

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VYTAUTAS BOCULLO

GEOPOLIMERINIO BETONO IŠ PRAMONĖS
ATLIEKŲ STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ
TYRIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, statybos inžinerija (T 002)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Kauno technologijos universiteto Statybos ir architektūros fakultete.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Danutė VAIČIUKYNIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, statybos inžinerija, T 002).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Violeta Meiliūnaitė (leidykla “Technologija”)

© Bocullo, 2019

ISBN 978-609-02-1620-0

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB).

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	6
ĮVADAS.....	9
Temos aktualumas.....	9
Darbo tikslas ir uždaviniai.....	10
Mokslinis naujumas.....	10
Praktinė vertė.....	10
Ginamieji disertacijos teiginiai.....	11
Darbo aprobavimas ir publikavimas.....	11
Darbo apimtis.....	11
1. GEOPOLIMERINIO BETONO TYRIMAI: SAVYBĖS IR PRAKTINIS PRITAIKYMAS.....	12
1.1. Betono įtaka aplinkai.....	12
1.2. Šarmu aktyvuotų rišamųjų medžiagų ir geopolimerų tyrimų apžvalga	13
1.3. Diskusija dėl geopolimerinio ir šarmu aktyvuoto betono terminologijos .	14
1.4. Geopolimerinių ir šarmu aktyvuotų medžiagų žaliavos.....	16
1.4.1. Lakieji pelenai.....	17
1.4.2. Silikagelis.....	18
1.4.3. Biokuro pelenai.....	19
1.4.4. Sieros šlamas.....	20
1.5. Kitos geopolimerų gamyboje naudojamos žaliavos.....	20
1.5.1. Aukštakrosnių šlakas.....	20
1.5.2. Metakaolinas.....	22
1.6. Aliumosilikatinių medžiagų aktyvacijos procesas.....	23
1.6.1. Šarmu aktyvuotų medžiagų ir geopolimerų aktyvacija.....	24
1.6.2. Neturinčių kalcio aliumosilikatinių medžiagų šarminis aktyvavimas	26
1.6.3. Kalcio turinčių sistemų šarminis aktyvavimas.....	27
1.6.4. Portlandcemenčio ir geopolimerų hibridinės rišamosios medžiagos.....	30
1.7. Aktyvatoriaus tirpalų rūšys ir įtaka geopolimeriniam akmeniui.....	32
1.7.1. Aliumosilikatinių medžiagų aktyvavimas NaOH tirpalu.....	33
1.7.2. Aliumosilikatinių medžiagų aktyvavimas KOH tirpalu.....	34
1.7.3. Aktyvavimas Na ₂ CO ₃ tirpalu.....	36
1.7.4. Aktyvavimas skystu stiklu (Na ₂ SiO ₃).....	37
1.7.5. Aktyvavimas Na ₂ SO ₄ tirpalu.....	38
1.8. Geopolimerinio ir šarmu aktyvuoto betono savybės.....	39
1.8.1. Šarmu aktyvuoto betono mechaninės savybės.....	39
1.8.2. Geopolimerinio betono struktūros ir poringumo tyrimai.....	43
1.9. Šarmu aktyvuoto betono ilgaamžiškumas.....	44
1.10. Skyriaus išvados.....	48

2.	TYRIMAMS NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR ŠARMU AKTYVUOTO BETONO TYRIMŲ METODIKOS	49
2.1.	Pradinės medžiagos ir jų charakteristikos	49
2.1.1.	Lakieji pelenai	50
2.1.2.	Biokuro pelenai	51
2.1.3.	AlF ₃ gamybos atlieka – silikagelis	52
2.1.4.	Sieros šlamas	53
2.2.	Tyrimo metodai.....	55
2.2.1.	Medžiagų sudėties tyrimo metodai.....	55
2.2.2.	Geopolimerinio akmens struktūros tyrimo metodai	56
2.2.3.	Mechaninių savybių tyrimo metodai	56
2.2.4.	Geopolimerinio betono poringumo tyrimas pagal įmirkio kinetiką	58
2.2.5.	Geopolimerinio betono ilgaamžiškumo tyrimo metodai	59
3.	TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	61
3.1.	Geopolimerinio akmens savybių ir struktūros tyrimai.....	61
3.1.1.	SiO ₂ / Na ₂ O molinio santykio įtaka geopolimerinio akmens savybėms .	61
3.1.2.	Al ₂ O ₃ / Na ₂ O santykio įtaka sukietėjusio geopolimerinio akmens savybėms	70
3.1.3.	Sieros šlamo įtaka biokuro pelenų geopolimerinio akmens savybėms...	76
3.1.4.	Šarmu aktyvuotų pelenų akmens su portlandcemenčio priedu savybės .	79
3.1.5.	Aktyvatoriaus tirpalo su Na ₂ SiO ₃ (skystu stiklu) įtaka geopolimerinio akmens savybėms	84
3.1.6.	Skyriaus išvados	86
3.2.	Geopolimerinio betono savybių tyrimai.....	87
3.2.1.	Hibridinis betonas ir skiedinys	87
3.2.2.	Geopolimerinio betono mechaninės savybės	92
3.2.3.	Geopolimerinio betono struktūros savybės	95
3.2.4.	Geopolimerinio betono atsparumas šarminei korozijai	97
3.2.5.	Geopolimerinio betono karbonizacija	99
3.2.6.	Geopolimerinio betono atsparumas cikliškam užšalimui/atšilimui	102
3.2.7.	Skyriaus išvados	103
4.	IŠVADOS	104
	NAUDOTA LITERATŪRA	105
	MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	117
	PRIEDAS	119

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

ASR – betono šarminė korozija (angl. *alkali-silica reaction*)

BBA – biokuro pakuros pelenai (angl. *biomass bottom ash*)

EDS – energetinės dispersijos spektroskopijos analizė

FA – lakieji pelenai (angl. *fly ash*)

FTIR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

MIP – gyvsidabrio įsiskverbimo porometrija

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

SS – sieros šlammas

OPC – įprastasis portlandcementis (angl. *ordinary Portland cement*)

PWS – AlF_3 gamybos atlieka – silikagelis (angl. *AlF₃ production waste – silica gel*)

XRD – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

XRF – rentgeno spindulių fluorescencijos analizė

A – alitas

AF – $AlF_3 \cdot 3,5 H_2O$

AH – anhidritas

AN – anortoklazas

C – kalcio oksidas

CA – kalcio aliumohidrokarbonatas

CC – kalcio karbonatas

CH – portlanditas

Cs – pushidratas gipsas

D – ceolitas ZK-14

F – fluoritas

G – gibsitas

GE – gelenitas

H – hidrosodalitas

K – kalcio hidrosilikatas

L – kalcio aliuminio hidrosilikato hidroksidas

M – mulitas

N – natrio karbonatas

NaF – viliaumitas

Q – kvarcas

S – alfa modifikacijos siera

Z – natrio ceolitas

LENTELIŲ SĄRAŠAS

- 1 lentelė. Pagrindiniai geopolimerinių ir šarmu aktyvuotų medžiagų tyrimai
- 2 lentelė. Geopolimerų klasifikacija pagal molekulių struktūrą
- 3 lentelė. Davidovits aktyvatoriaus medžiagų klasifikacija
- 4 lentelė. Natrio silikato savybės
- 5 lentelė. FA pelenų cheminė sudėtis
- 6 lentelė. BBA pelenų cheminė sudėtis
- 7 lentelė. PWS cheminė sudėtis
- 8 lentelė. Sieros šlamo cheminė sudėtis
- 9 lentelė. Mišinių, su skirtingais $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykiais, 1 l sudėtys
- 10 lentelė. Mišinių, su skirtingais $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykiais, 1 l sudėtys
- 11 lentelė. Mišinių su sieros šlamu sudėtys
- 12 lentelė. Lakiųjų pelenų su OPC priedu 1 l tešlos mišinių sudėtys
- 13 lentelė. 1l mišinių sudėtys su NaOH ir NaOH+ Na_2SiO_3 aktyvatorių tirpalais
- 10 lentelė. 1 l hibridinio skiedinio (su OPC priedu) sudėtys
- 15 lentelė. Geopolimerinio betono 1 m³ mišinių sudėtis papildomai naudojant skystą stiklą ir OPC
- 16 lentelė. Geopolimerinio skiedinio prizmių sudėtys papildomai naudojant skystą stiklą ir OPC. Medžiagų kiekiai 1 m³ mišinio
- 17 lentelė Šarminės korozijos bandymui skirtų bandinių (40 × 40 × 160 mm prizmių) 1 m³ sudėtis
- 18 lentelė. Šarmu aktyvuoto betono su skystu stiklu ir OPC 1 m³ mišinio sudėtis atsparumo cikliškam užšalimui / atšilimui bandiniams

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

- 1 pav. Geopolimerinės medžiagos žaliavos
- 2 pav. Geopolimerizacijos reakcija
- 3 Pav. Sialato silokso polimerizacija
- 4 pav. (a) molekulių tinklas, kai aktyvatorius KOH; (b) – aktyvatorius NaOH. M – šarmas
- 5 pav. Lakiųjų pelenų XRD analizė
- 6 pav. BBA XRD analizė
- 7 pav. Konglomeratų, rastų BBA, rentgenograma
- 8 pav. PWS XRD analizė
- 9 pav. Sieros šlamo XRD analizė
- 10 pav. Sieros šlamos (A) ir SEM nuotrauka (B)
- 11 pav. Apkrovos ir įtempio ryšio schema pagal EN 1992-1-1:2004
- 12 pav. Apkrovimo / nukrovimo schema pagal standartą ISO 1920-10:2010
- 13 pav. Atsparumo cikliškam paviršiniam šaldymui/šildymui bandymo schema
- 14 pav. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka gniuždymo stipriui
- 15 pav. Bandinių (F-1 – 4) su skirtingais $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykiais XRD analizė
- 16 pav. Bandinių (F-5 – 8) su skirtingu $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykiu XRD analizė
- 17 pav. Hidrosodalito kristališkumo įtaka bandinių gniuždymo stipriui ir $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka hidrosodalito kristališkumui

- 18 pav.** F-1, F-5, F-8 bandinių FTIR analizė ir FA su $\text{Al}(\text{OH})_3$ (FA+A) medžiagų mišinio prieš aktyvaciją FTIR analizė
- 19 pav.** Šarmu aktyvuotų medžiagų mikrostruktūra;
- 20 pav.** F-1 bandinio SEM nuotrauka.
- 21 pav.** F-5 bandinio SEM nuotrauka
- 22 pav.** F-8 bandinio SEM nuotrauka
- 23 pav.** $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka bandinių gniuždymo stipriui naudojant FA (a); BBA (b); PWS (c)
- 24 pav.** Geopolimerinio akmens iš FA XRD analizė
- 25 pav.** Geopolimerinio akmens iš BBA XRD analizė
- 26 pav.** Geopolimerinio akmens iš PWS XRD analizė
- 27 pav.** Šarmu aktyvuoto biokuro pelenų sukietėjusių bandinių gniuždymo stipris po 28 parų
- 28 pav.** Šarmu aktyvuoto BBA su SS priedu sukietėjusių bandinių XRD analizė
- 29 pav.** BBA geopolimerinio akmens SEM nuotraukos
- 30 pav.** Geopolimerinio akmens su portlandcemenčio priedu (0 %, 5 %, 10 %, 15 % nuo FA) gniuždymo stiprio priklausomybė nuo kietėjimo trukmė
- 31 pav.** Bandinių su 0 % (kontrolinių) ir su 15 % OPC priedu XRD analizė
- 32 pav.** FA pelenų geopolimerinio akmens SEM nuotraukos
- 33 pav.** NaOH tirpalu aktyvuoto FA pelenų geopolimerinio akmens EDS analizė
- 34 pav.** Na_2SiO_3 įtaka gniuždymo stipriui
- 35 pav.** 0NS0PC ir 0NS15PC sudėčių geopolimerinio akmens bandinių XRD analizė
- 36 pav.** Šarmu aktyvuotų FA, BBA ir PWS skiedinio bandinių su OPC priedu (0 %, 5 %, 10 %, 15 % nuo pelenų masės) gniuždymo stipriai
- 37 pav.** FA bandinių su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % OPC XRD analizė
- 38 pav.** BBA bandinių su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % XRD analizė.
- 39 pav.** PWS su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % XRD analizė.
- 40 pav.** NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 tirpalais aktyvuoto betono bandinių gniuždymo stipriai
- 41 pav.** NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 tirpalais aktyvuoto skiedinio prizmių statinio tamprumo modulio reikšmės
- 42 pav.** NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 tirpalais aktyvuoto lakiųjų pelenų betono tankis
- 43 pav.** Šarmu aktyvuoto skiedinio tankis
- 44 pav.** NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 tirpalais aktyvuoto skiedinio bandinių poringumas.
- 45 pav.** NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 tirpalais aktyvuotų bandinių plėtimosi deformacijos
- 46 pav.** Šarminės korozijos tyrimui skirti bandiniai tyrimui pasibaigus. Bandinių paviršius lygus, be išstumtų lauk reakcingų dalelių ir be plyšių tinklo
- 47 pav.** Reaktyviosios stiklo dalelės šarminės korozijos tyrimo bandinių paviršiuje
- 48 pav.** Išnašų ant geopolimerinio betono bandinių XRD analizė
- 49 pav.** Natrio karbonato išnašos ant geopolimerinio betono bandinių
- 50 pav.** Šarmu aktyvuoto betono bandinių karbonizacijos gylis

51 pav. Bandiniai po karbonizacijos bandymo, apipurkšti fenolftaleino tirpalu

52 pav. Betoninių bandinių, aktyvuotų NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ mišiniu, paviršinio šaldymo bandymo rezultatai

ĮVADAS

Temos aktualumas

Žmogaus veiklos sukelta klimato kaita dėl išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų šiuo metu yra viena didžiausių pasaulio problemų. Siekiant mažinti klimato kaitą, 1997 metais pasirašytas Kioto protokolas, o 2015 metais – Paryžiaus susitarimas, įpareigojantys pasirašiusias šalis mažinti išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį.

Portlandcemenčio gamyba yra viena didžiausių CO₂ skleidėjų – vien šio produkto gamyboje išskiriama apie 7 % viso pasaulio metinio CO₂ kiekio. Tokių didelių skaičių lemia tai, kad portlandcemenčio betonai yra pati populiariausia statybinė medžiaga pasaulyje, o portlandcemenčio gamybos procese reikalingos aukštos temperatūros perdurbant klintis. Pagaminus 1 t portlandcemenčio susidaro iki 0,95 t CO₂.

Siekiant mažinti neigiamą portlandcemenčio gamybos poveikį aplinkai, būtina ieškoti alternatyvių rišamųjų medžiagų. Šarmu aktyvuotų medžiagų betonai gali būti gaminami visai be portlandcemenčio, t. y. būti tinkami jo pakaitalu. Tokios rūšies betonai, dar vadinami geopolimeriniu betonu, yra gaunami užpildo daleles rišant šarminiu tirpalu aktyvuota aliumosilikatine medžiaga. Šarmu aktyvuotų medžiagų ir geopolimerinio betono rišimasis vyksta tada, kai šarmų tirpalas sumaišomas su aliumosilikatine medžiaga, prasideda pastarosios tirpimas, o į tirpalą išsiskiria Si⁴⁺, Al³⁺ jonai. Ima formuotis N-A-S-H ir C-A-S-H geliai – kuriama kieta struktūra. Taip susidariusi matrica suriša užpildo daleles.

Šarmu aktyvuotos medžiagos ir geopolimerinis betonai naudingas dar ir tuo, kad pagrindinės žaliavos – aliumosilikatinės medžiagos, dažniausiai būna įvairios gamybos atliekos: lakieji pelenai, metalurgijos aukštakrosnių šlakas, naftos katalizinio krekimo atlieka, silikagelis ir pan. Gaminant tokius betonus galima utilizuoti didelius šių medžiagų kiekius.

Dar 1957 metais Glukhovski šarmu aktyvavo molį ir gautą medžiagą pavadino geocementu, o Davidovits 1979 metais šarmu aktyvuotas medžiagas aprašė kaip neorganinių polimerų tinklus ir juos pavadino geopolimerais. Savo veikaluose Davidovits vengia termino „šarmu aktyvuota medžiaga“ ir keičia jį „geopolimeru“. Taip autorius nori pabrėžti, kad geopolimerai yra sudaryti iš silicio, aliuminio ir deguonies grandžių, ir atriboti geopolimerines medžiagas nuo įprastojo portlandcemenčio betono, kadangi portlandcementis taip pat kietėja šarminėje aplinkoje. Mokslo bendruomenėje medžiagos, sudarytos iš N-A-S-H gelio, dažniausiai vadinamos geopolimerais, o surištos C-A-S-H geliu – šarmu aktyvuotomis medžiagomis, tačiau paprastai ši riba yra neapibrėžta, kadangi N-A-S-H ir C-A-S-H geliai linkę koegzistuoti arba formuoti (N,C)-A-S-H gelį.

Nuo to laiko, kai buvo sukurtos šarmu aktyvuotos ir geopolimerinės medžiagos, jos buvo pradėtos taikyti kaip portlandcemenčio alternatyva betono pramonėje. Šarmu aktyvuotas (geopolimerinis) betonas pasižymi ekvivalentišku stiprumu kaip ir įprastas portlandcemenčio betonas, taip pat turi didesnę atsparumą rūgščių (ypač sulfidų) poveikiui.

Geopolimerinis betonas yra naudojamas praktikoje: Australijoje 2013 m. pastatytas pirmasis pasaulyje pastatas su geopolimerinio betono konstrukcijomis. Kvinslando universiteto Pasaulinės kaitos instituto (*Global Change Institute*) būstinėje perdanga surinkta iš 33 geopolimerinio lakiųjų pelenų / šlako betono plokščių. Nuo to laiko Australijoje geopolimerinis betonas sėkmingai naudojamas komerciniais tikslais.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – sukurti šarmu aktyvuotą (geopolimerinį) betoną panaudojant pramonės atliekas, nustatyti jo savybes ir ištirti struktūrą.

Siekiant įgyvendinti darbo tikslą buvo sprendžiami šie uždaviniai:

1. Nustatyti molinio SiO_2 / Na_2O ir Al_2O_3 / Na_2O santykių įtaką geopolimerinio akmens gniuždymo stipriui ir mineralinei sudėčiai.
2. Įvertinti portlandcemenčio priedo (OPC) įtaką geopolimerinio akmens gniuždymo stipriui ir mineralinei sudėčiai.
3. Ištirti smulkiagrūdžio geopolimerinio betono su portlandcemenčio priedu mechanines savybes šarmu aktyvuojant įvairias aliumosilikatines medžiagas.
4. Ištirti NaOH tirpalo ir NaOH- Na_2SiO_3 aktyvatorių įtaką šarmu aktyvuotų lakiųjų pelenų betono mechaninėms savybėms ir ilgaamžiškumui.
5. Parengti šarmu aktyvuoto (geopolimerinio) betono gamybos rekomendacijas.

Mokslinis naujumas

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais sukurtas geopolimerinis lakiųjų pelenų betonas, kurio maksimalus stipris gniuždant siekė daugiau kaip 50 MPa. Betono bandinių gamybai papildomai naudotas portlandcemenčio priedas ir natrio hidroksido tirpalo bei skystojo stiklo šarminis aktyvatorius.

Skurta nauja rišamoji geopolimerinė medžiaga, panaudojant biokuro pakuros pelenus ir silikagelį, su fluoro junginių priemaišomis, kai fluoras hidratacijos metu surišamas į natrio fluoridą.

Praktinė vertė

Disertacijoje pateikti darbo rezultatai yra svarbūs plėtojant darniosios statybos technologijas, t. y. ekologiško betono technologiją bei gamybos atliekų pritaikymą geopolimerinio betono gamyboje. Sukurtas ekologiškas betonas, kuriame portlandcementis yra pakeičiamas utilizuojamomis pramonės atliekomis, kurių didelė

dalį yra laikoma sąvartynuose: anglies lakiisiais pelenais, biokuro pakuros pelenais, AlF_3 gamybos atlieka – silikageliu – ir sieros rūgšties gamybos atlieka – sieros šlamu.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Esant dideliame šarmų kiekiui ($SiO_2 / Na_2O \geq 2,3$), aliumosilikatinės medžiagos ir šarmo aktyvatoriaus tirpalo mišinyje vyksta greita karbonizacija ir susidarius Na_2CO_3 neepakanka šarmų geopolimerizacijai.
2. Portlandcemenčio priedas lakiųjų pelenų geopolimerinio betone gerina mechanines savybes ir ilgaamžiškumą, kai aktyvatoriaus tirpale, be NaOH, yra ir Na_2SiO_3 .

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema paskelbta 1 mokslinė publikacija žurnale „Romanian Journal of Materials“, įtrauktame į ISI Web of Science duomenų bazę, ir 2 straipsniai į tarptautines duomenų bazes įtrauktuose leidiniuose: „Sustainable Architecture and Civil Engineering“ ir „Chemical Technology“.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti 6 pranešimuose 5 tarptautinėse konferencijose: „Advanced Construction 2016“, „Baltsilica 2016“, „Crete 2016: 5th International Conference on Industrial and Hazardous waste management“, „Sustainable concrete: materials and structures“ (Malta, 2018), „Crete 2018: 6th international conference on industrial and hazardous waste management“ (du pranešimai).

Darbo apimtis

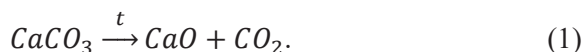
Disertaciją sudaro įvadas, literatūros analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 154 literatūros šaltinių sąrašas, 4 publikacijų disertacijos tema ir 3 mokslinių pranešimų, paskelbtų konferencijų medžiagos rinkiniuose, sąrašas. Disertacijos tekstas apima 132 puslapius, įskaitant 18 lentelių, 52 paveikslus ir 1 priedą.

1. GEOPOLIMERINIO BETONO TYRIMAI: SAVYBĖS IR PRAKTINIS PRITAIKYMAS

1.1. Betono įtaka aplinkai

Portlandcemenčio (OPC) betonas yra universali, lengvai pritaikoma ir ilgaamžė medžiaga, todėl tai – populiariausia statybinė medžiaga ir antra labiausiai naudojama medžiaga pasaulyje, nusileidžianti tik vandeniui. Vien Kinijoje 2013 metais betono pagaminta 4,0 milijardai tonų (58 % viso pasaulio produkcijos) (Rivera, Group, Gutierrez, Mejia ir Gordillo, 2013). 2001–2012 m. laikotarpiu portlandcemenčio gamyba Kinijoje augo 11,7 % kasmet (W. Chen, Hong ir Xu, 2015). Prognozuojama, kad portlandcemenčio produkcija iki 2050 metų išaugs 43–72 % (Fry, 2013).

Didėjančios OPC gamybos apimtys kenkia aplinkai, kadangi proceso metu į aplinką išmetami dideli kiekiai CO₂. Taip yra, nes pagrindinė OPC žaliava – klintys – turi būti apdorojamos aukštoje temperatūroje, kad susidarytų kalcio oksidas. Chemiškai procesas vyksta taip:

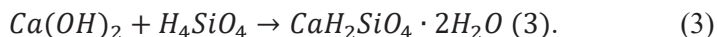
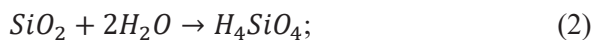


Aukštai temperatūrai pasiekti deginamas dažniausiai iškastinis kietas kuras, kurio degimo produktas yra CO₂. Dėl šio proceso, pagaminus 1 t portlandcemenčio, į aplinką išsiskiria iki 0,95 t CO₂. Dėl didelių OPC paklausos mastų gamybos metu išsiskyręs CO₂ sudaro 7 % viso pasaulio CO₂ emisijos (Worrell, Bernstein, Roy, Price ir Harnisch, 2009). Vien Kinijoje, kuri yra didžiausia CO₂ skleidėja, OPC gamyboje sunaudojama 7,1 % visos energijos, o šiltnamio efektą sukeliančios dujos sudaro 15 % pasaulinio išmetamų dujų kiekio (Lin ir Zhang, 2016).

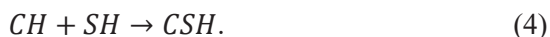
OPC gamyboje taip pat išsiskiria dideli kiekiai anglies monoksido (smalkių), sunkiųjų metalų (W. Chen ir kt., 2015) ir kitų klinkerio degimo dulkių (Huntzinger ir Eatmon, 2009). Paprastai cemento degimo dulkės yra surenkamos ir pilamos į sąvartynus arba laikomos gamyklos teritorijoje. Paskaičiuota, kad tokių dulkių susidaro 15–20 % apdirbamo klinkerio masės (Huntzinger ir Eatmon, 2009).

Visame pasaulyje kasmet vidutiniškai vienam žmogui tenka 1 t pagaminto cemento (Huntzinger ir Eatmon, 2009). OPC išlieka populiariausia statybinė medžiaga, kurios gamyba vis auga. Siekiant mažinti neigiamą gamybos poveikį aplinkai, būtina imtis priemonių, mažinančių klinkerio poreikį gamyboje. Viena iš priemonių gali būti aktyviųjų mineralinių priedų, pavyzdžiui: vulkaninių pelenų (pucolanai), lakiųjų pelenų, metalurgijos aukštakrosnių šlakų, naudojimas. Tokiais mineraliniais priedais galima pakeisti iki 25 % gryno portlandcemenčio (Huntzinger ir Eatmon, 2009).

Aktyvūs mineraliniai priedai dalyvauja portlandcemenčio hidratacijoje ir sudaro papildomą kalcio hidrosilikato gelį (C-S-H), taip gerindami jo mechanines savybes. Papildomas C-S-H susidaro vykstant vadinamajai antrinei hidratacijos (pucolaninei) reakcijai, kai aktyviajame mineraliniame priede esantis amorfinis SiO₂ reaguoja su alito ir belito hidratacijos metu susidariusiu portlanditu Ca(OH)₂:



Silikatų chemijoje reakcija trumpinama:



Nors susidaręs papildomas C-S-H gelis stiprina struktūrą, tačiau, sureagavus portlanditui, mažėja betono šarmingumas, o tai didina armatūros korozijos riziką. Dėl šios priežasties nerekomenduojama keisti portlandcemenčio didesniais kiekiais aktyviųjų mineralinių priedų. Tuo tarpu šarmu aktyvuotame aliumosilikatinių medžiagų betone portlandcementis nebereikalingas, nes visą betono rišamąją medžiagą sudaro panaudotos aliumosilikatinės atliekos.

1.2. Šarmu aktyvuotų rišamųjų medžiagų ir geopolimerų tyrimų apžvalga

Kaip alternatyva OPC betonui siūlomas šarmu aktyvuotas betonas dar vadinamas geopolimeriniu betonu. Šiuo metu vyksta daug diskusijų dėl terminologijos, ypač dėl to, ar geopolimerinis cementas yra vienas iš šarmu aktyvuotų cementų, ar tai atskira medžiagų grupė (Pacheco-Torgal, Jalali ir Castro-Gomes, 2008). Šarmu aktyvuotas betonas yra gaminamas šarmo tirpalu aktyvuojant daug aktyvios formos (amorfino) SiO_2 ir Al_2O_3 turinčią medžiagą, pvz., lakiuosius pelenus (FA), granuliuotą aukštakrosnių šlaką, metakaoliną ir pan. Šarmo aktyvatoriaus tirpalas dažniausiai yra 6–16 M koncentracijos NaOH arba skysto stiklo Na_2SiO_3 mišinys.

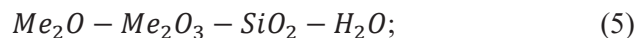
1 lentelė. Pagrindiniai geopolimerinių ir šarmu aktyvuotų medžiagų tyrimai

Autorius	Metai	Svarba
Khul	1930	Ištirta, kaip reaguoja šlakai su kaustiniu potašu (C. Shi ir kt., 2006)
Feret	1939	Šlakai panaudoti cemente (C. Li, Sun ir Li, 2010)
Purdon	1940	Panaudota šarmų ir šlako kombinacija
Glukhovski	1957	Aliumosilikatus veikiant šarmais gauta $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$ struktūra. Medžiaga pavadinta „grunto cementu“ (C. Shi ir kt., 2006)
Davidovits	1979	Pavartotas terminas „geopolimeras“ (C. Shi ir kt., 2006)
Krivenko	1986	Pagaminta medžiaga su struktūra $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$, R – šarminis metalas (Na, K, Li) (C. Li ir kt., 2010)
Roy ir kt.	1991	Greitas šarmu aktyvuotų cementų kietėjimas
Krivenko	1994	Šarminiai cementai
Davidovits	1999	Geopolimerinių sistemų chemija ir technologija
Palomo	1999	Šarmu aktyvuoti lakieji pelenai – ateities cementas
Provis ir Devender	2009	Geopolimerai: struktūra, apdirbimas, savybės ir pramoninis pritaikymas (C. Li ir kt., 2010)

Šarmu aktyvuotų medžiagų tyrimai prasidėjo dar XX a. pirmoje pusėje. Pirmieji 1930 m. Khul ir Chassevent ištyrė šlako ir kaustinio potašo mišinių savybes.

Pirmąjį išsamų laboratorinį tyrimą 1940 m. atliko Purdon. Purdon tyrė beklinkerinį cementą, susidedantį iš šlako ir kaustinės sodos (NaOH) ir šlako ir kaustinių šarmų, gautų iš šarminių druskų (C. Shi, Krivenko ir Roy, 2006). Purdon, atlikęs eksperimentą, teigė, kad aktyvacijos procesas vyksta dviem etapais. Pirmuoju etapu vyksta silicio, aliuminio ir kalcio hidroksido junginių perėjimas į tirpalą. Antruoju – prasideda aliuminio ir silicio hidratų formavimasis kartu su šarminio tirpalo prijungimu. Išanalizavęs bandymo rezultatus Purdon priėjo prie išvados, kad šarminis aktyvatorius veikia kaip katalizatorius.

Tyrimuose proveržis įvyko 1957 m., kada Glukhovski sėkmingai šarmu aktyvavo aliumosilikatines medžiagas, turinčias mažai kalcio. Medžiagą pavadino „grunto cementu“, o gautus junginius suskirstė į dvi grupes – šarminę rišimosi sistemą (5) ir žemės šarminę rišimosi sistemą (6):



1979 metais Davidovits pagamino rišamąsias medžiagas maišydamas šarmus su degtu kaolinitu, kalkakmeniu ir dolomitu mišiniu. Gautą rišiklį pavadino geopolimeru, kadangi gautoji medžiaga, anot autoriaus, turėjo polimerinę struktūrą (Davidovits, 1994). Cheminiam žymėjimui Davidovits siūlo pavadinimą „polisialatai“, kur sialatas yra aliumosilikato oksido santrumpa. Anot Davidovits, geopolimerai yra polimerai, nes jie transformuojasi, polimerizuojasi ir kietėja žemoje temperatūroje. Kadangi geopolimerai yra neorganiniai junginiai, jie išlieka stabilūs aukštoje temperatūroje ir yra nedegūs (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

1997 metais Krivenko (C. Shi ir kt., 2006) pasiūlė klasifikaciją, paremtą šarminių cementų hidratacijos ir kietėjimo produktų svarbiausiomis savybėmis. Pagal šią klasifikaciją junginiai gali būti skirstomi į dvi didžiausias dalis:

- 1) šarminiai hidroaliumosilikatai $R_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$;
- 2) žemės šarmų hidrosilikatai.

Palomo (Palomo, Grutzeck ir Blanco, 1999) taip pat skirsto šarmu aktyvuotas rišamųjų medžiagų sistemas į dvi grupes. Pirmoji grupė yra aukštakrosnių šlako aktyvavimo atvejis (Si + Ca) su silpnu šarminiu tirpalu, kai C-S-H yra pagrindinis hidratacijos produktas. Antrojo šarminio aktyvavimo atvejo (Si + Al) pavyzdys būtų neatkaulino arba lakiųjų pelenų (F klasės) aktyvavimas didelės koncentracijos šarmo tirpalu, kai reakcijos produktai yra į ceolitus panašūs polimerai. Pastaruosius Davidovits yra pavadinęs geopolimerais.

1.3. Diskusija dėl geopolimerinio ir šarmu aktyvuoto betono terminologijos

Šiuo metu vis dar vyksta diskusija dėl terminologijos. Nuo pat šios grupės medžiagų tyrimų pradžios joms buvo taikyta daug pavadinimų: mineraliniai polimerai, neorganiniai polimerai, neorganiniai polimeriniai stiklai, šarmu surišta

keramika, šarminės pelenų medžiagos, žemės cementai, žemės silikatai, hidrokeramika, ceocementai, ceokeramika ir kt. Diskusijas sukelia klausimai: ar geopolimerai ir šarmu aktyvuoti cementai yra tapatūs terminai; ar geopolimerai yra mažesnė dalis šarmu aktyvuotų medžiagų, ar atskira medžiagų grupė.

Šiuo metu mokslo bendruomenėje vyrauja nuomonė, kad šarmu aktyvuotos medžiagos yra platesnė medžiagų klasifikacijos grupė, apimanti bet kokią rišiklių sistemą, kilusią iš reakcijos tarp šarminių metalų aktyvatoriaus ir silikato miltelių. Tokie gali būti kalcio silikatai kaip ir įprastose klinkerio medžiagose arba žaliavos, turinčios didelius aliumosilikatų kiekius, pvz., metalurgijos šlakai, gamtiniai pucolanai, lakieji ar pakuros pelenai ir kt. Šarminiai aktyvatoriai gali būti šarminių metalų hidroksidai, silikatai, karbonatai, sulfatai, aluminatai ar oksidai – praktiškai bet kokia tirpi medžiaga, turinti šarmų katijonų, didinančių pH mišinyje ir skatinančių kietos žaliavos tirpimą. Tuo tarpu geopolimerai daugeliu atveju yra laikomi šarmu aktyvuotų medžiagų porūšiu, kur rišančioji fazė yra aliumosilikatinė ir kristalinė struktūros. Kad susiformuotų gelinė pirminė rišančioji fazė, kalcio kiekis reakcijose dalyvaujančiose medžiagose turi būti gana mažas, tada formuotis labiau linkusi pseudo-ceolitinių tinklų struktūra, o ne kalcio hidrosilikatų grandinės. Aktyvatorius dažniausiai yra šarminio metalo hidroksidai arba silikatai. Geopolimerų sintezėje dažniausiai naudojamos žaliavos yra mažai kalcio turintys pelenai ir moliai (STAR 244-AAM, 2014).

Nepaisant to, kad toks klasifikavimas yra populiarus, Davidovits (termino „geopolimeras“ autorius), remdamasis savo darbais, nesutinka ir vengia termino „šarmu aktyvuotas cementas“, be to, neigia, kad geopolimerai yra kaip nors susiję su šio tipo medžiagomis. Visų pirma, anot Davidovits, įprastas portlandcementis taip pat kietėja (vyksta hidratacijos reakcijos) šarminėje aplinkoje, tas pats galioja ir pucolaninei reakcijai, dėl to terminas „šarmu aktyvuotas cementas“ turi sąsajų su įprastu portlandcemenčiu ir gali klaidinti, tarsi šiose medžiagose būtų naudojamos medžiagos su klinkeriu (Davidovits, 2013). Davidovits netgi vadina portlandcementį šarmu aktyvuotu kalcio silikatu (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

Davidovits nuolat kartoja, kad geopolimerai nėra šarmu aktyvuotų medžiagų grupės dalis. Šios nuostatos šalininkai teigia, kad šarmu aktyvuotos medžiagos neturi polimerinių molekulių, o jų cheminę sudėtį sudaro natrio aliumosilikatų hidratų ir kalio aliumosilikatų hidratų monomerai (N-A-S-H ar K-A-S-H). Tuo tarpu geopolimeriniuose cementuose nėra N-A-S-H ir K-A-S-H junginių, o geopolimerai nėra darinys, kilęs iš kalcio hidrosilikato (C-S-H). Taip pat terminas „šarmu aktyvuotos medžiagos“ (angl. *Alkali activated materials*) gali kelti klaidinančių sąsajų su šarminio betono korozija (angl. *Alkali-Silica Reactions*, trump. ASR), o tai gali pakenkti tokio tipo rišamųjų medžiagų populiarumui (Davidovits, 2017).

Tačiau, anot Palomo, pavadinimas „geopolimeras“ vis dėlto yra komerciniam vartojimui skirtas terminas, panašiai kaip terminas „portlandcementis“ (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

Apibendrinant galima teigti, kad nusistovėjo praktika vartoti terminą „šarmu aktyvuota rišamoji medžiaga“, o terminas „geopolimeras“ tinkamas tik geopolimerui – ceolitinei medžiagai su pusiau kristalinėmis savybėmis (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

1.4. Geopolimerinių ir šarmu aktyvuotų medžiagų žaliavos

Kaip žaliava geopolimeriniam rišikliui gauti gali būti naudojama medžiaga, turinti amorfinio SiO_2 ir Al_2O_3 . Gaminant geopolimerinius rišiklius ir betonus dažniausiai naudojamos įvairios pramonės atliekos, pvz., lakieji pelenai, aukštakrosnių šlakai, naftos katalizinio krekingo atlieka ir pan. Tarp gamtinių medžiagų geopolimerams gauti yra vulkaniniai pelenai, metakaolinas, įvairūs moliai.

Kadangi aliumosilikatinėse medžiagose yra jonų, formuojančių (poli)sialatų trimačio tinklo grandis polikondensacijos metu, šios medžiagos turi didelės įtakos galutinio produkto – geopolimero – mechaninėms savybėms ir mikrostruktūrai (Nair ir Vishnudas, 2014). Net ir maži reakcijoje dalyvaujančių oksidų (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O) santykių skirtumai gali lemti didelius pasikeitimus geopolimeruose (Silva ir Sagoe-Crenstil, 2009).

Praktika rodo, kad gerai geopolimerinio produkto kokybei užtikrinti reikalinga, kad žaliavos Si / Al santykis būtų mažesnis nei 2,0 (Fernández-Jiménez, Sobrados, Palomo ir Sanzb, 2006). Taip pat šarmu aktyvuotų pelenų, turinčių sudėtyje kalcio junginių, betono gniuždymo stipris yra didesnis. Tokiu būdu maišant pelenus su šlaku pagreitėja kietėjimas. Laisvieji kalcio jonai, esantys šlake, ilgina pelenų dalelių tirpimą šarme ir skatina geopolimerinio gelio formavimąsi (Puligilla ir Mondal, 2013; Jaarsveld, Deventer ir Lukey, 2003). Zaharaki ir kt. (Zaharaki ir Komnitsas, 2015) padidino pradinį kalcio kiekį taip pakeisdamas molinį santykį $\text{SiO}_2 / \text{CaO}$ nuo 23,16 iki 8,3, įmaišydamas priedo, turinčio kalcio, ir padidino bandinių gniuždymo stiprį nuo 6 MPa iki 46 MPa (Zaharaki ir Komnitsas, 2015). Taip pat CaO daliai žaliavoje sumažėjus mažiau nei 20 %, kietėjimo laikas didėja eksponentiškai (Diaz, Allouche ir Eklund, 2010).

Didelę įtaką geopolimero savybėms turi naudojamos medžiagos smulkumas – kai dalelės smulkesnės, galutinis produktas yra stipresnis. Mechaniškai smulkinant geopolimero žaliavos daleles, t. y. malant, keičiasi dalelių forma, dydis ir tuo pačiu didinamas jos savitasis paviršius – gerinamas medžiagos reakingumas (Diaz ir kt., 2010). Mechaniškai smulkinant daleles, keičiamos mikrostruktūros savybės, taip pat susidaro didesnis reakcijos produkto kiekis, kadangi dalelių smulkinimas ir morfologiniai pokyčiai leidžia tirpti didesniame kiekiui medžiagos (Nair ir Vishnudas, 2014). Madai ir kt. (Madai, Kristaly ir Mucsi, 2015) tyrimas rodo, kad, padidinus savitąjį lakiųjų pelenų paviršių nuo $501,37 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ iki $2469,94 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, gniuždymo stipris didėjo nuo 0,4 MPa iki 10,66 MPa (Madai ir kt., 2015). Pagal Gabor Mucsi ir

kt. (Gábor Mucsi, Lakatos, Molnár ir Szabó, 2014) tyrimo rezultatus gauta funkcinė priklausomybė tarp geopolimerų mechaninio stiprio ir lakiųjų pelenų (žaliavos) dalelių smulkumo (Gábor Mucsi ir kt., 2014).

Geopolimerų gamyboje reikėtų vengti stambių dalelių pelenuose (Soutsos, Boyle, Vinai, Hadjierakleous ir Barnett 2016), kadangi tai yra vienas svarbiausių veiksnių formuojančių geopolimerų savybes.

1.4.1. Lokieji pelenai

Anglies degimo lokieji pelenai (FA) – bene populiariausia medžiaga, iš kurios gaminami geopolimeriniai ir šarmu aktyvuoti rišikliai. Tai anglies degimo produktas, kurio, priešingai nei pakuros pelenų, nusėdančių krosnyse, dalelės yra pakankami smulkios, kad pasišalintų kartu su kitais degimo produktais. Šios smulkios dalelės yra surenkamos specialiais elektrostatiniais nusodintuvais, kad nepasiektų atmosferos, ir turi būti vėliau utilizuojamos. Šiuo metu pasaulyje per metus susidaro maždaug 500 mln. tonų FA ir tik 16 % viso kiekio yra utilizuojama (Blissett ir Rowson, 2012; Ahmaruzzaman, 2010). Daugiausiai lakiųjų pelenų gaunama Kinijoje, kur sunaudojama 50,2 % viso pasaulio anglies per metus.

Pelenų dalelių dydis vidutiniškai yra apie 20 μm , piltinis tankis svyruoja tarp 0,54–0,86 g/cm^3 . Lakiųjų pelenų savitasis paviršius 300–500 m^2/kg . Pagal Ca / Si santykį ir pH vertę pelenai būna labai šarmingi (pH 11–13), mažai šarmingi (pH 8–9) arba rūgštiniai. Mikromorfologiniai tyrimai rodo, kad pelenų dalelės dažniausiai būna sferinės (Z. T. Yao ir kt., 2015).

