., Jaafar, M.S., Nora, F., Aziz, A., Al-Negheimish, A., 2015. Effect of Autoclave Curing on the Microstructure of Blended Cement Mixture Incorporating Ground Dune Sand and Ground Granulated Blast Furnace Slag. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 9, 381–390. doi:10.1007/s40069-015-0104-9
- Alhozaimy, A., Jaafar, M.S., Al-Negheimish, A., Abdullah, A., Taufiq-Yap, Y.H., Noorzaei, J., Alawad, O.A., 2012. Properties of high strength concrete using white and dune sands under normal and autoclaved curing. *Constr. Build. Mater.* 27, 218–222. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.057
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K.L., Martirena, F., 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Appl. Clay Sci.* 108, 94–101. doi:10.1016/j.clay.2015.01.028
- Ambroise, J., Maximilien, S., Pera, J., 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Adv. Cem. Based Mater.* 1, 161–168. doi:10.1016/1065-7355(94)90007-8
- Amin, M.S., Abo-El-Enein, S.A., Abdel Rahman, A., Alfalous, K.A., 2012. Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume. *J. Therm. Anal. Calorim.* 107, 1105–1115. doi:10.1007/s10973-011-1676-5
- Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K., 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cem. Concr. Res.* 42, 1579–1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006
- Aparicio, P., Galan, E., 1999. Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements. *Clays Clay Miner.* 47, 12–27.
- Aras, A., Albayrak, M., Arikan, M., Sobolev, K., 2007. Evaluation of selected kaolins as raw materials for the Turkish cement and concrete industry. *Clay Miner.* 42, 233–244. doi:10.1180/claymin.2007.042.2.08
- Arikan, M., Sobolev, K., Ertün, T., Yeğınobalı, A., Turker, P., 2009. Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Constr. Build. Mater.* 23, 62–70. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.008

Ashraf, M., Khan, A.N., Ali, Q., Mirza, J., Goyal, A., Anwar, A.M., 2009. Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives. *Constr. Build. Mater.* 23, 2207–2213. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.12.008

Avvakumov, E.G., Senna, M., Kosova, N., 2002. *Soft Mechanochemical Synthesis*. Springer, Berlin.

Badogiannis, E., Kakali, G., Dimopoulou, G., Chaniotakis, E., Tsivilis, S., 2005a. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cem. Concr. Compos.* 27, 197–203. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007

Badogiannis, E., Kakali, G., Tsivilis, S., 2005b. Metakaolin as supplementary cementitious material: Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *J. Therm. Anal. Calorim.* 81, 457–462. doi:10.1007/s10973-005-0806-3

Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., Moropoulou, A., Anagnostopoulou, S., 2006. Evaluation of pozzolanic activity and physicochemical characteristics in metakaolin-lime pastes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 84, 157–163. doi:10.1007/s10973-007-8858-1

Balaz, P., 2008. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Barnes, D.I., Sear, L.K.A., 2006. Ash Utilisation from Coal-Based Power Plants. Report COAL-R-274, Hatterrall Associates, UK Quality Ash Association. Accessed on September 20th, 2014 from: <http://www.ukqaa.org.uk/wp-content/uploads/2014/02/AshTech-2006-Barnes-Sear.pdf>

Benezet, J.C., Benhassaine, A., 1999. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. *Powder Technol.* 103, 26–29. doi:10.1016/S0032-5910(99)00010-8

Bessey, G.E., 1964. Hydrated Calcium Silicate Products Other Than Hydraulic Cements. Ch. 16 in *The Chemistry of Cements*, ed. by H. F. W. Taylor. Academic Press, 101-134.

Bich, C., Ambroise, J., Péra, J., 2009. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Appl. Clay Sci.* 44, 194–200. doi:10.1016/j.clay.2009.01.014

Boldyrev, V. V., 2000. *Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects*. J. Mater. Synth. Process. 8, 121–132.

Bredy, P., Chabannet, M., Pera, J., 1989. Microstructural and porosity of metakaolin blended cements. *Mater. Res. Soc. Symp.* 137, 431–436.

Cara, S., Carcangiu, G., Massidda, L., Meloni, P., Sanna, U., Tamanini, M., 2006. Assessment of pozzolanic potential in lime-water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia-Italy). *Appl. Clay Sci.* 33, 66–72.

doi:10.1016/j.clay.2005.12.005

Cassagnabère, F., Escadeillas, G., Mouret, M., 2009a. Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Constr. Build. Mater.* 23, 775–784. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.022

Cassagnabère, F., Mouret, M., Escadeillas, G., 2009b. Cement and Concrete Research Early hydration of clinker – slag – metakaolin combination in steam curing conditions , relation with mechanical properties. *Cem. Concr. Res.* 39, 1164–1173. doi:10.1016/j.cemconres.2009.07.023

Cassagnabère, F., Mouret, M., Escadeillas, G., Broilliard, P., Bertrand, A., 2010. Metakaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: Mechanical aspects. *Constr. Build. Mater.* 24, 1109–1118. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.032

Chakchouk, A., Samet, B., Mnif, T., 2006. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Appl. Clay Sci.* 33, 79–88. doi:10.1016/j.clay.2006.03.009

Chakchouk, A., Trifi, L., Samet, B., Bouaziz, S., 2009. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Constr. Build. Mater.* 23, 1365–1373. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.07.015

Chakraborty, A.K., 2014. Phase Transformation of Kaolinite Clay. Springer India. doi:10.1007/978-81-322-1154-9

Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R.L., 2012. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochim. Acta* 545, 1–13. doi:10.1016/j.tca.2012.04.005

Chmielova, M., Weiss, Z., 2002. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. *Appl. Clay Sci.* 22, 65–74. doi:10.1016/S0169-1317(02)00114-X

Courard, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., Degeim, R., 2003. Durability of mortars modified with metakaolin. *Cem. Concr. Res.* 33, 1473 – 1479.

Curcio, F., DeAngelis, B.A., Pagliolico, S., 1998. Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. *Cem. Concr. Res.* 28, 803–809. doi:10.1016/s0008-8846(98)00045-3

Cyr, M., Lawrence, P., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cem. Concr. Res.* 35, 719–730. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.030

Cyr, M., Trinh, M., Husson, B., Casaux-Ginestet, G., 2014. Effect of cement type on metakaolin efficiency. *Cem. Concr. Res.* 64, 63–72. doi:10.1016/j.cemconres.2014.06.007

Černý, R., Rovnanikova, P., 2002. *Transport Processes in Concrete*. Spon Press, Taylor & Francis Group, London.

Dellisanti, F., Valdrè, G., 2012. The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load. *Int. J. Miner. Process.* 102-103, 69–77. doi:10.1016/j.minpro.2011.09.011

Dellisanti, F., Valdrè, G., 2008. Linear relationship between thermo-dehydroxylation and induced-strain by mechanical processing in vacuum: The case of industrial kaolinite, talc and montmorillonite. *Int. J. Miner. Process.* 88, 94–99. doi:10.1016/j.minpro.2008.07.001

Dunstan, E.R., 2011. How Does Pozzolanic Reaction Make Concrete “Green”?, in: 2011 World of Coal Ash (WOCA) Conference, Denver, USA. 1–14.

Eilers LH, Nelson EB, Moran LK., 1983. High-temperature cement composition spectolite, scawtite, truscottite, or xonotlite: which do you want? *J Petrol Technol* 35(7), 1373–1377.

Emmerich, K., 2010. Thermal analysis in the characterization and processing of industrial minerals. In: Christidis, G. (Ed.), *Advances in the Characterization of Industrial Minerals*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Twickenham, 129–170.

Fabbri, B., Gualtieri, S., Leonardi, C., 2013. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Appl. Clay Sci.* 73, 2–10. doi:10.1016/j.clay.2012.09.019

Fitos, M., Badogiannis, E.G., Tsivilis, S.G., Perraki, M., 2015. Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Appl. Clay Sci.* 116-117, 182–192. doi:10.1016/j.clay.2015.08.028

Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., 2003. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite. *Thermochim. Acta* 404, 71–79. doi:10.1016/S0040-6031(03)00065-0

Frías, M., Cabrera, J., 2001. Influence of MK on the reaction kinetics in MK / lime and MK-blended cement systems at 20 °C. *Cem. Concr. Res.* 31, 519–527.

Frías, M., Cabrera, J., 2000. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 30, 561–569. doi:10.1016/S0008-8846(00)00203-9

Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., Cseh, T., 2003. The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide. *J. Colloid Interface Sci.* 265, 386–395. doi:10.1016/S0021-9797(03)00452-1

Frost, R.L., Mako, E., Kristof, J., Horvath, E., Kloprogge, J.T., 2001. Mechanochemical treatment of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 239, 458–466. doi:10.1006/jcis.2001.7591

Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Kloprogge, J.T., 2002. Modification of kaolinite surfaces

through mechanochemical treatment—a mid-IR and near-IR spectroscopic study. *Spectrochim. Acta Part A* 58, 2849–2859. doi:10.1016/S1386-1425(02)00033-1

Frost, R.L., Van Der Gaast, S.J., 1997. Kaolinite Hydroxyls—A Raman Microscopy Study. *Clay Miner.* 32, 471–484. doi:10.1180/claymin.1997.032.3.09

Frost, R.L., Vassallo, A.M., 1996. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 44, 635–651. doi:10.1346/CCMN.1996.0440506

Gameiro, A., Santos Silva, A., Veiga, R., Velosa, A., 2012. Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochim. Acta* 535, 36–41. doi:10.1016/j.tca.2012.02.013

Glasser, F.P., Hong, S.Y., 2003. Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H₂O pressure up to 200 °C. *Cem. Concr. Res.* 33, 271–279. doi:10.1016/S0008-8846(02)00959-6

Gonçalves, J.P., Tavares, L.M., Toledo Filho, R.D., Fairbairn, E.M.R., 2009. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. *Constr. Build. Mater.* 23, 1971–1979. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.08.027

Grabowski, E., Gillott, J., 1989. Effect of replacement of silica flour with silica fume on engineering properties of oilwell cements at normal and elevated temperatures and pressures. *Cem. Concr. Res.* 19, 333–344. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

Gridi-Bennadji, F., Beneu, B., Laval, J.P., Blanchart, P., 2008. Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction. *Appl. Clay Sci.* 38, 259–267. doi:10.1016/j.clay.2007.03.003

Gursel, A.P., Masanet, E., Horvath, A., Stadel, A., 2014. Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review. *Cem. Concr. Compos.* 51, 38–48. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.03.005

Gutierrez, M.R., Torres, J., Vizcayno, C., Castelló, R., 2008. Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin. *Clay Miner.* 43, 177–183.

Hamzaoui, R., Guessasma, S., Bennabi, A., 2015a. Kaolinite obtained by ball milling as a potential substituent for cement: mechanical performance effect on mortar based cement and milled kaolinite, in: *International Conference Innovations in Construction*. Paris.

Hamzaoui, R., Muslim, F., Bennabi, A., Guillin, J., 2015b. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technol.* 271, 228–237. doi:10.1016/j.powtec.2014.11.018

He, C., Makovicky, E., Osb, B., 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Appl. Clay Sci.* 9, 165–187.

Heidrich, C., Feuerborn, H.J., Weir, A., 2013. Coal Combustion Products: a Global Perspective. 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference, April 22-25, 2013, Lexington, KY. Accessed on September 20th, 2014 from: <http://www.flyash.info/2013/171-Heidrich-Plenary-2013.pdf>

Horvath, E., Frost, R.L., Mako, E., Kristof, J., Cseh, T., 2003. Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite. *Thermochim. Acta* 404, 227–234. doi:10.1016/S0040-6031(03)00184-9

Ilić, B., 2010. Proučavanje procesa sinteze metakaolina i ispitivanje karakteristika kompozita portland-cement – metakaolin. Magistarska teza. Univerzitet u Beogradu.