Pagal kalcio oksido kiekį FA literatūroje pagal ASTM C618 standartą dažnai skirstomi į turinčius daugiau nei 5 % CaO (F klasė) ir 15–35 % CaO (C klasė). F klasės pelenai daugiausiai susideda iš SiO_2 ir Al_2O_3 . FA dėl savo pucolaninių savybių yra naudojami kaip aktyvusis betono mineralinis priedas ir yra gera priemonė stabdant betono koroziją (Grinys, Bocullo ir Gumuliauskas, 2014). Šiam tikslui tinka mažai kalcio turintys pelenai (F klasė). Geopolimeriniam betonui tinka kalcingi (C klasė) ir siliciški pelenai (F klasė).

Cheminė FA sudėtis gali skirtis priklausomai nuo deginamos anglies. Dažniausiai lakiuosius pelenus sudaro amorfiniai ir kristaliniai oksidai ir mineralai, susidedantys iš SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ir Fe_2O_3 (Zhuang ir kt., 2016). Mokslinėje literatūroje priimta FA klasifikuoti pagal jų sudėtį, t. y. taikyti ASTM C618 standartą ir grupuoti į F klasę, juose $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$, ir C klasę, kur $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$. C klasės pelenuose CaO yra daugiau nei 20 %, jie gaunami kūrenant lignito anglį (Zhuang ir kt., 2016). F klasės lokieji pelenai gaunami deginant bituminę anglį ir juose CaO yra mažiau nei 10 % (Zhuang ir kt., 2016). Tokie pelenai turi pucolaninių savybių, kadangi sudėtyje yra didelis kiekis amorfinio SiO_2 ir gali būti naudojami kaip portlandcemenčio pakaitalas. Pelenų SiO_2 gali reaguoti su alito ir belito hidratacijos metu susidariusiu portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – pradeda vykti

antrinė portlandcemenčio hidratacija (pucolaninė reakcija), kurios metu susidaro kalcio hidrosilikatas, o betono struktūra tampa tvirtesnė. Naudojant F klasės lakiuosius pelenus kaip aktyvųjį betono mineralinį priedą, galima sėkmingai apsaugoti betoną nuo šarminės korozijos (Grinys, Bocullo ir Gumuliauskas, 2014). Nepaisant to, F klasės lakiaisiais pelenais galima pakeisti tik 25 % portlandcemenčio, o C klasės pelenų išvis nerekomenduojama naudoti betono gamyboje (ASTM C618). Tai riboja lakiųjų pelenų utilizavimą gaminant betoną.

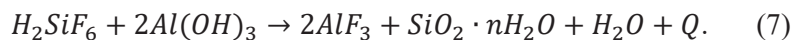
Gaminant šarmu aktyvuotus ir geopolimerinius betonus OPC galima visiškai pakeisti FA. Tam tinka F ir C klasės pelenai: F klasės pelenai turi didelį kiekį SiO_2 ir Al_2O_3 – pagrindinių elementų, reikalingų formuoti $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ jungtims, o C klasės pelenai dėl CaO , esančio sudėtyje, geba rištis greičiau. Geopolimerizacijoje Si^{4+} ir Al^{3+} jonai reaguoja su Ca^{2+} ir formuoja kalcio hidrosilikato gelį (C-S-H), kalcio hidroaluminato gelį (C-A-H) arba kalcio aliumosilikatą (C-A-S-H). Greitas C-S-H ir C-A-S-H formavimasis greitina rišimąsi ir mažina poringumą (Zhuang ir kt., 2016).

Stipriu ir ilgamižiškumu FA geopolimerinio betonas prilygsta tradiciniam portlandcemenčio betonui. Portlandcemenčio betonas yra jautrus šarmų (Na_2O , K_2O ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$) reakcijai su reaktyviais užpildais (turinčiais amorfinio SiO_2 , pvz., titnagu, opoka ir pan.), kurios produktas – plėtrus gelis – geba ardyti betono struktūrą. FA geopolimeruose tokia reakcija yra mažiau tikėtina dėl mažesnio kalcio kiekio. Be to, taip utilizuojant lakiuosius pelenus juose esantys toksiški elementai gali būti surišti geopolimerinėje struktūroje (Zhuang ir kt., 2016; Temuujin, Riessen ir MacKenzieb, 2010).

Didžiausias FA trūkumas yra lėta reakcija kambario temperatūroje. Temperatūrai esant maždaug 20°C , FA dalelės pasižymi nedideliu tirpumu, o didėjant temperatūrai, gerėja pelenų SiO_2 tirpumas ir reakcija gali vykti. Norint mažinti geopolimerizacijai reikalingą temperatūrą, reikia naudoti Ca^{2+} turinčių priedų, tam tinka portlandcementis arba granuluotas aukštakrosnių šlakas (Kumar, Kumar ir Mehrotra, 2010).

1.4.2. Silikagelis

Silikagelis (PWS) balta, lengva medžiaga, turinti didelį kiekį amorfinio SiO_2 . PWS susidaro gaminant aliuminio fluoridą, neutralizuojant fosforo rūgšties gamybos atlieką – silicio heksafluorinę rūgštį – aliuminio hidroksidu. Pagrindinė proceso reakcija:



PWS susidaro iš reaktoriuje gautos pulpos ant juostinio vakuuminio filtro atskyrus prisotintą aliuminio fluorida tirpalą. PWS nuo aliuminio fluorida tirpalo atskiriamas filtruojant ir paduodamas į rinktuvą, kur repulpuojamas ir išpumpuojamas į nepavojingų atliekų sąvartyno tvenkinius. 1 t aliuminio fluorida pagaminti susidaro 0,357 t PWS („Aplinkos apsaugos agentūra Taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimas Nr. 6/11/T-K.6-12/2016“, 2016).

Reakcijos (7) metu susidaręs $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gali būti tinkamas naudoti kaip pucolaninis priedas, betone pakeičiantis dalį portlandcemenčio. Sudėtyje esantis SiO_2 reaguoja su portlanditu (Ca(OH)_2) ir sudaro papildomą C-S-H gelį – vyksta antrinė hidratacija. Dėl antrinės hidratacijos stipris didėja papildomai 5–7 MPa (Vaičiukynienė, Vaitkevičius, Kantautas ir Sasnauskas, 2012a; Vaičiukynienė, Vaitkevičius, Kantautas ir Sasnauskas, 2012b).

PWS yra tinkama žaliava sintetinti ceolitams, kurie naudojami didinti betono gniuždymo stiprį ir ilgaamžiškumą (Vaičiukynienė, Vaitkevičius, Kantautas, Kartovickis ir Rudžionis, 2015; Girskas, Skripkiunas, Šahmenko ir Korjakins, 2016). Nepaisant to, kad PWS gali būti panaudota OPC gamyboje, jis gali pakeisti tik santykinai nedidelį kiekį portlandcemenčio – iki 10% (Girskas ir kt., 2016).

Geopolimerus sudaro ceolitų kristalų, apgaubtų amorfinio gelio, aglomeratai (John L. Provis, Lukey ir Van Deventer, 2005). PWS turi daug potencialo būti panaudotas geopolimerinio betono gamyboje kaip žaliava. Tokiu būdu gali būti utilizuoti didesni PWS kiekiai, gaminant ekologišką beklinkerinį betoną.

1.4.3. Biokuro pelenai

Siekiant mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją, biokuras turi vis didesnę paklausą. Per metus 3 mlrd. tonų biokuro susidaro iš miško atliekų, 1,1–3,1 mlrd. tonų – žemės ūkio atliekų ir apie 1,1 mlrd. tonų – buitinių atliekų. Kūrenant biokurą sukuriama apie 480 mln. tonų pelenų (Vassilev, Baxter, Andersen ir Vassileva, 2013). Tikėtina, kad biokuro paklausa ateityje augs ir pelenų kiekis didės, nes iki 2050 m. planuojama iš biokuro gauti 33–50 % visos energijos ir taip sumažinti CO_2 emisiją iki 80 % skaičiuojant nuo 1990 metų lygio (Voshell, Mäkelä ir Dahl, 2018; Vassilev ir kt., 2013).

Lietuvoje iš biokuro gaunama energija bandoma mažinti šilumos gamybą iš gamtinių dujų. Šiuo metu Lietuvoje veikia daugiau nei 160 biokuro katilinių, kurios sukūrena apie 1,2 milijonų tonų atliekų per metus. Apskaičiuota, kad Lietuvoje per metus kūrenant biokurą susidaro 25–30 tūkst. tonų biokuro pakuros pelenų (BBA).

BBA yra degimo atlieka, kuri akumuliuojasi degimo kameroje. BBA sudėtis gali labai keistis priklausomai nuo kuro sudėties, lokacijos, perdirbimo ir deginimo procesų, todėl perdirbti šią atlieką yra sudėtinga. Šiuo metu biokuro pelenai yra daugiausiai kaupiami sąvartynuose, kas neturi didelės perspektyvos dėl esamos Europos Sąjungos politikos ir didelės kainos (Voshell ir kt., 2018).

Priešingai nei siliciški anglies pelenai, biokuro pelenuose nėra pakankamai pucolaninių oksidų, taip pat yra palyginti didelis chloridų ir sulfatų kiekis, todėl šios medžiagos negalima panaudoti kaip aktyvaus betono mineralinio priedo. Vis dėlto biokuro pelenus malant ir išplaunant priemaišas galima gerinti savybes, kad jos atitiktų reikalavimus, keliamus kalcingiems lakiesiems pelenams pagal ASTM C618

standartą (Berra, Mangialardi ir Paolini, 2015). Tokie pelenai yra tinkami šarmu aktyvuotų medžiagų ir betonų gamyboje.

1.4.4. Sieros šlamai

Sieros šlamai (SS) yra kieti pilka medžiaga, susidaranti sieros lydymo metu lydyklose, valant sieros filtrus, sieros saugyklas ir rinktuvus. 1 t sieros rūgšties pagaminti susidaro 0,45 kg sieros šlamo atliekų. Lietuvoje veikiančioje trašų gamykloje „Lifosa“ per metus susidaro apie 544 t šios atliekos. Šiuo metu SS yra kaupiamas sąvartyne.

Sieros šlamą daugiausiai sudaro elementinė monoklininė siera ir nedideli kiekiai $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ir CaSO_4 (Z. Shi, Shi, Wan ir Ou, 2017a).

Sieros panaudojimas betone yra plačiai nagrinėjama tema. Ortorombinės modifikacijos siera galima surišti užpildo daleles ir taip pagaminti betoną be portlandcemenčio ir vandens (Shin, Kim, Gwon ir Cha 2014). Toks betonai pasižymi dideliu ankstyvuojančiu gniuždymo stipriu ir geresniu atsparumu rūgščių poveikiui nei OPC betonai (Shin ir kt., 2014; Vlahovic, Martinovic, Boljanac, Jovanic ir Volkov-Husovic, 2011).

Sierą galima panaudoti ne tik kaip rišamąją medžiagą, bet ir kaip OPC betono priedą. S. H. Lee, Hong, Park ir Ko (2014), padengę betono užpildo daleles modifikuota siera, gavo didesnę betono atsparumą užšalimui / atšilimui ir sulfatinei korozijai. Thomas ir kt. (2013) sierą panaudojo betone dalį užpildo keičiant maltu betonu. Siera dengtos betono dalelės buvo apsaugotos nuo chloridų ir sulfatų priemaišų, o toks betonai parodė geresnę gniuždymo stiprį nei analogiškos sudėties betonai be siera padengtų užpildo dalelių. Tačiau Y. Zhang, Li ir Yan (2015) nustatė, kad siera didina kalcio aluminatinio cemento kalcio sulfoaluminato ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_3$) kiekį, todėl porų tirpale mažėja pH ir Ca^{2+} jonų koncentracija.

Sierą galima panaudoti šarmu aktyvuoto betono gamyboje. Maltą sieros šlamą dedant į NaOH aktyvatoriaus tirpalą, gaunamas kombinuotas aktyvatorius, kurį sudaro NaOH ir nedidelis kiekis Na_2SO_4 . Maišant elementinę sierą, esanti SS, aktyvatoriaus tirpale reaguoja su NaOH ir suformuoja Na_2SO_4 (8):



Na_2SO_4 – medžiaga, kuria galima gerinti aktyvatoriaus efektyvumą. Esant Na_2SO_4 trumpėja rišimosi trukmė ir didėja gniuždymo stipris (C. Shi ir kt., 2006). Daugiau apie Na_2SO_4 aktyvatoriaus savybes rašoma 1.7.5 skyriuje.

1.5. Kitos geopolimerų gamyboje naudojamos žaliavos

1.5.1. Aukštakrosnių šlakas

Aukštakrosnių šlakas – šalutinis metalurgijos produktas, gaunamas aukštakrosnėse išdegant geležies rūdai. Paprastai rūdą sudaro hematito Fe_2O_3 ir magnetito Fe_3O_4 mineralai, o geležies kiekis rūdoje yra 50 %–70 % (Shi ir kt., 2006).

Degant gaunamas ketus, o visos likusios medžiagos (CaO, SiO₂, Al₂O₃ ir MgO) sudaro aukštakrosnių šlaką.

Dėl hidraulinio aktyvumo aukštakrosnių šlakas yra laikomas pucolanine medžiaga ir gali būti naudojamas kaip portlandcemenčio betono aktyvusis mineralinis priedas – gaunamas šlako cementas (Pal, Mukherjee ir Pathak, 2003; Bougara, Lynsdale ir Milestone, 2010). Šlaku galima keisti 30 %–80 % portlandcemenčio (Siddique ir Bennacer, 2012). Naudojant šlaką betone gerėja betono mišinio slankumas, didėja sukietėjusio betono gniuždymo stipris, mažėja hidratacijos šiluma, laidumas vandeniui, atsparumas chloridų ir šarminės korozijos poveikiui (Siddique ir Bennacer, 2012).

Šlako tinkamumą naudoti kaip betono mineralinį priedą lemia įvairūs veiksniai, iš kurių svarbiausi: cheminė sudėtis, dalelių smulkumas, stikliškumas ir šarmų koncentracija reakcijos sistemoje (Tänzer, Buchwald ir Stephan, 2015).

Pagal cheminę sudėtį šlakai skirstomi į bazinius ir rūgštinius, kuo šlakas baziškesnis, tuo geresnės jo hidraulinės savybės esant šarminiams aktyvatoriams. Šlako cheminę sudėtį daugiausia sudaro CaO, SiO₂, Al₂O₃ ir MgO. SiO₂ ir CaO kiekiai dažniausiai būna panašūs, o Al₂O₃, MgO ir TiO₂ skiriasi (Shi ir kt., 2006). Esant pastoviam baziškumui, CaO trūkumas gali būti kompensuojamas didesniu MgO kiekiu. Pastebėta, kad didėjant CaO, Al₂O₃, MgO ir mažėjant SiO₂ kiekiui, šlako hidraulinės savybės stiprėja, todėl pagal EN 197-1 standartą (CaO+MgO) / SiO₂ masių santykis turi būti didesnis nei 1,0, tada šlakas yra pakankamai šarmingas. Lea ir kt. nustatė, kad, didinant (CaO+MgO) / SiO₂ santykį, didėja stiprumas, kol CaO kiekis tampa per didelis ir mažėja amorfinė fazė – kitas svarbus šlako hidrauliškumą apibūdinantis veiksnys (Lea, 1970).

Amorfinė (stiklo) fazė yra būtina, kad būtų užtikrintas šlako reakcingumas (Pal ir kt., 2003). Sistemoje esant daugiau kristalinei fazei, mažėja hidrauliškumas. Amorfinę fazę šlake sudaro dviejų dimensijų SiO₄ tetraedrų tinklas (Shi ir kt., 2006). Nors tiesioginės koreliacijos tarp amorfinės (stiklo) fazės ir hidrauliškumo nėra, tačiau standartuose nurodoma, kad amorfinė (stiklo) fazė negali būti mažesnė šlake nei 90 % (Pal ir kt., 2003).

Kadangi šlake yra dideli kiekiai silicio ir aliuminio oksidų, ši medžiaga yra ištirta kaip žaliava šarmu aktyvuotoms medžiagomis gaminti (Siddique ir Bennacer, 2012). Aukštakrosnių šlakuose amorfinė (stiklo) fazė sudaro daugiau nei 90 %, todėl šlakas aktyvuojasi greičiau nei lakieji pelenai. Aktyvuojant aukštakrosnių šlaką šarminiu aktyvatoriumi, reakcijos produktai yra C-S-H ir C-A-S-H geliai (Phoo-Ngernkham, Maegawa, Mishima, Hatanaka ir Chindaprasirt, 2015).

Gaminant šarmu aktyvuotas medžiagas, šlakai dažniausiai yra maišomi kartu su FA, kadangi šios medžiagos yra puikiai suderinamos ir gerina šarmu aktyvuotos medžiagos savybes: didėja gniuždymo stipris ir tankis, atsparumas šalčiui, ugnies ir

gaisro poveikiui ir įvairioms korozijos rūšims (Huseien, Mirza, Ismail ir Hussin, 2016).

Gniuždymo stipris didėja dėl aukštakrosnių šlake esančio didesnio kalcio ir amorfinės fazės kiekio. Aktyvuojant F klasės lakiuosius pelenus, pagrindinis reakcijos produktas yra N-A-S-H gelis. Sumaišius F klasės lakiuosius pelenus su aukštakrosnių šlaku, į sistemą įvedamas kalcis – rišamasis junginys, tirpale gaminantis reakcijos produktą iš šlako ir lakiųjų pelenų (Deb, Nath ir Sarker, 2014). Sistemoje esant CaO, gniuždymo stipris didėja (N. K. Lee ir Lee, 2013; Deb ir kt., 2014; Phoo-Ngernkham ir kt., 2015), nes formuojasi amorfinės struktūros Ca-Al-Si gelis (N. K. Lee ir Lee, 2013). Galutinis reakcijos produktas yra C(N)-A-S-H gelis. Esant papildomam kalciumiui, didėja Ca / Si santykis ir tuo pačiu medžiagos gniuždymo stipris – pakanka 4 % šlako priedo didesniai gniuždymo stipriui (Huseien ir kt., 2016; Rakhimova ir Rakhimov, 2014).

Taip pat FA yra daugiau kristalinės fazės, kuriai tirpti reikalinga aukštesnė 40–85 °C temperatūra (Huseien ir kt., 2016). Geopolimerinių junginių gamyba kambario temperatūroje sumažintų gamybos kaštus dėl didelės temperatūros ir didintų geopolimerinio betono pritaikymo praktikoje galimybes. Tuo tarpu aukštakrosnių šlakas, medžiaga turinti didesnę amorfinę (stiklo) fazę, gali būti aktyvuota kur kas greičiau ir žemesnėje temperatūroje. Į FA įmaišant aukštakrosnių šlaką trumpėja rišimosi trukmė (Phoo-Ngernkham ir kt., 2015).

Šlako ir FA mišinys pasižymi trumpesne rišimosi trukme ir sumažėjusiu slankumu, priešingai nei maišant šlaką su portlandcemenčiu (Huseien ir kt., 2016). Slankumas mažėja dėl greitos kampuotų šlako dalelių su sferinėmis lakiųjų pelenų dalelėmis reakcijos (Deb ir kt., 2014).

1.5.2. Metakaolinas

Metakaolinas – dehidratuota silikatinio mineralo kaolinito ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) forma su keturgubos koordinacijos struktūra (Chen, Wang, Wang ir Feng, 2016). Metakaolinas gaunamas kaitinant kaolinitą 550–800 °C temperatūroje maždaug 2 h. Metakaoliną daugiausiai sudaro SiO_2 ir Al_2O_3 junginiai, kurie yra tirpūs šarminiame tirpale, taigi jis yra dažnai naudojamas šarmu aktyvuotoms medžiagoms gaminti.

Metakaolino šarminis aktyvavimas vyksta trimis etapais: pirma, pirminis ir greitas tirpimas, po to einantis indukcinis laikotarpis, kurio metu reakcijos sulėtėja. Trečiasis etapas – egzoterminė reakcija, kurios metu susiformuoja cementinės medžiagos. Metakaolino aktyvavimo natrio tirpalu (NaOH ir Na_2SiO_3) reakcijos produktas – amorfinis hidratavęs natrio aliumosilikato gelis – N-A-S-H.

Esant didesnei aktyvatoriaus tirpalo koncentracijai, mažėja netirpių metakaolino likučių (Rashad, 2013), todėl daug tyrimų rodo, kad esant didesnei aktyvatoriaus tirpalo koncentracijai, didėja gautos šarmu aktyvuotos medžiagos gniuždymo stipris (Tippayasam ir kt., 2016).

Kaip ir lakieji pelenai, metakaolinas neturi savo sudėtyje CaO, taigi į mišinį galima maišyti papildomai kalcio turinčių junginių. Į aktyvuojamą sistemą papildomai įvedant kalcio, pavyzdžiui, įmaišant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pagrindinis reakcijos produktas išlieka natrio aliumosilikatas, panašiai kaip aktyvuojant metakaoliną be $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedo. Tuo tarpu papildomas C-S-H gelis formuojasi antrinės hidratacijos metu (Rashad, 2013).

Taip pat patį metakaoliną galima naudoti kaip priedą šarmu aktyvuojant FA. Metakaolinu pakeitus dalį FA masės, mažėja efektyvusis poringumas. Tai stabdo vandens garavimą iš porų tinklo, todėl sumažėja džiūvimo susitraukimai. Tokie susitraukimai yra didelė problema pritaikant geopolimerinį betoną praktikoje.

Nors dalinai FA pakeičiant metakaolinu galima sumažinti susidariusius susitraukimo įtempius medžiagoje, tačiau tada mažėja kietosios fazės (SiO_2 ir Al_2O_3 šaltinio) reaktyvumas ir polimerizacijos procesas ilgėja (Yang, Zhu ir Zhang, 2017).

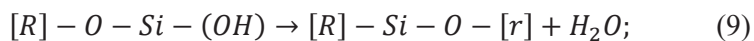
1.6. Aliumosilkatinių medžiagų aktyvacijos procesas

Šarminis medžiagų aktyvavimas – rišimosi procesas dalyvaujant SiO_2 , Al_2O_3 ir šarminio aktyvatoriaus tirpalui (dažniausiai NaOH, Na_2SiO_3 , KOH), literatūroje dažnai pavadinamas geopolimerizacija (Pacheco-Torgal ir kt., 2008). Aktyvavimo proceso produktas yra šarmo aliumohidrosilikatas – stipri kieta medžiaga. Priklausomai nuo reakcijoje dalyvavusių medžiagų, dažniausiai tai yra N-A-S-H gelis arba, jei sistemoje yra pakankamai Ca^{2+} jonų, C(N)-A-S-H, C-A-S-H ar C-S-H geliai.

Nors reakcijos eiga skiriasi priklausomai nuo naudojamų medžiagų ir sąlygų, tačiau svarbiausi vykstantys šarminio aktyvavimo procesai gali būti skirstomi į tris grupes: tirpimo, persigrupavimo (Pacheco-Torgal ir kt., 2008) ir kietėjimo.

Šarminio aktyvavimo (arba geopolimerizacijos) reakcijos pagrindiniai procesai vyksta vienu metu. Pirmajame – esant dideliame tirpalo pH nutraukiamos žaliavos Si-O-Si ir Al-O-Si kovalentinės jungtys (Pacheco-Torgal ir kt., 2008). Iš kietos aliumosilikato žaliavos ištirpusios dalelės nuo kietosios būsenos pereina į gelinę fazę (Feng, Provis ir Deventer, 2011), t. y. Al^{+3} ir Si^{+2} jonai iš žaliavos pereina į šarminio aktyvatoriaus tirpalą (Feng ir kt., 2011). Perėjimas labiausiai priklauso nuo naudojamo šarmo, dažniausiai NaOH, koncentracijos ir kontakto laiko (Rattanasak ir Chindaprasirt, 2009).

Antras etapas literatūroje aiškinamas dvejopai. Pirmu atveju, susidarius ištirpusių medžiagų sancaupoms pradeda formotis tirštėjančios struktūros – gelyje prasideda branduolių susidarymas ir gelio fazės kondensacija, formuojasi kieta rišamoji medžiaga (Feng ir kt., 2011); antru atveju po greito tirpimo iš karto prasideda polikondensacija (Pacheco-Torgal ir kt., 2008). Trečiu etapu prasideda amorfinis ciklas: silicio ir aliuminio hidroksido molekulės dalyvauja kondensacijos reakcijose, kur hidroksido jonai kondensacijos metu sujungia deguonį, sudarydami naują junginį ir laisvą vandenį (Hua Xu ir Deventer, 2000):



čia: [R] – prie O-Si-OH- prisijungę katijonai, tokie kaip Al ar Fe;

[r] – monomerų skaičius naujos grandininės sekos, prisijungusios prie [R]-Si-O- ir suformuojančios didesnes grandis.

Vyksta Si_2O_5 , Al_2O_3 cheminė reakcija su šarminiais polisilikatais sudarant trimatės polimerinės grandinės iš Si-O-Al-O jungčių. Šis procesas yra iš esmės greita cheminė Si-Al junginių reakcija šarminėje aplinkoje (Rangan, 2008). Gelyje atomai gali laisvai judėti ir jungiasi į monomerus, ilgainiui pereidami į polimerus ir oligomerus, galiausiai suformuodami trimatį tinklą, jei Si / Al santykis yra tinkamas. Šis procesas tęsiasi, kol susiformuoja kieta struktūra. Kadangi šios reakcijos vyksta greta viena kitos tuo pačiu metu, sunku kiekvieną šarminio aktyvavimo fazę tirti atskirai (Rangan, 2008).

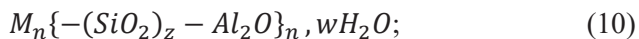
Reakcijos mechanizmą galiausiai nulemia naudojama aliumosilikatinė žaliava ir jos savybės. Šarminės aktyvacijos metu greta gelinių struktūrų susidaro įvairūs mineralai, literatūroje daugiausiai minimi hidrosodalitas ($Na_4Al_3Si_3O_{12}OH$), tobermoritas ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$), heršelitas ($NaAlSi_2O_6 \cdot 3H_2O$), ksonotlitas ($Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$) ir kt.

Palomo, Krivenko, Kavalerova ir Maltseva (2018) šarminę aktyvaciją skirsto į du modelius pagal naudojamą žaliavą: pirma, kai sistemoje yra daug Ca (sistema Si + Ca), arba antra, kai sistemoje nėra arba yra mažai Ca (sistema Al + Si). Anot Palomo ir kt. (2018), pirmas modelis yra aukštakrosnių šlako (hibridinių sistemų, kai naudojami FA su šlaku ar OPC) aktyvacija mažai šarminiu aktyvatoriaus tirpalu. Šios aktyvacijos pagrindinis produktas C-S-H gelis.

Antras modelis – FA, metakaolino šarminis aktyvavimas vidutiniškai arba labai šarminiu aktyvatoriaus tirpalu. Reakcijos produktas – stipri kieta medžiaga, pasižyminti polimerinėmis savybėmis. Toks aktyvavimo modelis daugelio tyrėjų yra priskiriamas geopolimerizacijai, o galutinis produktas vadinamas geopolimeru, nors pats terminas nėra visiškai moksliskai tikslus (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

1.6.1. Šarmu aktyvuotų medžiagų ir geopolimerų aktyvacija

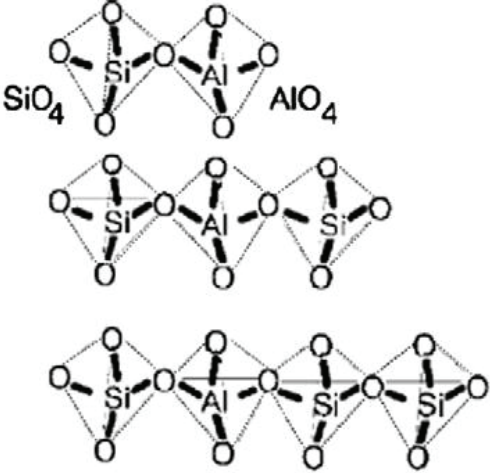
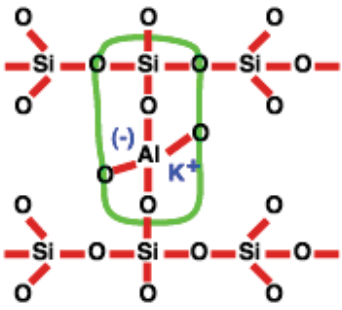
Kaip minėta anksčiau, geopolimerai – šarmu aktyvuotų medžiagų grupės dalis, apimanti medžiagas, susidarancias neorganinės polikondensacijos metu – geopolimerizacijos procese. Vykstant šiam procesui, susidaro trimačiai tekto-aliumosilikatiniai (poli)sialatiniai (silicio – deguonies ir aliuminio trumpinys) tinklai, kurių empirinė formulė yra (10):



čia n yra polimerizacijos laipsnis, $z = 1, 2$ arba 3 , M – šarminis katijonas, pvz., kalis arba natriis (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

Geopolimeruose visada molekulių grandys gali susidaryti ir jungtis tarpusavyje per sialato Si-Al-O jungtį (Davidovits, 2005). Tokia jungtis yra pagrindinis geopolimerinės medžiagos struktūrinis elementas. Šios grandinės būna trijų tipų: poli(sialatas) – -Si-O-Al-O-; poli(sialatas-siloksas) – -Si-O-Al-O-Si-O-; poli(sialatas-disiloksas) – Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- (Davidovits, 1994) (2 lentelė).

2 lentelė. Geopolimerų klasifikacija pagal molekulių struktūrą (Davidovits, 2002)

Poli(sialatas) Si : Al=1 (-Si-O-Al-O-) Poli(sialatas-siloksas) Si : Al=2 (-Si-O-Al-O-Si-O-) Poli(sialatas-disiloksas) Si : Al=3 (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)	
Si : Al>3 sialato jungtis	

Sialato tinklas susidaro iš anjonų tetraedrų, kuriuose $[\text{SiO}_4]_4$ ir $[\text{AlO}_4]$ dalinasi deguonimi, kuriam reikalingi teigiami jonai, pvz., Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ , kompensuoti Al^{3+} elektros krūvį tetraedro struktūroje. Aliumosilikatinės tetraedrinės struktūros susidaro reaguojant SiO_2 ir Al_2O_3 su šarmo aktyvatoriaus tirpalu (1 pav.), taigi geopolimerams gauti reikalingas trikomponentis mišinys, kurį sudaro aliumosilikatinė žaliava, šarminis junginys ir tirpiklis – vanduo. Reaguojant šiems ingredientams susidaro geopolimerai.



1 pav. Geopolimerinės medžiagos žaliavos

1.6.2. Neturinčių kalcio aliumosilikatinių medžiagų šarminis aktyvavimas

Šarmu aktyvuotos medžiagos su mažai arba visai nenaudojant Ca gaunamos aktyvuojant tokias medžiagas kaip metakaolinas arba FA (F klasės pagal ASTM C618). Priimta, kad tokiose medžiagose CaO sudaro ne daugiau nei 10 %. Šarmu aktyvuojant FA ir kitas savo sudėtimi panašias medžiagas, kuriose dominuoja SiO₂ ir Al₂O₃ ir yra mažai arba išvis nėra CaO, pagrindinis reakcijos produktas yra N-A-S-H gelis, surišantis tešlą ir taip formuojantis kietą struktūrą. Dėl to, kad šarminio aktyvavimo metu vyksta daug vienalaikių reakcijų, sunku tiksliai nustatyti N-A-S-H susidarymo eigą, taigi literatūroje gelio formavimasis aiškinamas skirtingai.

FA (F klasės) aktyvacijos procesas yra panašus į ceolitų formavimąsi, tačiau nevyksta paskutinioji fazė, kadangi medžiagos labai greitai tirpsta ir kondensuojasi. Kondensacija sulėtėja medžiagai pradėdant kietėti. Iš esmės FA šarminė aktyvacija, nors ir labai skiriasi nuo OPC hidratacijos, pasižymi panašiais procesais, kurių metu formuojasi kelių rūšių ceolitai su šarminiais hidroaliumosilikatais. Šie produktai susideda iš tetraedrinės koordinacijos aliuminio ir silicio junginių grandinių, kuriose Al³⁺ pakeičia Si⁴⁺, o susidaręs elektrinis neigiamo krūvio perteklius kompensuojamas šarminiais katijonais (Pacheco-Torgal ir kt., 2008).

Glukhovski tokių sistemų šarminę aktyvaciją aiškina keliais žingsniais:

- I. Tirpimas-koaguliacija – pirmiausia natrio hidroksidas (naudojamas kaip aktyvatorius arba susidaręs natrio silikato hidrolizės metu) reaguoja su rūgštiniais FA komponentais, pvz., Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, esant aukštesnei temperatūrai (Z. Xie ir Xi, 2001). Šarminio aktyvatoriaus OH⁻ anijonai perskirto savo elektrinį krūvį aplink silicio katijonus silpnindami Si-O-Si jungtis, todėl Si lengvai atskykla ir susiformuoja silanolio (-Si-OH) ir sialato (-Si-O⁻) naujadarai. Susidariusį neigiamą krūvį kompensuoja esantis šarminis katijonas. Si-O-Na⁺ formavimasis neleidžia sistemai grįžti prie siloksano (Si-O-Si).
- II. Koaguliacija-kondensacija – joninių atmainų sankaupos skatina kontaktą tarp ištirpusių dalelių, taip padedama polikondensacija. Reakcijos produktai yra amorfinio būvio arba mažo kristališkumo struktūros Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ junginiai su CaO, MgO ir Fe₂O₃ priemaišomis, įsiterpusiomis į struktūrą. Šis procesas yra skatinamas OH⁻ anijonais. Sankaupos, susidariusios dėl silicio rūgšties

polikondensacijos, pradeda augti visomis kryptimis ir formuoja koloidus. Aliuminatai taip pat dalyvauja polikondensacijoje izomorfiskai pakeisdami silicio tetraedrus. Tuo tarpu šarminiai metalai, pirmajame etape veike kaip katalizatoriai, antrajame etape dalyvauja kaip struktūros elementai.

- III. Kondensacija-kristalizacija, kai kietosios fazės dalelės skatina reakcijos produkto formavimąsi. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ junginiai jungiasi su kitu hidrolizės produktu – silikageliu, rišdami pelenų daleles, todėl nauja medžiaga stiprėja.

Norint, kad įvyktų šios reakcijos, reikalinga aukštesnė temperatūra, nes kambario temperatūroje lakiųjų pelenų tirpumas yra gana mažas (Z. Xie ir Xi, 2001).

Taikant ceolitų sintezės modelį, Glukhovski modelio pirmuosius 2 etapus galima aprašyti kaip vieną – reakcijos centrų formavimąsi (Hajimohammadi, Provis ir Van Deventer, 2011), kai FA silikatai ir aluminatai tirpsta ir polimerizacijos metu pereina į sudėtingas jonines atmainas. Po to sekančiame etape vyksta augimas, kai reakcijos centrai pasiekia kritinę ribą ir pradeda augti kristalai. Galutinis FA šarminio aktyvavimo reakcijos rezultatas yra amorfinė matrica, kurios pagrindinis komponentas yra N-A-S-H gelis, dažnai dar vadinamas „ceolito pirmtaku“.

Kai aliumosilikatų šaltinis kontaktuoja su šarminiu tirpalu, jis pradeda skaidytis į kelias atmainas, pirmiausia į silicio ir aliuminio monomerus. Monomerai jungiasi į dimerus, trimerus ir t. t. Kai tirpalas tampa sotus, susiformuoja aliuminio prisotintas tarpinis N-A-S-H gelis. Šiame gelyje yra daugiau aliuminio, nes esant ankstyvuose reakcijos etapuose pirmiausia suyra silpnesnės Al-O jungtys ir tirpale yra didesnė Al^{3+} jonų koncentracija. Toliau vykstant reakcijai, ištirpsta daugiau Si-O grupių, dėl ko keičiasi N-A-S-H gelį sudarančių medžiagų proporcija. Davidovits, aprašydamas geopolimerus, N-A-S-H gelį apibūdino kaip trimatę molekulinę struktūrą, sudarytą iš Si tetraedrų (Q^4) ir (nAl) (n=0, 1, 2, 3 arba 4) junginių (Palomo ir kt., 2018).

1.6.3. Kalcio turinčių sistemų šarminis aktyvavimas

Kalcio oksidas, esantis žaliavoje, keičia šarminio aktyvavimo reakcijas. Dažniausiai taip aktyvuojasi tokios medžiagos kaip aukštakrosnių šlakas arba FA (C klasė pagal ASTM), t. y. medžiagos, kuriose CaO sudaro 35–40%.

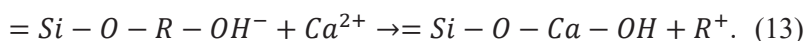
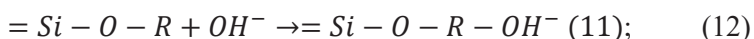
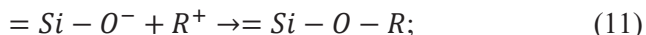
Shi (2006) tyrė daug kalcio junginių turinčių medžiagų šarminę aktyvaciją. Pagal reakcijos kinetiką Shi tokių medžiagų aktyvaciją skirsto į tris klases:

- I. Aktyvacija, kai ryški tik viena pradinė smailė, o vėliau nėra jokio šilumos išsiskyrimo. Tokia aktyvacija vyksta aukštakrosnių šlakui reaguojant su vandens ir Na_2HPO_4 tirpalu. Suirus Ca-O, Si-O ir Al-O jungtims ir esant didelei OH^- koncentracijai, formuojasi C-S-H, C-A-H ir C-A-S-H junginiai. Nepaisant to, net esant aukštesnei nei 50 °C temperatūrai, reakcija sustoja ir medžiaga nustoja kietėti.

- II. Antrosios klasės šarminės aktyvacijos reakcijos kinetikos kreivė yra analogiška portlandcemenčio hidratacijai. Čia yra ryški pirminė smailė, atsiradusi dėl šlako dalelių tirpimo, kai susidaro labai plonas sluoksnis, susidedantis iš C-S-H, C-A-H ir C-A-S-H su mažu Ca / Si santykiu. Po to seka indukcinis periodas ir antroji smailė dėl pagreitėjusios šlako hidratacijos. Aktyvatoriaus tirpalui susimaišius su šlaku, OH⁻ nutraukia Ca-O, Si-O ir Al-O jungtis. Kadangi Ca(OH)₂ yra kur kas tirpesnis nei C-S-H, C-A-H ir C-A-S-H, todėl pastarieji junginiai tirpale iškrenta nuosėdų pavidalu. Tokia šarminė aktyvacija būdinga kaip aktyvatorių naudojant NaOH tirpalą.
- III. Trečioji klasė pasižymi tuo, kad atsiranda papildoma pirminė smailė dar prieš indukcinį laikotarpį. Pirmoji pradinė smailė, kaip ir antrosios klasės aktyvacijoje, išryškėja dėl šlako dalelių tirpimo, o antroji – dėl Ca²⁺ reakcijos su aktyvatoriaus tirpalo anijonais ir katijonais. Tokia aktyvacija vyksta naudojant Na₂SiO₃ arba Na₂CO₃ tirpalus, kai temperatūra 25° C arba Na₃PO₄ temperatūrai esant 50 °C, o su NaF tiek su 25 °C, tiek 50 °C.

Skirtingi aktyvatorių mišiniai ir naudojami cheminiai priedai gali ženkliai pakeisti reakcijos kinetiką, pvz., NaOH ir poliakrilatinis ko-polimero superplastiklis stiprina pagreitėjusios hidratacijos smailę (smailė esanti po indukcinio laikotarpio), o naudojant Na₂CO₃ arba vinilo ko-polimerinį superplastiklį – smailė mažėja (C. Shi ir kt., 2006).

Reakcijas, vykstančias šarmu aktyvuojant sistemas, turinčias daug CaO ir SiO₂, galima užrašyti taip:



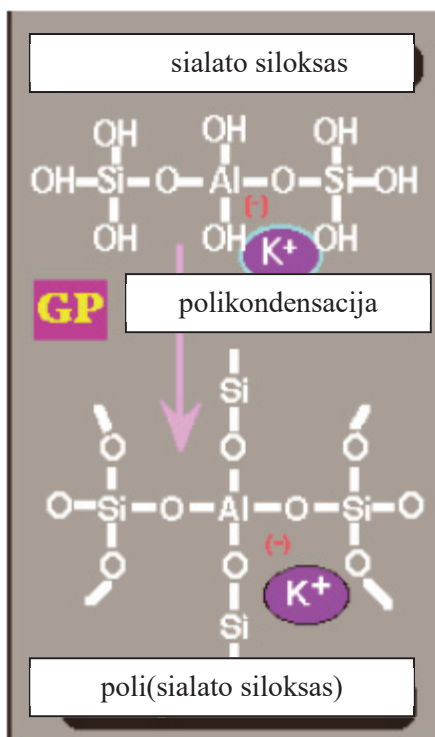
Šiose reakcijose R⁺ yra šarminis katijonas, veikiantis kaip katalizatorius pradinėse hidratacijos fazėse dėl katijoninių mainų su Ca²⁺ jonais.

Šarminiuose cementuose, pagamintuose iš žaliavų, turinčių didelį kalcio kiekį, tokių kaip aukštakrosnių šlakas, vykstant aktyvacijos reakcijoms susidaro junginiai, primenantys portlandcemenčio hidratacijos produktus. Pagrindiniai reakcijos produktai yra C-A-S-H ir C-S-H geliai. Taip pat susidaro kiti antriniai produktai, pvz., hidrokalцитas, kalцитas ir kt., priklausomai nuo aktyvatoriaus koncentracijos, šlako struktūros, sudėties ir laikymo sąlygų.