Ilić, B., Mitrović, A., Miličić, L., 2010. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hem. Ind.* 64, 351–356. doi:10.2298/HEMIND100322014I

Juenger, M.C.G., Siddique, R., 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cem. Concr. Res.* 78, 71–80. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.018

Jupe, A.C., Wilkinson, A.P., Luke, K., Funkhouser, G.P., 2008. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. *Cem. Concr. Res.* 38, 660–666. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.004

Justice, J.M., Kurtis, K.E., 2007. Influence of Metakaolin Surface Area on Properties of Cement-Based Materials. *J. Mater. Civ. Eng.* 19, 762–771. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:9(762)

Kakali, G., Perraki, T., Tsvilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20, 73–80. doi:10.1016/S0169-1317(01)00040-0

Kalla, P., Rana, A., Chad, Y.B., Misra, A., Csetenyi, L., 2015. Durability studies on concrete containing wollastonite. *J. Clean. Prod.* 87, 726–734. doi:10.1016/j.jclepro.2014.10.038

Kaloumenou, M., Badogiannis, E., Tsvilis, S., Kakali, G., 1999. Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced. *J. Therm. Anal. Calorim.* doi:10.1023/a:1010143214686

Khatib, J.M., Wild, S., 1996. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cem. Concr. Res.* 26, 1545–1553. doi:10.1016/0008-8846(96)00147-0

Klimesch, D.S., Ray, A., 1998a. Autoclaved cement-quartz pastes with metakaolin additions. *Adv. Cem. Based Mater.* 7, 109–118. doi:10.1016/S1065-7355(97)00073-4

Klimesch, D.S., Ray, A., 1998b. Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. *Cem. Concr. Res.* 28,

1309–1316. doi:10.1016/S0008-8846(98)00112-4

Klimesch, D.S., Ray, A., 1998c. DTA–TGA of unstirred autoclaved metakaolin–lime–quartz slurries. The formation of hydrogarnet. *Thermochim. Acta* 316, 149–154. doi:10.1016/S0040-6031(98)00307-4

Klimesch, D.S., Ray, A., 1997. Use of the second-derivative differential thermal curve in the evaluation of cement-quartz pastes with metakaolin addition autoclaved at 180 °C. *Thermochim. Acta* 307, 167–176.

Klimesch, D.S., Ray, A., 1996. The use of DTA/TGA to study the effects of ground quartz with different surface areas in autoclaved cement: Quartz pastes. Part 1: A method for evaluating DTA/TGA results. *Thermochim. Acta* 289, 41–54. doi:10.1016/S0040-6031(96)03033-X

Klobes, P., Meyer, K., Munro, R.G., 2006. Porosity and specific surface area measurements for solid materials. Special Publication 960-17. National Institute of Standards and Technology.

Kolakowski, K., De Preter, W., Van Gemert, D., Lamberts, L., Van Rickstal, F., 1994. Low shrinkage cement based building components. *Cem. Concr. Res.* 24, 765–775. doi:10.1016/0008-8846(94)90202-x

Kostuch J.A., Walters V., Jones T.R., 1996. High performance concretes incorporating metakaolin: a review. In: R.K. Dhir and M.R. Jones, Editors, *Concrete 2000: economic and durable construction through excellence*, E&FN Spon, London, pp. 1799–1811.

Kovarik, T., Belsky, P., Novotny, P., Riha, J., Savkova, J., Medlin, R., Rieger, D., Holba, P., 2015. Structural and physical changes of re-calcined metakaolin regarding its reactivity. *Constr. Build. Mater.* 80, 98–104. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.062

Kristof, V.A., Juhasz, A., Vassanyi, I., 1993. The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 41, 608–612.

Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cem. Concr. Res.* 35, 1092–1105. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.004

Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2003. Mineral admixtures in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration. *Cem. Concr. Res.* 33, 1939–1947. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.030

Lee, S., Moon, H., Hooton, D., Kim, J., 2005. Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* 35, 1314–1323. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.035

Li, Z., Ding, Z., 2003. Property improvement of Portland cement by incorporating with

- metakaolin and slag. *Cem. Concr. Res.* 33, 579–584. doi:10.1016/S0008-8846(02)01025-6
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., 2011. Supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* 41, 1244–1256. doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001
- Luke, K., 2004. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. *Cem. Concr. Res.* 34, 1725–1732. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.021
- Makó, É., Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E., 2001. The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 359–364. doi:10.1006/jcis.2001.7953
- Mehta Kumar, P., Monteiro, P.J.M., 2006. *Concrete. Microstructure, Properties, and Materials.*, Third edit. ed. McGraw-Hill. doi:10.1036/0071462899
- Mindess, S., Young, F., Darwin, D., 2002. *Concrete*, 2nd ed. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. New Jersey.
- Mitrović, A., Ilić, B., Miličić, Lj., Stojanović, M., 2009. Thermal treatment of kaolin clay in order to obtain metakaolin. *Proceedings of the 1st International Congress Engineering, Materials and Management in the Processing Industry.* Oct 14-16; Jahorina, BIH. 44-47
- Mitrović, A., Zdujić, M., 2014. Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. *Int. J. Miner. Process.* 132, 59–66. doi:10.1016/j.minpro.2014.09.004
- Mitrović, A., Zdujić, M., 2013. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain high reactive pozzolana. *J. Serbian Chem. Soc.* 78, 579–590. doi:10.2298/JSC120829107M
- Miyazaki, M., Kamitani, M., Nagai, T., Kano, J., Saito, F., 2000. Amorphization of kaolinite and media motion in grinding by a double rotating cylinders mill — a comparison with a tumbling ball mill. *Adv. Powder Technol.* 11, 235–244. doi:10.1163/156855200750172349
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., 2004. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochim. Acta* 420, 135–140. doi:10.1016/j.tca.2003.11.059
- Murat, M., 1983a. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13, 259–266. doi:10.1016/0008-8846(83)90109-6
- Murat, M., 1983b. Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13, 511–518.
- Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-sepiolite, and Common Claysentonites, Palygorskite-*

sepiolite, and Common Clays, Elsevier, UK. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

Neville, A.M., 1995. Properties of concrete. New York: Longman.

Nicolas, R.S., Cyr, M., Escadeillas, G., 2013. Characteristics and applications of flash metakaolins. *Appl. Clay Sci.* 83–84, 253–262. doi:10.1016/j.clay.2013.08.036

Nita, C., Vanderley, M., Cleber, M., Savastano, H., Takeashi, M.S., 2004. Effect of metakaolin on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement, in: *Proceedings of the 9th International Conference on Inorganic-Bonded Composites Materials*. Moscow. pp. 1–11.

Odler, I., 2004. Hydration setting and hardening of Portland cement. In: Hewlett PC, editor. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier Science & Technology Books.

Oriol, M., Pera, J., 1995. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. *Cem. Concr. Res.* 25, 265–270. doi:10.1016/0008-8846(95)00007-0

Oye, T., Kumar, A., Bullard, J., Neithalath, N., Sant, G., 2013. The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1978–1990. doi:10.1111/jace.12264

Perlot, C., Rougeau, P., Dehaut, S., 2013. Slurry of metakaolin combined with limestone addition for self-compacted concrete. Application for precast industry. *Cem. Concr. Compos.* 44, 50–57. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.07.003

Perrin-Sarazin, F., Sepehr, M., Bouaricha, S., Denault, J., 2009. Potential of ball milling to improve clay dispersion in nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 49, 651–665. doi:10.1002/pen

Poon, C., Lam, L., Kou, S., Wong, Y., Wong, R., 2001. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 31, 1301–1306. doi:10.1016/S0008-8846(01)00581-6

Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L., 2006. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Constr. Build. Mater.* 20, 858–865. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001

Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L., 2002. Pore Size Distribution of High Performance Metakaolin Concrete. *J. Wuhan Univ. Technol. - Mater. Sci. Ed.* 17, 42–46.

Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., 2006. Metakaolin as an Extender in South African Cement. *J. Mater. Civ. Eng.* 18, 619–623.

Ramezaniapour, A.A., 2014. *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*. Springer, Berlin Heidelberg, 225–255.

Ramezaniapour, A.A., Bahrami Jovein, H., 2012. Influence of metakaolin as

supplementary cementing material on strength and durability of concretes. *Constr. Build. Mater.* 30, 470–479. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.050

Rashad, A.M., 2013. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. *Constr. Build. Mater.* 41, 303–318. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001

Rashad, A.M., Zeedan, S.R., 2011. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load. *Constr. Build. Mater.* 25, 3098–3107. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044

Ray, A., Cantrill, E.R., Stevens, M.G., Aldridge, L., 1995. Use of DTA to determine the effect of mineralizers on the cement-quartz hydrothermal reactions. Part 2. Clay addition. *Thermochim. Acta* 250, 189–195. doi:10.1016/0040-6031(94)01959-K

Rocha, J., Klinowski, J., 1990. ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys. Chem. Miner.* 17, 179–186.

Rojas, M.F., Sánchez de Rojas, M.I., 2003. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C. *Cem. Concr. Res.* 33, 643–649. doi:10.1016/S0008-8846(02)01040-2

Roszczyński, W., 2002. Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 70, 387–392. doi:10.1023/A:1021660020674

Russell, J.D., Fraser, A.R., 1994. In: Wilson, M.J. (Ed.), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, London, UK, 11–67.

Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review. *Cem. Concr. Compos.* 23, 441–454.

Said-Mansour, M., Kadri, E.H., Kenai, S., Ghrici, M., Bennaceur, R., 2011. Influence of calcined kaolin on mortar properties. *Constr. Build. Mater.* 25, 2275–2282. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017

Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C., 2003. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Appl. Clay Sci.* 24, 93–103. doi:10.1016/S0169-1317(03)00151-0

Salvador, S., 1995. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. *Cem. Concr. Res.* 25, 102–112.

San Cristóbal, A.G., Castelló, R., Martín Luengo, M.A., Vizcayno, C., 2009. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Mater. Res. Bull.* 44, 2103–2111. doi:10.1016/j.materresbull.2009.07.016

Sanchez-Soto, P.J., Del Carmen Jimenez de Haro, M., Perez-Maqueda, L.A., Varona, I.,

- Perez-Rodriguez, J.L., 2000. Effects of dry grinding of kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 1649–1657.
- Scrivener, K.L., Crumie, A.K., Laugesen, P., 2004. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Sci.* 12, 411–421. doi:10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c
- Scrivener, K.L., Juilland, P., Monteiro, P.J.M., 2015. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 78, 38–56. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.025
- Sha, W., O'Neill, E. a., Guo, Z., 1999. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 29, 1487–1489. doi:10.1016/S0008-8846(99)00128-3
- Sha, W., Pereira, G.B., 2001. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cem. Concr. Compos.* 23, 455–461.
- Shi, C., Hu, S., 2003. Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions. *Cem. Concr. Res.* 33, 1851–1856. doi:10.1016/S0008-8846(03)00211-4
- Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G.S., Shter, G.E., 2003. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cem. Concr. Res.* 33, 405–416. doi:10.1016/S0008-8846(02)00975-4
- Siddique, R., Iqbal Khan, M., 2011. *Supplementary Cementing Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-17866-5
- Silva, P.S., Glasser, F.P., 1993. Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration. *Cem. Concr. Res.* 23, 627–639. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(93)90014-Z
- Simić, V., 2009. *Mineragenija kaolinitiskih glina Aranđelovačkog basena*. Jantar grupa, Beograd.
- Singh, M., Garg, M., 2006. Reactive pozzolana from Indian clays-their use in cement mortars. *Cem. Concr. Res.* 36, 1903–1907. doi:10.1016/j.cemconres.2004.12.002
- Souri, A., Golestani-Fard, F., Naghizadeh, R., Veisheh, S., 2015a. An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Appl. Clay Sci.* 103, 34–39. doi:10.1016/j.clay.2014.11.001
- Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K., 2015b. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cem. Concr. Res.* 77, 47–59. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.017
- Statistički godišnjak Republike Srbije. 2015. Republički zavod za statistiku. Beograd. <http://webrzs.stat.gov.rs/WebSite/userFiles/file/Aktuelnosti/StatGod2015.pdf>
- Sugiyama, K., Filio, J., Saiti, F., Waseda, Y., 1994. Structural changes of kaolinite and

pyrophyllite induced by dry grinding. *Mineral. J.* 17, 28–41.

Štubňa, I., Varga, G., Trník, A., 2006. Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting. *Epitoanyag* 58, 6–9.

Taylor, H.F.W., 1967. In *Autoclaved Calcium Silicate Building Products*; Society of Chemical Industry: London. 195–205.

Taylor, H.F.W., 1990. *Cement chemistry*, Academic Press. Academic Press, London.

Thomas, J.J., Jennings, H.M., Chen, J.J., 2009. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *J. Phys. Chem. C* 113, 4327–4334. doi:10.1021/jp809811w

Tironi, A., Castellano, C.C., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2014a. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. *Constr. Build. Mater.* 64, 215–221. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2014b. Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. *Appl. Clay Sci.* 101, 468–476. doi:10.1016/j.clay.2014.09.009

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2014c. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, 547–556. doi:10.1007/s10973-014-3816-1

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cem. Concr. Compos.* 37, 319–327. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2012. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Constr. Build. Mater.* 28, 276–281. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064

Torres Sanchez, R.M., Basaldella, E.I., Marco, J.F., 1999. The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite : Characterization by XPS and IEP Measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 215, 339–344.

Uzal, B., Turanlı, L., Yücel, H., Göncüoğlu, M.C., Çulfaz, a., 2010. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cem. Concr. Res.* 40, 398–404. doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.016

Vaculikova, L., Plevova, E., Vallova, S., Koutnik, I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodyn. Geomater.* 8, 59–67.

Valášková, M., Barabaszová, K., Hundáková, M., Ritz, M., Plevová, E., 2011. Effects of

brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. *Appl. Clay Sci.* 54, 70–76. doi:10.1016/j.clay.2011.07.014

Van der Marel, H.W., Beutelspacher, H., 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. Elsevier, Amsterdam.

Varga, G., 2007. The structure of kaolinite and metakaolinite. *Epitoanyag* 59, 6–9. doi:10.14382/epitoanyag-jsbcm.2007.2

Varga, G., Trník, A., 2006. Struktúra kaolinitu a metakaolinitu. *Silikátnik* 3, 11–19.

Vdovic, N., Jurina, I., Škapin, S.D., Sondi, I., 2010. The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling - revisited. *Appl. Clay Sci.* 48, 575–580. doi:10.1016/j.clay.2010.03.006

Vizcaino-Andrés, L.M., Sánchez-Berriel, S., Damas-Carrera, S., Pérez-Hernández, A., Scrivener, K.L., Martirena-Hernández, J.F., 2015. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Mater. Construcción* 65. doi:10.3989/mc.2015.00614

Vizcayno, C., Castello, R., Ranz, I., Calvo, B., 2005. Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order. *Thermochim. Acta* 428, 173–183. doi:10.1016/j.tca.2004.11.012

Vizcayno, C., de Gutiérrez, R.M., Castello, R., Rodriguez, E., Guerrero, C.E., 2010. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Appl. Clay Sci.* 49, 405–413. doi:10.1016/j.clay.2009.09.008

Vu, D.D., Stroeven, P., Bui, V.B., 2001. Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete. *Cem. Concr. Compos.* 23, 471–478. doi:10.1016/S0958-9465(00)00091-3

Wild, S., Khatib, J.M., Jones, A., 1996. Relative Strength, Pozzolan Activity and Cement Hydration in Superplasticised Metakaolin Concrete. *Cem. Concr. Res.* 26, 1537–1544. doi:10.1016/0008-8846(96)00148-2

Wong, H.S., Buenfeld, N.R., 2009. Determining the water-cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples. *Cem. Concr. Res.* 39, 957–965. doi:10.1016/j.cemconres.2009.06.013

Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Pimraksa, K., Chaipanich, A., 2012. Compressive strength, flexural strength and thermal conductivity of autoclaved concrete block made using bottom ash as cement replacement materials. *Mater. Des.* 35, 434–439. doi:10.1016/j.matdes.2011.08.046

Yang, Q., Zhang, S., Huang, S., He, Y., 2000. Effect of ground quartz sand on properties of high-strength concrete in the steam-autoclaved curing. *Cem. Concr. Res.* 30, 1993–

1998.

Yazici, H., 2007. The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures. *Build. Environ.* 42, 2083–2089. doi:10.1016/j.buildenv.2006.03.013

Yazici, H., Yardimci, M.Y., Aydın, S., Karabulut, A.Ş., 2009. Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes. *Constr. Build. Mater.* 23, 1223–1231. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.08.003

Zdujić, M., 2001. Mehanohemijski tretman neorganskih materijala. *Hem. Ind.* 55, 191–206.

Zongjin, L., 2011. *Advanced Concrete Technology*. John Wiley & Sons.Inc., Hoboken, New Jersey.

<http://www.mindat.org/min-2156.html>

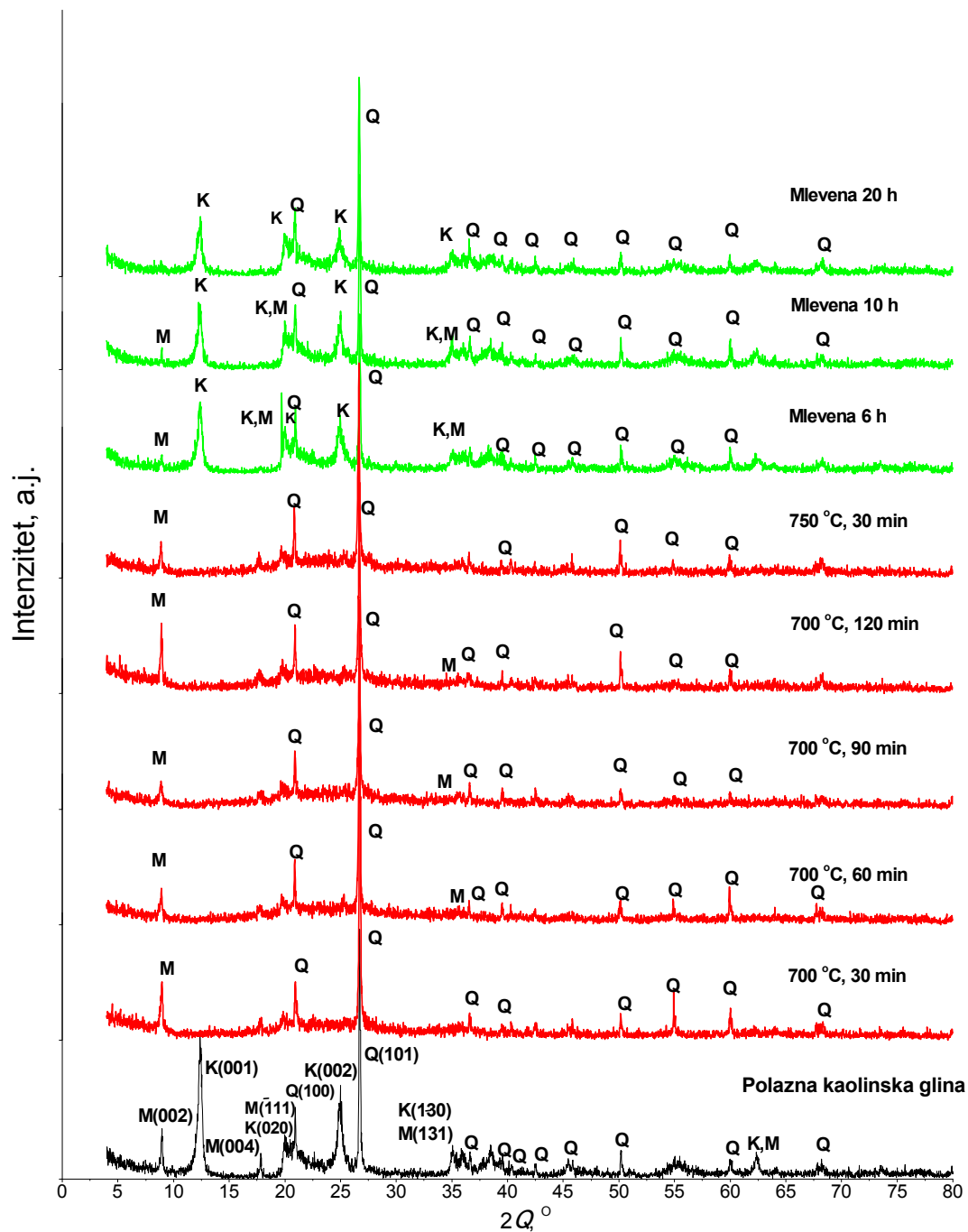
<http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml>

STANDARDI

SRPS B.C1.018:2001	Nemetalne mineralne sirovine - Pucolanski materijali - sastojci za proizvodnju cementa - Klasifikacija, tehnički uslovi i metode ispitivanja
SRPS EN 196-1:2008	Metode ispitivanja cementa - Deo 1: Ispitivanje čvrstoće
SRPS EN 196-2:2008	Metode ispitivanja cementa - Deo 2: Hemijske analize cementa
SRPS EN 196-3:2010	Metode ispitivanja cementa - Deo 3: Određivanje vremena vezivanja i stalnosti zapremine
SRPS EN 196-6:2011	Metode ispitivanja cementa - Deo 6: Određivanje finoće mliva
SRPS B.C8.023:1997	Cement - Određivanje zapreminske mase
SRPS EN 197-1:2013	Cement - Deo 1: Sastav, specifikacije i kriterijumi usaglašenosti za obične cemente
ASTM C 311-08	Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete
ASTM C 618-08	Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete

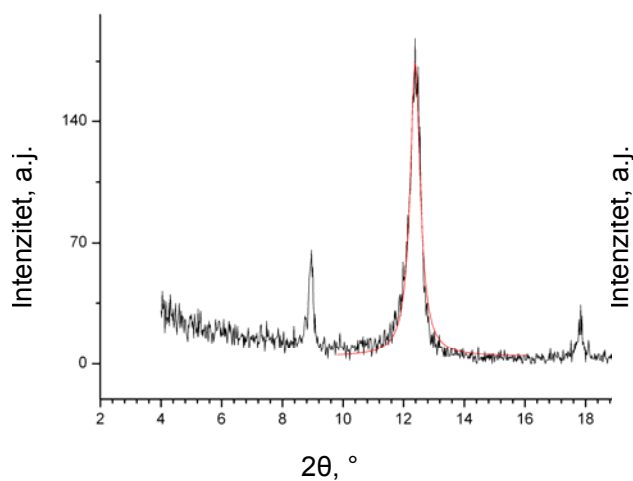
VII PRILOZI

Prilog 1



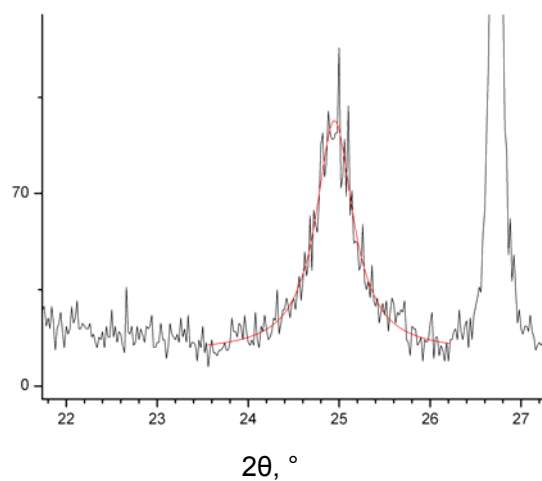
Slika 7.1 Difraktogrami polazne kaolinske gline, termički i mehanohemijski aktiviranih kaolinskih gline (K - kaolinit, M – liskuni, Q - kvarc)