Susidaręs C-S-H gelis pasižymi mažu Ca / Si santykiu esant aukštam aktyvatoriaus tirpalo pH, kuriam esant Ca koncentracija būna kur kas mažesnė nei Si (Wang ir Scrivenera, 1995; Pacheco-Torgal ir kt., 2008). C-S-H gelio šarminės aktyvacijos metu nanostruktūroje trūksta jungiamųjų tetraedrų, todėl gelį sudaro

ir nuo oksidų ir kitų atomų, esančių naujai susidariusiose grandyse (Davidovits, 2014). Dažniausiai geopolimerai susideda iš tokių cheminių grupių:

- -Si-O-Si-O- siloksas, poli(siloksas);
- -Si-O-Al-O- sialatas, poli(sialatas);
- -Si-O-Al-O-Si-O- sialato-siloksas, poli(sialato-siloksas);
- -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialato-disiloksas, poli(sialato-disiloksas);
- -P-O-P-O- fosfatas, poli(fosfatas);
- -P-O-Si-O-P-O- fosfo-siloksas, poli(fosfo-siloksas);
- -P-O-Si-O-Al-O-P-O- fosfo-sialatas, poli(fosfo-sialatas);
- -(R)-Si-O-Si-O-(R) organo-siloksas, poli-silikonas;
- -Al-O-P-O- alumino-fosfo, poli(alumino-fosfatas);
- -Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- fero-sialatas, poli(fero-sialatas).



3 pav. Sialato silokso polimerizacija (Davidovits, 2013b)

Sukietėjęs geopolimeras kambario temperatūroje dažniausiai yra amorfinė arba pusiau amorfinė medžiaga (3 pav.), tačiau temperatūroje, didesnėje nei 500 °C, ši medžiaga pereina į kristalinę būseną.

1.6.4. Portlandcemenčio ir geopolimerų hibridinės rišamosios medžiagos

Siekiant gauti šarmu aktyvuotą betoną, kuris savo savybėmis prilygtų įprastojo portlandcemenčio betonui, tenka naudoti skirtingas žaliavas ir jas maišyti, t. y. kurti

hibridines sistemas. Dažniausiai maišomos medžiagos yra FA (F klasė pagal ASTM) ir aukštakrosnių šlakas; FA, aukštakrosnių šlakas ir OPC; FA ir OPC. Maišant aliumosilikatines medžiagas, tokias kaip lakieji pelenai, su OPC gaunamas didesnis galutinio produkto gniuždymo stipris: Posi (2016) dalį FA pakeitė OPC ir taip padidino gniuždymo stiprį lengvajame geopolimeriniame betone ir šiek tiek padidino tankį. Tyrimo metu nustatytas optimaliausias PC priedo kiekis buvo 10 % nuo FA masės, tinkamiausia kietėjimo temperatūra – 60 °C. Eksperimente buvo gautas betonas, kurio tankis buvo 1400 kg/m³, gniuždymo stipris 14,5 MPa, kietinant 60 °C temperatūroje.

Šarmu aktyvuotose hibridinėse sistemose (klinkeris, FA, šlakas arba klinkeris ir FA) reakcijos produktuose vyrauja N-A-S-H ir C-A-S-H geliai. Su OPC į geopolimerinį betoną įvedami kalcio Ca²⁺ jonai: manoma, kad Ca²⁺ gali geopolimerinio rišiklio struktūroje veikti kaip krūvį balansuojantis katijonas (Posi ir kt., 2016).

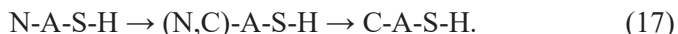
Anot Palomo ir kt. (2018), hibridinių sistemų šarminės aktyvacijos procesas prasideda nuo kalcio ir aliumosilikato tirpimo šarminio aktyvatoriaus tirpale, kai aliumosilikate nutraukiamos Si-O-Al jungtys, ir portlandcementeje ardomos Ca-O ir Si-O jungtys – vyksta pirmasis šarminės aktyvacijos etapas, kurio metu susidaro didelis ištirpusių junginių kiekis. Antrajame etape gelis pereina į metastabilią formą su dideliu Al kiekiu (nes Al-O jungtys yra silpnesnės, ir tirpalas greitai užpildomas Al³⁺ katijonų). Tuo tarpu iš portlandcemenčio ištirpę Ca²⁺ ir silicio junginiai reaguoja formuodami C-S-H gelį. Reakcijai su šarminiu aktyvatoriumi tęsiantis iš aliumosilikato ir portlandcemenčio, vyksta Si-O grupės tirpimas, dėl ko didėja silicio koncentracija tirpale ir daugiau silicio yra įtraukiama į abu gelius. Todėl N-A-S-H gelio sudėtis keičiasi: Si / Al santykis nuo 1 didėja iki 2, taip pat pagreitėja C-S-H gelio polikondensacija. Trečiajame etape pradeda augti SiO₄ tetraedrų grandinės, t. y. gelyje daugėja Q² jungčių palygini su Q¹.

Ca²⁺ ir Al³⁺ jonai pasklinda po susiformavusią cementinę matricą. Dalis Ca²⁺, kurie neįterpti į C-S-H, reaguoja su N-A-S-H ir suformuoja (N, C)-A-S-H gelį. Kadangi kalcio ir natrio joninis spindulys ir elektrinis krūvis yra panašūs, kalcis keičia natrį gelyje nekeisdamas trimatės gelio struktūros. Tuo tarpu C-S-H įterpia Al³⁺ jonus virsdamas į C-(A)-S-H arba C-A-S-H geliais.

Reakcijos produktai labiausiai priklauso nuo aktyvatoriaus tirpalo (NaOH) koncentracijos – kai aplinka mažai šarminė, tirpalo koncentracija 2M NaOH, susidaro didesnis C-S-H gelio kiekis, tačiau koncentracijai esant daugiau nei 10 M NaOH, labiau linkęs susidaryti N-A-S-H gelis. Nepaisant to, šie naujadarai formuojasi ne kaip du atskiri geliai, tačiau tarpusavyje sąveikauja patirdami struktūrinius ir kompozicinius pasikeitimus. Kalciui esant tirpale, N-A-S-H gelis modifikuojasi – natrio iš dalies pakeičiamas kalciumu ir formuojasi (N, C)-A-S-H gelis. Esant kalciui, N-A-S-H gelio stabilumas priklauso nuo tirpalo pH. Esant pakankamam kalcio kiekiui,

kai pH yra daugiau nei 12, labiau linkęs formuotis C-A-S-H nei N-A-S-H gelis (Palomo ir kt., 2018).

García-Lodeiro ir kt. (2012) analizavo naujų reaktyviųjų sistemų cheminius pagrindus, reakcijos produktų kilmę ir jų suderinamumą esant skirtingoms reakcijos aplinkybėms. Anot autorių, reakcija susideda iš kelių stadijų: įprastųjų hidratacijos junginių susidarymo, aktyvuojantis FA susidaro N-A-S-H gelis, o sistemoje esant ir portlandcemenčiui – C-S-H gelis. Susidarę reakcijos produktai kinta tokia tvarka:



Paskutinis virsmas vyksta tol, kol sistemoje yra kalcio (García-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez ir Macphee, 2011). Su portlandcemenčiu į sistemą įvestas Ca modifikuoja N-A-S-H gelį, kuriame pakeičia natrį ir formuoja (N, C)-A-S-H gelį. Susidarę junginiai palengva virsta į C-A-S-H. Esant pakankamai kalcio ir tirpalo pH vertei daugiau nei 12, sąlygos yra palankesnės formuotis C-A-S-H nei N-A-S-H (García-Lodeiro ir kt., 2012). Taip pat (Nath ir Sarker, 2015) OPC naudotas gerinant ankstyvąjį stiprį mažai kalcingų (siliciškų arba pagal ASTM F klasės) pelenų geopolimeriam betonui, kietintam kambario temperatūroje. Tyrime padaryta išvada, kad OPC pagreitino geopolimerizacijos reakciją ir gelio kompaktiškumą. Taip pat teigiama, kad geopolimerinis betonas su OPC turi didesnę gniuždymo stiprį kietinant kambario temperatūroje (Shinde ir Kadam, 2016).

OPC priedas gerina betono savybes: padidėja stiprumas ir tamprumo modulis, greitėja kietėjimas, mažėja struktūros poringumas, o OPC hidratacijos šiluma skatina geopolimerizacijos reakcijas (Aliabdo ir kt., 2016; Nath ir Sarker, 2017; Nath ir Sarker, 2015). Kadangi OPC priedas šarmu aktyvuotoje sistemoje didina sukietėjusios medžiagos gniuždymo stiprį, atsiveria galimybės šarmu aktyvuotų medžiagų gamyboje naudoti didesnę spektrą medžiagų ir gamybos atliekas.

1.7. Aktyvatoriaus tirpalų rūšys ir įtaka geopolimeriniam akmeniui

Geopolimerų gamyboje labai svarbus vaidmuo tenka aktyvatoriaus tirpalui. Aktyvatorius – šarminis tirpalas, dažniausiai NaOH, Na₂SiO₃, reikalingas aliumosilikatnės žaliavos (lakiųjų pelenų, šlakų, metakaolino) išimuisi skatinti. Aktyvatorius tirpdo žaliavą, tokiu būdu aliuminio ir silicio junginiai pereina į tirpalą, susidaro jonai ir ima formuotis nauji junginiai, kurie sudaro geopolimerus. Glukhovski 1980 m. aktyvatorius suskirstė taip:

- kaustiniai šarmai: MOH;
- nesilikatinių silpnųjų rūgščių druskos: M₂CO₃, M₂SO₃, MPO₄, MF ir t. t.
- silikatai: M₂O·nSiO₂;
- aliuminatai M₂O·nAl₂O₃;
- aliumosilikatai: M₂O·Al₂O₃·(2–6)SiO₂;
- nesilikatinių stipriųjų rūgščių druskos: M₂SO₄;

čia M – šarminis metalas (Na, K) (C. Shi ir kt., 2006).

J. Davidovits, geopolimerų išradėjas, aktyvatorius yra linkęs skirstyti į *pavojingus* ir *draugiškus* (angl. *hostile* ir *user-friendly*), (3 lentelė. Davidovits aktyvatoriaus medžiagų klasifikacija):

3 lentelė. Davidovits aktyvatoriaus medžiagų klasifikacija

Pavojingi (Hostile) ☹️	Draugiški (Friendly) 😊
CaO (negesintos kalkės), NaOH, KOH	Ca(OH) ₂ , portlandcementis, geležies šlakas
Natrio metasilikatas SiO ₂ : Na ₂ O = 1,0	Takus tirpus silikatas / kaolinitas 1,25 < SiO ₂ : Na ₂ O < 1,45
Bet koks tirpus silikatas SiO ₂ : Na ₂ O < 1,45	Bet koks tirpus silikatas SiO ₂ : Na ₂ O > 1,45

Davidovits rekomenduoja naudoti draugiškus, neagresyvius aktyvatorius, kurių SiO₂ : Na₂O svyruoja tarp 1,45–1,95. Nepaisant to, kad Davidovits nerekomenduoja naudoti „pavojingų“ aktyvatorių, tačiau jie yra populiariausi geopolimerų gamyboje (Davidovits, 2013).

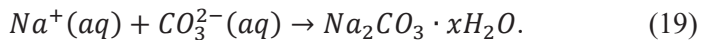
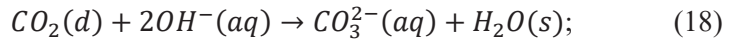
Populiariausi aktyvatoriai yra NaOH, KOH, Na₂O·nSiO₂ ir Na₂SO₄. Tinkamai naudoti aktyvatorius yra svarbu, kadangi nuo jų priklauso geopolimero savybės. Siekiant gauti geresnes geopolimerų savybes, aktyvatoriai gali būti maišomi. Populiariausia aktyvatorių medžiagų kombinacija yra kaustinė soda ir skystas stiklas (NaOH / Na₂SiO₃) (C. Shi ir kt., 2006).

1.7.1. Aliumosilikatinių medžiagų aktyvavimas NaOH tirpalu

NaOH aktyvatoriaus tirpalas yra bene populiariausias geopolimerų gamyboje. Šis cheminis reagentas yra apskritai vienas labiausiai paplitusių chemijos pramonėje – tik retas pramonės produktas nėra mažiau ar daugiau susijęs su NaOH, be to, reagento gamybai nereikia daug įvairių medžiagų ir gamybos procesas gana paprastas (C. Shi ir kt., 2006). Todėl NaOH yra plačiai paplitęs ir palyginti pigus. Tirpalas pasižymi mažu takumu ir yra tinkamas gaminti geopolimerus iš lakiųjų pelenų ir kaolinito. NaOH aktyvatoriaus tirpale Al³⁺ ir Si²⁺ jonų išsiskyrimas vyksta kur kas greičiau nei KOH tirpale (Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, 1999).

Tyrimuose naudojamo tirpalo koncentracija dažniausiai svyruoja tarp 6–16 M, tačiau yra atliktų tyrimų, kuriuose NaOH tirpalo koncentracija nepriklauso minėtam intervalui (Görhan ir Kürklü, 2014; Ain ir kt., 2016; Hamidi, Man ir Azizli, 2016). Tirpale esantis NaOH aktyviai dalyvauja geopolimerizacijos procese, todėl tirpalas turi didelės įtakos galutinio produkto savybėms. Iš pradžių, didėjant NaOH koncentracijai aktyvatoriaus tirpale, didėja geopolimero stiprumas, tačiau, esant didesnei koncentracijai, susidaro OH⁻ jonų perteklius, kas mažina reakcijos efektyvumą (Hamidi ir kt., 2016). Taip pat NaOH perviršis dėl per didelės tirpalo

koncentracijos ir karbonizacijos gali sudaryti papildomus šarmų hidrokarbonatus (Ain ir kt., 2016):



Kokia tiksliai reikalinga NaOH aktyvatoriaus molinė koncentracija, pasakyti sunku, kadangi skirtinguose tyrimuose optimali koncentracija, su kuria pasiektas didžiausias geopolimero stipris, buvo skirtinga. Hamidi tyrimuose didžiausią stiprumą turėjo geopolimeriniai bandiniai, kai tirpalo koncentracija – 12 M (Hamidi ir kt., 2016), o Görhan – 6 M (Görhan ir Kürklü, 2014).

NaOH trūkumas arba perteklius susidaro, nes skiriasi geopolimero žaliavoje esantys SiO₂ ir Al₂O₃ kiekiai ir aktyvumas. Esant per dideliems Na₂O / SiO₂ ir Na₂O / Al₂O₃ moliniams santykiams gali susidaryti nepageidaujami natrio hidrokarbonatai, didėti OH⁻ jonų koncentracija, o esant per mažiems – gali nesusidaryti pakankamas kiekis reakcijos produktų.

Esant pernelyg mažam Na₂O / SiO₂ moliniam santykiui, dėl OH⁻ ir Na⁺ jonų trūkumo formuojasi silpnesnė geopolimero struktūra. OH⁻ jonai reikalingi pirminių medžiagų tirpimui, o Na⁺ leidžia geopolimero struktūroje Si⁴⁺ jonams būti pakeistiems Al³⁺ jonais. Tuo tarpu santykiui esant didesniai nesureagavusių šarmų likučiai struktūroje daro sistemą mažiau atsparią rūgščių poveikiui (Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, 1999).

Didėjant SiO₂ / Na₂O santykiui, mažėja struktūros makroporingumas, todėl didėja gniuždymo stipris, tačiau santykiui viršijus 2,0 mažėja geopolimerizacijos laipsnis ir tuo pačiu mažėja stipris (Cho, Yoo, Jung, Lee ir Kwon, 2017).

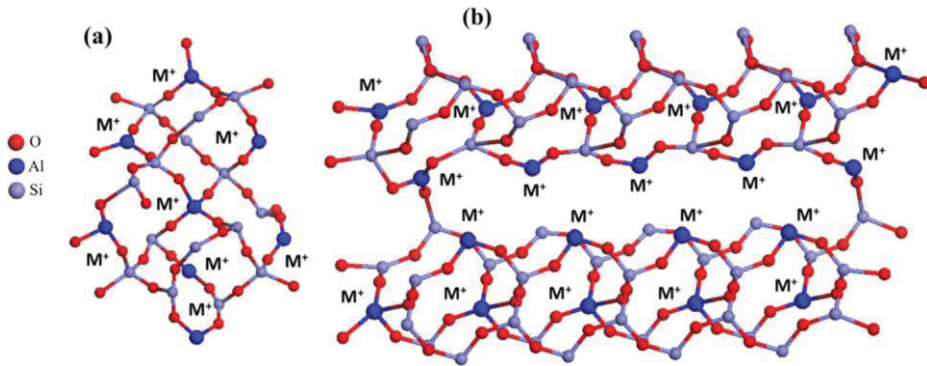
Kai Na / Si santykis yra tarp 0,23–0,27, geopolimero stiprumas pasiekia didžiausią stiprį, sistemą daugiausiai sudaro jungtys Si-O-Si ir Si-O-Al. Santykiui esant didesniai nei 0,27 mažėja Si-O-Si ir Si-O-Al jungčių, kurių kiekis neigiamai veikia geopolimero stiprumą (S. G. Chen, Li, Wang, Jia ir Wei, 2017).

Nepaisant to, kad NaOH yra agresyvus šarmas – esant kontaktui su oda galima patirti cheminį nudegimą ar panašias traumas, toks aktyvatorius tapo vienu populiariausių geopolimerų ir šarmu aktyvuotų medžiagų gamyboje. Tai nulėmė jo geras efektyvumas aktyvuojant mišinį ir didelė medžiagos pasiūla – NaOH plačiai naudojama medžiaga chemijos pramonėje.

1.7.2. Aliumosilikatinių medžiagų aktyvavimas KOH tirpalu

Kalio hidroksidas – šarmas, taip pat kaip ir natrio hidroksidas, dažnai naudojamas aktyvatorius geopolimerų ir šarmu aktyvuotų medžiagų gamyboje. KOH kaip ir naudojant NaOH aktyvatoriaus, šarminio metalo jonai tirpale skatina Al³⁺ ir Si⁴⁺ tirpimą žaliavoje, tik šiuo atveju vietoje Na⁺ veikia K⁺ (Yuan ir kt., 2016; F.

Zhang ir kt., 2017). Na^+ ir K^+ yra patys populiariausi katijonai, naudojami medžiagų šarminiam aktyvavimui (F. Zhang ir kt., 2017).



4 pav. (a) molekulių tinklas, kai aktyvatorius KOH; (b) – aktyvatorius NaOH. M – šarmas (F. Zhang ir kt., 2017)

Skirtingos Na^+ ir K^+ katijonų tirpimo tendencijos lemia skirtingą morfologiją, kas turi įtakos galutinio produkto gniuždymo stipriui. Geopolimerizacija aktyvuojant K^+ jonais vyksta kur kas lėčiau nei Na^+ jonais, todėl, kai naudojamas KOH aktyvatorius, formuojasi mažiau tankus molekulių tinklas su mažesniu jungčių skaičiumi (4 pav.).

Mokslinių tyrimų rezultatai, susiję su KOH aktyvatoriaus įtaka geopolimerinių bandinių stiprumui, dažnai yra priešaringi. Nemažai tyrimų, teigiančių, kad gautas medžiagos stipris su K^+ yra didesnis nei Na^+ , tačiau dažniausiai gaunamas priešingas rezultatas (X. Yao, Zhang, Zhu ir Chen, 2009; H. Xu, Van Deventer ir Lukey, 2001; Abdul Rahim ir kt., 2014; F. Zhang ir kt., 2017).

Didesnis gniuždymo stipris su KOH aktyvatoriumi aiškinamas tuo, kad geopolimerinėje matricoje sunkieji metalai yra geriau imobilizuojami sistemoje esant K^+ . Taip pat tokiose matricose savitasis paviršiaus plotas yra didesnis ir mažesnis kristališkumo lygis (Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, 1999). Aktyvuojant metakaoliną, K^+ katijonai skatina kaolinito tirpimą. Taip pat K^+ katijonai, kurie yra didesni nei Na^+ , geriau stabilizuoja silikatų oligomerus. Įmaišant į geopolimerinę teslą papildomų kietų silikatų arba silikato tirpalų, didėja didelių silikatų oligomerų anijonų. Dėl šios priežasties dalelių polimerizacija vyksta greičiau aktyvatoriui esant KOH (H. Xu ir kt., 2001).

Kita vertus, naudojant KOH aktyvatorių gaunamas silpnesnis galutinis produktas, nei aktyvuojant analogišką medžiagą NaOH. Zhang (2017) savo tyrime lygino NaOH ir KOH šarminių aktyvatorių efektyvumą išlaikydamas pastovų Si / Al santykį ir gavo, kad bandiniai, aktyvuoti su NaOH, buvo kur kas stipresni. Esant toms

pačioms sąlygoms, lėtesniam K^+ katijonų tirpimui reikia daugiau laiko pasiekti tam pačiam geopolimerizacijos laipsniui, todėl susidaro mažesni molekulių tinklai. Taip pat NaOH aktyvatoriaus geopolimerai pasižymėjo tęstine monolitine morfologija, turėjusia tiesioginę įtaką gniuždymo stipriui.

Na^+ yra mažesnio joninio dydžio nei K^+ , todėl Na^+ jonai yra kur kas aktyvesni ir geriau tirpdo aliumosilikatinę žaliavą. Taip pat geopolimero, aktyvuoto su NaOH, struktūra yra tankesnė ir kompaktiškesnė nei su KOH (Abdul Rahim ir kt., 2014).

Nors iš daugelio tyrimų matyti, kad KOH turi teigiamos įtakos gniuždymo stipriui tik esant labai palankioms sąlygoms, tačiau geopolimeras, aktyvuotas su KOH, pasižymi didesniu atsparumu rūgščių poveikiui, karbonizacijai. Taip yra todėl, kad natriis labiau linkęs su rūgštimis formuoti hidratuotas druskas, o kalis tuo nepasižymi (Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, 1999).

1.7.3. Aktyvavimas Na_2CO_3 tirpalu

Na_2CO_3 (natrio karbonatas) taip pat tinkama medžiaga šarminiam aktyvavimui. Natrio karbonatą Na_2CO_3 sudaro 58 % Na_2O (C. Shi ir kt., 2006). Na_2CO_3 aktyvuotos medžiagos turi patenkinamą gniuždymo stiprį. Tai yra ekologiškesnis (John L. Provis ir Bernal, 2014; J. L. Provis, 2014) aktyvatorius, nes didžiausia šarmu aktyvuotų medžiagų CO_2 emisijos dalis išmetama dėl NaOH ir Na_2SiO_3 gamybos (John L. Provis ir Bernal, 2014). Taip pat Na_2CO_3 nėra toks pavojingas kaip NaOH ir gerokai pigesnis – Na_2CO_3 kaina yra 2–3 kartus mažesnė nei NaOH ar Na_2SiO_3 (A. F. Abdalqader, Jin ir Al-Tabbaa, 2016). Nors tokie rišikliai ir nusileidžia ankstyvuoju stipriui dėl mažesnio pH, tačiau ilgai sudėtyje esantys CO_3^{2-} jonai formuoja naujus karbonatinius junginius, suteikiančius papildomą stiprumą, todėl gaminiai būna ilgaamžiškesni (C. Shi ir kt., 2006).

Nors ir Na_2CO_3 tinkami šarminiam aktyvavimui, tačiau jie savo veiksmingumu nusileidžia NaOH. Rajesh (Rajesh, Reddy, Tilak ir Raghavendra, 2013) lygino trijų skirtingų medžiagų efektyvumą aktyvuojant granuliuotą aukštakrosnių šlaką. Bandiniai, aktyvuoti Na_2CO_3 tirpalu, pranoko stiprumu bandinius, aktyvuotus Na_2SiO_3 , tačiau vis tiek nusileido NaOH (Rajesh ir kt., 2013).

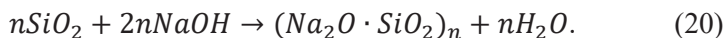
Abdalqader ir A. Al-Tabbaa (A. Abdalqader ir Al-Tabbaa, 2015) pagamino šarmu aktyvuotą cementą, aktyvuodami granuliuotą aukštakrosnių šlaką ir šlako pelenų mišinį Na_2CO_3 (A. Abdalqader ir Al-Tabbaa, 2015). Didinant Na_2CO_3 , kiekį, didėjo gniuždymo stipris galimai dėl to, kad esant didesnei Na_2CO_3 koncentracijai trumpėjo po pradinio šlako dalelių tirpimo vykstantis reakcijos indukcinis laikotarpis (A. F. Abdalqader ir kt., 2016).

Vienas iš Na_2CO_3 trūkumų yra ilgai trunkanti aktyvavimo reakcija, kartais net iki 5 parų. Na_2CO_3 aktyvatoriaus tirpalas pasižymi žemesniu pH, reikalingu žaliavos dalelių tirpimui, nei NaOH aktyvatorius. Ilgainiui tirpalo pH didėja tirpale didėjant OH^- koncentracijai, kai iš žaliavos į tirpalą pereina Ca^{2+} jonai ir suformuoja karbonatines druskas kartu su CO_3^{2-} (S. A. Bernal, Provis, Myers, San Nicolas ir van Deventer, 2014).

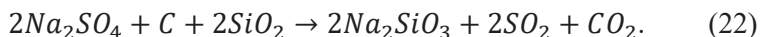
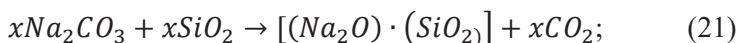
Provis ir kt. (Ke, Bernal ir Provis, 2016) nustatė, kad geopolimerizacijos procesas greitėja žaliavoje (šlake) esant MgO. Taip pat į natrio karbonatą įvedant 10 % kalcio hidroksido reakcijos kinetika žymiai pagreitėja (Ke ir kt., 2016).

1.7.4. Aktyvavimas skystu stiklu (Na₂SiO₃)

Natrio silikatas, dar žinomas kaip skystas stiklas, – pramonėje ir buityje naudojama medžiaga. Skystas stiklas yra gaminamas reaguojant skystajai (20) arba kietajai fazei (21, 22). Skystosios fazės reakcija vyksta tarp NaOH ir kvarco (C. Shi ir kt., 2006):



Kietosios fazės reakcija vyksta kvarcui reaguojant su išlydytu natrio karbonatu arba natrio sulfatu (C. Shi ir kt., 2006):



Gaminant abiem būdais yra reikalingas kvarcas ir šarminės medžiagos kaip skysto stiklo žaliavos (C. Shi ir kt., 2006).

Natrio silikatai gali būti kelių skirtingų formų, kuriose svyruoja Na₂O ir SiO₂ santykis. Nuo to priklauso medžiagos savybės (žr. 4 lentelė. Natrio silikato savybės) (C. Shi ir kt., 2006).

4 lentelė. Natrio silikato savybės

Formulė	Tankis , g/cm ³	Lydymos i temp., °C	Formavimos i šiluma ΔH, Kcal/(g·mol)	Laisvoji energija ΔG, Kcal/(g·mol)	Entropij a S
Na ₂ O·SiO ₂	2,614	1089	-359,8	-338	29
Na ₂ O·2SiO ₂	2,5	874	-576,1	-541,2	39,4
Na ₂ O·nSiO ₂			151,8- 208,3n	-142,6- 195,6n	18+11n
Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O	1,75	72,2	-722	-631,5	77
Na ₂ O·SiO ₂ ·6H ₂ O	1,81	62,9	-792,6	-688,2	87
Na ₂ O·SiO ₂ ·9H ₂ O	1,65	47,9	-1005,1	-803,3	107

Kaip rodo nemažai atliktų tyrimų, skystas stiklas gali būti naudojamas kaip šarminis aktyvatorius geopolimerams ir šarmu aktyvuotoms medžiagoms gaminti (Phoo-Ngernkham, Maegawa, Mishima, Hatanaka ir Chindaprasirt, 2015; Brough ir

Atkinson, 2002; S. A. Bernal, Provis, Rose ir Mejía De Gutierrez, 2011). Aktyvacijos metu, hidratuojant natrio silikatu, susidarę reakcijos produktai yra amorfiniai, homogeninės struktūros (Brough ir Atkinson, 2002; Phoo-Ngernkham ir kt., 2015). Gauta sukietėjusi masė yra mažai porėta kontakto zonoje su užpildu, taigi tokia medžiaga tinkama gaminti betonui. Lyginant kalio hidroksido tirpalu ir skystu stiklu aktyvuotas medžiagas pastebėta, kad naudojant skysto stiklo aktyvatorių reakcija vyksta lėčiau, tačiau galutinis produktas yra homogeniškesnis, mažiau porėtas, didesnis hidratacijos laipsnis ir didesnis gniuždymo stipris.

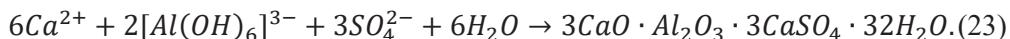
Vis dėlto aktyvuojant skystu stiklu reakcijos produktai daugiausiai yra įvairūs amorfiniai junginiai. Sistemoje esant kalciui aktyvuojant tik natrio silikatu pagrindinis reakcijos produktas yra N-A-S-H gelis, o susidariusio C-S-H kiekis yra labai nedidelis (Phoo-Ngernkham, Hanjitsuwan, Damrongwirianupap ir Chindaprasirt, 2016), gauta mikrostruktūra yra ne tokia tanki kaip kad kombinuojant aktyvatorių tirpalus, pvz., NaOH su Na₂SiO₃. Aktyvuojant NaOH su Na₂SiO₃ mišiniu reakcijos produktuose gaunama daugiau kristalinio C-S-H (Phoo-Ngernkham ir kt., 2015), kuris gali koegzistuoti kartu su N-A-S-H geliu (Phoo-Ngernkham ir kt., 2015). Taip pat pastebėta, kad taip maišant aktyvatorių tirpalus gauta mikrostruktūra yra tankesnė.

1.7.5. Aktyvavimas Na₂SO₄ tirpalu

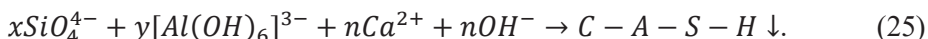
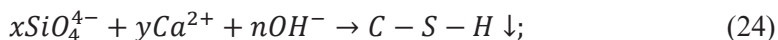
Na₂SO₄ aktyvatoriaus tirpalas, lyginant su įprastaisiais NaOH ir Na₂SiO₂ tirpalais, pranašus tuo, kad yra lengvai gaunamas iš gamtinių telkinių ir kaip įvairių chemijos produktų gamybos atlieka. Taip pat Na₂SO₄ yra mažiau pavojinga medžiaga nei NaOH ir pigesnė nei NaOH ar Na₂SiO₂ (Bai, Milestone, Collier, Basheer ir Rashad, 2012).

Pagrindinis trūkumas yra mažas ankstyvasis Na₂SO₄ aktyvuotų medžiagų gniuždymo stipris. Anot Bai ir kt. (2012), didesnis ankstyvasis stipris gaunamas didinant aliumosilikatinės žaliavos smulkumą.

Vykstant aktyvacijos procesui ištirpę aluminatai ir kalcio jonai reaguoja su sulfatais ir formuoja etringitą (13). X. Zhang ir kt. (2019) aprašydamas šlako aktyvacijos procesą teigia, kad etringitas veikia kaip kristalizacijos centras naujai besiformuojančiam C-A-S-H geliui. Etringito formavimosi metu sunaudojama daug kalcio ir aluminatų jonų, dėl ko spartėja tolesnis žaliavos tirpimas, kurio metu patenka daugiau reakcijos jonų ir šarmų:



Dėl naujai tirpstančių jonų pradeda vykti savaiminio susicementavimo reakcijos (24, 25):



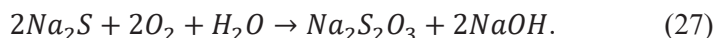
Nors Na₂SO₄ yra palyginus su kitomis aprašytais medžiagomis gana neefektyvus aktyvatorius, tačiau papildomas Na₂SO₄ gali ženkliai padidinti

gniuždymo stiprį. Ši medžiaga jau sėkmingai naudojama FA aktyvacijoje. Donatello, Palomo ir Fernández-Jimenez (2013) teigia, kad Na_2SO_4 druska veikia kaip šarminio metalo šaltinis aktyvuojant FA amorfinės fazės. Na_2SO_4 trumpina rišimosi trukmę ir indukcinį laikotarpį ir greitina gniuždymo stiprio augimą. Literatūroje nurodomas Na_2SO_4 optimalus kiekis yra 2–4 % pelenų masės (C. Shi ir kt., 2006).

Svarbu neperdozuoti minėto junginio medžiagos. Esant dideliame sieros kiekiui geopolimeriniame skiedinyje gali prasidėti nepageidaujamos reakcijos tarp sieros ir natrio hidroksido:



Degūnis reaguoja su natrio sulfidu ir sudaro natrio tiosulfatą:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalas, kuris yra nestabilus ore, formuojasi sukietėjusioje tešloje ir prasideda reakcijos su CO_2 ir O_2 :



Susidarę junginiai greitai plečiasi ir sukelia destruktivias deformacijas (Vaičiukynienė, Bocullo, Kantautas ir Bistrickaitė, 2016).

1.8. Geopolimerinio ir šarmu aktyvuoto betono savybės

Betonas, pagamintas rišikliu naudojant šarmu aktyvuotas medžiagas, vadinamas aktyvuotu šarmu arba geopolimeriniu betonu ir yra laikomas ekologiška alternatyva įprastojo portlandcemenčio betonui. Būtent šarmu aktyvuoto betono ekologiškumas yra pagrindinė priežastis, lemianti šios statybinės medžiagos populiarumą: jai gaminti nereikia didelių energijos sąnaudų, skirtingai nuo portlandcemenčio, kuriam reikalinga labai aukšta temperatūra, kad klintys būtų dekarbonizuotos ir susidarytų klinkerio mineralai. Tai yra didžiausias šarmu aktyvuoto betono pranašumas – jam nereikalinga aukšta temperatūra, vykstančių reakcijų metu neišsiskiria CO_2 , o gamybos žaliava – pramonės atliekos.

Kad šarmu aktyvuotas betonai galėtų pakeisti įprastąjį, jo gaminiai turi būti stiprūs – atlaikyti mechanines apkrovas, analogiškas įprastojo betono ir gelžbetonio konstrukcijoms, ilgaamžiai – būti atsparūs agresyvioms cheminėms aplinkoms, o gaminių matmenys išlikti nepakitę. Pagamintas įvairių sudėčių šarmu aktyvuotas betonai ir jo produktai turi būti nuodugnai ištirti, prieš pradėdant plačiai naudoti tokias medžiagas statybose.

1.8.1. Šarmu aktyvuoto betono mechaninės savybės

Mechaninis betono stiprumas – viena svarbiausių betono savybių. Pagal gniuždymo stiprį betonas yra skirstomas į klases, o reikiama stiprumo klasė yra vienas svarbiausių rodiklių projektuojant betono sudėtį. OPC betono gniuždymo stipris gali siekti net kelis šimtus MPa (ypač stiprus betonas, angl. *Ultra-high performance concrete*), tačiau esant įprastoms sąlygoms dažniausiai projektuojamas C 30/37, C 35/45 stiprumo klasių betonas. Daugelyje atliktų šarmu aktyvuoto betono tyrimų, kuriuose aktyvuojami FA, aukštakrosnių šlakas ar hibridinės medžiagos NaOH ar Na_2SiO_3 tirpalais, gauti panašūs stiprumai, todėl savo gniuždymo stiprumu šarmu aktyvuotas betonas, išskyrus ypač stiprų betoną, yra ekvivalentiškas portlandcemenčio betonui.

Bilek, Hurta, Done ir Zidek (2016) pagamino šarmu aktyvuotą betoną, tenkinantį C 50/60 klasės reikalavimus. Taip pat Assi, Eddie Deaver ir Ziehl (2018) ir Islam, Alengaram, Jumaat ir Bashar (2014) tyrimuose pagaminto geopolimerinio betono stiprumas viršijo 60 MPa. Assi ir kt. nustatė, kad gniuždymo stipris būna didesnis esant smulkesnėms pelenų dalelėms ir vienu iš dviejų tirtų atvejų gauta netgi tiesinė priklausomybė su 0,9446 koreliacija. Esant smulkesnėms dalelėms (t. y. didesniai paviršiaus plotui) greitėja geopolimerizacija ir didėja vandens poreikis. Dėl didesnio vandens poreikio struktūroje lieka mažiau laisvo vandens ir mažėja mikroplyšių tikimybė. Taip pat esant smulkesnėms dalelėms didėja medžiagos tankis, mažėja vandens absorbcija panardinus ir poringumas – šiuo atveju pralaidžių porų tūris (Assi ir kt. 2018).

Nuaklong, Sata ir Chindaprasirt (2018), tirdami geopolimerinio betono poringumą, dar nustatė, kad esant mažesniai poringumui didėja gniuždymo stipris. Tyrime FA geopolimerinio betono poringumas mažėjo FA maišant su metakaoliniu (Nuaklong ir kt., 2018).

Islam ir kt. (2014) tyrė geopolimerinio betono, pagaminto iš lakiųjų pelenų, granuliuoto aukštakrosnių šlako ir palmių aliejaus kuro pelenų, savybes. Skirtingų sudėčių gniuždymo stipriai svyravo tarp 10–65 MPa. Mažiausią gniuždymo stiprį parodė bandiniai su FA, kurie buvo kietinti 65 °C temperatūroje. Kaip pastebi autoriai, tokios sudėties betonai būna stipresni kietinti 100 °C. Įvedus į žaliavas kalcį, šiuo atveju pakeitus 50 % pelenų aukštakrosnių šlaku, gautas gniuždymo stipris siekė 45 MPa. Ryškus gniuždymo stiprio prieaugis pastebėtas sumaišius palmių aliejaus pelenus su aukštakrosnių šlaku: palmių aliejaus pelenų skiedinio stipris siekė 20 MPa, tačiau su šlako priedu pasiekė 50 MPa. Šlakas gerina betono stiprumą juo keičiant iki 70 % žaliavos, taip galima pasiekti gniuždymo stiprį iki 60 MPa. Didesnį kiekį keičiant šlaku gniuždymo stipris mažėja (Islam ir kt., 2014), taip pat geopolimerinio betono mišiniai 90 % savo stiprumo pasiekia per 7 pirmąsias dienas.

Ryu, Lee, Koha ir Chung (2013), tirdami įvairias FA geopolimerinio betono mechanines savybes, pastebėjo, kad didesnė NaOH aktyvatoriaus tirpalo koncentracija suteikia daugiau pradinio stiprio. Taip pat geopolimerinio betono gniuždymo stiprio ir atsparumo skėlimui santykis yra tarp 7,8–8,2 %.

santykis yra ir OPC betono, taigi, anot autorių, geopolimerinis betonas gali būti naudojamas vietoje OPC betono. Vis dėlto reiktų pabrėžti, kad toks betonas tinkamas tik surenkamiems elementams dėl reikalingų aukštesnių temperatūrų kietėjimo metu (Ryu ir kt., 2013).

Pastebėta, kad šarmu aktyvuotam FA betonui kietėjant kambario arba aukštesnėse temperatūrose, tačiau nepakankamai aukštose temperatūrose, galutinis gniuždymo stipris būna ženkliai mažesnis. Xie ir Ozbakkaloglu (2015) nustatė, kad geopolimeriniam betonui kietėjant kambario temperatūroje, nepastebėtos jokios egzoterminės reakcijos, kas liudija, kad priešingai nei OPC sistemos, kietėjant lakiesiems pelenams nevyksta jokie egzoterminiai procesai (T. Xie ir Ozbakkaloglu, 2015). Taip yra dėl to, kad FA tirpumas šarminiame tirpale yra gerokai mažesnis kambario temperatūroje ir didėja didinant temperatūrą. Nors esant aukštesnei kietinimo temperatūrai, gaminys įgauna pakankamai didelį gniuždymo stiprį, tačiau tai didina energijos sąnaudas gamyboje ir apriboja šarmu aktyvuoto betono panaudojimo galimybes. Pastebėta, kad pelenu tirpumas gerėja ir reakcija greitėja į sistemą įmaišius medžiagų, turinčių Ca junginių, nes Ca didina pelenu dalelių tirpumą kambario temperatūroje. Islam ir kt. (2014) kalcį įveda naudodamas granuliuotą aukštakrosnių šlaką ir tokiu būdu pagerindamas gautos medžiagos gniuždymo stiprį. Assi ir kt. (2018) pastebi, kad kai kuriais atvejais yra efektyviau pasirinkti smulkesnių dalelių pelenus nei kaitinti bandinius.

Nuaklong ir kt. (2018) mažai kalcio turinčią aliumosilikatinę medžiagą – metakaoliną – maišo su daug kalcio turinčiais pelenais (C klasė) iš dalies keisdamas pelenus metakaolinu. Tyrime nustatyta, kad toks dalies pelenu keitimas metakaolinu padeda pasiekti didesnę betono stiprį ir gerinti kitas su tuo susijusias savybes. Dėl metakaolino dalelių smulkumo pasiekiamas aukštesnis geopolimerizacijos laipsnis ir tankesnė porų struktūra. Metakaolinui reaguojant su šarminiu tirpalu reakcijos produktas yra natrio aliumohidrosilikatinis gelis (N-A-S-H) – pagrindinė geopolimerinio betono rišamoji medžiaga.

Karthik, Sudalaimani ir Kumar (2017) aukštakrosnių šlako ir FA geopolimeriniame betone naudojo biopriedus – čebulos rūgštį (iš *terminalia chebula* medžio) ir cukrų, t. y. angliavandenilius, ir nustatė, kad veikiant šioms medžiagoms geopolimerinio betono bandiniai pasižymi didesniu gniuždymo, skėlimo ir lenkimo stipriais kietinant kambario temperatūroje. Esant šioms angliavandeniliams, vyksta hidrolizė ir formuojasi galo rūgštys. Šie angliavandeniliai reaguoja su silanolio grupėmis iš pelenu ir šlako ir šarminėje terpėje formuojasi nauji kompleksiniai junginiai, didinantys susidariusios struktūros stiprumą.