Prilog 2



Data: Data1_B
 Model: Lorentz
 Equation: $y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2))$
 Weighting: y No weighting
 Chi²/DoF = 35.09488
 R² = 0.97145

y0	4.26154	±0.41102
xc	12.38339	±0.0025
w	0.40162	±0.00785
A	107.02393	±1.6365



Data: Data1_B
 Model: Lorentz
 Equation: $y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2))$
 Weighting: y No weighting

Chi²/DoF = 45.94703
 R² = 0.92575

y0	12.58617	±1.09281
xc	24.94899	±0.0064
w	0.4928	±0.02526
A	64.98615	±3.1558

Slika 7.2 Određivanje stepena kristaliniteta FWHM metodom

Prilog 3

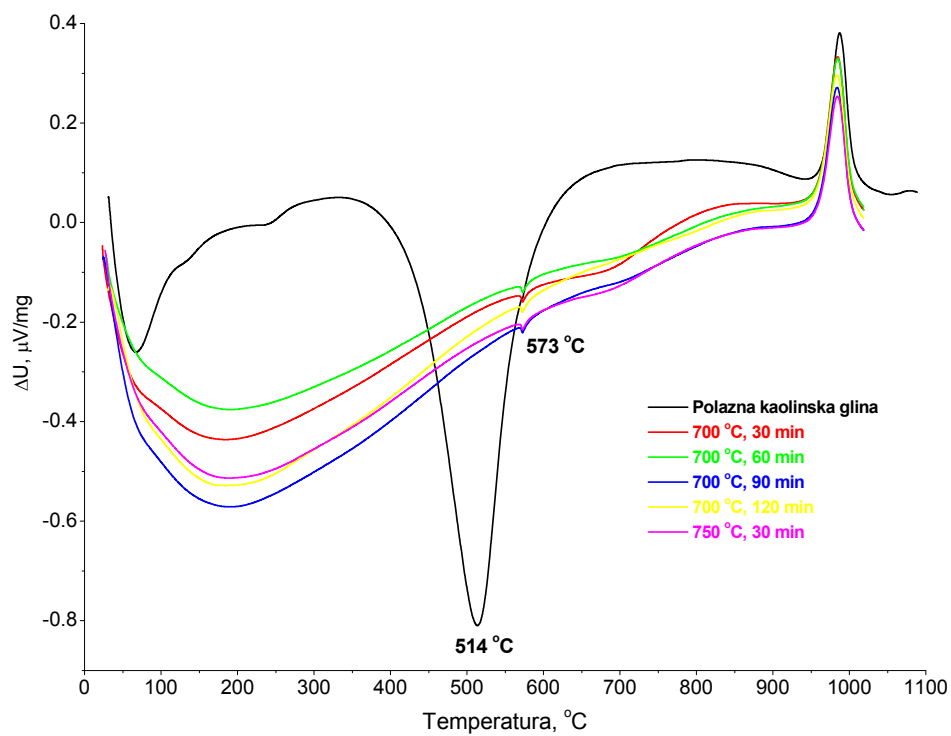
Tabela 7.1 Promene intenziteta bazalnih refleksija kaolinita (K(001), K(002)), liskuna (M(001)) i kvarca (Q(001), Q(101)) tokom termičke i mehanohemijske aktivacije

	K(001)	K(002)	M(001)	Q(100)	Q(101)
Polazna kaolinska glina	161	83	53	85	289
700 °C 30 min	-	-	66	61	467
700 °C 60 min	-	-	38	69	400
700 °C 90 min	-	-	10	64	256
700 °C 120 min	-	-	38	77	266
750 °C 30 min	-	-	66	67	253
Mlevena 6 h	85	52	16	77	190
Mlevena 10 h	72	50	21	72	228
Mlevena 20 h	71	36	-	74	246

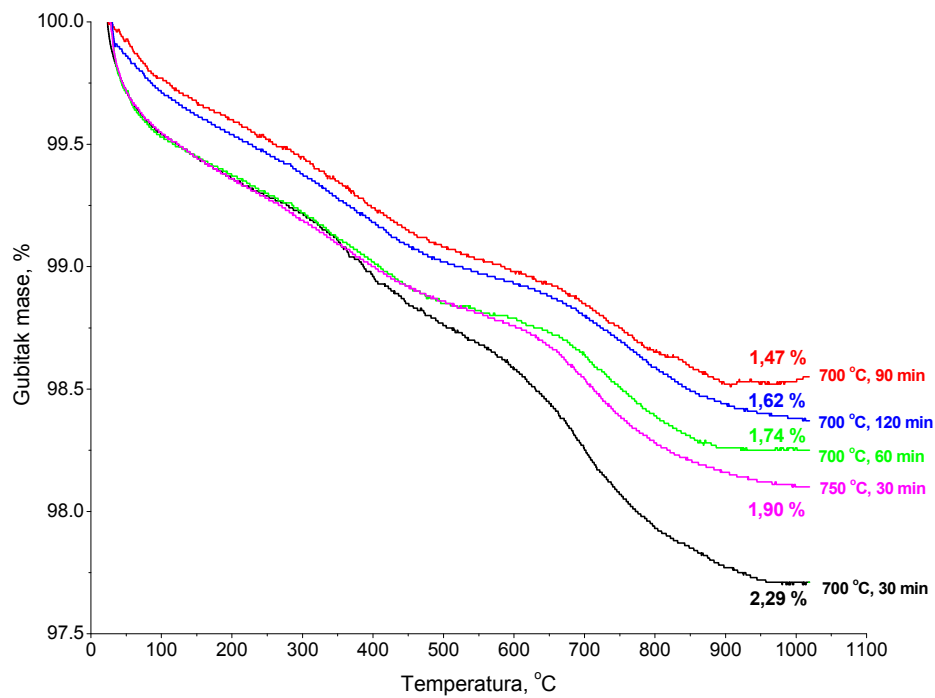
Tabela 7.2 Promene širine na poluvisini pika bazalnih refleksija kaolinita (K(001), K(002)), liskuna (M(001)) i kvarca (Q(001), Q(101)) tokom termičke i mehanohemijske aktivacije

	K(001)	K(002)	M(001)	Q(100)	Q(101)
Polazna kaolinska glina	0,32	0,36	0,12	0,08	0,08
700 °C 30 min	-	-	0,08	0,10	0,08
700 °C 60 min	-	-	0,06	0,10	0,08
700 °C 90 min	-	-	0,24	0,12	0,08
700 °C 120 min	-	-	0,10	0,08	0,12
750 °C 30 min	-	-	0,10	0,08	0,08
Mlevena 6 h	0,24	0,32	0,16	0,12	0,08
Mlevena 10 h	0,24	0,28	0,06	0,10	0,10
Mlevena 20 h	0,08	0,32	0,48	0,14	0,08