Siekdami sumažinti šarmu aktyvuotų lakiųjų pelenu betono kietėjimui reikalingą temperatūrą Nath ir Sarker (2017), be šlako, dar naudojo kalcio hidroksidą ir OPC. Tyrime bandiniai kietinti kambario temperatūroje. Naudojant šiuos priedus visais atvejais gautas didesnis gniuždymo stipris, taip pat lenkimo stipris ir tamprumo

modulis lyginant su kontrolinėmis sudėtimis. Taip pat bandiniai po 90 dienų buvo pastebimai stipresni nei po 28 dienų, tai paprastai nebūdinga bandiniams, kurie kietinti aukštesnėse temperatūrose. Daugiausiai gniuždymo stiprį padidino 15 % šlako ir 6 % OPC priedas: iki 53,3 MPa ir 52,1 MPa atitinkamai. Tai maždaug 20 MPa daugiau nei kontrolinių bandinių. Bandinių su OPC priedu buvo didžiausias tamprumo modulis po 90 parų: 33,0 GPa (Nath ir Sarker, 2017). Būtent portlandcemenčio naudojimas yra vienas populiariausių sprendimų siekiant sumažinti geopolimerizacijai reikalingą temperatūrą, t. y. dalį žaliavos, dažniausiai FA, pakeisti OPC (dažniausiai iki 10–20 % pelenų masės). Su OPC į sistemą yra įvedamas kalcis, dėl kurio greitėja geopolimerizacija, taip pat hidratuojant portlandcemenčio mineralams išsiskirianti šiluma teigiamai veikia šarminę aktyvaciją. Aliabdo, Abd Elmoaty ir Salem (2016) tyrė skirtingo (0 %, 5 %, 10 %, 15 % FA masės) OPC priedo įtaką tamprumo moduliui, gniuždymo ir tempimo stipriui. Visais tirtais atvejais didesnis OPC kiekis didino tamprumo modulį nuo 20 GPa iki 25 GPa, gniuždymo stiprį nuo 27 MPa iki 43 MPa ir tempimo stiprį nuo 2,7 MPa iki 3,5 MPa.

Mehta ir Siddique (2017a) rekomenduoja į OPC keisti iki 20 % pelenų (F tipo). Tuomet ne tik reikalinga mažesnė temperatūra, bet ir dėl papildomai susidariusių kalcio junginių hidratacijos metu didėja bandinio gniuždymo stipris. Taip pat mažėja sorbcijos laipsnis, poringumas ir absorbcija. Su didesniu priedo kiekiu (daugiau nei 20 % pelenų) mažėja susidariusio geopolimerinio rišiklio kiekis, dėl ko mažėja ir galutinis gniuždymo stipris.

Anot Mehta ir Siddique (2017b), geopolimerinis betonas su OPC priedu yra stipresnis, nes, pirma, naudojant OPC priedą lieka mažiau nesureagavusių FA ir OPC dalelių. Antra, gauta struktūra yra kur kas tankesnė dėl aukštesnio geopolimerizacijos laipsnio, ir, trečia, esant portlandcemenčiui prie C-A-S-H ir N-A-S-H gelių papildomai formuojasi C-S-H gelis (Mehta ir Siddique, 2017b). Toks betonas su 20 % OPC priedu yra papildomai 20 MPa stipresnis.

Šarmu aktyvuoto (geopolimerinio) betono tamprumo modulis priklauso nuo naudojamos aliumosilikatinės žaliavos ir kietėjimo sąlygų. Xie ir Ozbakkaloglu (2015) nustatė, kad geopolimerinio betono tamprumo modulis tiesiogiai koreliuoja su gniuždymo stipriu – esant didesniai tamprumo moduliui didėja medžiagos gniuždymo stipris. Collins ir Sanjayana (1999) tyrimas parodė, kad šarmu aktyvuoto šlako betono tamprumo modulis yra tik truputį mažesnis, nei analogiško OPC betono. Tuo tarpu FA šarmu aktyvuoto betono tamprumo modulis svyravo 10–20 GPa intervale, kai analogiško OPC betono tamprumo modulis svyruoja tarp 25–35 GPa (Fernández-Jiménez, Palomo ir López-Hombrados, 2006). Toks tamprumo modulis gautas bandinius laikant 20 h 80 °C (Fernández-Jiménez ir kt., 2006), tačiau Joseph ir Mathew (2012) FA šarmu aktyvotą betoną išlaikę 24 h 100 °C temperatūroje gavo tamprumo modulį 40–60 GPa intervale, kas yra gerokai daugiau nei analogiško stiprumo OPC betonai. Šiuo atveju dėl aukštesnės temperatūros sistema pasiekia aukštesnį kristališkumą (Joseph ir Mathew, 2012). Atlikti tyrimai rodo, kad lakiųjų pelenų šarmu aktyvuoto betono gniuždymo stipris didėja keliant kietinimo

temperatūrą nuo 30 iki 75 °C, o kietinimo temperatūros kitimas intervale 75–90 °C gniuždymo stipriui turi mažiau įtakos. Tačiau Joseph ir Mathew (2012) gavo didelį šarmu aktyvuoto lakiųjų pelenų betono stiprumo ir tamprumo modulio padidėjimą. Bandymo metu betonas kietintas 100 °C.

Aliabdo ir kt. (2016) tyrė, kaip šarmu aktyvuoto betono tamprumo modulį lemia aliumosilikatinės medžiagos kiekis (kg/m^3), aktyvatoriaus tirpalo išlaikymo periodas ir kietėjimo sąlygos. Anot autorių, didesnis aliumosilikato (FA) kiekis lemia aukštesnį tamprumo modulį: pelenų kiekį padidinus nuo 350 kg/m^3 iki 450 kg/m^3 , tamprumo modulis didėja nuo 19 GPa iki 24 GPa. Esant didesniam pelenų kiekiui gautas ir didesnis gniuždymo stipris, kas koreliuoja su padidėjusiu tamprumo moduliui. Tamprumo moduliui didelę įtaką turi ir aktyvatoriaus išlaikymo periodas. Eksperimente didesnį tamprumo modulį turėjo tie bandiniai, kurių aktyvatoriaus tirpalas buvo laikomas 30 min., palyginti su bandiniais, kurių aktyvatoriaus tirpalas laikytas 24 h.

Tiriant kietėjimo sąlygų įtaką tamprumo moduliui nustatyta, kad optimaliausia laikymo temperatūra yra 70 °C. Temperatūrą keliant iki 70 °C, bandinių tamprumo modulis didėja, o betono gniuždymo ir tempimo stipriai didėja. Temperatūrai esant 90 °C pastebėtas visų minėtų dydžių sumažėjimas (Aliabdo ir kt., 2016), kas koreliuoja su Collins ir Sanjayana (1999) tyrimu, tačiau prieštarauja Joseph ir Mathew (2012) išvadoms, taigi nėra visiškai aišku, kas turi didžiausią įtaką tamprumo moduliui.

1.8.2. Geopolimerinio betono struktūros ir poringumo tyrimai

Įprastas ir šarmu aktyvuotas betonai yra porėtos medžiagos, o poringumas yra svarbus veiksnys, lemiantis betono savybes. Poringi betonai turi mažiau tankią struktūrą ir yra silpnesni, taip pat nuo poringumo priklauso betono atsparumas šalčiui, absorbcija ir pralaidumas vandeniui. Esant didesniam gniuždymo stipriui, mažėja poringumas ir absorbcija ir atvirkščiai (Mehta ir Siddique, 2017a). Poringumas gali būti uždaras, kai poros yra viena nuo kitos atskirtos, ir atviras, kai poros viena su kita jungiasi kapiliarais. Poringumas gali skirtis ne tik porų kiekiu (procentinis dydis, kiek betono struktūros sudaro poros), bet ir vidutiniu porų dydžiu ir atstumu tarp porų. Anot Gunasekara, Law ir Setunge (2016), geopolimerinio betono mezoporos ($\varphi < 50 \text{ nm}$) daro įtaką vandens absorbcijai, o makroporos ($\varphi < 1 \mu\text{m}$) – vandens ir oro pralaidumui. Dėl poringumo didėja vandens įgėris, o su vandeniu į betoną gali patekti daug kenksmingų junginių, dėl to mažėja betono ilgaamžiškumas.

Poringumą, vandens absorbciją geopolimeriniame betone gali lemti įvairūs veiksniai. Thokchom, Ghosh ir Ghosh (2009) nustatė, kad mažesnius gniuždymo stiprio nuostolius po 24 savaičių sieros rūgšties poveikio patyrė tie bandiniai, kurių poringumo ir absorbcijos vertės buvo mažesnės. Poringumas ir vandens absorbcija mažėjo mišinyje didinant Na_2O kiekį. Aliabdo ir kt. (2016) gavo mažesnę poringumą ir absorbciją didindami FA kiekį mišinyje. Tuomet, esant didesniam FA kiekiui,

daugėja rišiklio (geopolimerinės tešlos), kuris mažina ertmių kiekį (Aliabdo ir kt., 2016). Gao, Yu ir Brouwers (2016) FA keitė šlaku ir nustatė, kad esant didesniam šlako kiekiui, gaunamas mažesnis poringumas, taip pat teigiamai poringumą veikia N-A-S-H gelio kompozicija, kai sistemos $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiui didėjant nuo 1,0 iki 1,8 poringumas pamažu mažėja.

Lyginant su įprastojo portlandcemenčio betonu, šarmu aktyvuoto betono poringumas, vandens įgėris ir absorbcija yra didesni (Albitar, Mohamed Ali, Visintin ir Drechsler, 2017). Pastebėta, kad poringumas ir vandens absorbcija mažėja dalį aliumosilikatinės medžiagos keičiant OPC. Aliabdo ir kt. (2016) nustatė, kad tai lemia du veiksniai: pirma, dėl OPC rišamųjų savybių ir, antra, dėl papildomai sunaudoto laisvojo vandens, dėl ko mažėja ertmės geopolimeriniame betone. Mehta ir Siddique (2017a) OPC įtaką poringumui aiškina taip, kad susidarę naujadarai geba užpildyti ir uždengti porų ertmes. Autorių eksperimente poringumas mažėjo keičiant lakiuosius pelenus iki 20 % masės, o portlandcemenčiu pakeitus 30 % mažėja tiek poringumas, tiek gniuždymo stipris.

Nuaklong ir kt. (2018) tyrė sudėtinio metakaolino ir kalcingų FA geopolimerinio betono su perdirbtu užpildu savybes. Pastebėta, kad poringumas ir kartu absorbcija mažėja esant didesniam metakaolino kiekiui. Tai siejama su metakaolino dalelių, kurios yra kur kas smulkesnės už FA, smulkumu.

Atlikti tyrimai rodo, kad geopolimerinio betono poringumas ir vandens absorbcija priklauso nuo medžiagos smulkumo, aktyvatoriaus tirpalo, naudojamų žaliavų rūšies. Norint sumažinti poringumą ir vandens absorbciją reikėtų naudoti kiek įmanoma smulkesnę aliumosilikatinę medžiagą, taip pat verta gaminti geopolimerinį betoną maišant skirtingas medžiagas: FA su šlaku arba FA su OPC, nes tada susidarę naujadarai formuoja kur kas tankesnę struktūrą. Esant mažesniai poringumui, didėja medžiagos gniuždymo stipris ir ilgaamžiškumas.

1.9. Šarmu aktyvuoto betono ilgaamžiškumas

Statybinės medžiagos turi būti ne tik mechaniškai stiprios, bet ir privalo gebėti išlaikyti savo savybes kuo ilgesnį tarnavimo laiką. Siekiant užtikrinti medžiagų ilgaamžiškumą, yra tiriami įvairūs galimi išorės poveikiai: rūgščių įtaka, periodiškasis užšalimas ir atšilimas, karbonizacija, UV spindulių įtaka ir pan. Dauguma šarmu aktyvuoto betono tyrimų rodo, kad toks betonas yra atsparus agresyvioms rūgštims bei karščio ir ugnies poveikiui ir netgi patiria mažiau nuostolių nei OPC betonas. Taip pat šarmu aktyvuotas betonas gerai atlaiko ciklišką užšalimą–atšilimą, karbonizacijos poveikį ir kitus negatyvius veiksnius.

Sulfatinė korozija – betono korozijos rūšis, kai cementinį akmenį veikiant sulfatais susidaro etringitas, kuris prisijungdamas vandens molekules plečiasi. Tokia korozijos rūšis dažniausiai veikia betoninės konstrukcijos nuotekų sistemose.

Albitar ir kt. (2017) nustatė, kad nepaisant didesnio šarmu aktyvuoto (geopolimerinio) betono poringumo ir vandens įgėrio, toks betonas buvo gerokai atsparesnis natrio sulfato, sieros rūgšties poveikiui nei OPC betonas. Okoye, Prakash

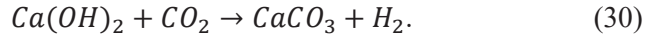
ir Singh (2017) didesnį geopolimerinio betono atsparumą sieros rūgšties poveikiui lyginant su OPC betonu sieja su geopolimerizacijos pagrindinio produkto, N-A-S-H gelio, atsparumu rūgščių poveikiui, tuo tarpu OPC hidratacijos produktuose esantys kalcio junginiai reaguoja su rūgštimis. Taip pat, anot Okoye ir kt. (2017), geopolimeriniai betonai neturi cementinės matricos ir užpildų kontakto zonos. Dėl minėtos priežasties jie atsparūs sieros rūgšties poveikiui, nes geopolimerams būdinga tęstinė geopolimerizacija, dėl kurios betono paviršiaus sluoksnyje mažėja porų tūris, todėl pavojingų jonų migracija ir tirpalų prasiskverbimas vyksta sunkiau (Gunasekara ir kt., 2016).

Sulfatinė korozija šarmu aktyvuotus ir geopolimerinius betonus veikia keliais etapais. Pirmą, krūvį kompensuojantys katijonai (Na^+ , Ca^{2+}) keičiami iš tirpalo ateinančiais H^+ arba H_3O^+ , kartu rūgšties protonai pritraukia elektronus iš Si-O-Al grandžių, taip pašalindami iš tetraedrinių aliumosilikatinių struktūrų aliuminį. Antrajame etape korozijos veikiamame sluoksnyje formuojasi gipso kristalai, nes išsiskyrę Ca katijonai reaguoja su sulfatų anijonais. Dėl to susidaro apsauginis sluoksnis, stabdantis tolesnę destruktinę poveikį. Todėl šarmu aktyvuoti betonai patiria mažesnius masės ir gniuždymo stiprio nuostolius nei OPC betonai (Arbi, Nedeljkovic, Zuo ir Ye, 2016).

Geopolimerinio betono atsparumą dar labiau didina mikrosilikos priedas: su 20 % priedu mažėja gniuždymo stiprio nuostoliai veikiant H_2SO_4 tirpalu. Esant mikrosilikai didėja geopolimerizacijos laipsnis, mažėja porų dydis ir pralaidumas tirpalams (Okoye ir kt., 2017), dėl to veikiant NaCl tirpalu geopolimerinis betonas faktiškai nepatiria masės nuostolių. Taip pat mikrosilika gniuždymo stiprį padidino nuo 33 MPa iki 63 MPa, o po 90 dienų H_2SO_4 poveikio stipris sumažėjo 8 %, kai be priedo mažėjo daugiau nei 26 %, analogiškas portlandcemenčio betonai prarado daugiau nei 35 % pradinio stiprio (Okoye ir kt., 2017).

Chloridų poveikiui šarmu aktyvuotas ir geopolimerinis betonai irgi yra gana atsparūs. Okoye ir kt. (2017) tyrime šarmu aktyvuotą betoną veikiant natrio chlorido (valgomosios druskos) tirpalu gauti masės nuostoliai buvo kur kas mažesni nei OPC betono. Taip pat 20 % žaliavos masės pakeitus mikrosilika, bandiniai nepatyrė masės nuostolių (Okoye ir kt., 2017). Žaliavoje esant mikrosilikai didėja bendras SiO_2 kiekis, yra uždarnos poros ir per tankesnę medžiagą chloridai migruoja lėčiau (Arbi ir kt., 2016). Taip pat atsparumą chloridams galima gerinti didinant NaOH koncentraciją, nes esant aukštesniam polikondensacijos laipsniui gaunama geresnė porų struktūra. Geopolimerinio betono didesnis atsparumas (mažesni masės nuostoliai) chloridų poveikiui siejamas su didesniu N-A-S-H gelio patvarumu chloridų terpėje nei C-S-H gelio. C-S-H chloriduose yra ir tai sukelia masės nuostolius, tuo tarpu N-A-S-H gelis yra atsparesnis. Ismail ir kt. (2013) tyrė šarmu aktyvuoto šlako betono atsparumą chloridų poveikiui ir nustatė, kad C-A-S-H gelis yra dar atsparesnis nei N-A-S-H, nes, esant N-A-S-H geliui, formuojasi labiau porėta aliumosilikatinė medžiaga.

OPC betono karbonizacija dažniausiai siejama su cemento mineralų hidratacijos produkto – portlandito (Ca(OH)_2) – reakcija su iš atmosferos į betoną patenkančiu CO_2 :

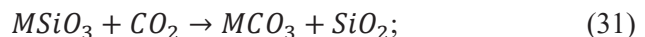


Portlandito kiekio sumažėjimas betono struktūroje gali sukelti keletą destruktivių reakcijų: tolesnį Ca(OH)_2 tirpimą; cemento mineralų hidrolizę; Ca(OH)_2 skilimą, dėl to mažėja cementinės matricos stipris. Kritęs sistemos šarmingumas kelia plieno armatūros korozijos grėsmę, o naujai susidaręs CaCO_3 išsiskiria ant betono paviršiaus.

Geopolimerinio ir šarmu aktyvuoto betono atveju, kitaip nei OPC betone, kur sistemos pH kontroliuojamas Ca(OH)_2 , sistemos pH lemia porų tirpalas. Taip pat šiose rišamosiose medžiagose karbonizacija vyksta dviem etapais: pirma, porų tirpalo karbonizacija, dėl kurios mažėja pH, ir daug Na turinčių karbonatų išsiskyrimas, ir antra, kalcio pasišalinimas iš sistemos ir struktūros nykimas. Taip pat šarmu aktyvuotuose betonuose nesureagavę šarmi reaguoja su atmosferiniu CO_2 ir formuoja kristalines nuosėdas ant bandinio paviršiaus (Mobili, Belli, Giosuè, Bellezze ir Tittarelli, 2016). Atsparumas karbonizacijai mažėja kietinant šarmu aktyvuotą (geopolimerinį) betoną kambario temperatūroje, o didėja keičiant FA didesniu granuliuoto aukštakrosnių šlako kiekiu ir naudojant mažesnę aktyvatoriaus tirpalo / aliumosilikato santykį (Li ir Li, 2018).

Nepaisant galimo pavojaus Pouhet ir Cyr (2016) nustatė, kad jei porų tirpalo pH yra didesnis nei 9, po 365 parų trukmės bandymo armatūros korozijos grėsmės nėra. Pasupathy, Berndt, Castel, Sanjayan ir Pathmanathan (2016) nustatė, kad naudojant šarminį aktyvatorių su Na_2SiO_3 mažėja šarmu aktyvuoto betono atsparumas karbonizacijai, nes esant tokiai sudėčiai struktūroje daugėja porų, kurių diametras svyruoja nuo 50 nm iki 150 nm, t. y. palankaus dydžio poros karbonizacijai. Galima apibendrinti, kad šarmu aktyvuoti (geopolimeriniai) betonai yra mažiau atsparūs karbonizacijai nei OPC betonas (Pasupathy ir kt., 2016).

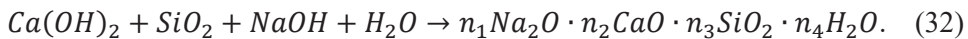
Vis dėlto sistemoje nesant kalcio karbonizacijos procesą galima panaudoti stiprinant geopolimerinį betoną. Haq, Padmanabhan ir Licciulli (2014) teigia, kad šarmu aktyvuotuose betonuose pagreitinta sunkiųjų metalų atliekų karbonizacija skatina greitą kietėjimą ir monolitinių struktūrų formavimąsi. Jei OPC betone CaCO_3 formavimasis silpnina struktūrą, tai geopolimeriniuose betonuose efektas yra priešingas, nes čia molekulių grandis sudaro Si ir Al, bet ne Ca. Reakcija šiuo atveju vyksta taip:



čia M yra vienvalentis (Na^+ , K^+) arba divalentinis (Ca^{2+} , Mg^{2+}) metalas. Reakcijos metu susidaręs SiO_2 užima svarbią rolę geopolimerinio betono kietėjime: jis reaguoja su esamu silicio tinklu ir taip stiprina struktūrą. Haq ir kt. (2014) karbonizavo lakiųjų mažai kalcio turinčių pelenų geopolimerinį betoną į mišinį

įmaišydami 2 % pelenų masės natrio bikarbonato (NaHCO_3) miltelių. Karbonizacijos metu bandiniuose susiformavęs papildomas $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (natrio polisilikato ceolitas) prarado OH grupę, todėl stiprėjo tinklo formavimasis, o gautas gniuždymo stipris buvo didesnis, ir kietėjimui reikalinga temperatūra buvo mažesnė. Kita vertus, esant didesniai CO_2 kiekiui struktūroje atsiranda pleišėjimas, didesnis poringumas ir geopolimerizacijos proceso stabdymas (Haq ir kt., 2014).

Šarminė betono korozija (angl. *Alkali-silica reaction*, ASR) – destruktivus betono procesas, sukeltas šarminiams metalams (dažniausiai cemento esantiems Na_2O ir K_2O) reaguojant su užpilduose esančiomis uolienomis, turinčiomis amorfinio SiO_2 (opoka, titnagas) (Fernandez-Jimenez ir Puertas, 2002):



Reakcijos produktas yra plėtrus gelis, kurio sukelti įtempimai gali skatinti cementinio akmens destrukciją. Šarminė korozija OPC betone vyksta trimis žingsniais: pirma, ištirpsta reaktyvus SiO_2 , po to formuojasi plėtrus reakcijos produktas – gelis ir galiausiai gelis prasiskverbia į porų tinklą, kol tinklas užpildomas ir susidaro papildomi įtempiai struktūroje (Raphaelle Pouhet ir Cyr, 2015). OPC betone ASR vyksta, kai reakcingos užpildo dalelės reaguoja su šarmais (Na_2O ir K_2O), tačiau šarmu aktyvuotose medžiagose vyksta ne viena, bet dvi reakcijos: tarp aliumosilikatinės žaliavos ir šarmų bei užpildo bei šarmų. Šių reakcijų kinetika lemia, ar šarminė korozija turės destruktivų poveikį.

ASR destruktivus poveikis yra betono deformacijos, paviršiuje atsiradęs plyšių tinklas, taip pat ant paviršiaus atsiradę išspausti lauk struktūros elementai, kur reaktyviosios uolienos gabalas buvo išstumtas iš betono. Atsiradę defektai gadina ne tik estetinį statinio ar konstrukcijos vaizdą, tačiau gali sukelti ir statinio ar jo dalies griūtį. Siekiant išvengti šarminės korozijos ir jos padarinių, portlandcemyje yra ribojamas šarmų kiekis $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv}} > 0,8\%$ ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,652 \text{K}_2\text{O}$), taip pat naudojami aktyvieji mineraliniai priedai, pvz., aukštakrosnių šlakas, FA ar mikrosilika (Grinys ir kt., 2014).

ASR šarmu aktyvuotuose betonuose yra diskusijų objektas. Atlikta daug tyrimų, teigiančių, kad ši betono korozijos rūšis yra nepavojinga šarmu aktyvuotiems (geopolimeriniams) betonams. Skirtingi tyrimai gali būti grupuojami į teigiančius, kad deformacijos dėl ASR šarmu aktyvuotose betonuose mažesnės arba panašios į įprastojo betono deformacijas; kad deformacijų nepastebima ir kad deformacijos daug didesnės nei pasireiškiančios įprastajame betone (Raphaelle Pouhet ir Cyr, 2015).

Tänzer, Jin ir Stephan (2017) tyrimas parodė, kad turimas didelis šarmų kiekis geopolimeriniame betone gali didinti ASR riziką.

Kupwade-Patil ir Allouche (2011) tyrė FA geopolimerinio betono atsparumą ASR ir nustatė, kad tokiaame betone vykstanti ASR yra kur kas mažiau intensyvi nei

OPC betone. Anot Raphaëlle Pouhet ir Cyr (2015), metakaolino geopolimero bandiniuose nors ir nepasireiškė deformacijos, tačiau SEM analizė parodė reakcijos produktus aplink stiklo ir aliuvinio opalo daleles. Reakcijos produkto formavimasis aplink šių dalelių paviršių stipriai sumažina užpildo šių dalelių sukibimą su geopolimerine matrica.

Fernandez-Jimenez ir Puertas (2002) tyrė ASR šarmais aktyvuoto šlako skiedinyje. Tokiame skiedinyje priešingai nei metakaolino ar F klasės FA geopolimeruose yra daugiau kalcio. Pastebėta, kad šarmais aktyvuoto šlako skiedinyje ASR vyksta kur kas lėčiau nei OPC skiedinyje, kadangi su šarmais sureaguoja ne tik reakcingos užpildo dalelės, bet ir šlakas.

Z. Shi, Shi, Wan ir Ou (2017) nustatė, kad šarmu aktyvuoto šlako betonas yra atsparesnis nei analogiškas OPC betonas. Šarmu aktyvuoto betono porų tirpalo baziškumui didėjant, didėjo ir jo atsparumas ASR, kadangi didėjo šlako hidratacija. Vis dėlto nėra iki galo aišku, kodėl, esant aukštesniam porų tirpalo šarmingumui, mažėja ASR tikimybė šarmu aktyvuotame betone. Viena iš versijų, kad mažesnės deformacijos dėl ASR, esant didesniam šarmų kiekiui, atsiranda dėl didesnės Al^{3+} jonų koncentracijos porų tirpale, kas stabdo amorfinio SiO_2 tirpimą iš užpildų.

Nepaisant to, kad daugelyje tyrimų teigiama, jog šarmais aktyvuoti betonai yra mažiau paveikūs ASR, tačiau yra tyrimų, kuriuose šarmais aktyvuotame betone prasidėjo ASR. Bakharev, Sanjayan ir Cheng (2001) gavo, kad šarmais aktyvuotame šlako betone aplink reakcingas užpildo daleles susidarė šarmų-silicio gelis ir besiplėsdamas ardė betono struktūrą. Gautos deformacijos buvo kur kas didesnės, nei to pačio užpildo OPC betono. Tänzler ir kt. (2017) nustatė, kad ASR gali skatinti aliumosilikatinėje žaliavoje (tyrime naudotas aukštakrosnių šlakas) esantis šarmų kiekis. Tyrėjai apibendrina, kad kuo mažesnis SiO_2 / M_2O (Na arba K) molinis santykis, dar vadinamas silikato moduliui, – tuo mažesnė ASR tikimybė. Esant aukštam silikatų moduliui, didesnis šarmų kiekis turi didesnę įtaką plėtimuisi.

Nors ASR mechanizmas nėra iki galo aiškus, tačiau dauguma tyrėjų sutaria, kad šarmu aktyvuoti ir geopolimeriniai betonai yra atsparesni ASR nei įprastojo OPC betonas.

1.10. Skyriaus išvados

- I. Šarmu aktyvuotas betonas yra tvirta ir ilgaamžė medžiaga, savo savybėmis nenusileidžianti OPC betonui. Toks betonas yra atsparus ASR, sulfatinei ir rūgštinei korozijai, atlaiko ciklišką užšalimą–atšilimą ir turi pakankamą gniuždymo stiprį, tačiau yra daug ilgaamžiškumo tyrimų, kurių rezultatai prieštaringi, todėl ilgaamžiškumo tyrimams reikia skirti ypatingą dėmesį.
- II. Kad šarmu aktyvuotas betonas įgytų savo svarbiausias teigiamas savybes, jį gaminant reikia tinkamai parinkti naudojamas žaliavas: aliumosilikatinė žaliava turi būti ne tik prisotinta SiO_2 ir Al_2O_3 , bet šie komponentai turėtų būti reakcingi – būti amorfinio būvio, o pati

medžiaga kuo smulkesnė; aktyvatoriaus tirpalas turi būti optimalaus Si / Na santykio – netinkamas santykis gali bloginti sukietėjusio geopolimerinio akmens savybes. Turi būti tinkamai įvertintos papildomai naudojamos medžiagos: tiek priedai į aliumosilikatinę žaliavą, tiek aktyvatoriaus tirpalo medžiagų kombinacija.

- III. Palyginus su OPC betonu, šarmu aktyvuoto betono poringumas, vandens įgėris ir absorbcija yra didesni. Poringumas ir vandens absorbcija mažėja dalį aliumosilikatinės medžiagos keičiant OPC. Mažesnis poringumas siejamas su didesniu medžiagos ilgaamžiškumu, todėl OPC turi potencialo mažinti karbonizacijos poveikį, gerinti atsparumą šalčiui.
- IV. Šarmu aktyvuotas betonas yra kur kas atsparesnis sulfatinei ir rūgštinei korozijai. Tokio betono pagrindinis išsiskiriantis komponentas N-A-S-H gelis yra atsparesnis rūgštimis nei OPC hidratacijos produktas C-S-H gelis.
- V. Šarmu aktyvuotam betonui karbonizuojantis jame esantys šarminių metalų silikatai reaguoja su CO₂, o susidarę naujadarai išsiskiria į bandinių paviršių, kas kelia estetinių problemų. Kita vertus karbonizacijos metu susidaręs SiO₂ gali vėl reaguoti su šarmais ir stiprinti struktūrą.

2. TYRIMAMS NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR ŠARMU AKTYVUOTO BETONO TYRIMŲ METODIKOS

2.1. Pradinės medžiagos ir jų charakteristikos

Portlandcementis (OPC) tyrime naudotas hibridiniame betone ir geopolimerinio akmens bandiniuose. Naudotas „AB Akmenės cementas“ CEM I 52,5 R klasės portlandcementis. Pagal gamintojo deklaraciją rišimosi pradžia 45 min., sulfatų kiekis (SO₃) ≤4,0 %, chloridų ≤0,1 %, šarmų (Na₂O_{ekv.}) 0,8 %.

Aluminio hidroksidas (gibsitais) – miltelių pavidalo reagentas skirtas keisti sistemoje esančio Al₂O₃ kiekį. Grynumas ≥99,6 %, drėgmė ≤0,1 %, dalelių tankis 2,119 g/cm³.

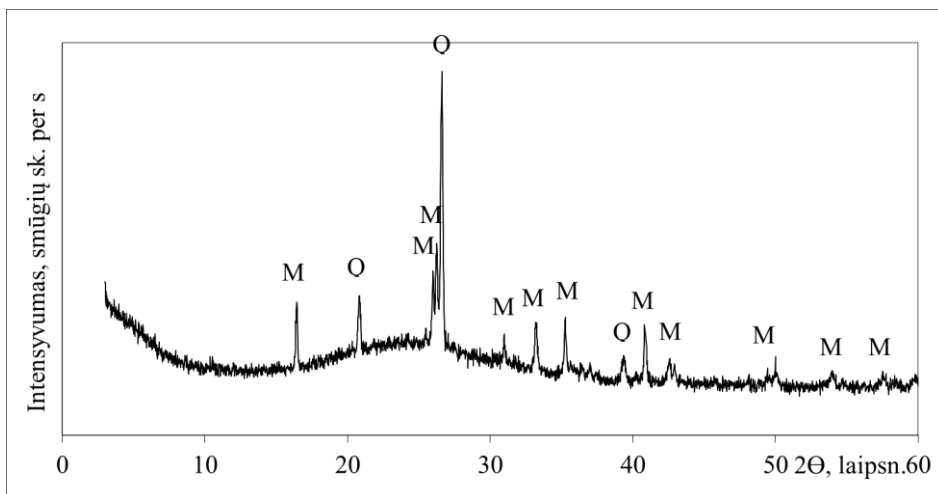
Natrio hidroksidas (NH) – granulių pavidalo laboratorinis reagentas (NaOH). Gamintojas: „DeltaChem“, 100 % grynumas, dalelių tankis 2,3 g/cm³.

Skystas stiklas (NS) – reagentas Na₂SiO₃nH₂O.

Užpildai. Skiedinio bandiniams (40 × 40 × 160 mm prizmėms) naudotas laboratorinis smėlis pagal EN 196-1 standarto reikalavimus. Betono bandiniams naudotas užpildas, susidedantis iš 0/4 frakcijos smėlio ir 4/16 frakcijos žvirgždo.

2.1.1. Lokieji pelenai

Tyrime naudoti siliciški (F klasės) anglies lokieji pelenai (FA). FA rentgenogramoje identifikuotos smailės, priklausančios kvarcui (SiO_2) (0,335; 0,426; 0,182 nm) ir mulitui ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (0,340; 0,450; 0,343 nm) (5 pav.). Amorfinė SiO_2 fazė identifikuota, remiantis rentgenogramoje esančia neryškių smailių grupe, vadinamuoju halo bukiu. Halo bukis matomas 2θ ruože tarp 15° – 35° . FA cheminė sudėtis pateikiama 5 lentelėje.



5 pav. Lakiųjų pelenų XRD analizė. Žymės: M – mulitas (79-1454), Q – kvarcas (78-1252)

5 lentelė. FA pelenų cheminė sudėtis

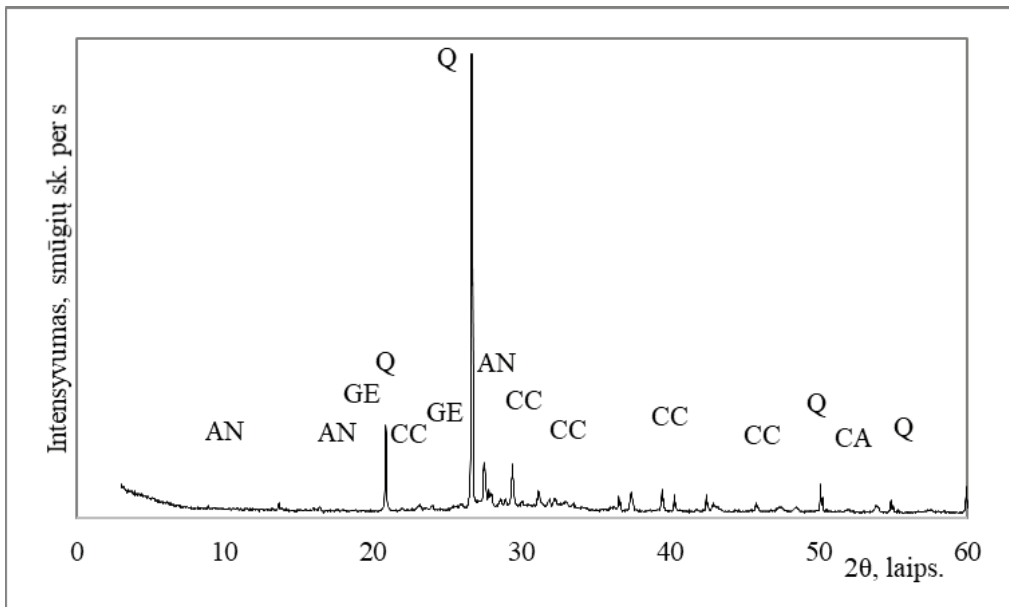
Oksidas	Kiekis, %	Oksidas	Kiekis, %
CaO	3,683	P ₂ O ₅	1,310
SiO ₂	49,468	SrO	0,106
Na ₂ O	0,945	ZrO ₂	0,147
Al ₂ O ₃	27,452	SO ₃	0,921
MnO	0,063	ZnO	0,050
MgO	1,699	TiO ₂	1,658
K ₂ O	4,539	CuO	0,027
Fe ₂ O ₃	7,379	NiO	0,031
BaO	0,436	PbO	0,038

Kadangi FA sudėtyje CaO yra mažiau nei 5 %, šie pelenai klasifikuojami kaip F klasės FA. Pagal tiekėjo duomenis, daugiau nei 93,3 % pelenų dalelių yra mažesnės nei 40 μm , degimo nuostoliai $5,74 \pm 0,11$ %, masinis įgėris 33,8 %, vidinės trinties 50

kampas $34,1^\circ$, piltinis tankis 895 kg/m^3 . Pritaikius helio piknometriją, pelenų dalelių tankis nustatytas $1,84 \text{ g/cm}^3$.

2.1.2. Biokuro pelenai

Tyrimė kaip viena iš vietinių žaliavų naudoti biokuro pakuros (medienos) pelenai (BBA) iš Radviliškio katilinės. BBA dalelių tankis yra $2,242 \text{ g/cm}^3$. Pelenų rentgenogramoje (6 pav.) matyti intensyvios smailės, priklausančios kvarcui (78-1252), kalcio karbonatui (72-1652), taip pat anortoklazui (75-1631), gelenitui (79-2421) ir kalcio oksidui (7-777) (6 pav.). Be to, 2θ kampui esant $25^\circ\text{--}35^\circ$ ruože matomas amorfiniams SiO_2 junginiams būdingas halo bukis. BBA halo bukis yra pasislinkęs link aukštesnių 2θ verčių lyginant su FA.



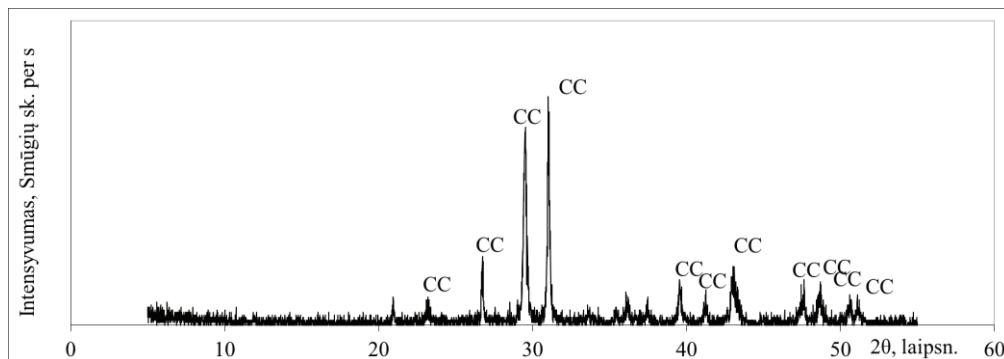
6 pav. BBA XRD analizė. Žymės: AN – anortoklazas (75-1631) $(\text{Na, K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, GE – gelenitas (79-2421) $(\text{Ca}_2 \text{ Al}(\text{AlSiO}_7))$, Q – kvarcas (78-1252) (SiO_2) , CC – kalcio karbonatas (72-1652) (CaCO_3) , C – kalcio oksidas (4-777) (CaO)

BBA cheminė sudėtis pateikta 6 lentelėje.

6 lentelė. BBA pelenų cheminė sudėtis

Oksidai	Kiekis, %	Oksidai	Kiekis, %
CaO	48,978	P ₂ O ₅	5,048
SiO ₂	22,39	SrO	0,06
Na ₂ O	0,281	Rb ₂ O	0,024
Al ₂ O ₃	2,509	ZrO ₂	0,039
MnO	0,347	SO ₃	0,582
MgO	8,286	ZNO	0,041
K ₂ O	8,686	TiO ₂	0,328
Cl	0,04	CuO	0,02
Fe ₂ O ₃	2,179	BaO	0,161

BBA yra daugiau CaO ir mažiau SiO₂ ir Al₂O₃ palyginti su FA. Šiuose pelenuose pasitaiko stambesnių konglomeratų. Ištyrus jų sudėtį (7 pav.) pagal rentgenogramos smailes matosi, kad tai kalcio karbonatas.



7 pav. Konglomeratų, rastų BBA, rentgenograma. CC – kalcio karbonatas (72-1652) (CaCO₃)

Pagal medžiagos sudėtį galima teigti, kad tinkamai apdirbus medžiagą, ją galima naudoti geopolimerams sintetinti.

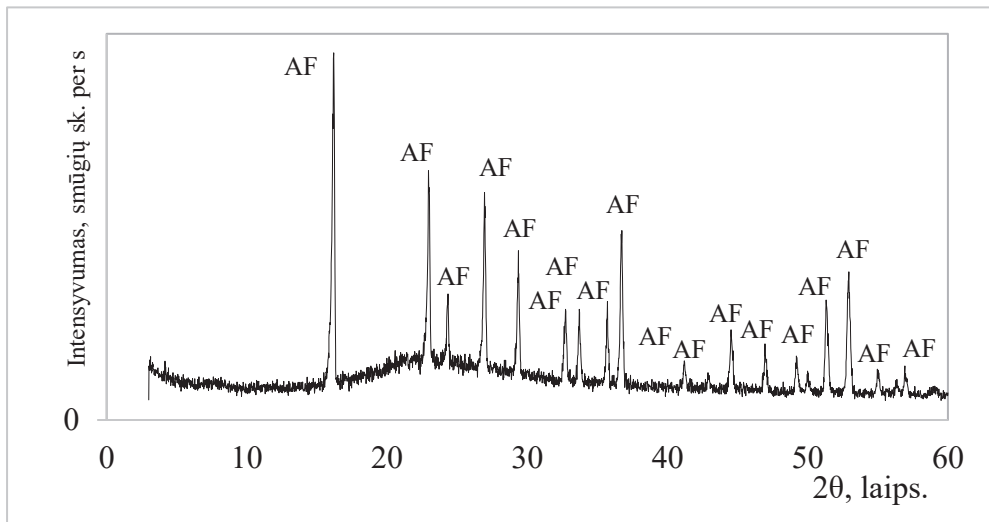
2.1.3. AlF₃ gamybos atlieka – silikagelis

Bandymuose naudojamas silikagelis, gautas iš trąšų gamyklos. Medžiagos cheminė sudėtis gauta atlikus XRF elementinę analizę ir perskaičius duomenis į cheminius junginius (7 lentelė).