Prilog 4

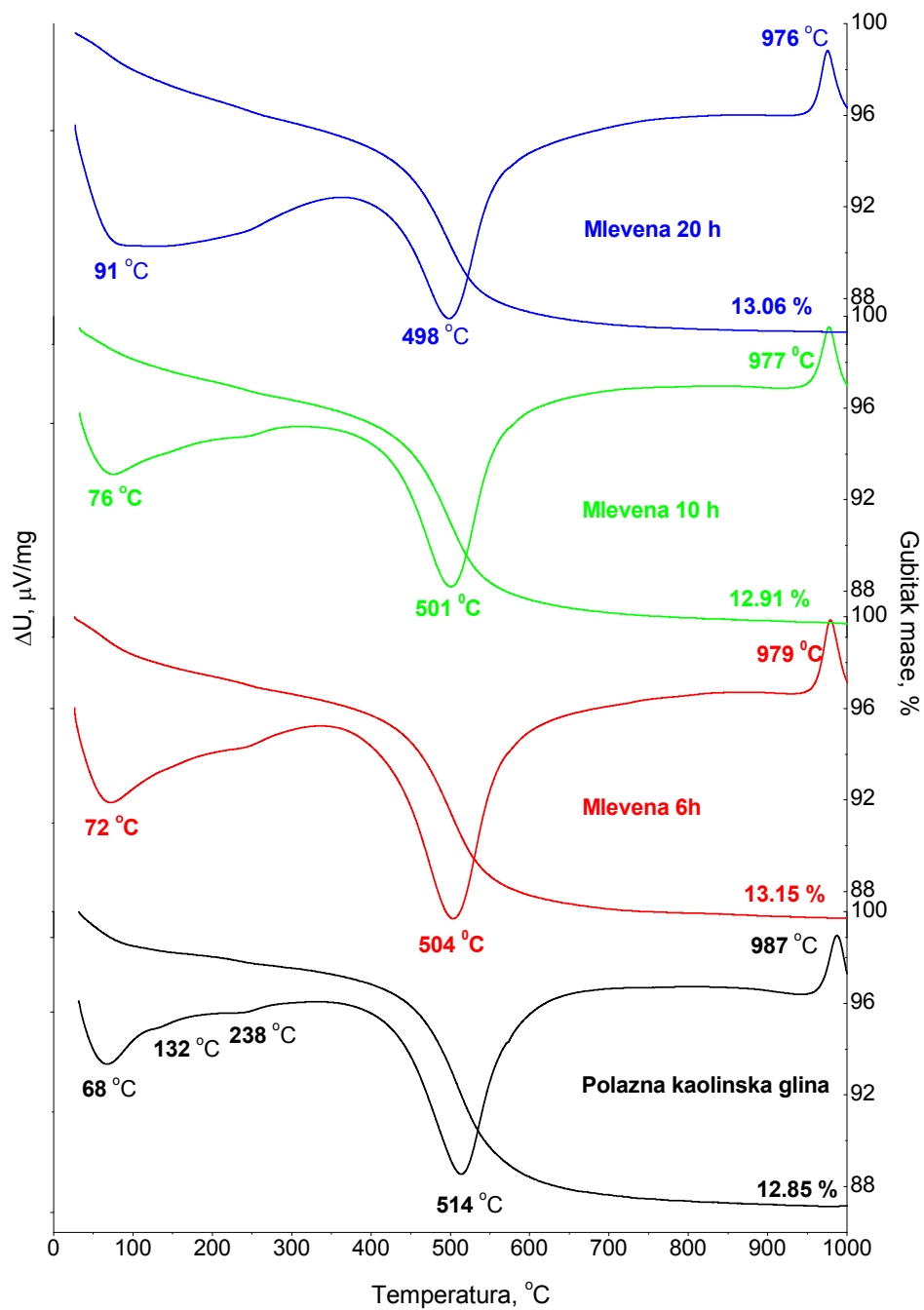


Slika 7.3 DTA analiza termički aktiviranih kaolinskih glina



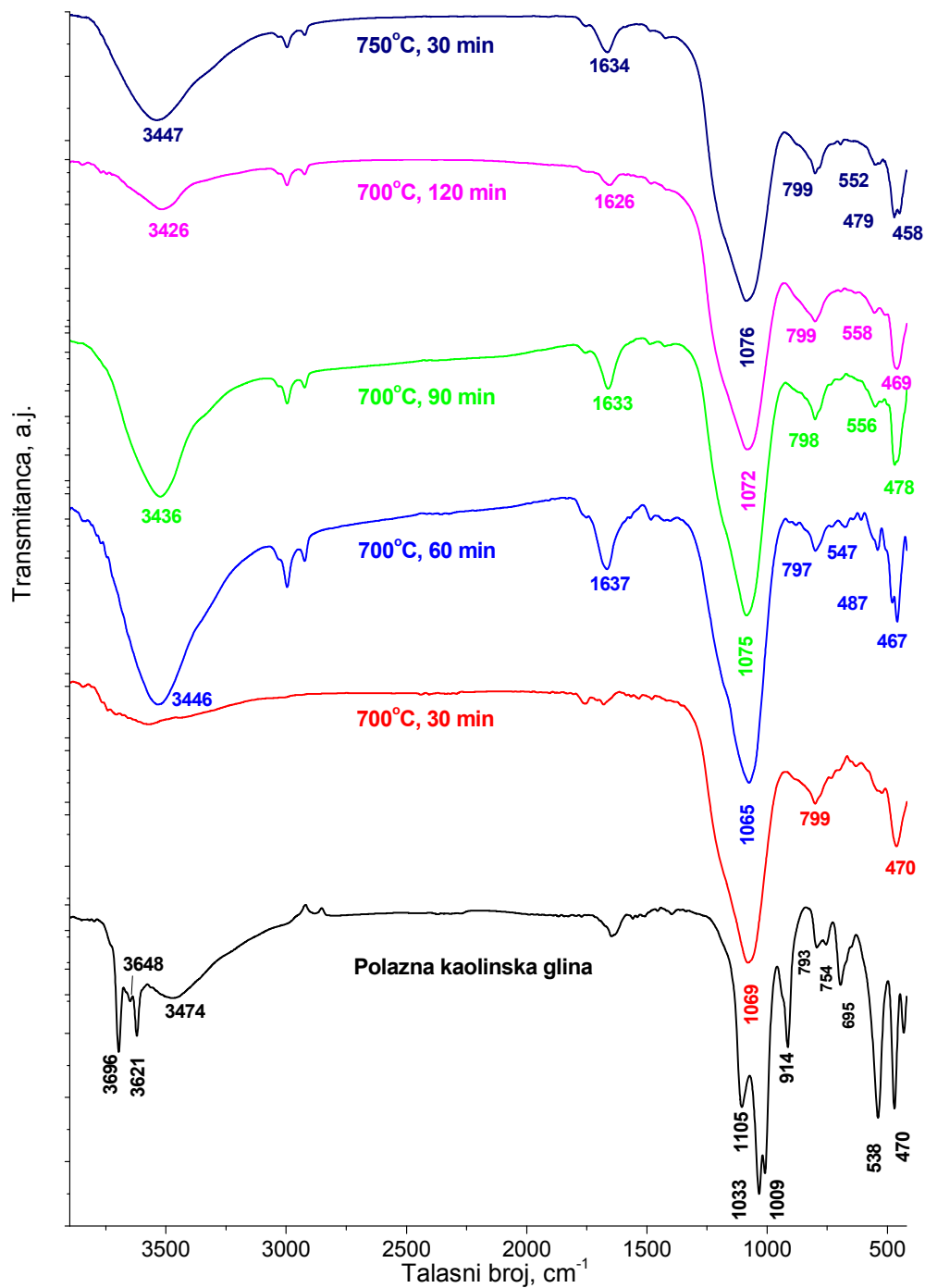
Slika 7.4 TG analiza termički aktiviranih kaolinskih glina

Prilog 5



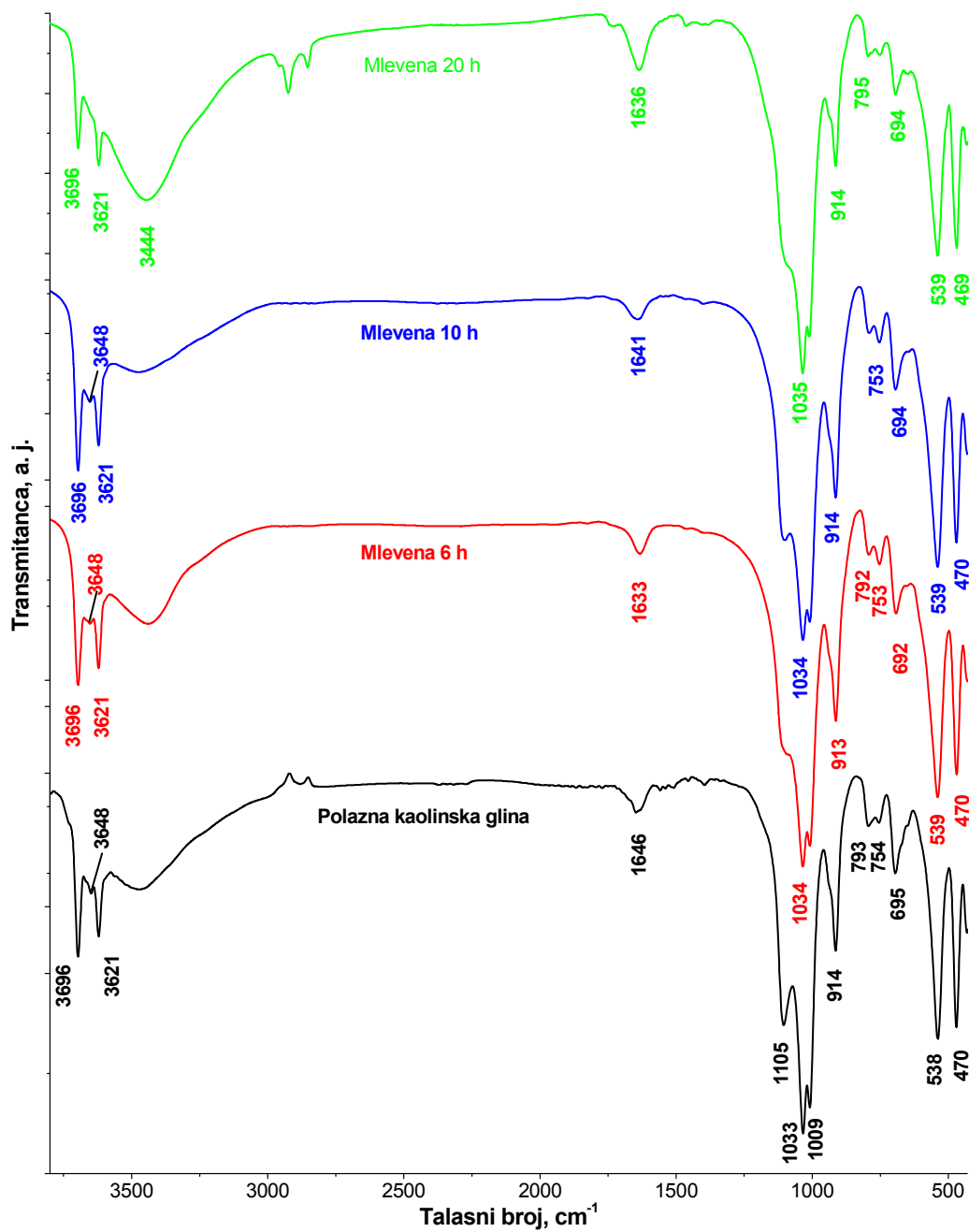
Slika 7.5 DTA/TG mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina

Prilog 6



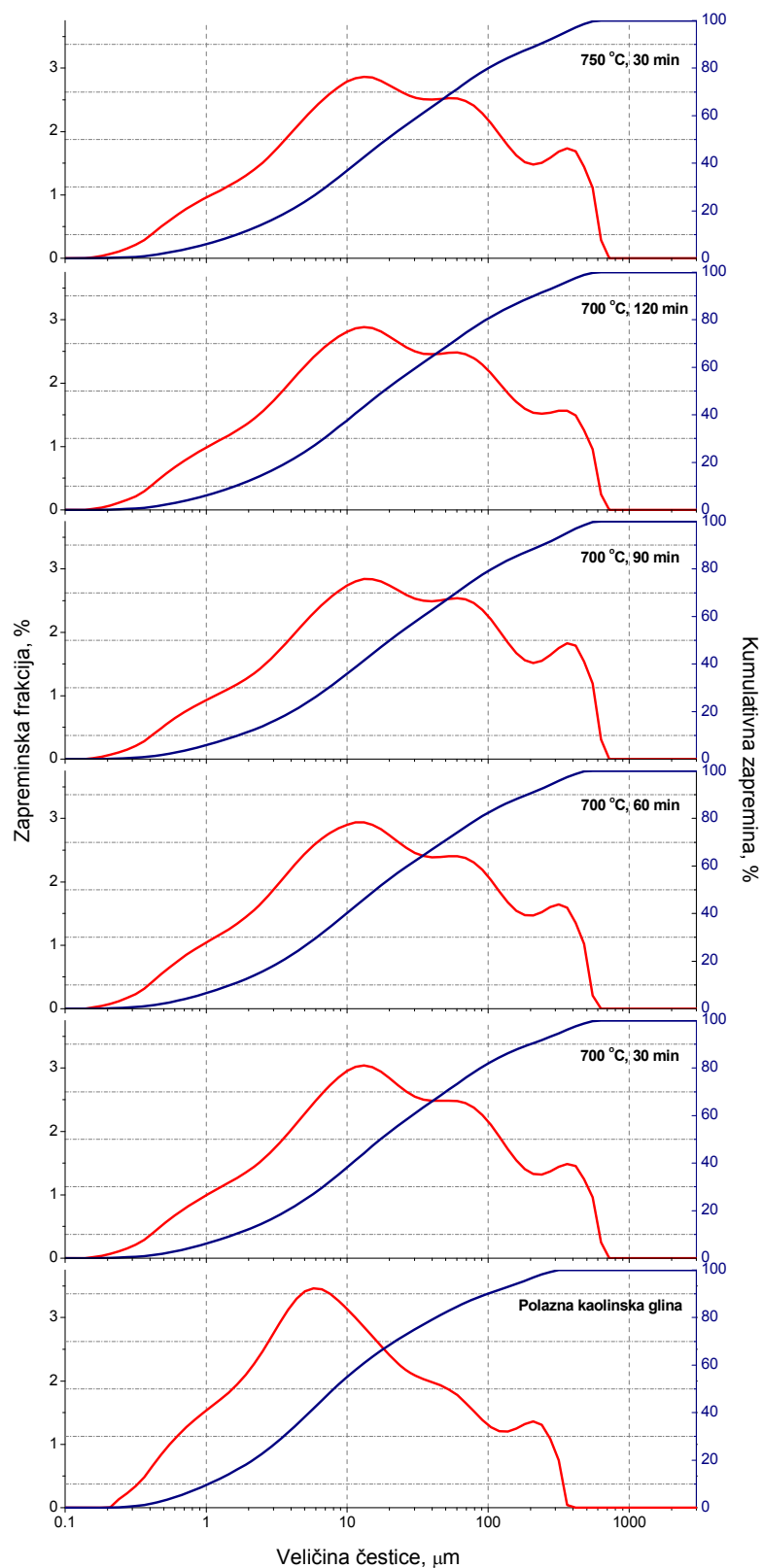
Slika 7.6 FTIR spektar termički aktiviranih kaolinskih glina

Prilog 7



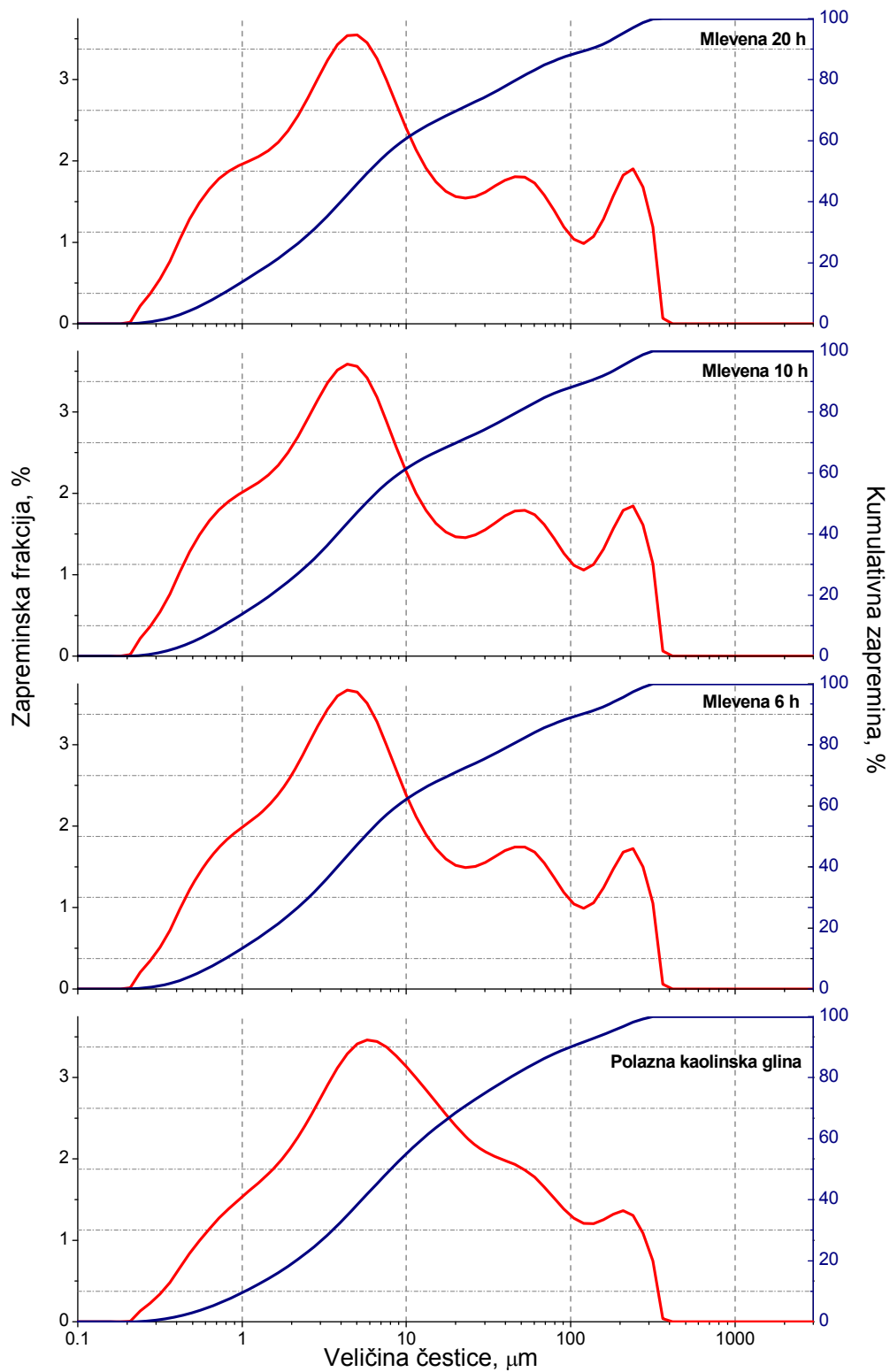
Slika 7.7 FTIR spektar mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina

Prilog 8



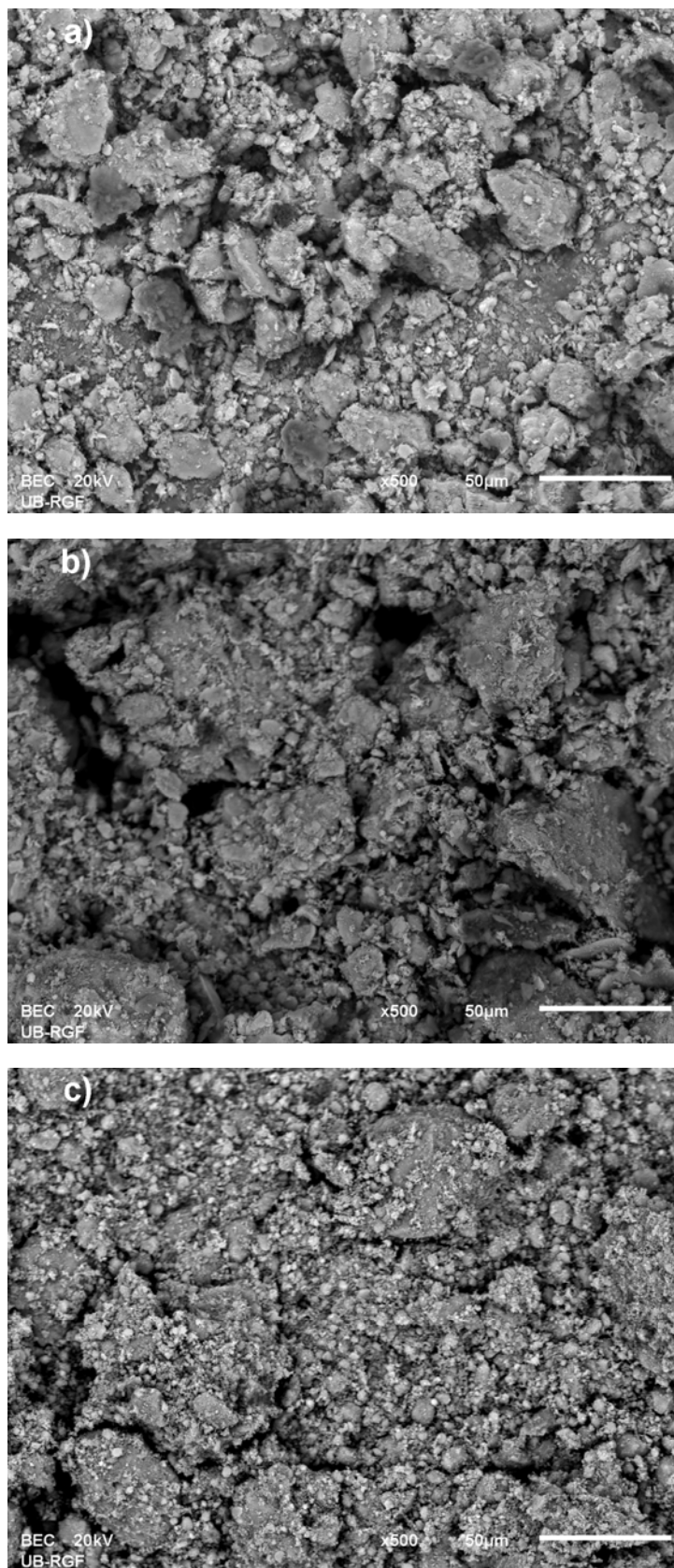
Slika 7.8 Raspodela veličine čestica termički aktiviranih kaolinskih glina