7 lentelė. PWS cheminė sudėtis

Junginys	Kiekis, %
Al ₂ O ₃	5,68
SiO ₂	72,23
F	21,01
CaO	0,42
Fe ₂ O ₃	0,66

PWS daugiausiai vyrauja SiO₂. Dalelių tankis 1,378 g/cm³. Remiantis XRD analize, minėtoje atliekoje kaip kristalinis junginys vyrauja AlF_{3,3,5} H₂O. Taip pat kampo 2θ ruože tarp 15°–35° matomas SiO₂ amorfiniai fazei būdingas halo bukis (8 pav.).



8 pav. PWS XRD analizė. Žymės: AF – AlF_{3,3,5} H₂O (35-827).

XRD analizė (8 pav.) neparodė smailių, priklausančių kristaliniam SiO₂, ir halo bukis 2θ ruože 18°–30° rodo, kad SiO₂ yra amorfinio būvio, t. y. reakcingas.

2.1.4. Sieros šlamas

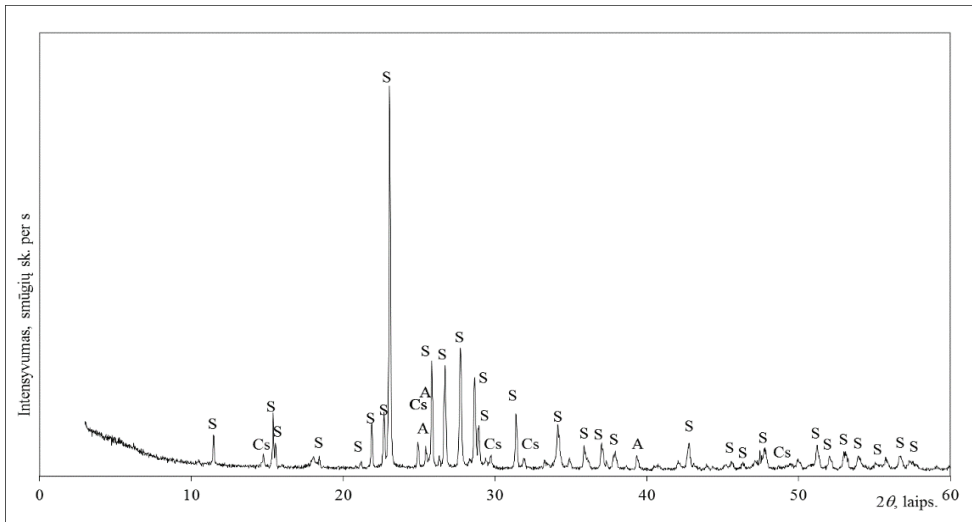
Tyrime naudotas sieros šlamas (SS) (10 pav.), gautas iš trąšų gamyklos. Tai sieros rūgšties gamybos atlieka. Vidutiniškai gamykloje, iš kurios gauta atlieka, susidaro 45,3 t SS kiekvieną mėnesį ir 544 t per metus. SS daugiausiai susideda iš sieros ir tankis siekia apie 1 500 kg/m³.

Remiantis XRD analize, SS (9 pav.) yra smailės, priklausančios pushidračiam gipsui (CaSO₄·0.5H₂O) ir anhidritui (CaSO₄). XRF analizė parodė, kad SS

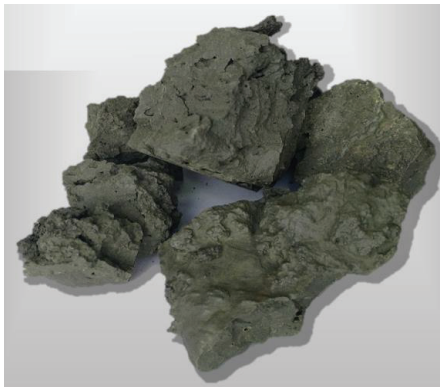
daugiausiai yra elementinės sieros (55,85 %). Taip pat SS yra kalcio oksido (10,79 %) ir nedidelis kiekis silicio oksido (**Error! Reference source not found.**).

8 lentelė. Sieros šlamo cheminė sudėtis

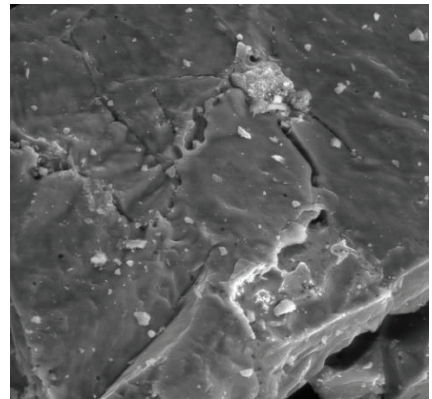
Junginys	Kiekis, %
SiO ₂	3,05
Fe ₂ O ₃	3,34
CaO	10,79
SO ₃	26,97
S	55,85



9 pav. Sieros šlamo XRD analizė. Žymės: Cs – pushidratis gipsas CaSO₄ · 0,5H₂O (1-999), S – alfa modifikacijos elementinė sieras (24-733), A – anhidritas CaSO₄ (80-787)



A



B

10 pav. Sieros šlamos (A) ir SEM nuotrauka (B), didinimas ×1500

2.2. Tyrimo metodai

Geopolimerinio akmens bandiniai buvo $20 \times 20 \times 20$ mm kubai. Suformuoti bandiniai 24 h laikyti sandariai $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, po to išformuoti ir išdžiovinti (parą laiko $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tokie bandiniai buvo naudoti gniuždymo stiprio tyrimui, o likusi medžiaga po bandymo panaudota XRD, SEM-EDS, FTIR analizėms. MIP analizei skirti bandiniai buvo gaminti $\text{Ø}5 \times 20$ mm ir laikyti analogiškomis sąlygomis.

Geopolimerinio betono bandiniai 24 h laikyti sandariai $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, po to išformuoti ir išdžiovinti (parą laiko $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Priklausomai nuo bandymo pasirinktos bandinių formos: gniuždymo stipriui, atsparumui užšalimui / atšilimui ir karbonizacijai – $75 \times 75 \times 75$ mm kubeliai; statinio tamprumo modulio nustatymui, šarminės korozijos tyrimui, poringumui, pagal vandens įgėrio kinetiką, ir smėlbetonio savybių tyrimui – $40 \times 40 \times 160$ mm prizmės.

2.2.1. Medžiagų sudėties tyrimo metodai

Žaliavų ir bandinių mineralinė kokybinė sudėtis ištirta Rentgeno spindulių difrakcine analize (XRD) ir infraraudonųjų spindulių Furjė transformacijos analize (FTIR). XRD analizė Kauno technologijos universitete atlikta „D8 Advance“ difraktometru („Bruker AXS“, Karlsruhe, Germany). Prietaiso anodinė įtampa – 40 kV, srovė – 40 mA. $\text{CuK}\alpha$ bangos ilgis parenkamas Rentgeno spindulį filtruojant Ni 0,02 mm filtru. Bandiniai skanuoti 2θ kampo ruože $3\text{--}60^{\circ}$, 6 min.^{-1} sparta. Eksperimentą atliekant Maltos universitete XRD analizė atlikta „Bruker D8 Advance“ difraktometru, su 45 kV anodine įtampa ir 40 mA srove. Rentgeno spindulių šaltinis – varis. Bandiniai skanuoti 2θ kampo ruože $5\text{--}55^{\circ}$, 6 min.^{-1} sparta.

Pagal rentgenogramos smailių intensyvumą buvo apskaičiuotas santykinis hidrosodalito kristališkumas (hidrosodalito kristališkumas tiesiogiai proporcingas pikų intensyvumui). Skaiciavimui naudojama formulė:

$$C_{sal} = \frac{I_{ap}}{I_{pr}} \times 100; \quad (33)$$

čia: C_{sal} – santykinis kristališkumas;

I_{ap} – smailių intensyvumas rentgenogramoje;

I_{pr} – smailių etaloninis intensyvumas.

Žaliavų elementinė sudėtis analizuota XRF metodu. Bandymas atliktas fluorescenciniu spektrometru „S8 Tiger“ („Bruker AXS“, Karlsruhe, Vokietija) dirbant 2 barų helio slėgyje.

FTIR analizė atlikta „Shimadzu IRAffinity – 1“ spektroskopu. Užtikrinti rezultatų tikslumą kontrolinis bandymas atliktas su kalio bromido bandiniu siekiant eliminuoti fono ir drėgmės iš aplinkos įtaką. 2 mg bandomosios medžiagos sumaišyti

su 200 mg KBr ir sumalti iki homogeniško mišinio. Tada mišinys 5 minutes presuojamas 5 t jėga. Supresuotas bandinys tinkamas bandymui.

2.2.2. Geopolimerinio akmens struktūros tyrimo metodai

Bandinių mikrostruktūros ir elementinei analizei naudota SEM-EDS. Tyrime naudotas „FEI Quanta 200 FEG“ skenuojantis mikroskopas su rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru „Bruker XFlash 4030“.

Gyvsidabrio įsiskverbimo porometrija (angl. *mercury intrusion porosimetry*, MIP) buvo nustatytas porų pasiskirstymas, savitasis paviršius, dalelių dydžių pasiskirstymas ir poringumas. MIP testas atliktas „Quantachrome Poremaster 60“, gyvsidabrio paviršiaus įtempimas 480 mN/m, įsiskverbimo ir ištraukimo kontakto kampas 140°.

MIP bandinių vidutinis ir absoliutus tūriai nustatyti helio piknometrija (HP). HP atlikta su „Quantachrome Multi Pycnometer“, kuris naudoja helį kaip dujinį skystį nustatyti tūrį ir tankį.

2.2.3. Mechaninių savybių tyrimo metodai

Bandinių stipriai nustatyti su hidrauliniu presu „Toni Technik“, apkraunant bandinį iki suirimo ir fiksuojant ardančiąją jėgą. Medžiagos gniuždymo stipris apskaičiuojamas:

$$f_c = \frac{F_{cr}}{A}, MPa; \quad (34)$$

čia: f_c – gniuždymo stipris, MPa;

F_{cr} – ardančioji jėga, N;

A – gniuždomo paviršiaus plotas, mm².

Prizmių lenkimo stipris nustatytas 3 taškų lenkimu fiksuojant apkrovą, kai bandinys lūžta. Stipris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$f_{fl} = \frac{3}{2} \frac{F_{cr} l}{d_1 d_2^2}, MPa; \quad (35)$$

čia: f_{fl} – lenkimo stipris, MPa;

f_{cr} – ardančioji jėga, N;

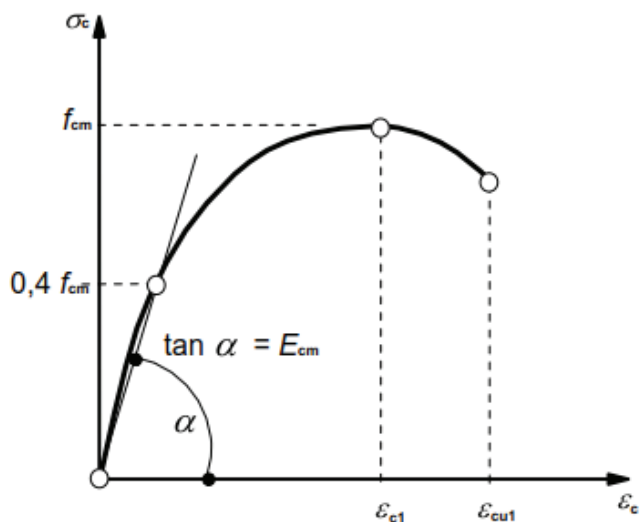
l – atstumas tarp atramų, 100 mm;

d_1 – bandinio plotis, mm

d_2 – bandinio aukštis, mm.

Geopolimerinio akmens bandiniai buvo 20 × 20 × 20 mm kubeliai, geopolimerinio skiedinio – 40 × 40 × 160 mm prizmės, o geopolimerinio betono – 70 × 70 × 70 mm kubeliai.

Betono statinis tamprumo modulis nustatytas pagal standartą ISO 1920-10:2010. Testui atlikti kiekvienai sudėčiai reikalingos trys prizmės (40 × 40 × 160 mm).



31 pav. Apkrovos ir įtempio ryšio schema pagal EN 1992-1-1:2004. $0,4 f_{cm}$ naudojimas nustatyti E yra apytikslis

Bandymo metu prizmės cikliškai apkraunamos 40 % ardomosios apkrovos (11 pav.) kompiuteriu valdomu hidraulinio presu ir tuo pat metu naudojant savitųjų deformacijų matavimo rėmą. Tamprumo modulis apskaičiuojamas atlikus 3 apkrovimo ir nukrovimo ciklus (apkrova išlaikoma 60 s prieš matuojant ties žemiausia ir aukščiausia vertėmis, 12 pav.). Bandymo metu aprovimas ir nukrovimas vyko 0,5 MPa/s greičiu. Kiekvieno ciklo metu buvo nustatomi įtempiai (σ_a ir σ_b) ir deformacijos (ε_a ir ε_b). Statinis tamprumo modulis apskaičiuojamas:

$$E = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \cdot 100; GPa; \quad (36)$$

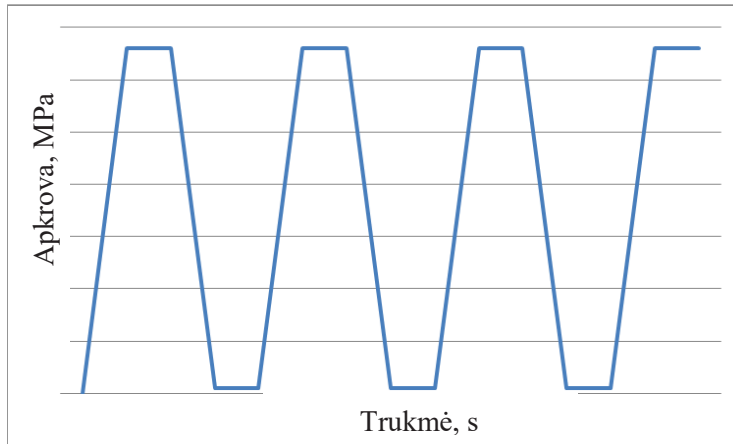
čia: E – tamprumo modulis, GPa;

σ_a – didžiausia apkrova (40% $f_{c, kub.}$), MPa;

σ_b – mažiausia apkrova ($\approx 0,5$ MPa), MPa;

ε_a – santykinė deformacija ties didžiausia apkrova;

ε_b – santykinė deformacija ties mažiausia apkrova.



14 pav. Apkrovimo / nukrovimo schema pagal standartą ISO 1920-10:2010

2.2.4. Geopolimerinio betono poringumo tyrimas pagal įmirkio kinetiką

Betono poringumas – vienas svarbiausių veiksnių, nulemiančių medžiagos ilgaamžiškumą. Paprastai per medžiagos atvirąsias poras patenka vanduo, o su vandeniu ir kitos galimai kenksmingos medžiagos (pvz., chloridai, sulfatai ir pan.). Iš atmosferos į medžiagą gali skverbtis CO₂ ir sukelti karbonizaciją.

Bandinių poringumas buvo nustatytas vandens įgeriamumo kinetikos metodu. Bandymas atliekamas pagal GoSt 12730.4-78. Šiuo tyrimo metodu poringumas (atvirasis ir uždarasis) yra apskaičiuojamas iš bandymo metu nustatytų vandens įgėrio ir tankio verčių. Pirmiausia bandiniai išdžiovinami iki pastovios masės. Masė fiksuojama kaip sauso bandinio masė. Bandymo metu bandiniai merkami į vonią ir sveriami po 15 min., 1 h, 1 paros ir 2 parų. Po 2 parų bandiniai dar yra sveriami vandenyje. Prieš sveriant bandinių paviršius nusaustas popieriniu rankšluosčiu. Po 2 parų bandiniai sveriami vandenyje hidrostatinėmis svarstyklėmis. Apskaičiuojamas vandens įgėris pagal masę:

$$W_p = \frac{m_{48} - m_s}{m_s} \cdot 100, \%; \quad (37)$$

čia: m_{48} – bandinio masė po 48 h mirkymo, g;

m_s – sauso bandinio masė, g.

Pagal bandinio masės pokytį apskaičiuojamas tankis:

$$\rho = \frac{m_s}{m_{48} - m_v} \cdot 1000, \frac{kg}{m^3}; \quad (38)$$

čia: m_{48} – bandinio masė po 48 h mirkymo, g;

m_s – sauso bandinio masė, g;

m_v – bandinio masė vandenyje po 48 valandų mirkymo, g.

Turint bandinio tankį ir masinį įgėrį galima paskaičiuoti vandens tūrinį įgėrį:

$$W_{p(t)} = \frac{W_p \rho}{1000}, \%; \quad (39)$$

čia: W_p – vandens įgėris pagal masę, %;
 ρ – tankis, kg/m^3 .

Turint šiuos dydžius galima paskaičiuoti poringumą. Bendras poringumas skaičiuojamas:

$$P = \left(1 - \left(\frac{\rho}{2690}\right)\right) \cdot 100, \% \quad (40)$$

čia: ρ – tankis, kg/m^3 .

Atviras poringumas:

$$P_a = W_{p(t)}, \% \quad (41)$$

čia: $W_{p(t)}$ – vandens tūrinis įgėris, %.

Uždaras poringumas:

$$P_u = P - P_a, \% \quad (42)$$

čia: P – bendras poringumas, %;

P_a – atviras poringumas, %.

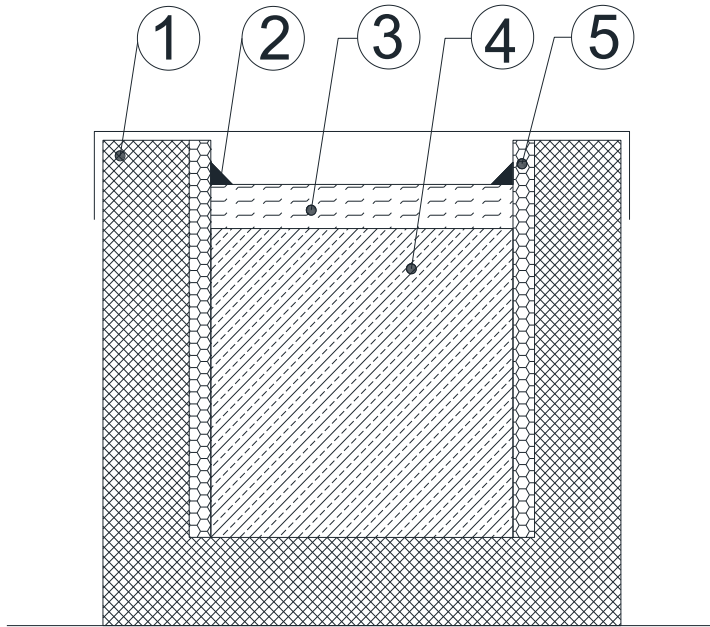
2.2.5. Geopolimerinio betono ilgaamžiškumo tyrimo metodai

Tinkama statybinė medžiaga turi būti ilgaamžė – t. y. kiek įmanoma ilgiau išlaikyti nepakitusias savybes esant nepalankioms sąlygoms. Ilgaamžiškumas buvo vertinamas ištyrus karbonizaciją, atsparumą ASR ir cikliškam užšaldymui / atšildymui.

Karbonizacijos tyrimas atliktas pilnai sukietėjusius (ne mažiau kaip 28 parų senumo) bandinius 56 paras laikant karbonizacijos kameroje, kurioje laikomas 1 % CO_2 kiekis (temperatūra visą laiką 20 °C). Didesnė koncentracija geopolimeriniams ir šarmais aktyvuotiems betonams netinka, nes jie pernelyg greitai karbonizuojasi ir rezultatai neatitinka realių sąlygų (S. A. Bernal, Provis, Mejía de Gutiérrez ir van Deventer, 2014). Po 56 parų bandiniai perskeliami ir apipurškiami fenolftaleino tirpalu, kad būtų pamatuotas karbonizavusio sluoksnio gylis.

ASR tyrimas buvo atliekamas pagreitintu metodu pagal standarto ASTM C1260 nurodymus. Bandymui pagamintos prizmės su reperiais galuose, kad būtų galima kuo tiksliau matuoti deformacijas. Pirmiausia bandiniai parai pamerkti į 80 °C vandenį, kad matuojant deformacijas dėl ASR būtų išvengta paklaidų dėl brinkimo ir temperatūrinio plėtimosi. Po paros prizmės matuojamos – fiksuojamas skirtumas tarp prizmių reperių ir etalono – pagal šį dydį stebimos deformacijos. Prizmės merkiamos į 1 mol/l koncentracijos NaOH tirpalą ir laikytos 80 °C temperatūroje siekiant pagreitinti ASR. Prizmių deformacijos matuojamos praėjus 1, 3, 7 ir 14 parų. Gautos deformacijos perskaičiuojamos į tenkančias vienam tiesiniam metrui, pagal standarto nurodymus deformacijos negali viršyti 1 mm /1m.

Šarmais aktyvuoto betono bandinių atsparumas šalčiui tirtas naudojantis paviršinio šaldymo tyrimo metodu. Tyrimas atliekamas pagal SS 137244:2005 naudojant I gamybos būdą ir A bandymo metodą. Prieš pradėdant bandymą betono bandinio ($70 \times 70 \times 70$ mm kubas) paviršiai izoliuojami nuo šalčio ir NaCl tirpalo (koncentracija 3 %) poveikio išskyrus matuojamąjį paviršių (13 pav.).



13 pav. Atsparumo cikliškam paviršiniam šaldymui/šildymui bandymo schema: (1) termoizoliacija, (2) hermetikas, (3) NaCl tirpalas, (4) bandinys, (5) guma

Bandinys 56 paroms dedamas į šaldytuvą, palaikantį šaldymo ir atšildymo ciklus nuo -20 iki $+20$ °C. Per parą laiko atliekamas 1 šaldymo / atšildymo ciklas. Po 56 parų bandiniai išimami ir sveriamas nuo paviršiaus atskilusios medžiagos kiekis. Pagal standarto reikalavimus nubyrėjusios medžiagos kiekis negali viršyti 1 kg/m^2 .

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Geopolimerinio akmens savybių ir struktūros tyrimai

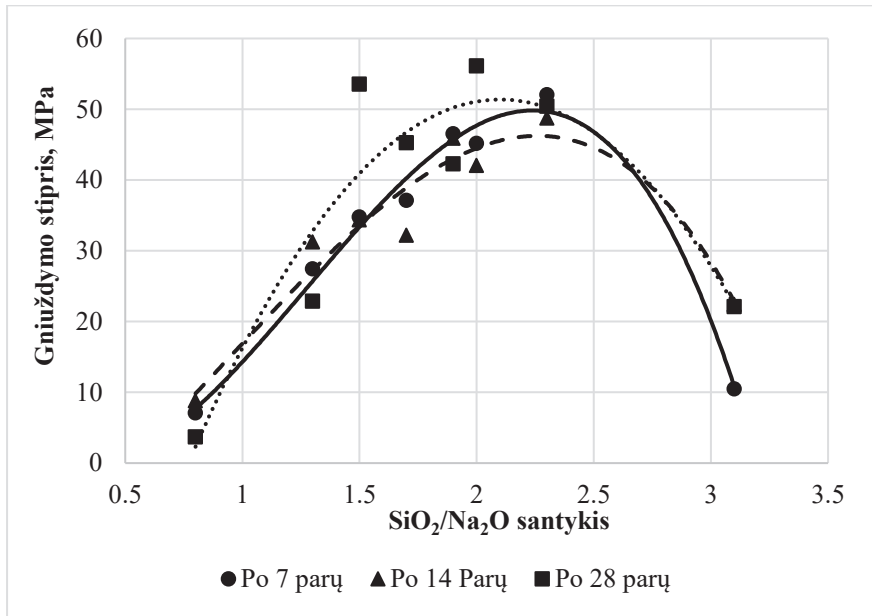
3.1.1. SiO₂/ Na₂O molinio santykio įtaka geopolimerinio akmens savybėms

Tyrimo uždavinys buvo nustatyti tinkamiausią SiO₂ / Na₂O santykį ir jo įtaką geopolimerinių bandinių stiprumui (14 pav.). Bandyme naudota žaliava geopolimerams gaminti – lakieji pelenai (FA). Pagaminti 8 sudėčių bandiniai su skirtingu SiO₂/ Na₂O santykiu (9 lentelė). Bandiniai kietinti laikant juos 24 h 80 °C laipsnių temperatūroje, siekiant užtikrinti tinkamiausias sąlygas geopolimerizacijai. Tolesnis kietinimas buvo vykdomas kambario temperatūroje izoliavus bandinius, kad neišgaruotų drėgmė. Po 7, 14 ir 28 parų bandiniai buvo gniuždomi ir nustatomas jų stipris. Tam, kad būtų galima paaiškinti stiprio gniuždant dinamiką, sukietėjusių bandinių mineralinė sudėtis nustatyta naudojant XRD, FTIR analizę.

9 lentelė. Mišinių, su skirtingais SiO₂/Na₂O santykiais, 1 l sudėtys

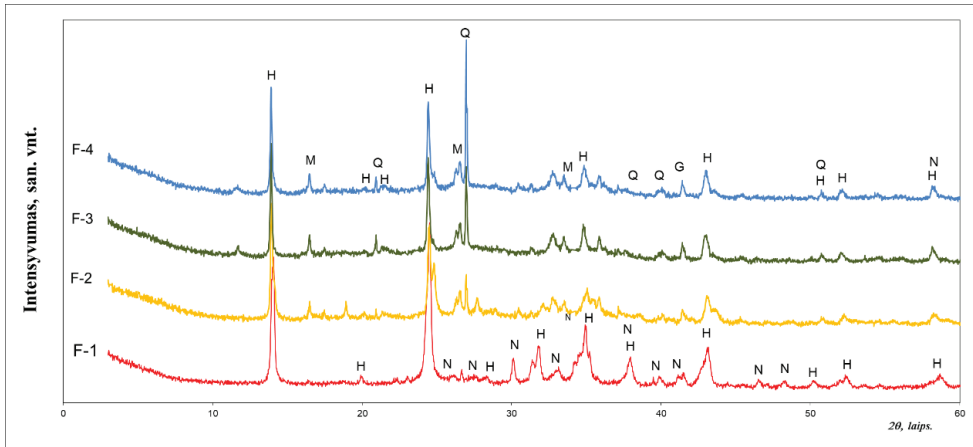
Nr.	SiO ₂ / Na ₂ O mol	Al(OH) ₃ , g	FA, g	NaOH, g	H ₂ O, g
F-1	0,8	299,4	922,3	727,0	433,0
F-2	1,3	339,3	1045,3	459,9	410,0
F-3	1,5	199,7	614,9	224,7	231,0
F-4	1,7	219,7	676,4	221,1	248,0
F-5	1,9	249,5	768,6	215,8	274,0
F-6	2,0	259,6	799,3	214,1	283,0
F-7	2,3	299,5	922,3	207,0	318,0
F-8	3,1	399,4	1229,8	189,3	404,0

Pagal gautus gniuždymo stiprio bandymo rezultatus galime teigti, kad geriausias SiO₂ / Na₂O santykis yra 2,0 (14 pav.). Esant tokiam santykiui buvo pasiektas didžiausias bandinių stiprumas, siekęs 56,16 MPa. Apskritai patenkinami rezultatai gauti ruože nuo 1,5 iki 2,5. Šiame intervale bandinių stipris svyravo nuo 32,25 MPa iki 56,16 MPa (14 pav.). Per 28 kietėjimo paras bandinių stipris gniuždant laipsniškai didėjo.

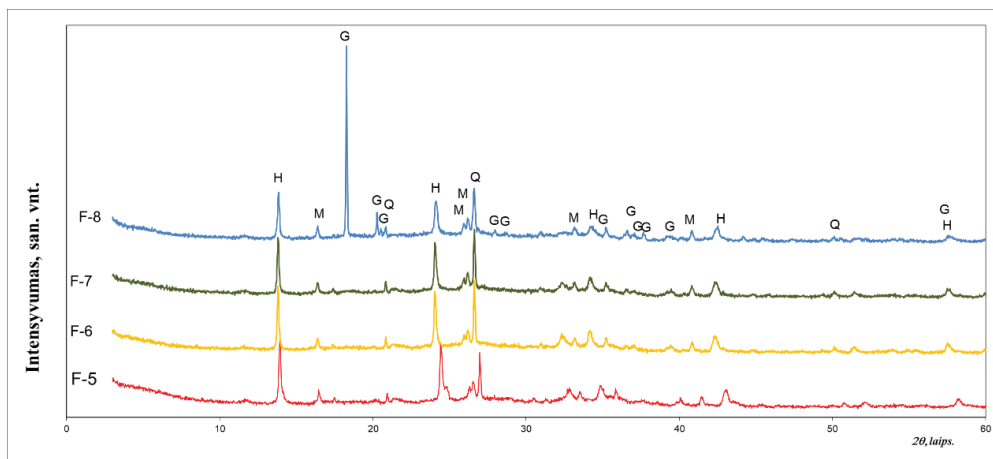


14 pav. SiO₂/ Na₂O santykio įtaka gniuždymo stipriui

Visų skirtingų sudėčių bandinių rentgenogramos parodė hidrosodalito (Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂·2H₂O) (0,368; 0,364; 0,629 nm) smailes (15 ir 16 pav.). Didžiausią stiprumą parodžiusios sudėties rentgenograma yra F-6. Šio bandinio sudėtyje randama sąlyginai mažo kristališkumo hidrosodalito, kartu su mulitu (Al₆Si₂O₁₃) (0,340; 0,450; 0,343 nm) ir kvarcu (SiO₂) (0,335; 0,426; 0,182 nm).



15 pav. Bandinių (F-1 – 4) su skirtingais SiO₂/ Na₂O santykiais XRD analizė. N – natrio karbonatas (76-1108), H – hidrosodalitas(72-2329), M – mulitas (84-1205), Q – kvarcas (78-1252), G – gibsitai (33-18)



16 pav. Bandinių (F-5 – 8) su skirtingu $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiu XRD analizė. Žymės: N – natrio karbonatas (76-1108), H – hidrosodalitas (72-2329), M – mulitas (84-1205), Q – kvarcas (78-1252), G – gibsitais (33-18)

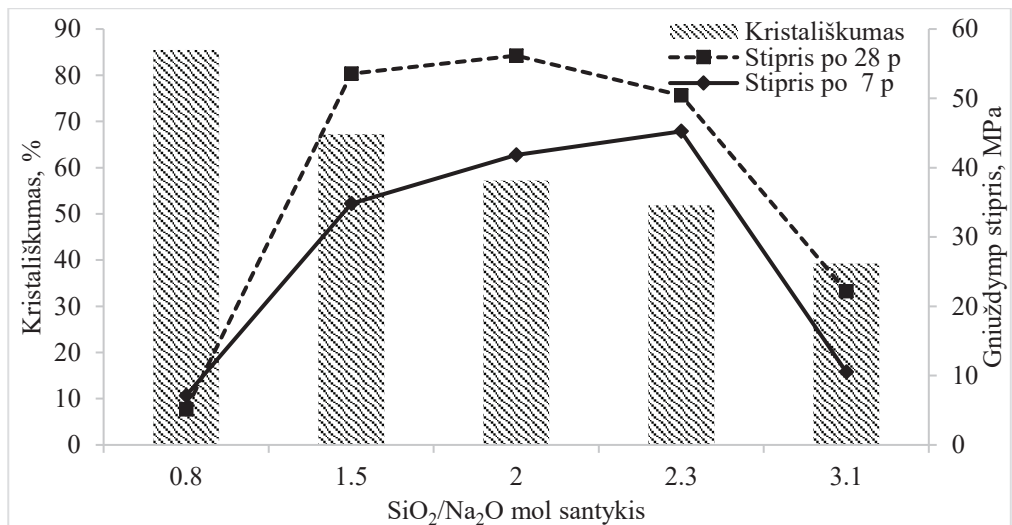
Mažiausią stiprį gniuždant turėjusių bandinių sudėčių rentgenogramos yra F-1 (15 pav.) ir F-8 (16 pav.), kur atitinkamai $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykis yra 0,8 ir 3,1. F-1 sudėties bandiniuose vyravo didelio kristališkumo laipsnio (85,45 %) hidrosodalitas ir natrio karbonatas (CaCO_3) (0,404; 0,291; 0,281 nm), kuris nesuteikia geopolimerinei sistemai didesnio stiprumo. F-8 sudėtyje ryškios gibsito ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (0,485; 0,437; 0,239 nm) smailės. Šiuo atveju perteklinis gibsitais, kuris buvo pridėtas su pradinėmis medžiagomis, mažai dalyvavo geopolimerizacijos reakcijose ir tokiu būdu nesufurmavo pakankamai rišamųjų medžiagų junginių, taigi šių bandinių stiprumas nebuvo didelis (iki 22,44 MPa).

N-A-S-H gelis (pagrindinis šarminės aktyvacijos produktas) nustatomas remiantis XRD kreivės halo bukiu (angl. „*halo peak*“) esančiu 2θ 15° – 35° ruože. Šiuo atveju minėtas pakilimas yra pasislinkęs į 20° – 40° ruožą (Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernández-Jiménez ir Macphee, 2011). Visuose bandiniuose rasta kvarco, mulito, gibsito junginiams priklausančių smailių. Tikėtina, kad minėti junginiai yra likę iš naudotų žaliavų ir reakcijose dalyvavo mažai. Taip pat susiformavo nauja kristalinė fazė – hidrosodalitas ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tai sodalitų grupės ceolitas, kuris yra įprastas N-A-S-H gelio formavimosi šalutinis (antrinis) produktas (Garcia-Lodeiro ir kt., 2011). F-1 bandiniuose, kuriuose buvo naudotas didžiausias natrio šarmo kiekis taip pat rasta natrito (Na_2CO_3).

F-1 bandinių rentgenogramoje (15 pav.) identifikuotos hidrosodalito ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,368; 0,364; 0,629 nm) ir natrito (Na_2CO_3) (0,404; 0,291; 0,281 nm) smailės. Tokia bandinių mineralinė sudėtis yra aiškinama tuo, kad šiuose bandiniuose buvo mažiausias $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykis. Didesnis šarmo (NaOH)

kiekis pradiniam žaliavų mišinyje skatina išankstinį karbonatų formavimąsi (S. Bernal, San Nicolas, Provis ir van Deventer, 2015) tuo pačiu metu, kai pastarieji natrio junginiai turėtų dalyvauti formuojantis ceolitams (Querol ir kt., 2002). Tai galėjo tapti pagrindine priežastimi, kodėl F-1 bandiniai pasižymėjo mažiausiu gniuždymo stipriu (5,23 MPa). Didesnis NaOH kiekis aktyvatoriaus tirpale skatina hidrosodalito formavimąsi, kadangi Na^+ jonai tirpdo aliuminį ir silicį iš FA bei skatina ceolitų formavimąsi (Murayama, Yamamoto ir Shibata, 2002). Nesureagavęs natrius, kuris nedalyvavo aktyvacijos procesuose ir ceolitų formavimesi, liko porų tirpale ir kietėjimo metu reagavo su CO_2 . Kadangi F-1 sudėtis turėjo didžiausią NaOH koncentraciją aktyvatoriaus tirpale, joje buvo didžiausias nesureagavusio natrio kiekis po aktyvacijos proceso.

Didėjant $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiui gaunamas mažesnis hidrosodalito kristališkumas (17 pav.). Lyginant hidrosodalito kristališkumą su gniuždymo stipriu rezultatais, matyti, kad iki tam tikros ribos yra ryšys tarp kristališkumo ir gniuždymo stiprio. Po 7 parų kietėjimo gniuždymo stipris didėjo $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiui didėjant nuo 0,8 iki 2,3, tuo tarpu stipris gniuždamas pradėjo drastiškai mažėti, kai hidrosodalito kristališkumas mažėjo šiam santykiui didėjant iki pat 3,1. Po 28 parų gniuždymo stipris didėjo, kol $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykis pasiekė 2,0, toliau didinant minėtą santykį, stipris gniuždamas mažėjo.



17 pav. Hidrosodalito kristališkumo įtaka bandinių gniuždymo stipriui ir $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka hidrosodalito kristališkumui

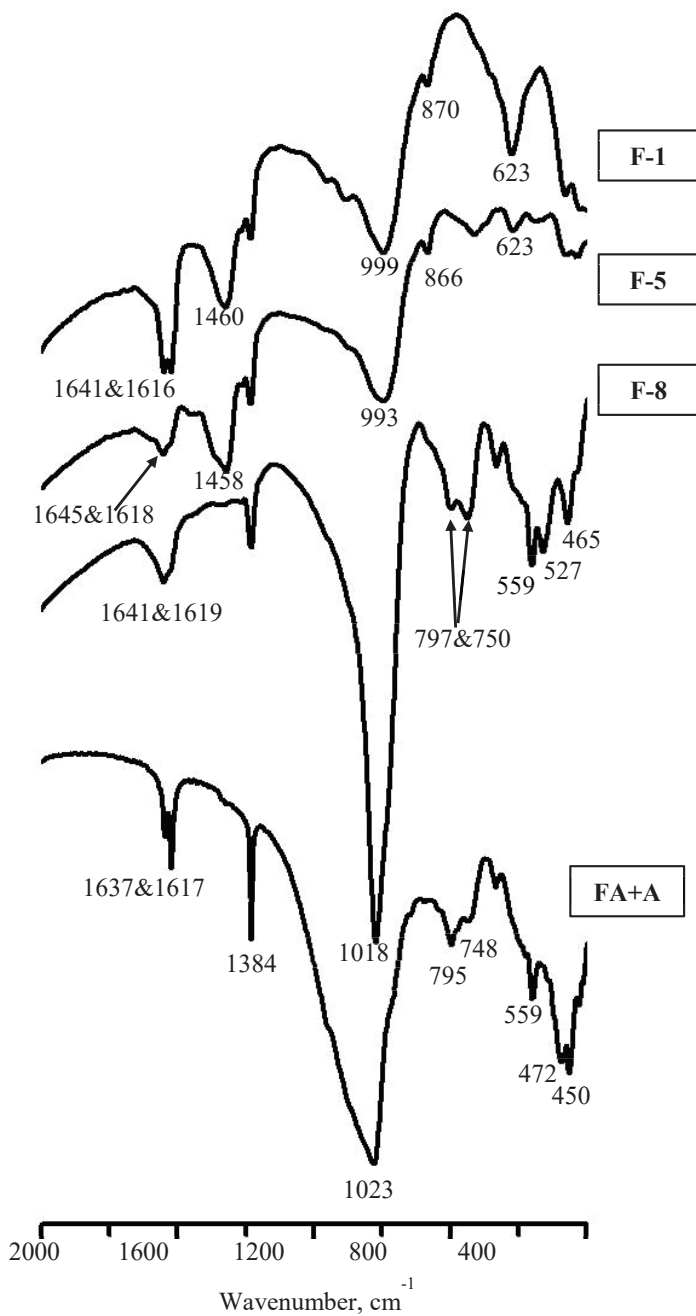
FA ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ mišinio FTIR spektrogramoje (18 pav.) matomos dvi pagrindinės sritys, būdingos T-O (čia T – Si arba Al) asimetriniams valentiniams svyravimams. 1023 cm^{-1} sritis būdinga T–O jungties asimetriniams valentiniams svyravimams, o sugėrimo juosta 450 cm^{-1} srityje yra būdinga T-O jungties

deformaciniams svyravimams (Criado, Fernández-Jiménez ir Palomo, 2007; Garcia-Lodeiro, Fernandez-Jimenez, Blanco ir Palomo, 2008; Kovalchuk, Fernandez-Jimenez ir Palomo, 2008). Po šarmo aktyvacijos 1023 cm^{-1} sritis persistumia į 999 cm^{-1} (F-1), 993 cm^{-1} (F-5) ir 1018 cm^{-1} (F-8) sritis dėl susiformavusio N-A-S-H gelio (Criado, Palomo ir Fernández-Jiménez, 2005; W. K. W. Lee ir Deventer, 2003).

Dviguba ν_5 (Si-O-Si) sugėrimo juosta, būdinga SiO_2 (kvarcui), pastebėta $797\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ (F-8). 559 cm^{-1} srityje priklauso oktaedriniam aliuminiui esančiame mulite (mineralas iš FA) (FA su $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir F-8) (Kovalchuk ir kt., 2008). Absorbcijos juostos, esančios $1617\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ srityje, būdingos vandens O-H jungtims (A. Palomo ir kt., 1999). C-O asimetrinių valentinių svyravimų sritis, tipiška nitritui, identifikuota $1458\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ (Garcia-Lodeiro ir kt., 2008) F-1 ir F-5 bandiniuose, tuo tarpu F-8 bandiniuose jos nėra.

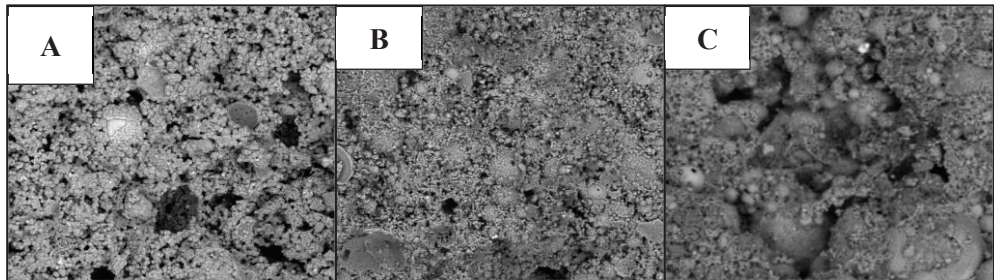
Intensyvios siauros sugerties juostos 1384 cm^{-1} srityje (FA su $\text{Al}(\text{OH})_3$) gali būti siejamos su CO_2 absorbcija ant $\text{Al}(\text{OH})_3$ paviršiaus, esančio pradiniam medžiagų mišinyje (D. H. Lee ir Condrate, 1995). Po šarminės aktyvacijos minėtos juostos intensyvumas mažėja su mažesniu $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykiu, kas gali būti paaiškinta tuo, kad bandiniuose su didesniu santykiu yra daugiau nesureagavusių pradinių medžiagų.

F-1, F-3, F-8 sudėčių bandiniams (kurių $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykis atitinkamai 0,8, 2,0 ir 3,1) atlikta SEM-EDS analizė siekiant nustatyti, kaip $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ santykis daro įtaką šarmu aktyvuotos medžiagos mikro- ir makro- struktūrai, taip pat patvirtinti XRD analizės rezultatus ir rasti hidrosodalito junginius mikrostruktūroje.



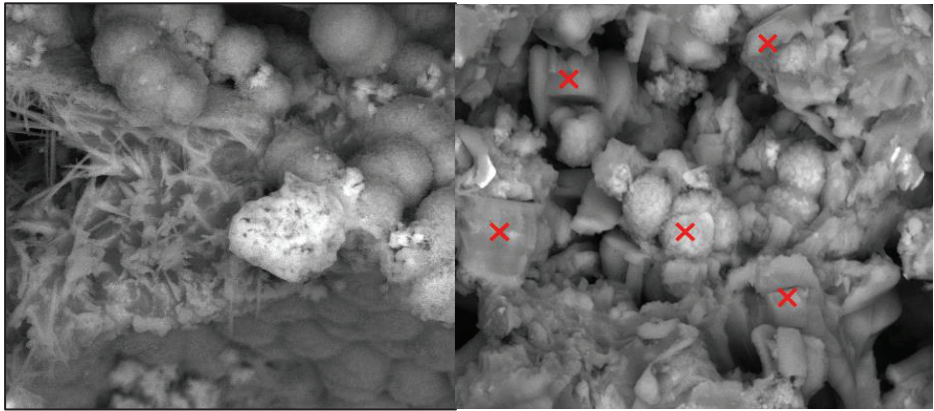
18 pav. F-1, F-5, F-8 bandinių FTIR analizė ir FA su Al(OH)₃ (FA+A) medžiagų mišinio prieš aktyvaciją FTIR analizė

F-1, F-5 ir F-8 bandinių mikrostruktūra pavaizduota 19 pav. vaizdą didinant $\times 500$ kartų. F-1 (19 pav. A) bandiniui būdinga nehomogeniška ir tanki struktūra; N-A-S-H gelis yra nepilnai susiformavęs; visas paviršius yra pasidengęs atskiromis $5 \mu\text{m}$ dalelėmis. Tankesnė ir homogeniškesnė mikrostruktūra randama F-5 sudėtyje (19 pav. B). Čia taip pat vietomis galima išskirti atskiras pavienes daleles. F-8 bandiniui (19 pav. C) būdinga nehomogeniška struktūra. F-8 sudėties bandinio SEM nuotraukoje (19 pav. C) matyti, kad geopolimeriniame akmenyje yra daug nesureagavusių FA dalelių iki $120 \mu\text{m}$, tuo tarpu F-1 bandinyje matomos nesureagavusios FA dalelės, kurių diametras yra iki $20 \mu\text{m}$, o F-5 bandinių – iki $15 \mu\text{m}$.



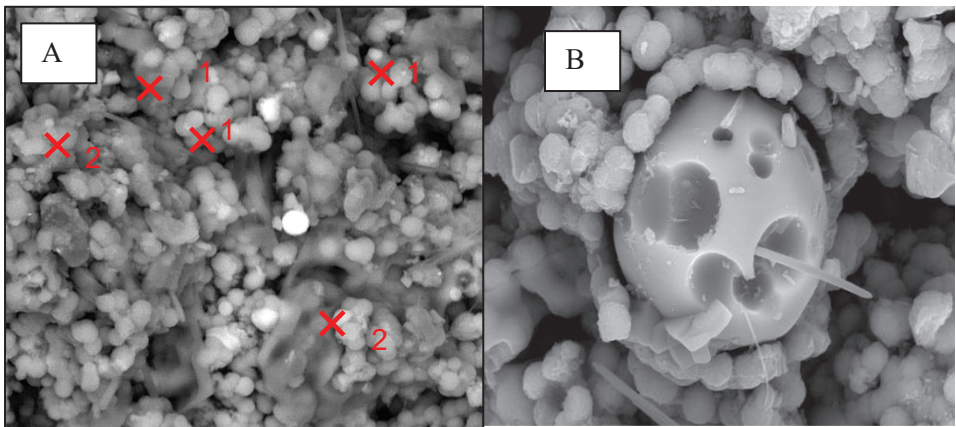
19 pav. Šarmu aktyvuotų medžiagų mikrostruktūra; didinimas $\times 500$.
A – F-1, B – F-5, C – F-8

F-1 bandinio SEM nuotraukoje (20 pav.) matomi kristaliniai, panašūs į hidrosodalitą junginiai. Naudojant EDS analizę, identifikuotos smailės buvo būdingos įprastiems geopolimeriniams junginiams, kuriuose pasitaiko Si, Al ir Na (1). Vis dėlto kai kurie taškai (2) turėjo ryškias, intensyvias smailes, priklausančias Na. Atominės masės Si / Na santykis šiuose taškuose buvo $0,01-0,08$, kas rodo, kad buvo perdozuota aktyvatoriaus tirpalo. EDS analize galima patvirtinti teiginį, kad esant dideliame natrio kiekiui, prasideda greita karbonizacija – atlikus minėtą analizę nustatytos intensyvios smailės, priklausančios angliai (C). Sistemoje esantys natrio junginiai greitai karbonizuodavosi ir nebeužtekdavo natrio junginių šarminėi aktyvacijai. Taip pat tuštumos (19 pav. A) rodo, kad bandiniams būdinga mažiau tanki mikrostruktūra. Dėl mažesnio tankio ir šarminės aktyvacijos produktų trūkumo šių bandinių gniuždymo stipris buvo labai mažas.

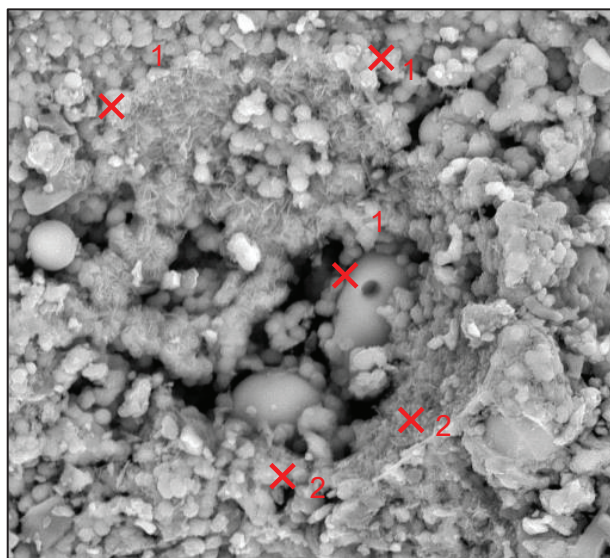


20 pav. F-1 bandinio SEM nuotrauka. Didinta 5000 kartų. × – EDS taškai

F-5 sudėties bandinių, kurių gautas gniuždymo stipris buvo didžiausias, SEM nuotraukose matoma tanki mikrostruktūra (21 pav. A ir B), susidedanti iš hidrosodalito ir N(C)-A-S-H gelio. Lakiųjų pelenų dalelės atrodo dalinai ištirpusios – ryškiai matomos sferinės ertmės ant dalelių paviršiaus (21 pav. B). Dėl to galima teigti, kad vyko šarminė aktyvacija.



21 pav. F-5 bandinio SEM nuotrauka. Didinimas 5000 (A) ir 1000 (B) kartų. × – EDS taškai



22 pav. F-8 bandinio SEM nuotrauka. Didinimas 5000 kartų. × – EDS taškai

EDS parodė, kad pasirinkti skirtingi taškai turėjo labai panašias smailes su panašiais jų intensyvumais. Taškuose Si / Na santykis svyravo tarp 0,69–1,59, iš kurių daugiausia buvo apie 1. SEM nuotraukoje (21 pav.) matoma tanki homogeniška struktūra, pagal EDS analizę susidedanti iš Si, Al, O ir Na. Šie elementai formuoja geopolimerinių grandinių struktūrą (1). Kai kurios smailės priklauso Ca, kuris gali įsiterpti į Si-O-Al-O struktūrą ir kompensuoti Al jonų krūvį (2). Šie atomai gali jungti atskiras Si-O-Al-O grandis, dėl ko struktūra tampa tankesnė ir stipresnė sistemoje įsiterpus Ca (Skvara, Kopecky, Nemecek ir Bittnar, 2006).

F-8 bandinių SEM nuotraukoje (22 pav.) rasta daug nesureagavusių FA dalelių. EDS analizė rodo, kad šios dalelės yra apsuptos aliumosilikatine matrica. Bendras mikrostruktūros vaizdas susideda iš nesureagavusių FA 120 μm dalelių (2), taip pat charakteringuose taškuose (1) Si / Na atominių masių santykis siekė iki 12,30, kas yra žymiai daugiau nei F-1 ir F-5 bandiniuose. Tai rodo, kad sistemoje nebuvo pakankamai šarmų (natrio) ištirpdyti FA daleles. Dėl šių veiksnių šios sudėties bandiniai nepasidėmėjo aukštu gniuždymo stipriu.

Geriausias SiO₂ / Na₂O molinis santykis buvo lygus 2,0, tuomet bandinių stipris buvo didžiausias. Tokių sukietėjusių FA geopolimerinio akmens bandinių gniuždymo stipris gali siekti 50 MPa ir daugiau, kas atitinka įprastojo portlandcemenčio akmens bandinių stiprį.

Pakankamai geri gniuždymo stiprio rezultatai (32,25–56,16 MPa) buvo gauti 1,5–2,3 SiO₂ / Na₂O molinio santykio intervale. Kitais atvejais sistemoje nesusidaro

reikiami junginiai, turintys rišančiųjų savybių, ir negaunamas patenkinamas gniuždomasis stipris.

Moliniam $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiui esant mažesniai nei 1,5, sistemoje yra natrio perteklius, dėl kurio vyksta greita jo karbonizacija – formuojasi natritis (Na_2CO_3). Santykiui esant $>2,3$, sistemoje nebeužtenka šarmų amorfinių aliumosilikatų šarminei aktyvacijai ir nebesusiformuoja pakankamai stipri struktūra.

3.1.2. $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka sukietėjusio geopolimerinio akmens savybėms

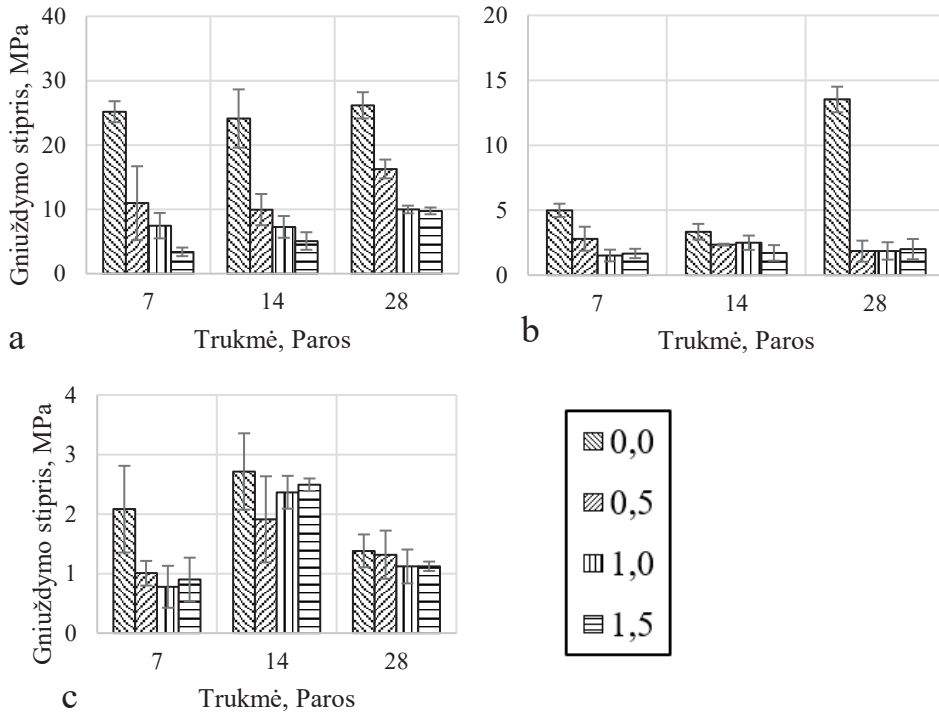
Al_2O_3 kartu su SiO_2 dalyvauja formuojant geopolimerinį trimatį molekulinį grandžių tinklą. Šio eksperimento tikslas yra nustatyti $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaką geopolimerinio akmens bandinių gniuždymo stipriui, mineralinei sudėčiai ir susidariusiai mikrostruktūrai. Mišinių sudėtys bandymui buvo paruoštos su pastoviu $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykiu, lygiu 2,0, keičiant $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ santykį; papildomas Al_2O_3 įvedamas į tešlą dedant gipsito $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bandiniai gaminti iš trijų skirtingų pradinių medžiagų: FA, BBA ir PWS. Bandinių sudėčių moliniai santykiai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Mišinių, su skirtingais $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykiais, 1 l sudėtys

	Band.	$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$	Žaliava, g	$\text{Al}(\text{OH})_3$ g	NaOH , g	H_2O , g
FA band.	Mix-1	2,0	0,0	737,8	0,0	156,2	223,5
	Mix-2		0,5	737,8	283,8	156,2	294,5
	Mix-3		1,0	737,8	595,9	156,2	372,5
	Mix-4		1,5	737,8	908,0	156,2	450,5
BBA band.	Mix-1	2,0	0,0	803,6	0,0	10,1	203,4
	Mix-2		0,5	803,6	125,2	10,1	234,7
	Mix-3		1,0	803,6	281,3	10,1	273,7
	Mix-4		1,5	803,6	437,3	10,1	312,7
PWS band.	Mix-1	2,0	0,0	716,6	0,0	208,0	231,1
	Mix-2		0,5	716,6	222,1	208,0	286,7
	Mix-3		1,0	716,6	534,2	208,0	364,7
	Mix-4		1,5	716,6	846,3	208,0	442,7

Didžiausias gniuždymo stipris gautas bandinių, pagamintų naudojant FA (21 pav.), tuo tarpu bandiniai, gaminti su PWS, buvo silpniausi. BBA bandinių be papildomo $\text{Al}(\text{OH})_3$ po 28 parų gniuždymo stipris buvo daug didesnis nei bandinių su minėta medžiaga, visais tirtais atvejais (10 lentelė, Nr. 2–4). Ilginant kietėjimo trukmę daugiau nei 7 paros nebuvo didesnio gniuždymo stiprio augimo. Kaip SiO_2 ir Al_2O_3 šaltinį naudojant PWS, bandinių gniuždymo stipris didėja iki 14 paros, tačiau vėliau pradeda mažėti. Tai gali būti susiję su vidiniais bandinių įtrūkimais, atsiradusiais po

28 parų kietėjimo laikant bandinius aukštesnėje temperatūroje (60 °C). Taip pat verta pastebėti, kad stiprumo skirtumai yra nedideli ir vyrauja intervale tarp 1,0–1,5 MPa, kas yra labai nedaug, jei lygintume stiprio prieaugį BBA bandiniuose po 28 parų, viršijusį 10 MPa (23 pav.).



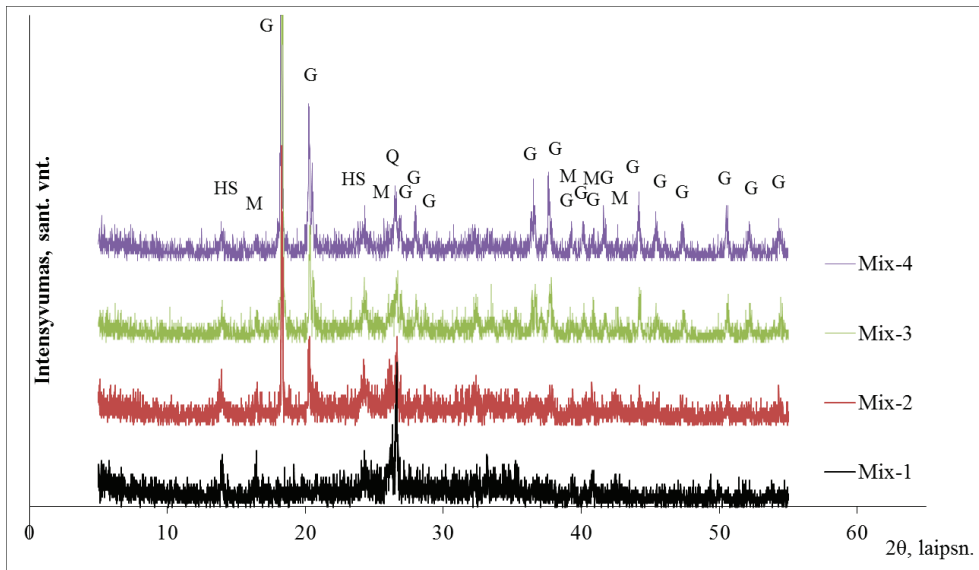
23 pav. Al₂O₃ / Na₂O santykio (0,0; 0,5; 1,0; 1,5) įtaka bandinių gniuždymo stipriui naudojant FA (a); BBA (b); PWS (c)

Papildomas Al(OH)₃ priedas įtakojo gniuždymo stiprio mažėjimą daugumoje bandinių, kas aiškiai matoma bandiniuose su FA ir BBA. Bandiniai su PWS pasižymėjo mažu gniuždymo stipriu.

Bandinių su skirtingu Al₂O₃ / Na₂O santykiu sudėtis tirta XRD (24 pav.) tyrimo metodu. Iliustracijoje pateikti grafikai Al₂O₃ / Na₂O santykio didėjimo tvarka.

Geopolimerai rentgenogramose dažniausiai identifikuojami pagal halo bukį 2θ ruože tarp 27°–29° (24 pav.), kuris yra būdingas amorfiniam aliumosilikato geliui, medžiagai, anot daugelio autorių, esančiai pirminiu rišikliu geopolimerinėse sistemose (Provis, Lukey ir van Devender, 2005). Didelio intensyvumo smailės būdingos kristalinėms fazėms. Geopolimerinio akmens iš lakiųjų pelenų bandiniuose

buvo galima identifikuoti smailės, priskiriamas gibsitui ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (4,85; 4,37; 2,39; 4,32 nm). Šių smailių intensyvumas didėjo mišiniuose su didesniu naudoto $\text{Al}(\text{OH})_3$ kiekiu (didinant $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ molinį santykį mišiniuose). Taip pat sudėtyje rastas mulitas ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (0,340; 0,540; 0,343 nm) – mineralas iš lakiųjų pelenų, kuris mažai dalyvavo reakcijose. Vykstant geopolimerizacijos procesams, susidarė naujas mineralas – hidrosodalitas ($(\text{Na}_8\text{SiO}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$) (0,629; 0,369; 0,314 nm). Bandinių su didesniu $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ moliniu santykiu (Mix-2, Mix-3 ir Mix-4) rentgenogramose hidrosodalito smailių intensyvumas pastebimai mažėja.

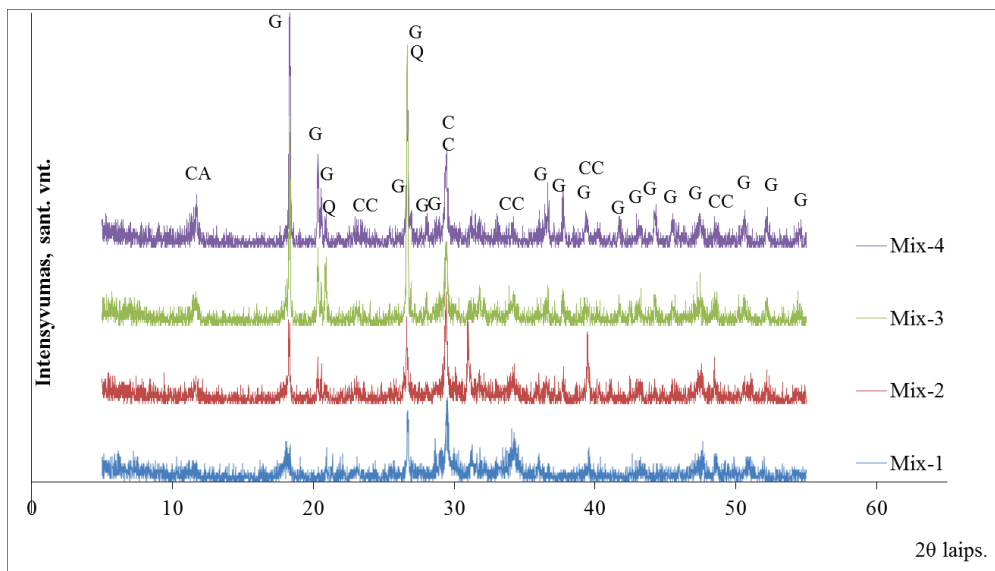


24 pav. Geopolimerinio akmens iš FA XRD analizė. Žymos: G – gibsitas (7-324) ($\text{Al}(\text{OH})_3$), M – mulitas (84-1205), HS – hidrosodalitas (72-2329), Q – kvarcas (78-1252)

1-jame mišinyje halo bukis matomas 2θ nuo 24° iki 36° , kas patvirtina, kad geopolimerinė fazė mišinyje buvo amorfinio būvio (X. Li, Wang ir Jiao, 2013). 2-ajame mišinyje halo bukis buvo mažiau ryškus ir vis mažiau matomas 3-jame ir 4-jame mišiniuose. Tai parodo, kad papildomas $\text{Al}(\text{OH})_3$ mažai dalyvavo geopolimerizacijos reakcijose, ką patvirtino gniuždymo stiprio testų rezultatai, kuriuose stipris mažėjo didinant $\text{Al}(\text{OH})_3$ kiekį mišinyje.

Be to, 3-asis ir 4-asis mišiniai turėjo smailių, daugiausiai priskirtų $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir nebūdingų 1-ajam ir 2-ajam mišiniams. Taigi $\text{Al}(\text{OH})_3$ mišiniuose buvo gana inertiškas ir mažai dalyvavo reakcijoje. Taip pat pastebėta, kad rentgenogramos pradžioje esantis pakilimas galėjo priklausyti mažai kristalinės prigimties mezomedžiagai, kurios porų dydis kinta tarp 20–50 nm (Rattanasak ir Chindaprasirt, 2009).

Be to, rentgenogramose identifikuota geopolimeriniams bandiniams būdinga (N-A-S-H) fazė su jai būdingu halo bukiu 2θ ruože tarp 28° – 35° (Pangdaeng, Phoongerkham, Sata ir Chindapasirt, 2014). Apibendrinus galima teigti, kad sukietėjusius FA bandinius sudaro kristaliniai ir amorfiniai junginiai, tokie kaip mulitas, hidrosodalitas – natrio aliumosilikatinis mineralas, randamas šarmų turinčiose uolienose, ir gipsitas bei N-A-S-H fazė.

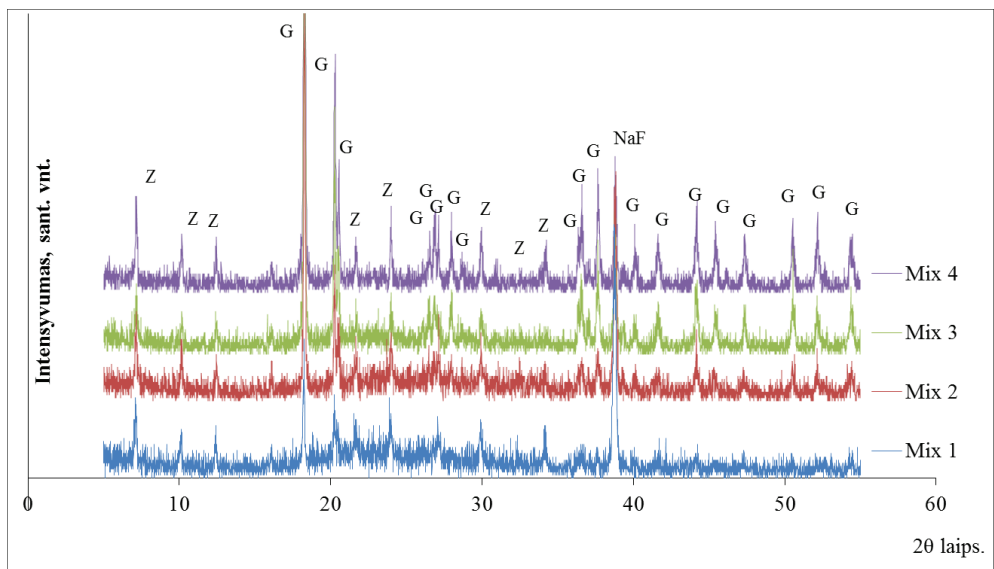


25 pav. Geopolimerinio akmens iš BBA XRD analizė. Žymos: CA – kalcio aliumohidrokarbonatas (41-219), G – gipsitas (7-324) ($\text{Al}(\text{OH})_3$), CC – kalcitas (72-1652) (CaCO_3), Q – kvarcas (78-1252) (SiO_2)

BBA rentgenogramose (25 pav.) esančios smailės, priklausančios kvarcui (0,335; 0,426; 0,182 nm), kalcio aliumohidrokarbonatui ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3$) $\cdot\text{H}_2\text{O}$) (0,758; 0,378; 0,248 nm), kalcitui (CaCO_3) (0,385; 0,187; 0,228 nm) ir gipsitui ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (0,485; 0,437; 0,239 nm). 1-jame mišinyje matomas nedidelis halo bukis, esantis maždaug 2θ 27° – 32° (25 pav.), priskiriamas geopolimerinėms sistemoms (Provis, Lukey ir Van Deventer, 2005). Šis halo bukis kituose mišiniuose nenustatytas, kas patvirtina, kad geopolimerizacijos reakcija vyksta kur kas mažiau. Visų bandinių sudėčių rentgenogramose yra smailės, priskiriamas gipsitui. Didinant mišiniuose gipsito kiekį, smailių (būdingų šiam junginiui) intensyvumas taip pat proporcingai didėjo. Bendras halo bukis ties 2θ 29° priklauso C-A-S-H fazei, susiformavusiai dėl sistemoje buvusių daug kalcio turinčių junginių. Esant kalciumui gali vykti papildomos reakcijos: viena, formuojanti geopolimerinį gelį, ir kita, formuojanti kalcio hidroaliumosilikatą (C-A-S-H) (Pangdaeng ir kt., 2014).

Visų bandinių rentgenogramos panašios su keliomis smailėmis, vis labiau išryškėjusiomis sudėtyje esant didesniai $\text{Al}(\text{OH})_3$ kiekiui. Kalcio aliumohidrokarbonato smailės 1-jame mišinyje buvo labai neryškios, o po to jos intensyvumas tolygiai didėjo, kai mišiniuose didėjo $\text{Al}(\text{OH})_3$ priedo kiekis. Panašiai kaip ir bandiniuose su FA rentgenogramoje matomas bukis, esantis tarp 2θ 5° – 12° , rodantis galimybę, kad mišinyje yra mažo kristališkumo mezomedžiaga, kurios poros yra tarp 20–50 nm (Rattanasak ir Chindapasirt, 2009).

Mišiniuose, kuriuose buvo papildomai maišoma gipsito, rentgenogramos parodė gipsitui priklausančias smailes ir mažiau smailių, priklausančių geopolimerizacijos reakcijos produktams. Kaip ir bandiniuose su FA, šiuose bandiniuose ne visas $\text{Al}(\text{OH})_3$ sureagavo geopolimerizacijos metu. Dėl to, kaip rodo gniuždymo stiprio testo rezultatai, šie bandiniai buvo kur kas silpnesni.



26 pav. Geopolimerinio akmens iš PWS XRD analizė. Žymos: Z – ceolitas A (38-241), NaF – viliaumitas (4-793) (NaF), G – gipsitas (7-324) ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

PWS bandinių rentgenogramose identifikuotos smailės priklauso ceolitui A (1,229; 0,871; 0,299 nm), natrio fluoridui (NaF) (0,232; 0,164; 0,134 nm) ir gipsitui ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (0,485; 0,437; 0,239 nm). Bandinių su PWS rentgenogramose halo bukis, būdingas amorfinio aliumosilikato geliui geopolimerinėje sistemoje (John L. Provis ir kt., 2005), matomas ties maždaug ties 2θ 20° – 30° 1-jame mišinyje. Halo bukis 2-jame mišinyje persislenka į 2θ ruožą ties 25° – 35° . Šis elgesys apibūdina netvarkingą silicio stiklo fazę geopolimerinėje sistemoje (Rattanasak ir Chindapasirt, 2009). Visų sudėčių bandiniuose rastas NaF mineralas viliaumitas, susiformavęs hidratacijos metu reaguojant natrio ir fluoro junginiams. Viliaumito smailių intensyvumas mažėja sudėtyje esant didesniai $\text{Al}(\text{OH})_3$ kiekiui. Į sudėtį įvedus $\text{Al}(\text{OH})_3$ tai atsispindi rentgenogramose kaip papildomos smailės, kurios intensyvėja sudėtyje didėjant Al_2O_3

/ Na₂O moliniam santykiui. Tikėtina, kad į tiriamą sistemą įvestas papildomas Al(OH)₃ mažai dalyvavo reakcijose.

3-jame ir 4-jame mišiniuose halo bukis apskritai išnyksta. Tai rodo, kad sistemoje esantis Al(OH)₃ silpnina geopolimerizacijos reakciją. Be to, lyginant su gniuždymo stiprio testo rezultatais matoma, kad stipris mažėja pridėjus papildomą Al(OH)₃ dėl galimai kristalinio ceolito formavimosi vietoje geopolimerinio gelio. Be to, 2-ajame, 3-jame ir 4-jame mišiniuose atsirado papildomos smailės, būdingos gibsitui, kurių nebuvo 1-ojo mišinio rentgenogramoje. Tai galimai rodo, kad gibsitas mažai dalyvavo geopolimerizacijos reakcijose.

Bandinių poringumas ir porų pasiskirstymas tirti gyvsidabrio įsiskverbimo porometrijos metodu (MIP). Bandymui panaudoti visų trijų tirtų žaliavų (FA, BBA ir PWS) kontrolinės sudėties bandiniai (Mix-1) ir bandinys su Al(OH)₃ (Mix-4).

FA geopolimerinio akmens bandinių bendrasis poringumas yra labai panašus. Bandinių be Al(OH)₃ (Mix-1) bendras poringumas siekė 0,13 cm³/g (Priedas, 1 pav.). Tuo tarpu naudojant Al(OH)₃ priedą poringumas siekia 0,15 cm³/g (Priedas, 3 pav.). Vis dėlto porų pasiskirstymas pagal skerspjūvį skiriasi. FA Mix-1 bandiniuose daugiausia porų yra pasiskirsčiusios dviejuose diametro intervaluose. Pirmasis intervalas yra abiejų sudėčių bandiniuose tarp 1000–200 μm. Antrasis intervalas kontrolinės sudėties bandiniuose yra tarp 10–1 μm (Priedas, 2 pav.). Tuo tarpu Mix-4 bandiniuose dauguma porų yra viename 10–1 μm intervale (Priedas, 4 pav.).

BBA geopolimerinio akmens bandinių bendras poringumas buvo 0,12 cm³/g ir 0,18 cm³/g, Mix-1 (Priedas, 5 pav.) ir Mix-4 (Priedas, 7 pav.) atitinkamai. Kaip ir FA bandinių atveju dauguma porų pagal diametrą yra pasiskirsčiusios į du intervalus: nuo 1000 μm iki 100 μm (Mix-1 ir Mix-4) ir tarp 5–0,5 μm Mix-1 sudėties bandinių, o Mix-4 sudėties bandinių – 10–1 μm (Priedas, 6 ir 8 pav.).

PWS bandinių porų suminis tūris buvo didžiausias iš bandyme naudotų medžiagų: kontrolinio mišinio (Mix-1) bandinių porų tūris siekė 0,75 cm³/g (Priedas, 9 pav.). Mix-4 bandinių porų suminis tūris siekė 0,41 cm³/g (Priedas, 11 pav.). Nuo kitų naudotų eksperimente medžiagų porų pasiskirstymas pagal diametrą skyrėsi tuo, kad palyginti mažai porų buvo diametro intervale nuo 1000 iki 100 μm. Kontrolinių bandinių (Mix-1) poringumą sudarė daugiausiai 20–2 μm intervale esančios poros (Priedas, 10 pav.), o esant Al(OH)₃ priedui – 20–5 μm (Priedas, 12 pav.).

Bandinių su BBA ir FA poras sudaro daugiausiai 1000–100 μm ir 15–1 μm diametro intervaluose esančios poros. Esant papildomam Al(OH)₃ mažesnių verčių intervalas paslenkamas didesnių verčių link. Kiek kitaip poros pasiskirsčiusios PWS bandiniuose, čia didžioji dalis porų yra 20–5 μm diametro intervale, tačiau esant Al(OH)₃, intervalas pastumiamas didesnių verčių link.

Kontroliniai geopolimerinio akmens bandiniai be papildomo $\text{Al}(\text{OH})_3$ gaminti išlaikant $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykį 2,0 pasiekė pakankamai gerą gniuždomąjį stiprį (iki 26,17 MPa), tuo tarpu įvedus papildomą $\text{Al}(\text{OH})_3$ gniuždomasis stipris žymiai sumažėjo. Ši tendencija buvo ypač ryški bandiniuose su FA ir BBA, tuo tarpu bandiniai su PWS turėjo mažiausius bandinių gniuždymo stiprius.

Bandinių sudėčių analizė parodė, kad į mišinį įdėtas pildomas $\text{Al}(\text{OH})_3$ bandiniams sukietėjus liko nepilnai sureagavęs. Ši medžiaga nepakankamai dalyvavo geopolimerizacijos procese, Al^{+3} jonai mažai jungėsi į geopolimerines grandis.

Bandiniai su PWS buvo kur kas poringesni nei bandiniai su FA ar BBA. Taip pat yra ryšys tarp poringumo ir gniuždymo stiprio – esant didesniai poringumui gniuždymo stipris buvo mažesnis.

3.1.3. Sieros šlamo įtaka biokuro pelenų geopolimerinio akmens savybėms

BBA bandiniai, nors ir aktyvuoti NaOH tirpalu, pasiekė 13,53 MPa gniuždymo stiprį po 28 parų, tačiau jie buvo beveik dvigubai silpnesni nei aktyvuotų FA bandiniai – 26,17 MPa. Yra daug priemonių pagerinti žaliavos efektyvumą aktyvuojant: mechaninė aktyvacija, geopolimerizacijos reakcijų greitinimas ir t. t.

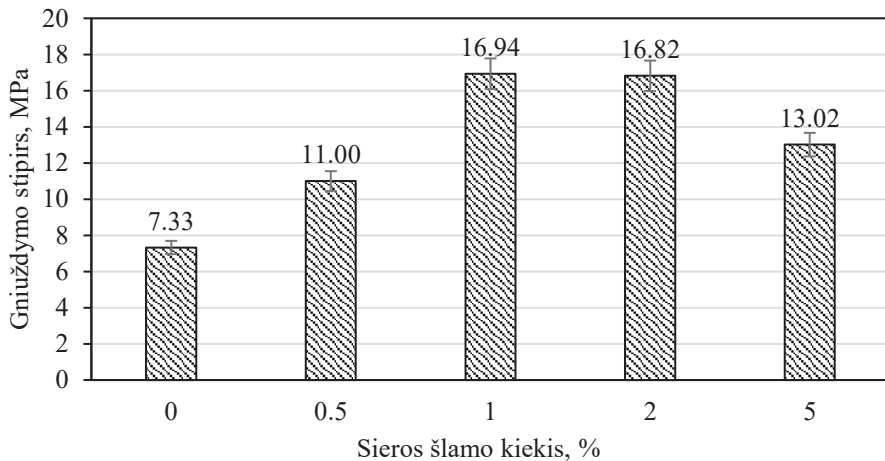
Mechaninė aktyvacija – pelenų malimas. Malant didinamas žaliavos savitasis paviršius ir reakingumas (Marjanović, Komljenović, Baščarević ir Nikolić, 2014; Soutsos ir kt., 2016). Anot Marjanović ir kt. (2014), mechaninė aktyvacija skatina tirpimą ir geopolimerų polikondensaciją, mažina kristalizacijos laipsnį ir gerina aliuminio prieinamumą, dėl to formuojasi homogeniškesnis geopolimerinis gelis. Eksperimente mechaninė BBA aktyvacija atliekama 30 min. malant rutuliniu malūnu.

Eksperimente tirtos 5 sudėtyys su skirtingu SS kiekiu (11 lentelė). Bandinių ($20 \times 20 \times 20$ kubelių) gniuždymo stipris nustatytas po 28 parų.

11 lentelė. Mišinių su sieros šlamu sudėtyys

Sieros šl., %	Masės dalys, %				$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$, mol	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, mol
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Pelenai	NaOH	H_2O		
0	16,7	51,4	13,8	18,2	2,0	1,0
0,5	16,7	51,4	13,8	18,2	2,0	1,0
1	16,7	51,4	13,8	18,2	2,0	1,0
2	16,7	51,4	13,8	18,2	2,0	1,0
5	16,7	51,4	13,8	18,2	2,0	1,0

Bandinių tankis buvo apie 1250 kg/m^3 , galima teigti, kad SS kiekis neturėjo didesnės įtakos tankiui.

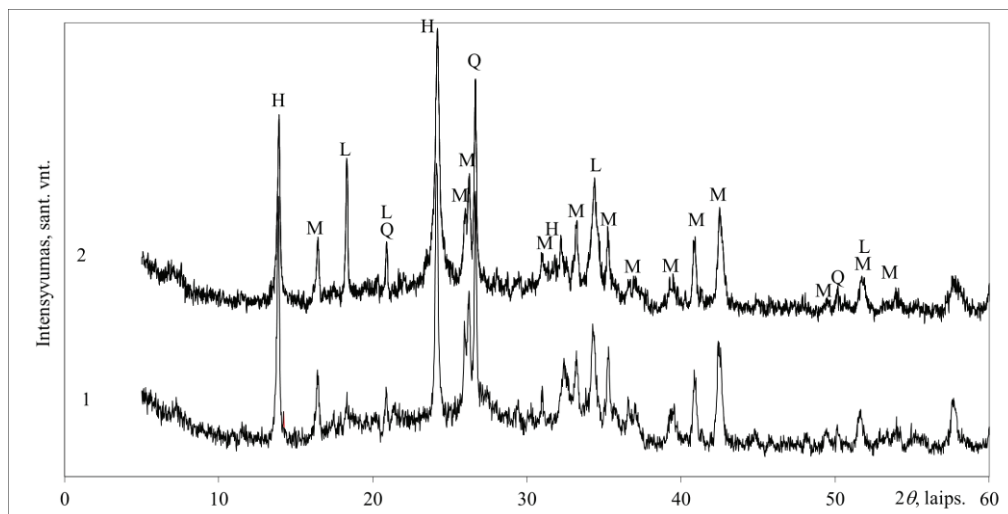


27 pav. Šarmu aktyvuoto biokuro pelenų sukietėjusių bandinių gniuždymo stipris po 28 parų

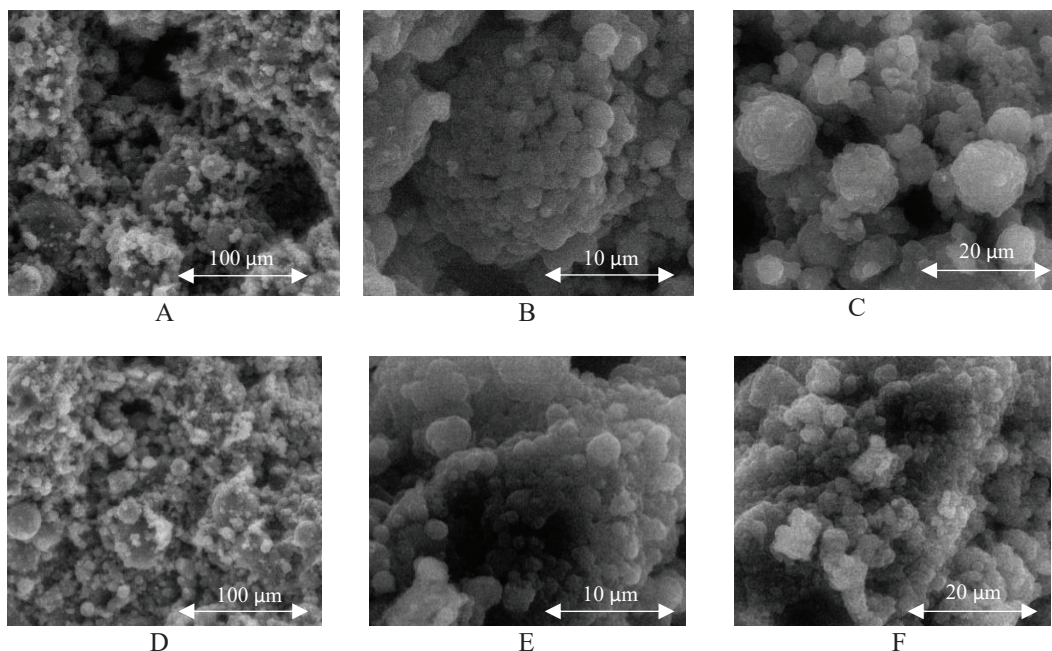
Gniuždymo stiprio bandymo rezultatai pateikti 27 pav. SS milteliai didino gniuždymo stiprį priedo kiekiui esant tarp 0,5–2 %. Didinat priedo kiekį iki 1 % gniuždymo stipris didėjo tolygiai, kol pasiekė didžiausią –16,94 MPa – gniuždymo stiprį, kuris buvo daugiau nei dvigubai didesnis nei kontrolinių bandinių (7,33 MPa). Esant 2,0 % priedo kiekiui gniuždymo stipris beveik nesikeitė – 16,82 MPa. Didinant SS priedo kiekį iki 5 % pasireiškia neigiamas poveikis, bandinių gniuždymo stipris sumažėjo iki 13,02 MPa. Apskritai galima teigti, kad nedidelis SS kiekis gali ženkliai padidinti BBA geopolimerinio akmens gniuždymo stiprį.