Prilog 9

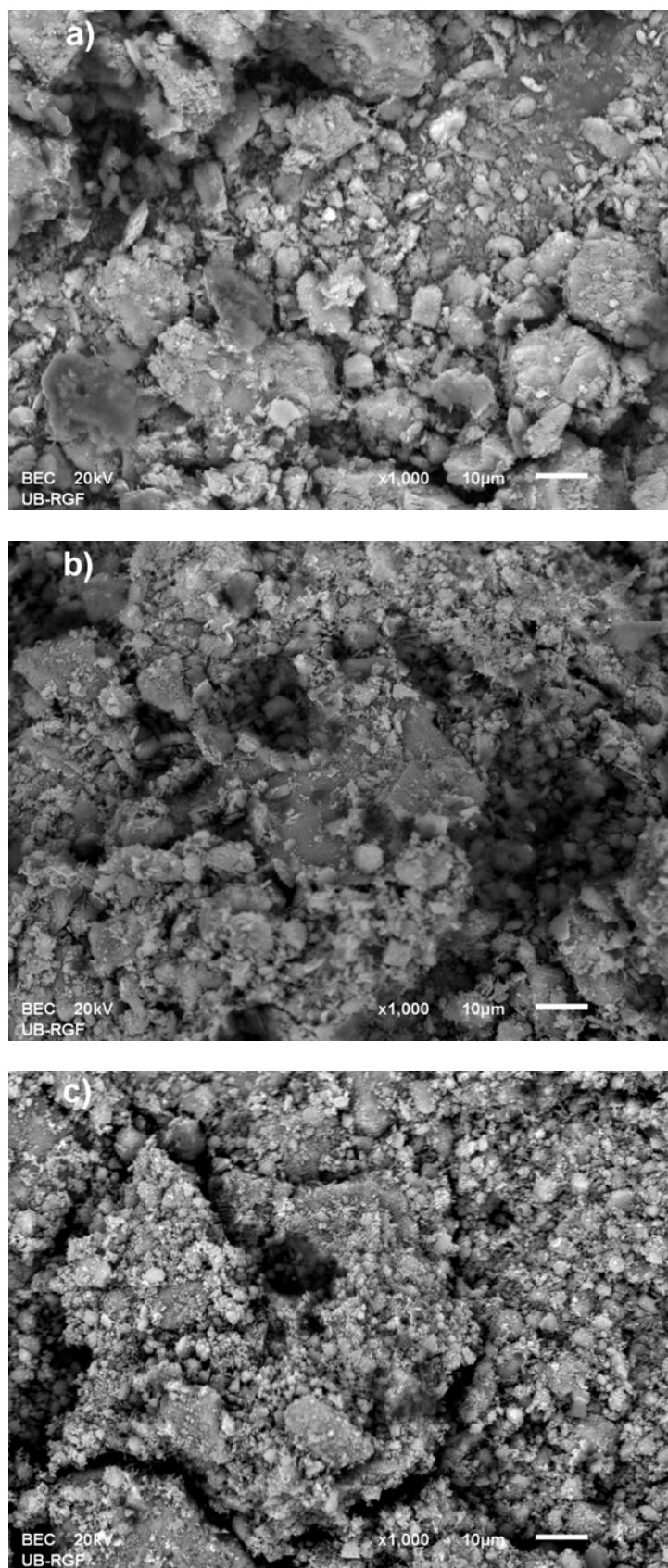


Slika 7.9 Raspodela veličine čestica mehanohemijski aktiviranih kaolinskih glina

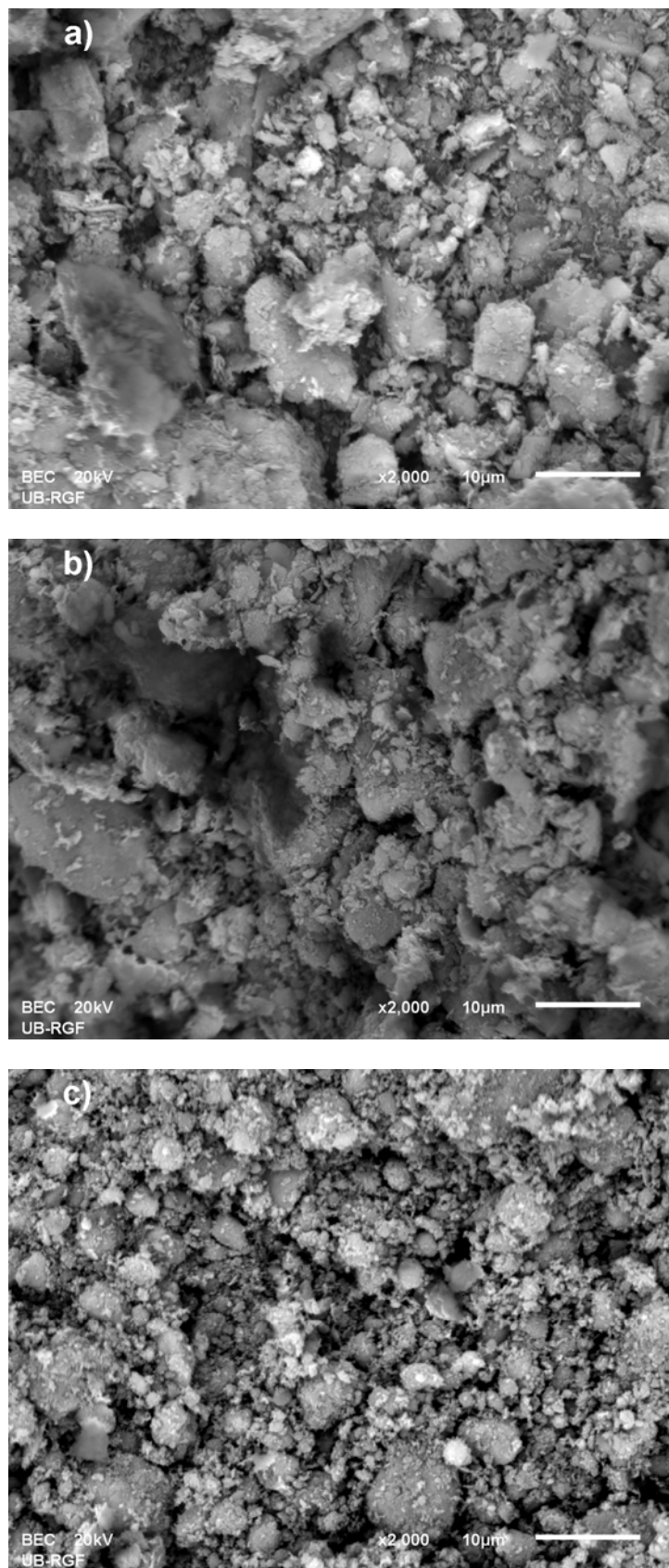
Prilog 10



Slika 7.10 SEM fotografije (uvećanje 500x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h

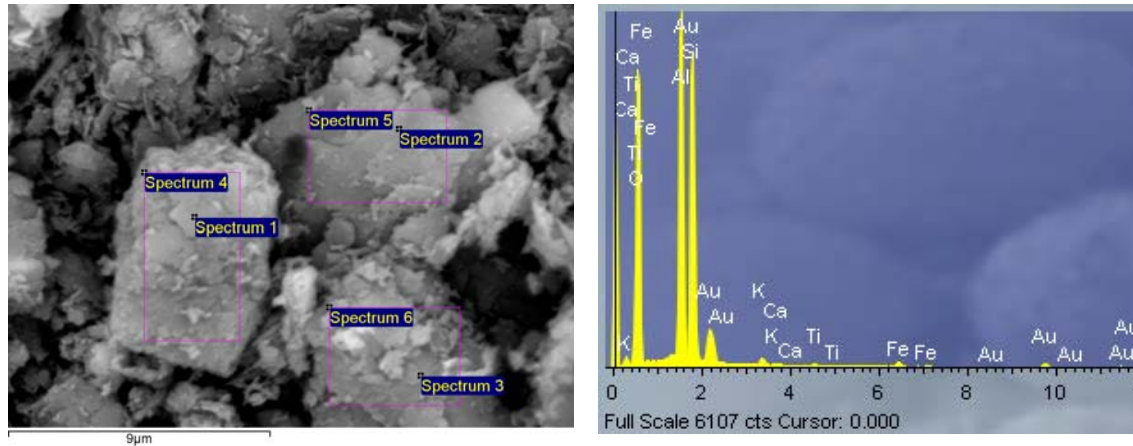


Slika 7.11 SEM fotografije (uvećanje 1000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h



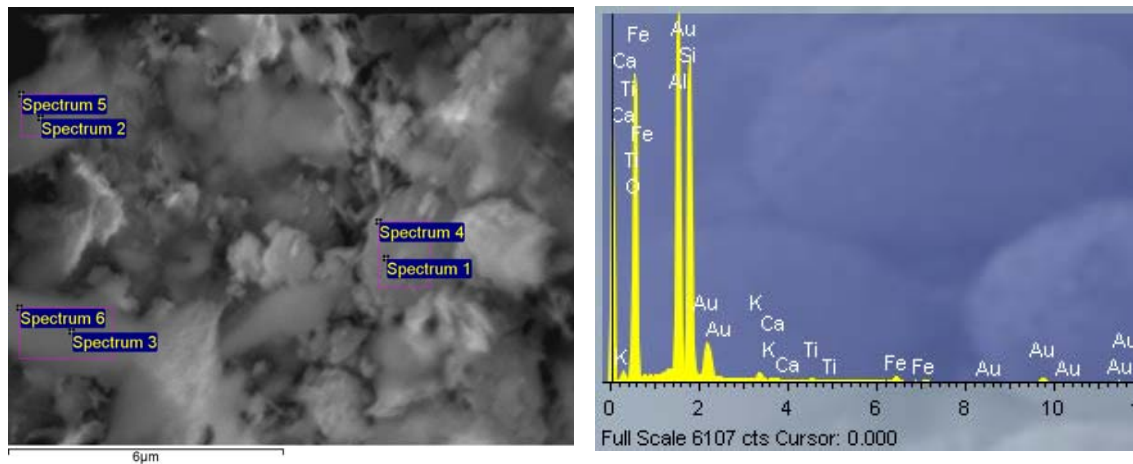
Slika 7.12 SEM fotografije (uvećanje 2000x) a) polazne kaolinske gline b) termički aktivirane 60 min na 700 °C c) mehanohemijski aktivirane 20 h

Prilog 11



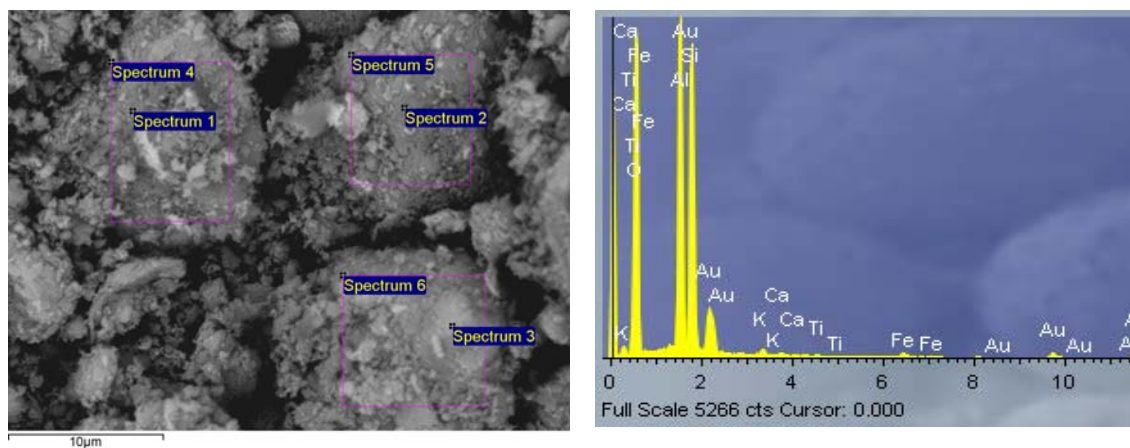
Slika 7.13 SEM-EDS rezultati polazne kaolinske gline

Spectrum	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Total
Spectrum 1		43,67	53,65	0,38	0,27	0,48	0,93	0,62	100,00
Spectrum 2	0,64	39,60	53,51	1,87	0,51	0,59	2,35	0,93	100,00
Spectrum 3		43,35	53,36	0,99	0,30		1,99		100,00
Spectrum 4		44,01	52,75	0,44	0,35	0,56	1,31	0,59	100,00
Spectrum 5	0,53	39,46	53,72	2,27	0,44	0,43	2,47	0,68	100,00
Spectrum 6		42,89	53,24	1,04	0,32	0,46	2,05		100,00



Slika 7.14 SEM-EDS rezultati termički aktivirane 60 min na 700 °C

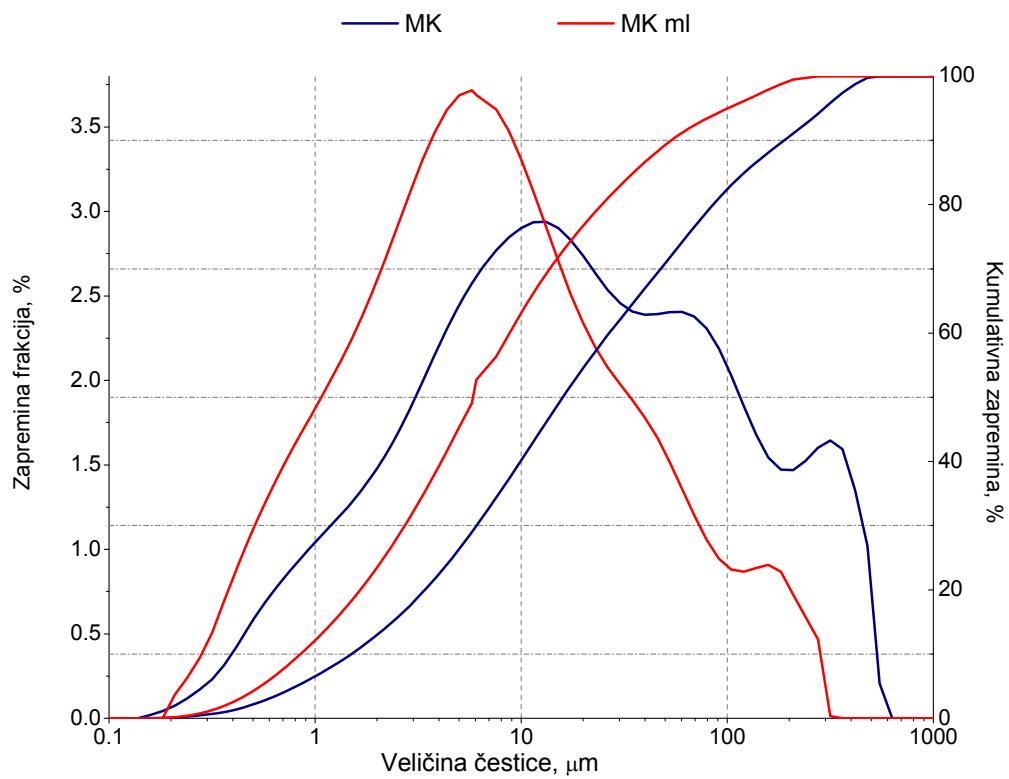
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Total
Spectrum 1	44,26	52,88	0,62	0,28	0,42	1,55	100,00
Spectrum 2	44,91	53,67	0,37			1,05	100,00
Spectrum 3	45,01	53,46	0,56			0,97	100,00
Spectrum 4	43,83	52,80	0,96	0,27	0,50	1,64	100,00
Spectrum 5	44,38	52,84	0,47	0,30	0,55	1,46	100,00
Spectrum 6	44,84	53,11	0,54			1,51	100,00