Aktyvuojant BBA, pagrindiniai geopolimerizacijos produktai buvo kalcio aliuminio hidrosilikato hidroksidas $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (76-1808) ir hidrosodalitas $(\text{Na}_8\text{SiO}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (72-2329). $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ smailių intensyvumas didėjo sistemoje esant Na_2SO_4 (28 pav.). Tai koreliuoja su gniuždymo stiprio bandymo rezultatais, kur, esant didesniai priedo kiekiui, gautas didesnis gniuždymo stipris.

NaOH ir Na_2SO_4 aktyvatorių tirpalų kombinacija ryškina hidratacijos produktų, šiuo atveju kalcio aliuminio hidrosilikato hidroksido $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (76-1808) ir hidrosodalito $(\text{Na}_8\text{SiO}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ smailes (72-2329) (28 pav.). Be to, SEM analizė parodė, kad bandiniai su 2 % SS priedo kiekiu pasižymėjo tankesne mikrostruktūra. SS transformavo amorfinius junginius į kristalinę fazę – taip tankindamas struktūrą (29 pav.). SEM nuotraukose (29 pav. A, D) matomos pelenų dalelės, pasidengusios į gelį panašiomis struktūromis. Kontrolinių bandinių nuotraukose (29 pav. A, B, C) tarp šių struktūrų matomos tuštumos nuo 10 μm –100 μm . Bandiniuose, kurių sudėtyje buvo naudotas SS priedas, panašių ertmių nematyti – mikrostruktūrą sudaro tanki matrica iš amorfinių fazės (29 pav. D, E, F).



28 pav. Šarmu aktyvuoto BBA su SS priedu sukietėjusių bandinių XRD analizė: (1) – kontrolinis bandinys ir (2) su 2 % sieros šlamo. Žymės: Q – kvarcas (83-539), M – mulitas (83-1881), H – hidrosodalitas (72-2329), L – kalcio aluminio hidrosilikato hidroksidas (76-1808)



29 pav. BBA geopolimerinio akmens SEM nuotraukos ABC – kontroliniai bandiniai; DEF – su 2 % sieros šlamo. Didinimas A, D – 1000 kartų; B, E – 10 000 kartų ir C, F – 5000 kartų

Mechaniškai aktyvuojant (malant) BBA ir į sistemą įvedant Na_2SO_4 galima gerinti BBA geopolimerinio akmens savybes. SS priedas gerina BBA geopolimerizaciją. Nedideli priedo kiekiai (iki 2 %) gali padvigubinti bandinių gniuždymo stiprį. Esant sistemoje Na_2SO_4 , kuris susidarė elementinei sierai reaguojant su NaOH, aktyvacijos metu identifikuotas kalcio aliuminio hidrosilikato hidroksidas, kuris gali būti siejamas su padidėjusiu gniuždymo stipriu. Geopolimerinis bandinys su Na_2SO_4 buvo tankesnės mikrostruktūros, kadangi SEM nuotraukose buvo rasta mažiau tuštumų. Bandinio mikrostruktūrą sudarė iš amorfinių, panašių į gelį darinių.

3.1.4. Šarmu aktyvuotų pelenų akmens su portlandcemenčio priedu savybės

Atliktame eksperimente siekiant padidinti geopolimerinio akmens gniuždymo stiprį 15 % FA masės buvo pakeista OPC (12 lentelė). Bandymas atliktas su keturiomis sudėtimis: su 0 % OPC (kontrolinis bandinys), pakeičiant 5 %, 10 % ir 15 % FA. Aktyvatoriaus tirpalo kiekis parinktas pagal skyriaus „ $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio įtaka geopolimerinio akmens bandinių savybėms“ rekomendacijas, t. y. išlaikant $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykį, lygų 2,0, kontroliniame bandinyje, o kitose sudėtyse pakeičiant pelenus portlandcemenčiu, paprastumo dėlei santykis neperskaičiuojamas. Kaip rodo $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykio tyrimo rezultatai, nėra būtina išlaikyti tikslų santykį, kad būtų pasiektas geras stiprumas.

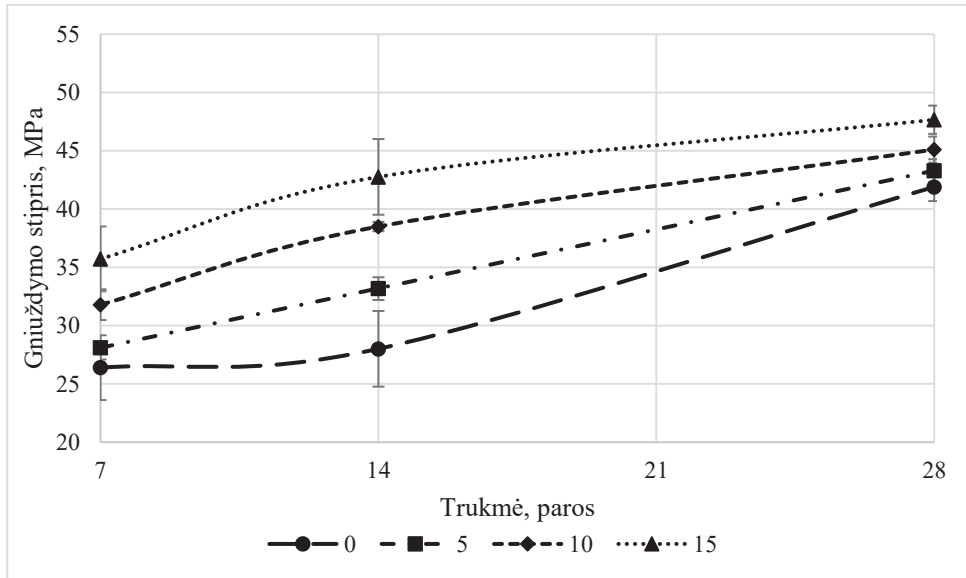
12 lentelė. Lakiųjų pelenų su OPC priedu 1 l tešlos mišinių sudėtys

Sudėtis	FA, g	OPC, g	Vanduo, g	NaOH, g
0	1145,8	0,0	347,5	244,3
5	1088,5	54,4		
10	1031,3	103,1		
15	974,0	171,9		

Gniuždymo stiprio bandymui pagaminti $20 \times 20 \times 20$ mm kubeliai. Suformuoti bandiniai 24 h laikyti sandariai 60°C temperatūroje, po to išformuoti ir išdžiovinti (parą laiko 60°C). Gniuždymo stipris matuotas po 7, 14 ir 28 parų. Taip pat bandinių sudėtis tirta XRD ir SEM-EDS.

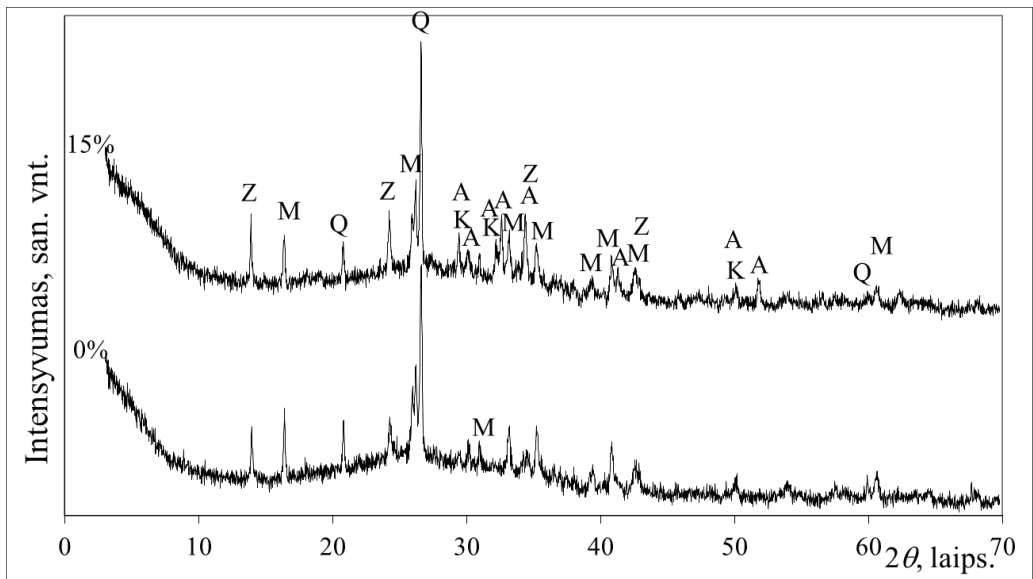
Geopolimerinio akmens bandiniai pasiekė aukštą gniuždymo stiprį: net ir silpniausi kontrolinės sudėties bandiniai po 7 parų buvo 26,4 MPa, o po 28 parų – 41,9 MPa (30 pav.). Didžiausias gniuždymo stipris pasiektas bandinių, kurių sudėtyje buvo pakeista 15 % FA – po 28 bandymo parų siekė 47,7 MPa. Visų sudėčių gniuždymo stipris tolygiai didėjo eksperimento metu – 28 paras vyko struktūrą stiprinantys procesai. Visų sudėčių bandiniuose aiškiai matyti, kad didesnis OPC kiekis didina gniuždymo stiprį – tai pastebėta visus gniuždymo stiprio matavimo kartus. Bandiniai su portlandcemenčio priedu buvo tankesni: vidutinis tankis siekė 1503 kg/m^3 bandiniuose su 15 % portlandcemenčio priedu, kai kontrolinių bandinių

tankis buvo 1436 kg/m³. Tankis didėjo, kadangi pelenai keičiami kur kas tankesne medžiaga – pelenų dalelių tankis yra 1840 kg/m³, portlandcemenčio dalelių tankis svyruoja tarp 2750–3200 kg/m³.



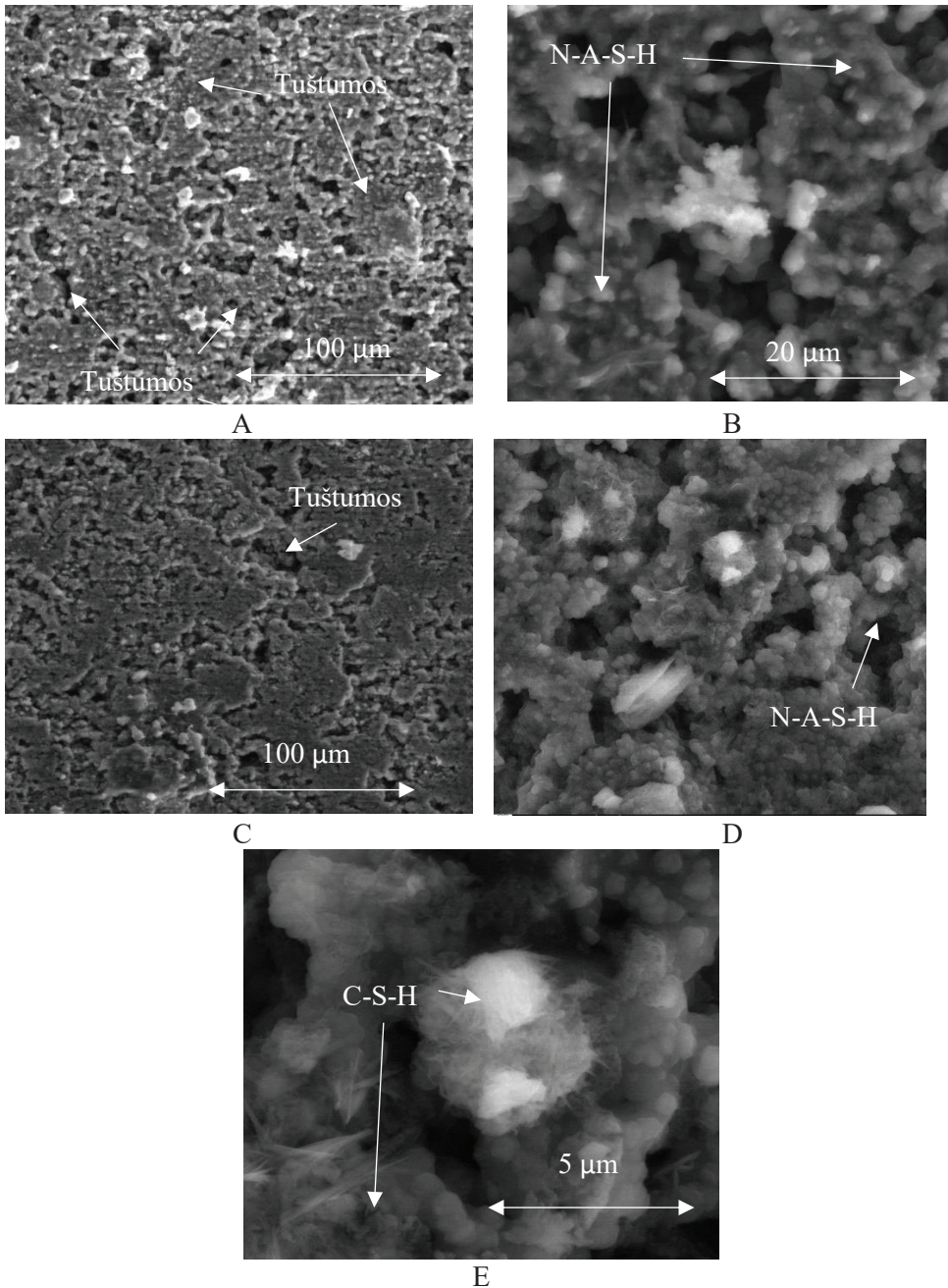
30 pav. Geopolimerinio akmens su portlandcemenčio priedu (0 %, 5 %, 10 %, 15 % nuo FA) gniuždymo stiprio priklausomybė nuo kietėjimo trukmės

Kontrolinės sudėties (su 0 % portlandcemenčio) ir su 15 % OPC priedu bandinių sudėtis ištirta XRD analize.



31 pav. Bandinių su 0 % (kontrolinių) ir su 15 % OPC priedu XRD analizė. Žymės: Z – natrio ceolitas (31-1270); M – mulitas (84-1205), A – alitas (13-272), K – kalcio hidrosilikatas (33–306), Q – kvarcas (78-1252)

Rentgenogramose (31 pav.) matomas halo bukis ties 20° – 40° 2θ ruožu – tai būdinga amorfinėms šarmu aktyvuotoms medžiagoms, taigi abiem tirtais atvejais vyko FA aktyvacija. Aktyvacijos metu abiejų sudėčių bandiniuose susidarė natrio ceolitas – įprastai susidaranti medžiaga aktyvacijos metu. Bandymuose su OPC matytos papildomos smailės, priklausančios kalcio hidrosilikatui (C-S-H) (0,364; 0,279; 0,102 nm) – OPC hidratacijos produktui, taip pat natrio ceolito ($10\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,168\text{SiO}_2\cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$) (0,367; 0,636; 0,259 nm) smailės yra intensyvesnės. Abiejose sudėtyse rasta FA esančių medžiagų, nedalyvavusių reakcijose, – kvarco (SiO_2) (0,335; 0,426; 0,182 nm) ir mulito ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (0,340; 0,540; 0,343 nm). 15 % OPC priedo sudėties bandinyje dar rasta nesureagavusio klinkerio mineralo – alito (C_3S) (0,278; 0,261; 0,274 nm).

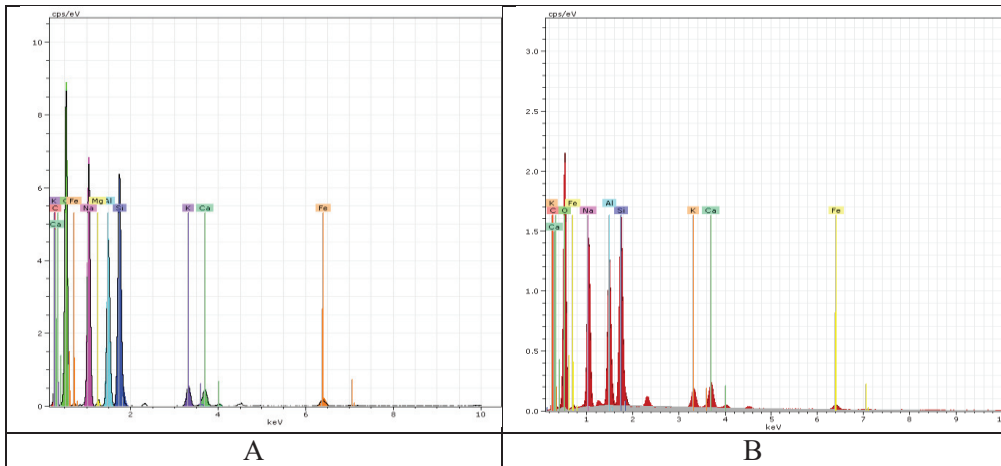


32 pav. FA pelenų geopolimerinio akmens SEM nuotraukos. Nenaudotas OPC priedas (A – didinimas $\times 1000$, B – didinimas $\times 5000$) ir naudotas 15% OPC priedas (C – didinimas $\times 1000$, D – didinimas $\times 5000$ ir E – didinimas $\times 15000$)

SEM analizė atskleidžia bandinių mikrostruktūrą. Bandinių mikrostruktūroje galima išskirti į gelį panašias struktūras, būdingas šarmu aktyvuotoms medžiagoms,

82

pagal elementus, kuriuos parodė EDS (33 pav. A), tai N-A-S-H gelis. Jos matomos tiek bandiniuose be OPC priedo, tiek bandiniuose su 15 % OPC priedu (32 pav.). Tai yra šarminės aktyvacijos produktas. Kitas šarminės aktyvacijos produktas yra adatinės plaušinės formos dariniai, kurie yra būdingi kalcio hidrosilikatams CSH(I), šis junginys nustatytas tik bandinyje su OPC priedu (32 pav. D ir E). Naudojant OPC priedą (32 pav. C) identifiukuota tankesnė ir homogeniškesnė sukietėjusio bandinio mikrostruktūra lyginant su bandiniu, kur nebuvo naudotas minėtas priedas (32 pav. A). Šioje nuotraukoje galima išskirti tuštumas iki 30 μm . Bandiniuose, kurių sudėtyje 15 % FA pakeista OPC, mikrostruktūra nuotraukose yra homogeniškesnė – susidariusios tuštumos yra ne didesnės nei 10 μm (32 pav. C).



33 pav. NaOH tirpalu aktyvuoto FA pelenų geopolimerinio akmens EDS analizė. Nenaudotas OPC priedas (A) ir naudotas 15% OPC priedas (B)

32 pav. SEM vaizduose matomi plotai analizuoti EDS. Tyrimas rodo (33 pav.), kad geopolimerizacijos naujadarai sudaryti iš O, Al, Si ir Na – elementų, iš kurių susideda N-A-S-H gelis ir jo antrinis produktas ceolitas. Dėl OPC priedo mišinyje susidaro CSH(I) gelis geopolimerizacijos metu.

Pakeičiant dalį FA masės OPC gaminant šarmu aktyvuotas medžiagas, didėja gniuždymo stipris, o kartu ir medžiagos tankis. Bandiniuose su OPC greta įprastų šarminės aktyvacijos produktų rasta kalcio hidrosilikato – OPC hidratacijos produkto, galinčio stiprinti struktūrą. Pakeitus dalį FA masės OPC gaunama homogeniškesnė bandinių mikrostruktūra. Šarmu aktyvuotų FA ir FA su OPC medžiagų mikrostruktūrą sudaro ceolitas, kalcio hidrosilikatas CSH(I), kai naudojamas OPC priedas, ir geliniai dariniai. Remiantis elementine analize, pastarieji sudaryti iš Na, Al, O ir Si – pagrindinių N-A-S-H gelio sudedamųjų cheminių elementų.

3.1.5. Aktyvatoriaus tirpalo su Na_2SiO_3 (skystu stiklu) įtaka geopolimerinio akmens savybėms

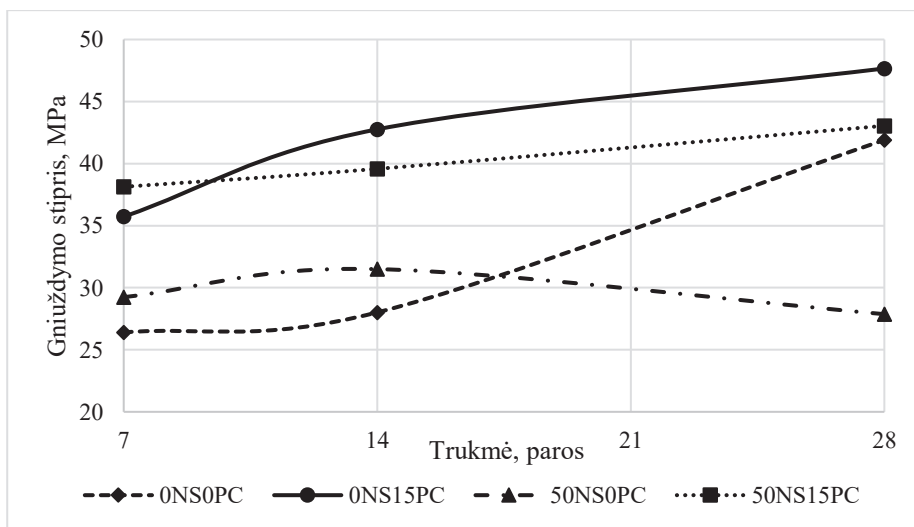
Skystas stiklas naudojamas aktyvatoriaus tirpale siekiant gerinti aktyvacijos efektyvumą. Su skystu stiklu gaunama homogeniškesnė geopolimerinių bandinių struktūra ir didesnis sukietėjusio geopolimerinio akmens stipris. Šio eksperimento tikslas yra palyginti geopolimerinio akmens iš FA ir FA su OPC aktyvuotų su paprastu NaOH tirpalu ir NaOH, Na_2SiO_3 mišiniu savybes. Tuo tikslu lygintos keturios bandinių sudėtys (13 lentelė.).

13 lentelė. 11 mišinių sudėtys su NaOH ir NaOH+ Na_2SiO_3 aktyvatorių tirpalais

Sudėtis	FA, g	CEM I 52,5 R	Vanduo, g	NaOH, g	Na_2SiO_3 , g
0NS0PC	1145,8	0,0	347,5	244,3	0
0NS15PC	974,0	171,9			
50NS0PC	1145,8	0	173,75	122,1354	295,8
50NS15PC	974,0	171,9			

0NS0PC ir 0N15PC sudėtys yra tokios pačios kaip 3.4 poskyryje „Sukietėjusio šarmu aktyvuotų pelenų akmens su portlandcemenčio priedu“ žymėtos 0 ir 15. Kadangi naudotos tos pačios medžiagos, proporcijos ir laikymo sąlygos tyrime naudoti duomenys iš 3.4 skyriaus ir lyginami su naujai suformuotų sudėčių bandiniais. Naujose sudėtyse pusė naudoto NaOH tirpalo pakeista skystu stiklu.

Gniuždymo stiprio tyrimui buvo formuoti $20 \times 20 \times 20$ mm kubeliai. Šviežia geopolimerinė tešla užpiltos formos buvo sandariai izoliuotos ir perkeltos parai į 60°C temperatūrą. Po paros bandiniai išformuojami ir išdžiovinami. Gniuždymo stipris matuojamas po 7, 14 ir 28 parų.



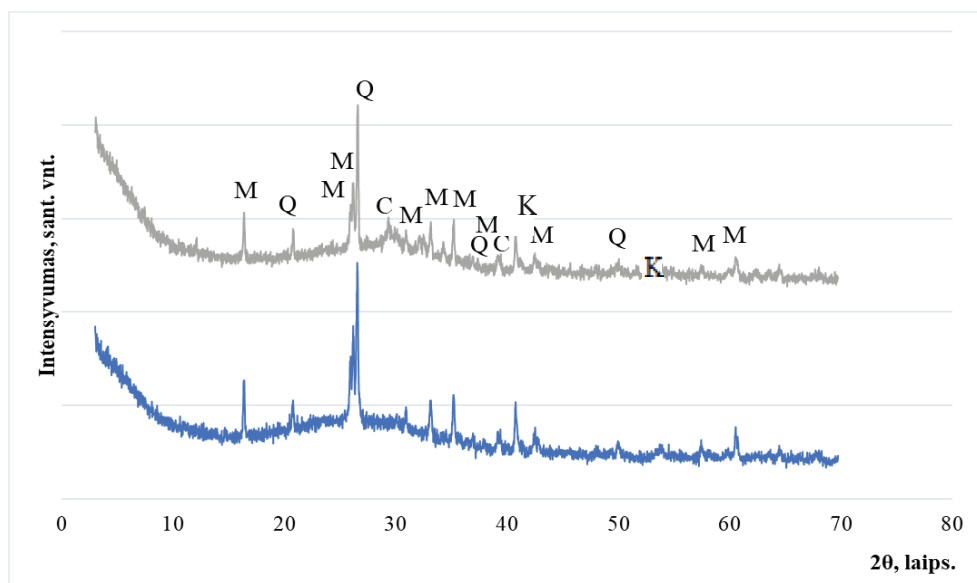
34 pav. Na_2SiO_3 įtaka gniuždymo stipriui

Bandinių su skysto stiklo aktyvatoriumi gniuždymo stiprio rezultatai ženkliai skyrėsi priklausomai nuo sudėties. Po 28 parų bandiniai, aktyvuoti su skystu stiklu, buvo silpnesni nei iš analogiškų žaliavų pagaminti bandiniai, aktyvuoti NaOH tirpalu. 0NS0PC bandinių gniuždymo stipris buvo 41,90 MPa, kai tuo tarpu 50NS0PC bandinių po 28 parų gniuždymo stipris siekė tik 27,9 MPa. Verta pastebėti, kad 50NS0PC sudėtis pasiekė 29,2 MPa per pirmas 7 paras, vėliau eksperimento metu šis dydis svyravo apie 30 MPa, o 0NS0PC bandinių gniuždymo stipris labiausiai didėjo 14–28 parų laikotarpiu.

Panaši tendencija nustatyta bandiniuose su OPC priedu. Po 7 parų 50NS15PC sudėties bandiniai buvo stipresni už 0NS15PC bandinius, tačiau po to 50NS15PC sudėties bandinių gniuždymo stipris auga iš lėto, o 0NS15PC sudėties bandinių stipris po 28 parų yra didesnis 4 MPa.

Bandiniai su skystu stiklu greičiau pasiekia savo maksimalų gniuždymo stiprį, deja, galutinis geopolimerinio akmens gniuždymo stipris yra mažesnis nei aktyvuojant paprastu NaOH tirpalu. Kaip ir anksčiau OPC sudėtyje turėjo teigiamą įtaką gniuždymo stipriui tiek aktyvuojant su skystu stiklu ir NaOH, tiek su NaOH.

50NS0PC sudėties ir 50NS15PC bandinių mineralinė kompozicija ištirta XRD, kad būtų galima palyginti, kaip geopolimerinio akmens sudėty keičia skystas stiklas. 0NS0PC ir 0NS15PC sudėčių XRD pateikta 31 pav. Sukietėjusio geopolimerinio akmens bandinių, aktyvuotų NaOH ir Na_2SiO_3 mišiniu, XRD analizėje (35 pav.) matyti smailės, priklausančios mulitui ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (0,340; 0,540; 0,343 nm) ir kvarcui (SiO_2) (0,335; 0,426; 0,182 nm) – mineralams iš lakiųjų pelenų. Kvarcas ir mulitas paprastai mažai dalyvauja reakcijose. Priešingai nei 0NS0PC ir 0NS15PC bandiniuose, 50NS0PC ir 50NS15PC bandiniuose nebuvo matyti smailių, priklausančių natrio ceolitui. Taip 50NS15PC sudėties bandinio rentgenogramoje nebuvo smailių, kurių turėjo 0NS15PC (abiejose sudėtyse naudotas OPC), t. y. kalcio hidrosilikato ir alito.



35 pav. 0NS0PC ir 0NS15PC sudėčių geopolimerinio akmens bandinių XRD analizė. Žymės: M – mulitas (84-1205); Q – kvarcas (78-1252); K – kalcio hidrosilikatas (33–306)

Nors rentgenogramos neparodė naujos kristalinės fazės, tačiau abiejose rentgenogramose identifiкуotas halo bukis (35 pav.). 50NS0PC bandinio rentgenogramoje halo bukis matomas tarp 20° – 35° 2θ – tai įprasta šarmu aktyvuotoms medžiagoms. 50NS15PC mišinio aktyvatoriumi halo bukis pasistūmęs link 25° – 40° 2θ . 0NS15PC sudėties bandinyje tokio pasislinkimo nebuvo matyti. Halo bukio pasislinkimas apibūdina netvarkingą silicio stiklo fazę geopolimerinėje sistemoje (Rattanasak ir Chindapasirt, 2009).

Nors geopolimerinio akmens bandiniai, aktyvuoti Na_2SiO_3 ir NaOH tirpalu, greičiau pasiekdavo didesnę gniuždymo stiprį, tačiau galutinis gniuždymo stipris buvo mažesnis nei geopolimerinio akmens, aktyvuoto NaOH tirpalu.

Esant Na_2SiO_3 aktyvatoriaus tirpale labiau linkusios formuotis amorfinės fazės. Su NaOH aktyvatoriaus tirpalu greta naujai susidariusių amorfinių fazių susidaro ceolitiniai junginiai, o naudojant Na_2SiO_3 ir NaOH aktyvatoriaus tirpalą, aktyvacijos reakcijos produktas yra gelinė fazė, be naujų kristalinių naujadarų.

3.1.6. Skyriaus išvados

- I. Mišinyje medžiagų proporcijos turi būti tokios, kad jose esančių oksidų molinis $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykis būtų 2,0, tuomet gaunamas optimalus gniuždymo stipris (iki 56,16 MPa). Kai santykis yra mažesnis nei 1,5, sistemoje atsiranda šarmų perteklius ir jie greitai karbonizuojasi, o kai santykis didesnis nei 2,5 – šarmų nebeužtenka geopolimerizacijai.

- II. Didžiausią gniuždymo stiprį, tiriant Al_2O_3 / Na_2O santykio įtaką aktyvuojant FA, BBA ir PWS, turėjo bandiniai iš FA be papildomo $\text{Al}(\text{OH})_3$ (25,18 MPa). Bandiniai su PWS buvo kur kas poringesni, nei bandiniai su FA ar BBA.
- III. Nors Al^{3+} jonai ir sudaro geopolimerines grandines, tačiau papildomai įvestas į aktyvuojamą sistemą $\text{Al}(\text{OH})_3$ reakcijose dalyvauja mažai ir lieka inertiškas. Su didesniu $\text{Al}(\text{OH})_3$ kiekiu gauta medžiaga silpnesnė ir pasižymi didesniu poringumu.
- IV. BBA geopolimerinio akmens stiprumą galima padidinti nuo 7,33 MPa iki 16,94 MPa į NaOH tirpalą įmaišius 1–2 % pelenų masės malto sieros šlamo. Aktyvacijos metu susidaro papildomas kalcio aliuminio hidrosilikato hidroksidas, kuris gali būti siejamas su padidėjusiu gniuždymo stipriu. Tokie bandiniai buvo tankesnės mikrostruktūros, susidedančios iš amorfinių į gelį panašių struktūrų.
- V. 15 % FA pakeitus į OPC, gniuždymo stipris didėja nuo 41,90 MPa iki 47,66 MPa po 28 parų. Bandiniuose su OPC greta įprastų šarminės aktyvacijos produktų rasta kalcio hidrosilikato – OPC hidratacijos produkto, galinčio stiprinti struktūrą. Pakeitus dalį FA masės OPC gaunama homogeniškesnė bandinių mikrostruktūra.
- VI. Esant Na_2SiO_3 aktyvatoriaus tirpale labiau linkusios formuotis amorfinės fazės. Su NaOH aktyvatoriaus tirpalu greta naujai susidariusių amorfinių fazių susidaro ceolitiniai junginiai, o naudojant Na_2SiO_3 ir NaOH aktyvatoriaus tirpalą aktyvacijos reakcijos produktas yra gelinė fazė be naujų kristalinių naujadarų.

3.2. Geopolimerinio betono savybių tyrimai

3.2.1. Hibridinis betonas ir skiedinys

Hibridinis betonas – tai betonas, kurio rišamoji medžiaga (geopolimeras) susiformavęs su portlandcemenčio priedu. Tokio betono hidratacijos produktus sudaro koegzistuojantys N-A-S-H ir C-S-H / C-(A)-S-H geliai. Hibridinio betono rišamųjų medžiagų savybės yra aprašytos 1.6.4 skyriuje „Hibridinės sistemos“ ir 3.14 skyriuje „Šarmu aktyvuotų pelenų akmens su portlandcemenčio priedu savybės“.

Šiame tyrime buvo pagamintas hibridinis skiedinys iš visų anksčiau aprašytų aliumosilikatinių medžiagų (FA, BBA ir PWS) ir OPC. Sistemoje aliumosilikatinė žaliava buvo keičiama 0, 5, 10 ir 15 procentų OPC nuo savo masės. Keisti aliumosilikatines žaliavas didesniu kiekiu OPC nėra naudinga, kadangi OPC mažina skiedinio slankumą, be to, didesni kiekiai lėtina aktyvacijos procesą (Aliabdo ir kt., 2016; Nath ir Sarker, 2015).

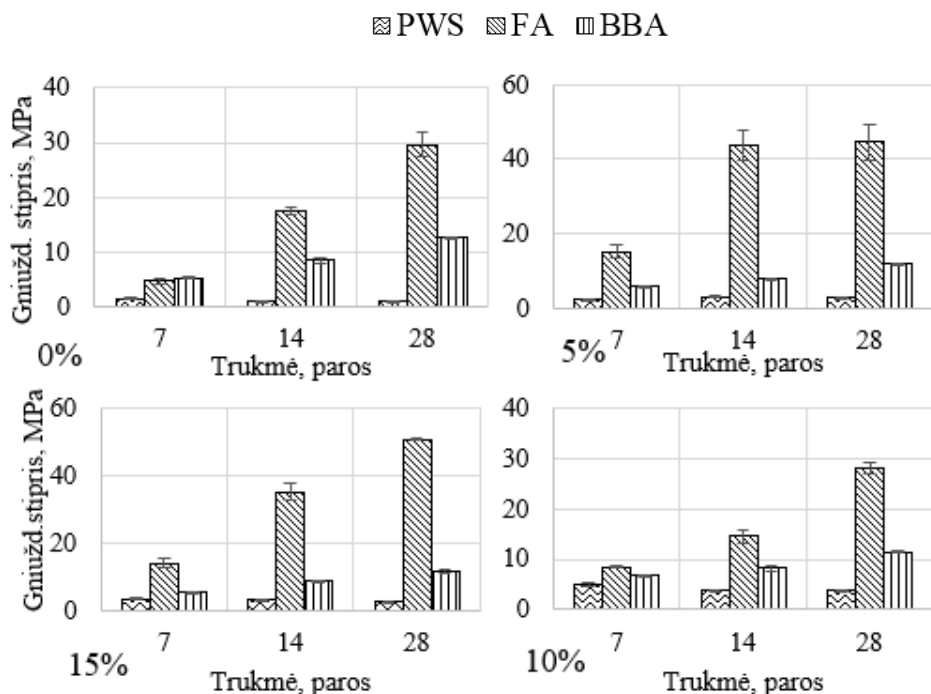
Betonui gaminti naudotas užpildas iš Jungtinės Karalystės ir parengtas pagal standartą BS EN 196-1 (Britų Standartas naudotas, kadangi bandymas darytas Maltoje, kur galioja Britų Standartai – „British Standard“). Standartinis smėlis yra

gamtinis siliciškas smėlis, kurio mažiausiai 98 % sudaro apvalios dalelės. Smėlis paruošiamas nuplovus priemaišas, išdžiovinus.

Bandiniai pagaminti iš trijų skirtingų žaliavų (FA, BBA ir PWS), dalį jų keičiant OPC: 0, 5, 10 ir 15 % žaliavos masės, iš viso 12 sudėčių (14 lentelė.). Daugeliu atvejų portlandcemenčio priedas padidino gniuždomąjį stiprumą, pagreitino kietėjimą. Taip pat galima keliais atvejais išvelgti bandinių gniuždymo stiprio mažėjimą ties 10 %.

14 lentelė. 1 l hibridinio skiedinio (su OPC priedu) sudėtys

Sudėtys		OPC0	OPC5	OPC10	OPC15
FA	Užpildas, g	1350			
	Vanduo, g	244			
	NaOH, g	171			
	FA, g	740	703	666	629
	OPC, g	0	37	74	111
BBA	Užpildas, g	1350			
	Vanduo, g	327			
	NaOH, g	95			
	BMBA, g	740	703	666	629
	OPC, g	0	37	74	111
PWS	Užpildas, g	1350			
	Vanduo, g	244			
	NaOH, g	214			
	PWS, g	740	703	666	629
	OPC, g	0	37	74	111

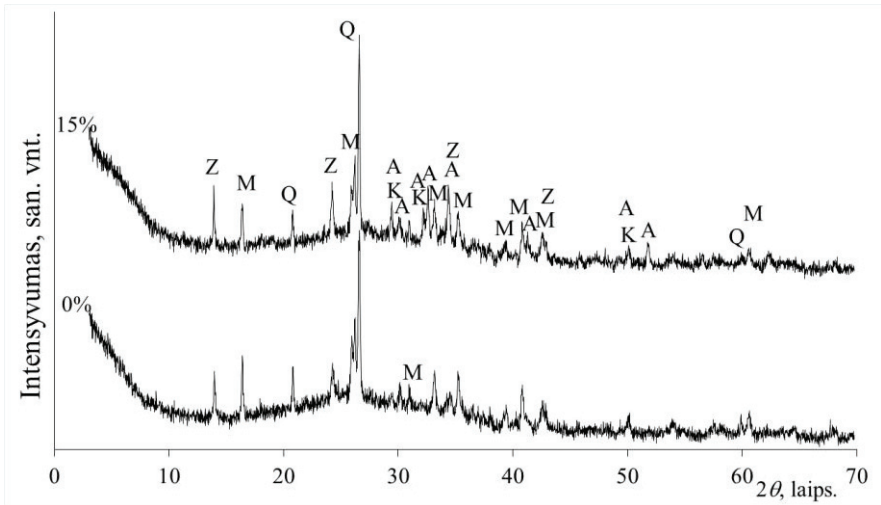


36 pav. Šarmu aktyvuotų FA, BBA ir PWS skiedinio bandinių su OPC priedu (0 %, 5 %, 10 %, 15 % nuo pelenų masės) gniuždymo stipriai

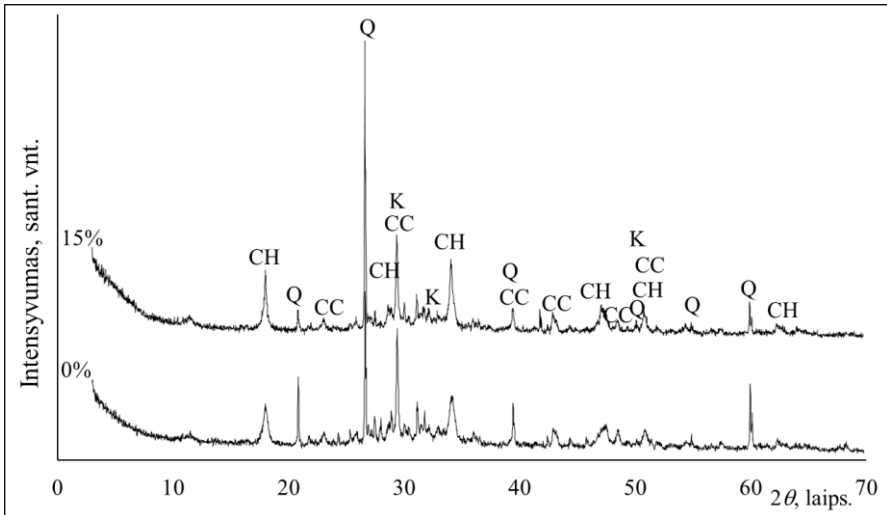
FA bandiniuose gniuždymo stipris buvo didžiausias – praėjus 28 paroms su 15 % OPC priedu ir siekė 50,99 MPa (36 pav.). OPC10 sudėties stiprio sumažėjimas literatūroje aiškinamas sistemoje susidariusiu modifikuotu ceolitu (hidrosodalitu). Modifikuotam ceolitui būdingas didelis savitasis paviršius ir didelė vandens absorbcija, todėl sukietėjusio cementinio akmens stipris gali sumažėti susidarant daugiau ceolito (Janotka ir Krajci, 1995).

BBA gniuždymo stipris įmaišius 5 % OPC gautas didesnis nei be OPC, tačiau didesnis OPC kiekis didesnės įtakos neturėjo – gniuždymo stipris liko panašus (36 pav.). Taip gali būti, kadangi šie BBA turi didelį kiekį šarmų (K ir Na), o esant aukštam šarmingumui kalcis turi kur kas mažesnę įtaką formuojantis galutiniam produktui.