Slika 7.15 SEM-EDS rezultati mehanohemijski aktivirane 20 h

Spectrum	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Total
Spectrum 1		43,06	53,42	0,77	0,35	0,59	1,82		100,00
Spectrum 2		35,95	55,61	4,96		0,50	1,99	0,98	100,00
Spectrum 4		41,74	52,67	1,04	0,42	0,52	3,60		100,00
Spectrum 5		37,11	55,52	4,07		0,61	2,69		100,00
Spectrum 1		33,86	62,29	0,66	0,64		2,56		100,00
Spectrum 2		33,91	62,80	0,50		0,59	2,19		100,00

Prilog 12



Slika 7.16 Raspodela veličine čestice nemlevenog (MK) i mlevenog (MK ml) metakaolina nakon termičke aktivacije

Prilog 13

Tabela 7.3 2 θ položaji bazalnih refleksija proizvoda hidratacije utvrđenih pri normalnom režimu nege

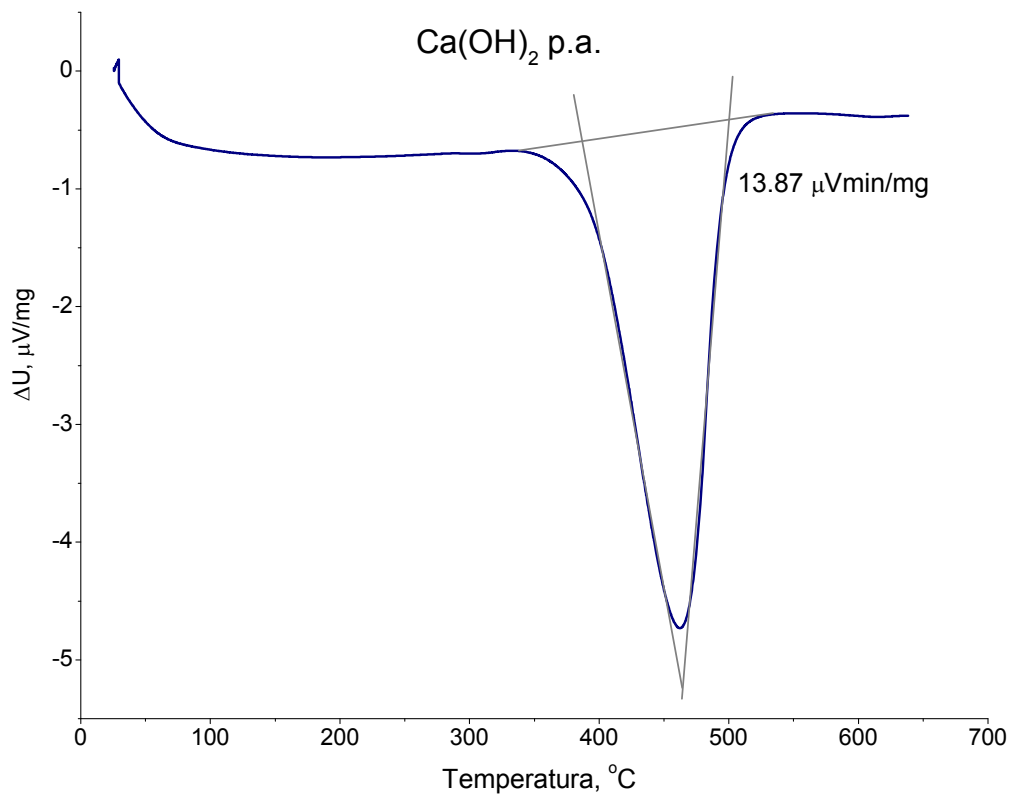
Mineral	(°) 2 θ	Mineral	(°) 2 θ
Trikalcijum silikat - Alit	29,50	Etringit	9,10
	30,15		15,80
	51,80		7,05
Dikalcijumsilikat - Belit	31,15	Stratlingit	14,10
	43,00		21,20
Alit i Belit, preklapanje refleksija	32,25	Monosulfoaluminat	9,95
	32,65		19,80
	41,25		22,15
Portlandit	34,20	Kalcit	23,00
	18,10		29,00
	47,10	Kvarc	20,95
	50,90		26,75
	54,50		39,55
Tetrakalcijum alumino hidrat	31,10	Kaolinit	42,55
	36,60		12,40
	35,40		19,95
	10,90		24,95

Prilog 14

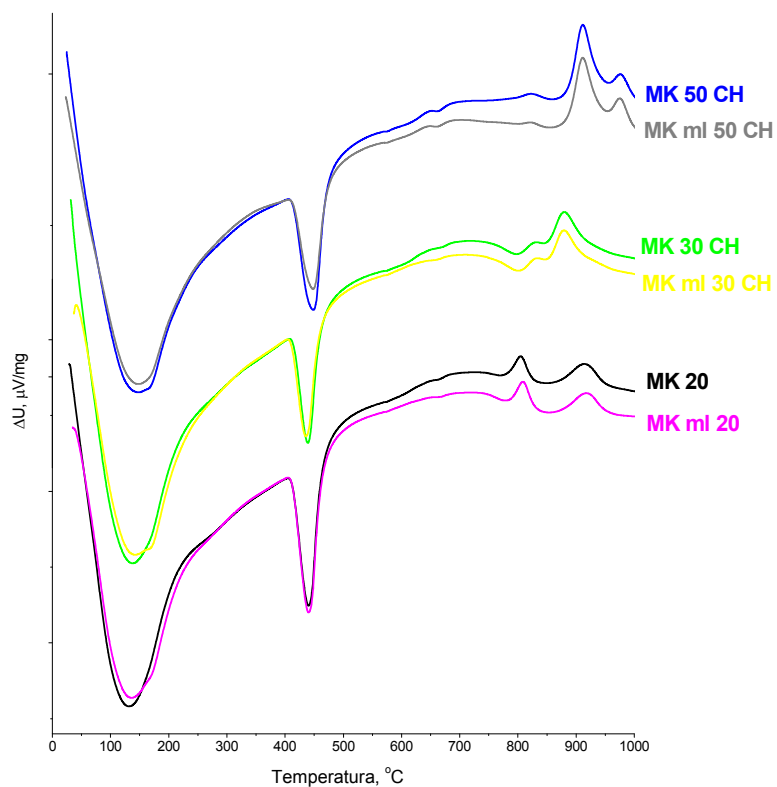
Tabela 7.4 2 θ položaji bazalnih refleksija proizvoda hidratacije utvrđenih pri autoklaviranom režimu nege

Mineral	(°) 2 θ	Mineral	(°) 2 θ
Trikalcijum silikat – Alit (A)	33,35	α -C ₂ SH	45,05
	30,15		49,75
	41,45		7,80
Dikalcijumsilikat – Belit (B)	47,70	Tobermorit	24,10
	20,65		25,40
	23,40		37,00
Alit i Belit, preklapanje refleksija	32,75 (Hi)		17,70
	29,60 (Jf)		29,05
	34,45		27,20
	38,80		32,75 (B, A)
	39,70	Hidrogarnet	35,90
Portlandit (CH)	34,20		40,10
	18,10		45,45
	47,10		53,85
	50,90		55,80
	54,50	CASH (CAS ₄ H ₂)	9,05
Jaffeite	31,70		22,50
	30,95	Volastonit	30,15
	27,15		19,10
	17,70	Kalцит	23,00
	10,25		29,00
Jaffeite i Belit, preklapanje refleksija	36,45		20,95
	48,40	Kvarc	26,75
	51,80		39,55
	54,25		42,55
α -C ₂ SH	9,05		12,40
	29,05	Kaolinit	19,95
	37,35		24,95

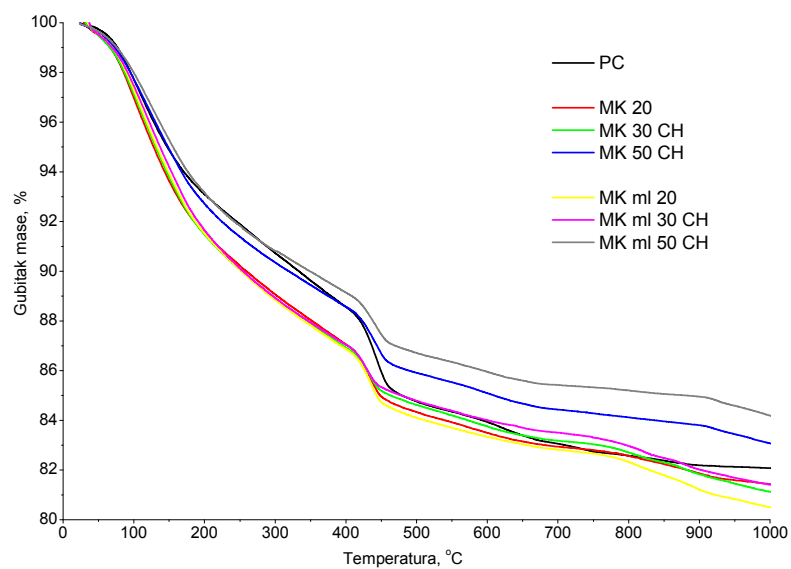
Prilog 15

Slika 7.17 DTA analiza Ca(OH)_2 p.a.

Prilog 16



Slika 7.18 Poređenje DTA analiza cementnih pasti sa MK i MK ml



Slika 7.19 Poređenje TG analiza cementnih pasti sa MK i MK ml

Tabela 7.5 Poređenje sadržaja CH u pastama sa MK i MK ml pri normalnom režimu nege

	Površina endotermnog pika, a.j.	Sadržaj CH, %	CH u odnosu na referentni uzorak, %
Ca(OH) ₂ , p.a.	13,87		
PC	1,36	9,8	
MK 20	0,80	5,8	58,8
MK 30 CH	0,59	4,3	43,4
MK 50 CH	0,83	6,0	61,0
MK 20 ml	0,83	6,0	61,0
MK 30 ml CH	0,58	4,2	42,6
MK 50 ml CH	0,67	4,8	49,3

Tabela 7.6 Poređenje gubitka mase, kroz opsege temperature cementnih pasti sa MK i MK ml pri normalnom režimu nege

	Gubitak mase, %			
	do 250 °C	250-400 °C	400-500 °C	600-800 °C
PC	8,11	4,54	3,80	1,38
MK 20	9,77	4,48	2,73	0,92
MK 30 CH	9,94	4,55	2,31	1,06
MK 50 CH	8,62	4,15	2,66	0,97
MK 20 ml	9,84	4,66	2,76	1,02
MK 30 ml CH	9,88	4,61	2,26	1,03
MK 50 ml CH	8,17	4,02	2,42	0,74

Tabela 7.7 Poređenje relativnog sadržaja CSH faze i CH u cementnim pastama sa MK i MK ml odnosu na referentni uzorak, izračunat na osnovu gubitka mase, pri normalnom režimu nege

	Sadržaj C-S-H u odnosu na referentni uzorak, %	Sadržaj CH u odnosu na referentni uzorak, %
MK 20	120,5	71,8
MK 30 CH	122,6	60,8
MK 50 CH	106,3	70,0
MK ml 20	121,3	72,6
MK ml 30 CH	121,8	59,5
MK ml 50 CH	100,7	63,7