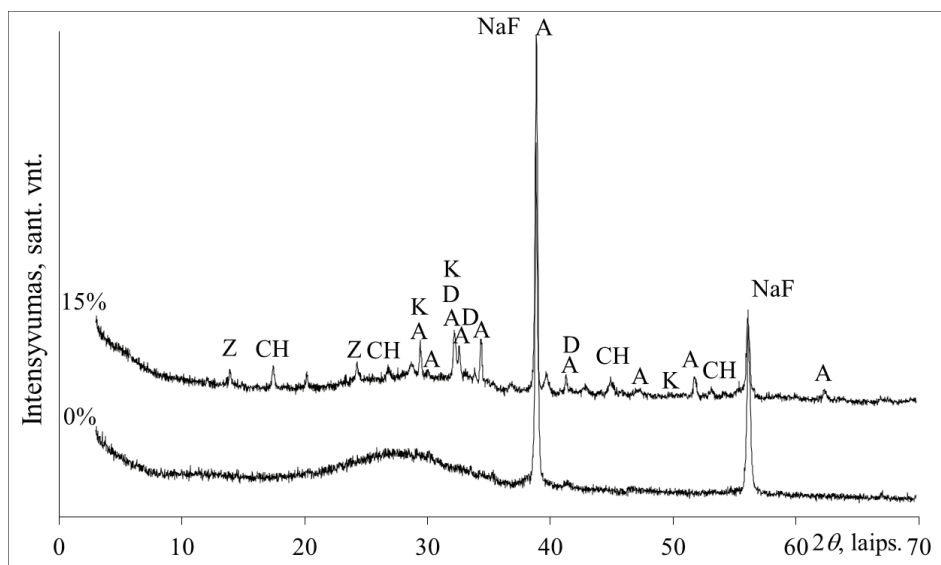
PWS bandiniai buvo patys silpniausi, tačiau OPC priedas nežymiai, bet pagerino bandinių stiprį (36 pav.).



37 pav. FA bandinių su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % OPC XRD analizė. Žymės: Z – natrio ceolitas (31-1270); M- mulitas (84-1205), A – alitas (13-272), K – kalcio hidrosilikatas (33–306), Q – kvarcas (78–1252)



38 pav. BBA bandinių su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % XRD analizė. Žymės: Q – kvarcas (78–1252), CC – kalcitas (81-2027), K – kalcio hidrosilikatas (33-306), CH – portlanditas (44-1481)



39 pav. PWS su 0 % (kontrolinis) ir su 15 % XRD analizė. Žymės: Z – natrio ceolitas (31-1270); A – alitas (13-272), K – kalcio hidrosilikatas (33-306), Q – kvarcas (78-1252), NaF – viliaumitas (4-793), CH – portlanditas (44-1481)

Geopolimerinio betono OPC15 bandinių gniuždymo stipris buvo pats didžiausias. Šių bandinių XRD analizės grafike (37 pav.) matomos smailės, priklausančio C-S-H kristalams (0,364; 0,279; 0,102 nm), susiformuojantiems hidratuojant OPC. Šis junginys prisideda prie stiprio augimo, kadangi tai yra pagrindinis portlandcemenčio hidratacijos produktas.

BBA bandiniuose OPC priedas neprisidėjo prie stiprio padidėjimo. XRD analizė (38 pav.) parodė naujai susiformavusį portlanditą (Ca(OH)_2) (0,263; 0,492; 0,179 nm) – santykinai silpną junginį, nedalyvaujantį formuojantis geopolimerinei struktūrai. Prie to taip pat prisidėjo ir tai, kad BBA buvo daug CaO (48,98%) ir paprasčiausiai nebuvo pakankamai SiO_2 reaguoti, šio junginio BBA buvo tik 22,39 %, kai FA buvo 49,47 %.

Nepaisant to, kad PWS bandiniai buvo patys silpniausi, kaip ir FA bandiniai naudojant OPC priedą, gniuždymo stipris buvo didesnis. Pagal XRD analizę (39 pav.) galima teigti, kad gniuždymo stipris didėjo dėl papildomo ceolitų ir C-S-H formavimosi sistemoje. Taip pat, naudojant OPC priedą, formavosi naujų fazių: natrio ceolitas ($10\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,68\text{SiO}_2\cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$) (0,367; 0,636; 0,259 nm) ir portlanditas (Ca(OH)_2) (0,263; 0,492; 0,179 nm).

OPC gali būti sėkmingai naudojamas kaip priedas geopolimeriniame betone, gerinti mechanines betono savybes. Esant OPC, didėja lenkimo ir gniuždymo stipriai. Didžiausias gniuždymo stipris priklauso FA bandiniams po 28 parų, šio

geopolimerinio betono gniuždymo stipris siekė 29,67 MPa, o pakeitus 15 % FA masės OPC, pasiektas 50,99 MPa gniuždymo stipris.

FA bandiniai su 5 % OPC priedu greičiau pasiekė savo galutinį gniuždymo stiprį: po 14 parų gniuždymo stipris siekė 98 % galutinės vertės, kai bandiniai be OPC siekė tik 61 %. FA bandinių gniuždymo stipris 10 % FA pakeitus OPC sumažėjo. Taip gali būti dėl susiformavusio modifikuoto ceolito, dėl kurio, anot literatūros, didėja vandens absorbcija.

Esant OPC, formuojasi kalcio hidrosilikatas – klinkerio hidratacijos produktas. PWS bandiniuose papildomai naudojant OPC susidarė papildomi ceolitai. Jei žaliavoje būna santykinai maži aktyvios formos SiO₂ ir esant CaO, kaip dažniausiai būna C klasės FA, OPC priedas teigiamos įtakos bandinių stiprumui neturėjo dėl Ca(OH)₂ formavimosi sistemoje.

3.2.2. Geopolimerinio betono mechaninės savybės

Betoniniai kubai pagaminti keturių sudėčių kartu naudojant smulkų ir stambų užpildus (15 lentelė).

15 lentelė. Geopolimerinio betono 1 m³ mišinių sudėtis papildomai naudojant skystą stiklą ir OPC

Ingredientas	Vnt.	0NS0PC	0NS15PC	50NS0PC	50NS15PC
Smėlis 0/4	kg	583,09			
Žvirgždas 4/16		728,86			
H ₂ O		238,10		119,05	
FA		719,14	611,27	719,14	611,27
NaOH		166,18		83,09	
Na ₂ SiO ₃		0,00		202,14	
OPC		0,00	107,87	0,00	107,87
Superplastiklis		0			12,63

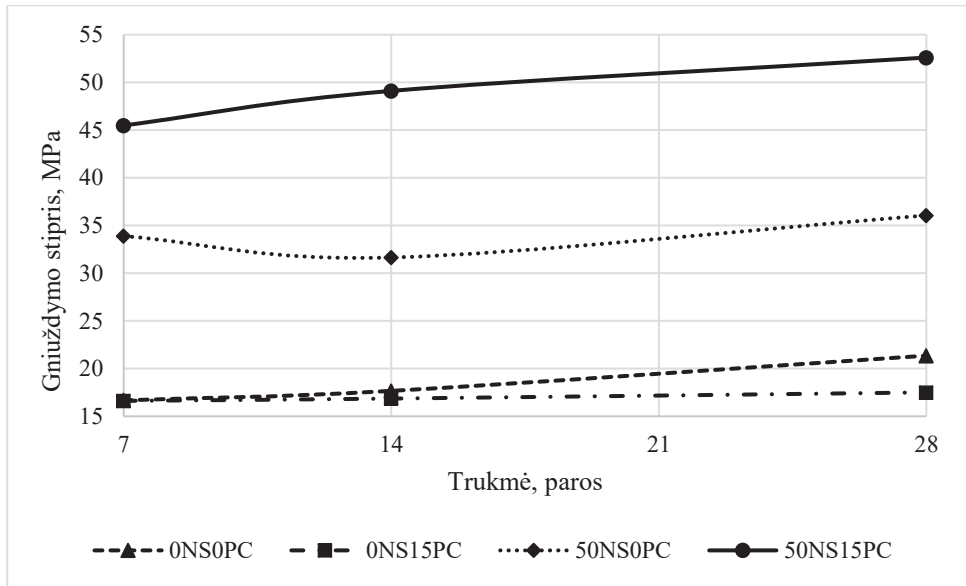
Tamprumo modulio tyrimui buvo reikalingos 40 × 40 × 160 mm prizmės. Dėl mažesnių gabaritų šiems bandiniams negalima naudoti stambaus užpildo, todėl naudotų skiedinio bandinių mišinys skyrėsi nuo betono (16 lentelė).

16 lentelė. Geopolimerinio skiedinio prizmių sudėtys papildomai naudojant skystą stiklą ir OPC. Medžiagų kiekiai 1 m³ mišinio

Ingredientas	Vnt.	0NS0PC	0NS15PC	50NS0PC	50NS15PC
Smėlis 0/4	G	1758			
H ₂ O		319		160	
FA		964	819	964	819
NaOH		223		111	
Na ₂ SiO ₃		0		135	
OPC		0	145	0	145
Superplastiklis		0			13

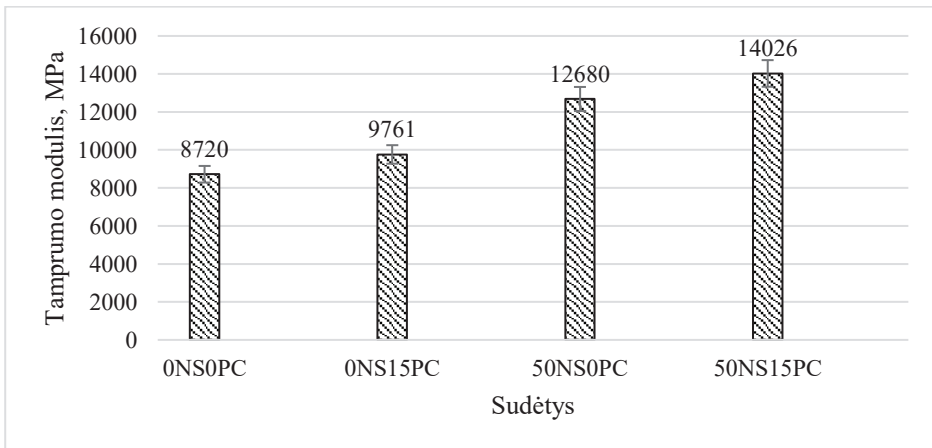
50NS15PC sudėčiai buvo būtina naudoti superplastiklį, kadangi kartu sudėtyje esant portlandcemenčio priedui ir skystam stiklui mišinys greitai prarasdavo slankumą. Tyrime naudotas modifikuotų polimerų superplastiklis „Schomburg Remicrete SP56“.

Skirtingos betono bandinių sudėtys lėmė skirtingą gniuždymo stiprį (40 pav.). 0NS0PC bandinių gniuždymo stipris buvo didesnis už bandinių, kuriuose 15 % FA pakeista OPC (0NS15PC), nors ir tankis šios sudėties betono buvo pats didžiausias (40 pav.) – 2084,22 kg/m³, kai 0NS0PC – 2042,6 kg/m³. Toks rezultatas yra atvirksčias skiedinio bandinių stiprumui, kai 15 % OPC priedas padidino gniuždymo stiprį nuo 29,67 MPa (kontroliniai bandiniai) iki 50,99 MPa (bandiniai su priedu) (40 pav.). Skiedinio bandinių sudėtis skyrėsi tik tuo, kad juose nebuvo stambaus užpildo, o toks didelis gniuždymo stiprio skirtumas galėjo būti nulemtas skirtingų laikymo sąlygų: skiedinio bandiniai laikyti 60 °C temperatūroje visą bandymo laiką – 28 paras, tuo tarpu betono bandiniai, siekiant mažinti gamybos sąnaudas, tik pirmąsias 48 valandas. Trumpesnis laikymo aukštesnėje temperatūroje laikas betoniniams bandiniams parinktas siekiant mažinti energijos sąnaudas gamyboje – 28 paras laikyti bandinius aukštoje temperatūroje būtų pernelyg brangu ir neekologiška. Nors literatūroje ir nurodoma, kad OPC hidratacijos metu išsiskirianti šiluma skatina FA aktyvumą ir į sistemą įvestas Ca turėtų mažinti reikalingą temperatūrą aktyvacijai ir formuodamas C-A-S-H gelį stiprinti struktūrą, tačiau aktyvuojant NaOH tirpalu norimo rezultato nėra.



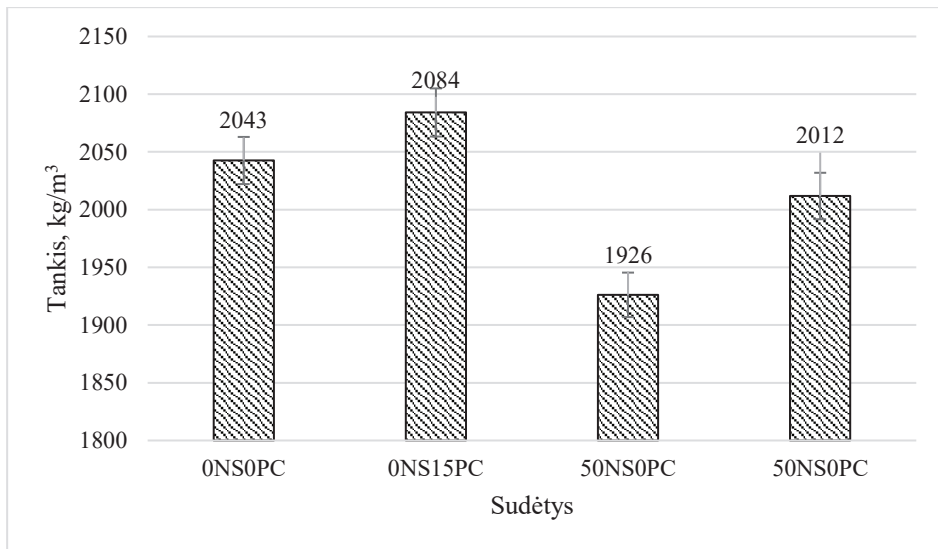
40 pav. NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ tirpalais aktyvuoto betono bandinių gniuždymo stipriai

Nors 50NS0PC ir 50NS15PC betono bandinių tankis buvo mažesnis už 0NS0PC ir 0NS15PC bandinių tankį, 1926,2 kg/m³ ir 2011,8 kg/m³ atitinkamai (42 pav.), jų gniuždymo stipris buvo daug didesnis. Keičiant 15 % FA masės OPC ir aktyvuojant NaOH / Na₂SiO₃ tirpalu gautas didesnis gniuždymo stipris: po 28 parų 50NS0PC gniuždymo stipris buvo 36,05 MPa, 50NS15PC po 28 parų betono stipris pasiekė 52,60 MPa, taip pat šios betono sudėties bandinių tamprumo modulis didžiausias – 14 GPa (41 pav.).



41 pav. NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ tirpalais aktyvuoto skiedinio prizmių statinio tamprumo modulio reikšmės

Vertėtų pažymėti, kad didžiąją dalį gniuždymo stiprio bandiniai yra įgavę po 7 parų – vėliau stipris keičiasi nedaug, tik 0NS0PC ir 50NS15PC sudėčių betono bandinių stiprumas palengva didėjo. Nors gali pasirodyti, kad 50NS0PC sudėties bandinių gniuždymo stipris po 14 parų sumažėja, tačiau tai nežymus sumažėjimas, atsiradęs dėl matavimo paklaidų. Šios sudėties betonas įgijo savo stiprį per pirmąsias 7 paras ir po to liko maždaug apie 33 MPa.

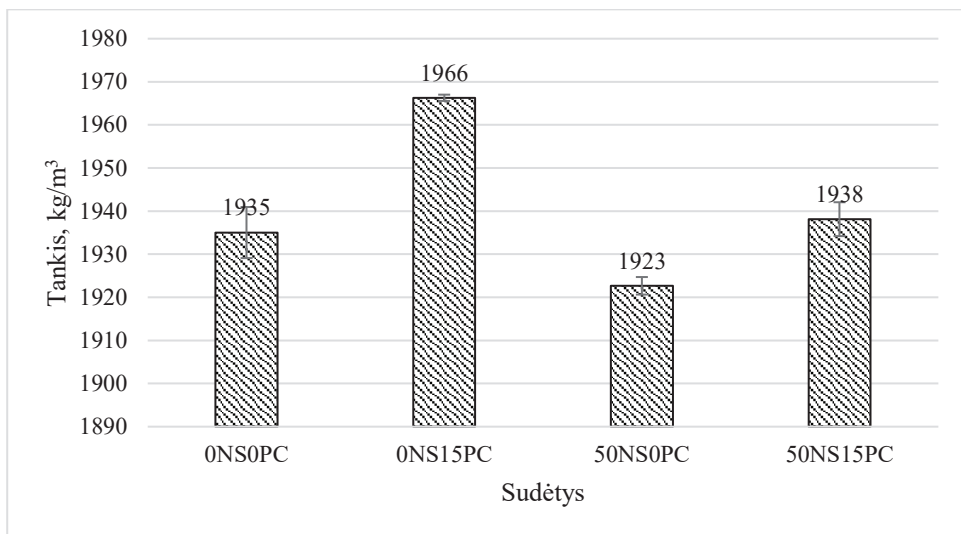


42 pav. NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ tirpalais aktyvuoto lakiųjų pelenų betono tankis

Naudojant Na₂SiO₃ kartu su NaOH aktyvatoriaus tirpale užtikrintas OPC teigiamas poveikis gniuždymo stipriui, tokiu būdu bandinius galima kietinti aukštesnėje (60 °C) temperatūroje trumpesnę laiką, tai yra 24 ar 48 val. Tai, kad rišimasis prasideda kambario temperatūroje, patvirtina pagal LST EN 196-3 standartą atliktas rišimosi trukmių nustatymo bandymas. 50NS15PC geopolimerinė tešla pradeda rištis praėjus 15 min., o baigia po 45 min., norint tokį betoną taikyti praktikoje reikėtų naudoti lėtiklius. 50NS0PC cementinė tešla rištis baigė po 24 valandų kambario temperatūroje, o 0NS0PC ir 0NS15PC rišimosi trukmę matuoti buvo netikslinga, nes kambario temperatūroje šios medžiagos nesiriša.

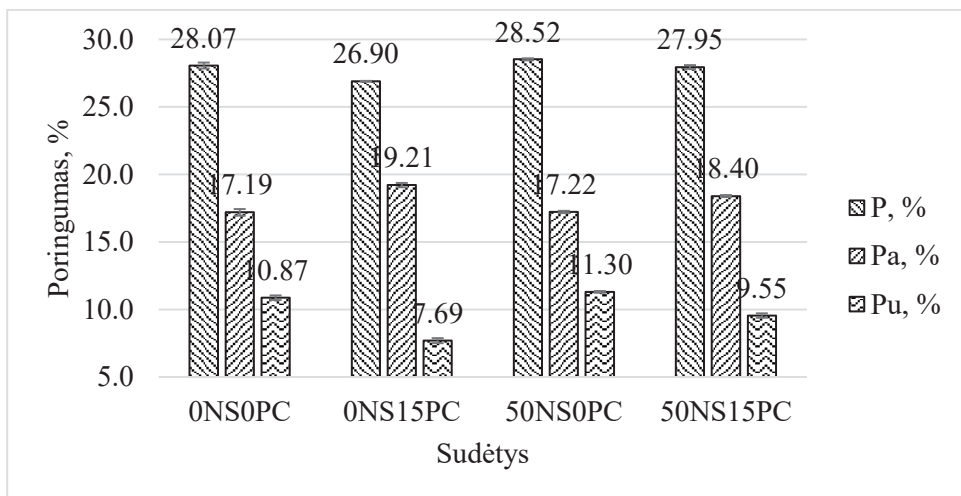
3.2.3. Geopolimerinio betono struktūros savybės

Poringumo nustatymui pagal vandens įgėrį naudotos tos pačios prizmės kaip ir tamprumo modulio nustatymui, jų sudėtis aprašyta ankstesniame skyriuje. Poringumo tyrimui skirtų skiedinio bandinių tankis (52 pav.) atspindi tas pačias tendencijas, kaip ir betoninių badinių tankis (43 pav.) – OPC didina tankį, o skystas stiklas aktyvatoriuje – mažina.



43 pav. Šarmu aktyvuoto skiedinio tankis

Poringumas – viena iš svarbiausių savybių, lemiančių medžiagos ilgaamžiškumą, kuo jis mažesnis, tuo mažiau galimybių į betoną prasiskverbti pavojingoms medžiagoms. Lyginant bandinius su OPC ir be, matyti, kad aktyvuojant tiek paprastu NaOH tirpalu, tiek NaOH ir Na₂SiO₃ mišiniu, gaunamas poringumo, daugiausiai uždaro, sumažėjimas (44 pav.). Aktyvuojant NaOH tirpalu uždaras poringumas mažėja nuo 10,9 % iki 7,7 %, o su NaOH / Na₂SiO₃ tirpalu – uždaras poringumas mažėja nuo 11,3 % iki 9,6 %.



44 pav. NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ tirpalais aktyvuoto skiedinio bandinių poringumas. P – bendras poringumas, %; Pa – atviras poringumas, %; Pu – uždaras poringumas, %

Kita pastebėta tendencija yra ta, kad aktyvatoriaus tirpale naudojant skystą stiklą (Na_2SiO_3) poringumas didėja, lyginant analogiškos sudėties bandinį be šios medžiagos aktyvatoriaus tirpale. 0NS0PC bendras poringumas siekė 28,1 %, uždaras – 10,9 %, o 50NS0PC bendrasis poringumas siekė 28,5 % ir uždaras 11,3 %. 0NS15PC bendras poringumas siekė 26,9 %, o uždaras 7,7 %, tuo tarpu 50NS15PC atviras poringumas buvo 28,0 % ir uždaras 9,6 %. Tokie poringumo rezultatai koreliuoja tiek su skiedinio, tiek betono bandinių tankiu – OPC tankina struktūrą, o skystas stiklas – mažina tankį.

3.2.4. Geopolimerinio betono atsparumas šarminiai korozijai

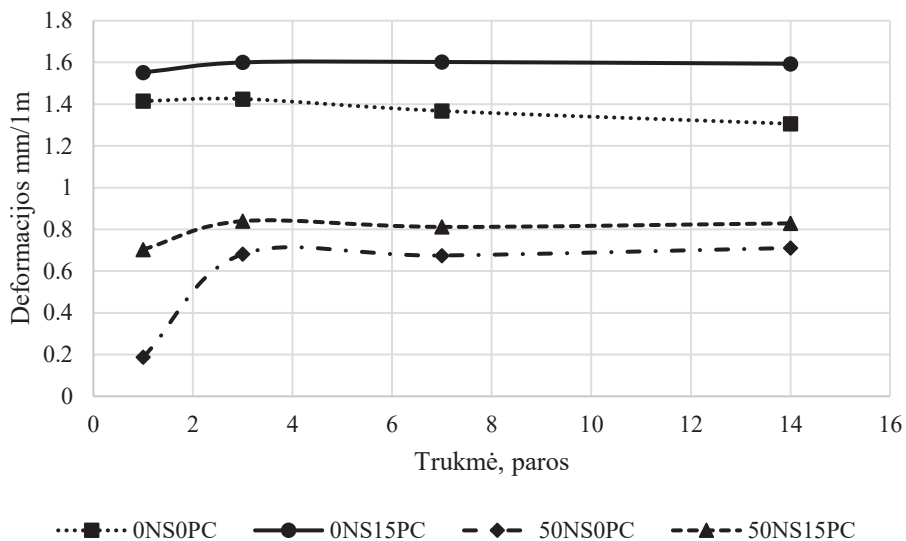
Šarminė korozija (ASR) – betono korozijos rūšis dažniausiai pasireiškianti plečiančiomis deformacijomis, matomu plyšių tinklu ant betono paviršiaus ir lauk išspausdomis reakcingomis užpildo dalelėmis. Šių požymių buvo ieškoma siekiant išsiaiškinti, ar šarminė korozija yra pavojinga šarmu aktyvuotiems betonams.

ASR tyrimui taip pat reikalingos prizmės, tačiau jos skyrėsi savo sudėtimi. Bandiniuose tikslingai buvo didinamas užpildo reakcingumas, siekiant sudaryti palankias sąlygas šarminiai korozijai – tam tikslui buvo į sudėtį įmaišytas trupintas stiklas (17 lentelė).

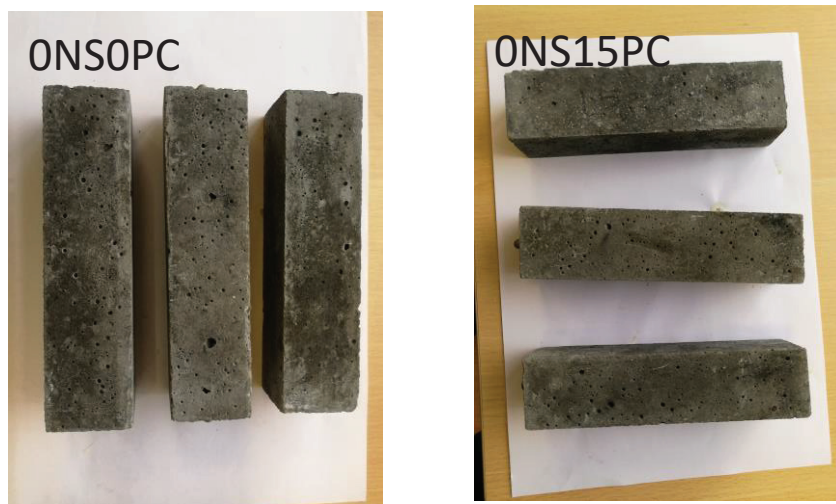
17 lentelė Šarminės korozijos bandymui skirtų bandinių ($40 \times 40 \times 160$ mm prizmių) 1 m^3 sudėtis

Sudėtis	vnt.	0NS0PC	0NS15PC	50NS0PC	50NS15PC
Smėlis 0/4	kg	1491			
H_2O		319		160	
FA		740	740	740	595
NaOH		223		111	
Stiklas 4/2		176		176	
OPC		0	145		145
Na_2SiO_3		0	0	271	

Bandinių plėtimosi deformacijos šarminės korozijos tyrime labiausiai priklausė nuo aktyvatoriaus tirpalo (45 pav.). Bandiniuose, kuriuose buvo naudotas paprastas NaOH tirpalas, palyginus greitai pasirodė plėtimosi deformacijos, jau po pirmosios paros 0NS0PC bandiniai išsiplėtė apie 1,41 mm/1 m, bandiniai su FA ir OPC (0NS15PC) – 1,55 mm/1 m. Tolesnėje bandymo eigoje bandiniai daugiau nesiplėtė. Šie bandiniai iš karto viršijo standarte nurodytą ribą, kuri neleidžia bandiniams plėstis daugiau kaip 1 mm/1 m per 14 bandymo parų.

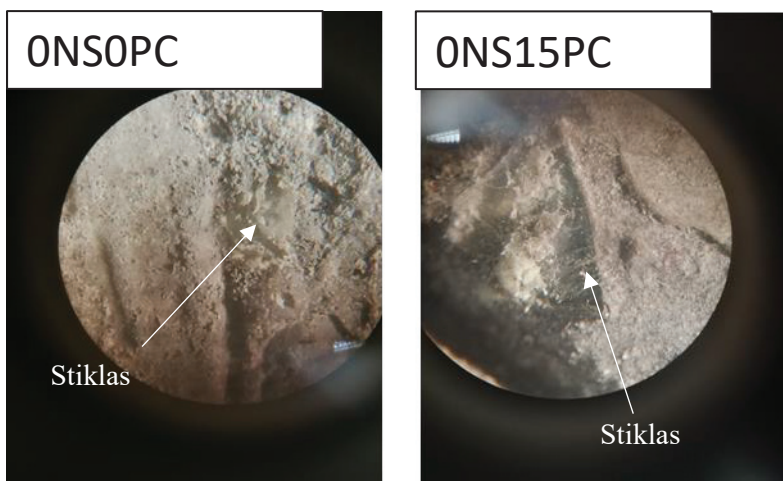


45 pav. NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ tirpalais aktyvuotų bandinių plėtimosi deformacijos



46 pav. Šarminės korozijos tyrimui skirti bandiniai tyrimui pasibaigus. Bandinių paviršius lygus, be išstumtų lauk reakcingų dalelių ir be plyšių tinklo

Bandiniuose, aktyvuotuose NaOH / Na₂SiO₃ tirpalu, plėtimosi deformacijos buvo kur kas mažesnės ir neviršijo standarte nurodytos ribos, 50NS0PC sudėties bandinių deformacijos siekė 0,71 mm/1 m, o 50NS15PC – 0,83 mm/1 m. Bandiniai su NaOH / Na₂SiO₃ tirpalu plėtėsi lėčiau – jie savo maksimalias deformacijas pasiekė per 3 paras ir po to nebesideformavo.



47 pav. Reaktyviosios stiklo dalelės šarminės korozijos tyrimo bandinių paviršiuje

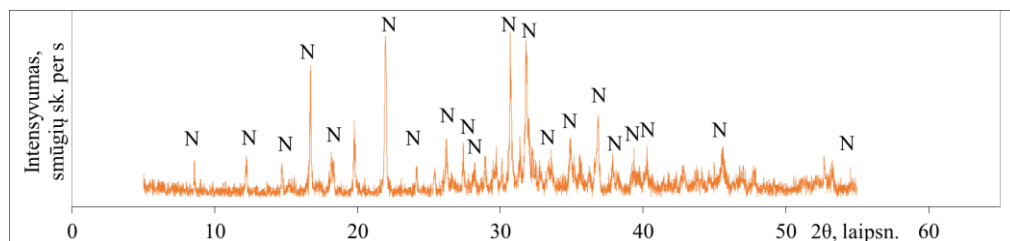
Kiti išorinių šarminę koroziją išduodantys požymiai nebuvo pastebėti net ir bandiniuose su didžiausiomis deformacijomis (46 ir 47 pav.). Ant bandinių paviršiaus nesusidarė jokių įtrūkimų, o reaktyvios dalelės nebuvo išstumtos.

3.2.5. Geopolimerinio betono karbonizacija

Atlikti tyrimai rodo, kad karbonizacijos reakcija porų tirpale vyksta dviem etapais:

- (1) natrio karbonizacija į natrio karbonatą;
- (2) natrio karbonato / bikarbonato pusiausvyros susiformavimas.

Teigiama, kad geopolimerinio betono karbonizacija nekelia korozijos pavojaus, kadangi porų tirpalo šarmingumas išlieka didesnis nei 9 pH.



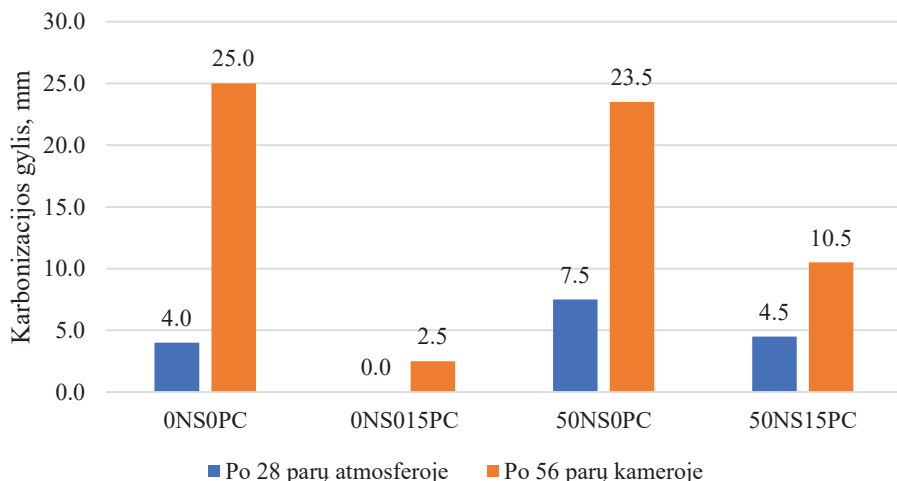
48 pav. Išnašų ant geopolimerinio betono bandinių XRD analizė. N – natrio karbonatas (76-1108)



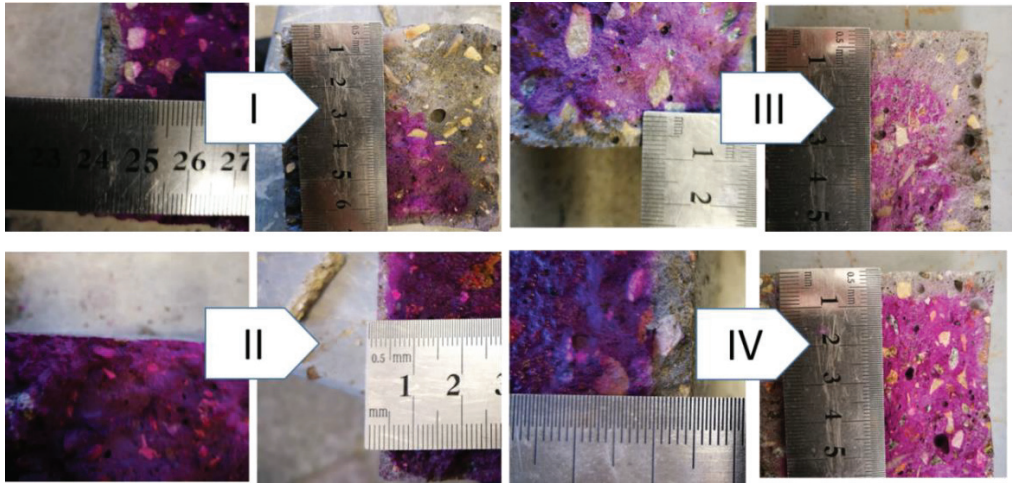
49 pav. Natrio karbonato išnašos ant geopolimerinio betono bandinių

Tačiau, veikiant atmosferai, iš geopolimerinio betono bandinių, tirtų 3.7 skyriuje, išsiskyrė baltos išnašos (49 pav.). XRD analizė (48 pav.) parodė, kad tai natrio karbonatas, susidaręs geopolimeriniame betone esančiam šarmo pertekliui reaguojant su atmosferos CO_2 . Paviršiuje pasirodančios išnašos – dažnai pasitaikanti problema tarp geopolimerinių betonų. Bandiniuose iš BBA natrio karbonato išsiskyrė ypač daug greičiausiai dėl to, kad jų sudėtyje jau buvo šarmų ir taip pat dėl kitų šios medžiagos savybių, pvz., poringumo.

Įvertinti karbonizacijos poveikį papildomai atliktas pagreitintas karbonizacijos tyrimas. Po 56 parų bandinių (betoninių kubų) laikymo 1 % CO_2 koncentracijoje išmatuotas karbonizacijos gylis.



50 pav. Šarmu aktyvuoto betono bandinių karbonizacijos gylis



51 pav. Bandiniai po karbonizacijos bandymo, apipurkšti fenolftaleino tirpalu. Violetinės zonos – nekarbonizavusi dalis. Žymos: I – 0NS0PC, II – 0NS15PC, III – 50NS0PC, IV – 50NS15PC

Išmatavus karbonizacijos gylį, visų sudėčių bandiniams pastebėtos gana aiškios tendencijos (50 ir 51 pav.). Pirmiausia, bandiniuose, kurių sudėtyje naudotas OPC, karbonizavusios dalies gylis yra kur kas mažesnis. 0NS15PC sudėties bandiniuose po 28 parų karbonizacijos paveikto sluoksnio išvis nebuvo, o praėjus bandymui tesiekė tik 2,5 mm. Bandiniuose be OPC po bandymo karbonizacijos sluoksnis buvo 25 mm gylio. Priešingą efektą nei OPC turėjo aktyvatorius, turintis skysto stiklo. Bandiniuose karbonizacijos paveiktas sluoksnis buvo kiek didesnis, tačiau 50NS15PC sudėties bandinyje OPC turėjo kompensuojamąjį poveikį ir bandymo metu karbonizacijos paveiktas sluoksnis pagilėjo tik per 2,5 mm.

Gauti rezultatai koreliuoja su medžiagos poringumu: sudėtyje esant OPC mažėjo poringumas ir tuo pačiu karbonizacijos gylis. Skystam stiklui didinant šiuos parametrus OPC veikė kaip balansuojantis veiksnys.

Nors esant didesniai poringumui greičiau vyksta karbonizacija, ne visos poros turi vienodą poveikį. Pavojingiausios poros, leidžiančios CO₂ prasiskverbimą yra tos, kurių diametras yra tarp 50–150 nm (Pasupathy ir kt., 2016). Tokio dydžio porų pagal MIP rasta BBA bandiniuose – juose ir buvo daugiausiai natrio karbonato išskyrų.

Geopolimerinio akmens iš FA, BBA ir PWS tyrime (skyrius 3.1.2) atlikta MIP porų pasiskirstymo analizė rodo, kad geopolimerinio rišamosios medžiagos bandiniai iš BBA turi nemažai porų šiame intervale (apie 0,05 cm³/g), šios sudėties bandiniuose pasirodė didžiausias kiekis natrio karbonato išskyrų ant paviršiaus. Tokią hipotezę patvirtina Pasupathy ir kt. (2016) tyrimas, kuriame bandiniuose, kurie turėjo didelį poringumą šiame intervale, CO₂ prasiskverbė giliausiai.

Bandinių su lakiisiais pelenais ir AlF_3 gamybos atlieka poringumas šiame intervale buvo kur kas mažesnis (apie $0,012 \text{ cm}^3/\text{g}$ ir apie $0,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ atitinkamai), paviršiuje natrio bikarbonato išskyrų pasirodė kur kas mažiau.

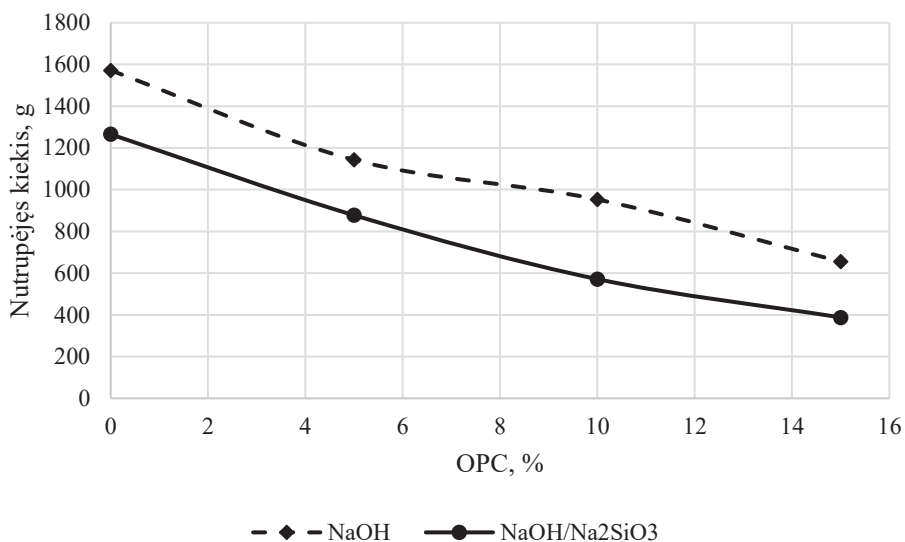
3.2.6. Geopolimerinio betono atsparumas cikliškam užšalimui / atšilimui

OPC įtakai šalčiui įvertinti papildomai suformuoti bandiniai su 5 % ir 10 % OPC priedu (18 lentelė). Naujos sudėtytys taip pat aktyvuotos NaOH ir NaOH / Na_2SiO_3 mišiniais. Sudėtyje esant didesniai OPC kiekiui didėja šarmais aktyvuoto betono atsparumas užšalimo / atšilimo ciklams (52 pav.). Sudėtyje nesant OPC nubyrejusios medžiagos kiekis NaOH tirpalu aktyvuotame betone siekė $1,571 \text{ kg}/\text{m}^2$, o aktyvuotame su NaOH ir Na_2SiO_3 mišiniu – $1,265 \text{ kg}/\text{m}^2$. Bandiniuose, aktyvuotose NaOH tirpalu, reikėjo 10 % OPC kiekio, kad būtų tenkinamas atsparumo reikalavimas $<1,0 \text{ kg}/\text{m}^2$, o bandiniams, aktyvuotiems NaOH ir Na_2SiO_3 mišiniu, – 5 %. Betono, aktyvuoto NaOH tirpalu, atsparumą galima paaiškinti OPC savybe didinti struktūros tankį ir mažinti poringumą, o bandiniai, aktyvuoti NaOH ir Na_2SiO_3 mišiniu, buvo kur kas stipresni, ir betonas galėjo geriau atlaikyti susidarančius įtempius.

Rezultatai rodo, kad verta aktyvuoti aliumosilikatinę žaliavą maišytu NaOH ir Na_2SiO_3 (skysto stiklo) aktyvatoriaus tirpalu. Taip pat mišinyje kartu su skystu stiklu dalį FA masės pakeitus OPC priedu, gaunama tankesnė medžiaga ir didėja struktūros stiprumas, todėl labai pagerėja šarmu aktyvuoto betono atsparumas cikliškam užšalimo / atšilimo poveikiui.

18 lentelė. Šarmu aktyvuoto betono su skystu stiklu ir OPC 1 m^3 mišinio sudėtis atsparumo cikliškam užšalimui / atšilimui bandiniams

Ingredientas	Vnt.	0NS5PC	0NS10PC	50NS5PC	50NS10PC
Smėlis 0/4	kg	583,09			
Žvirgždas 4/16		728,86			
H_2O		238,10		119,05	
FA		683,18	650,83	683,18	650,83
NaOH		166,18		83,09	
Na_2SiO_3		0,00		202,14	
OPC		39,96	72,31	39,96	72,31



52 pav. Betoninių bandinių, aktyvuotų NaOH ir NaOH / Na₂SiO₃ mišiniu, paviršinio šaldymo bandymo rezultatai

3.2.7. Skyriaus išvados

- I. NaOH ir Na₂SiO₃ aktyvatoriai yra kur kas veiksmingesnis nei grynas NaOH tirpalas. Aktyvuojant lakiuosius pelenus NaOH ir Na₂SiO₃ mišiniu stipris yra 15 MPa didesnis, nei aktyvuojant vien NaOH tirpalu, o aktyvuojant lakiuosius pelenus su OPC priedu NaOH ir Na₂SiO₃ mišiniu stipris didėja daugiau nei 35 MPa.
- II. OPC priedas didina šarmu aktyvuoto betono gniuždymo stiprį aktyvuojant NaOH ir Na₂SiO₃ tirpalu. Toks mišinys taip pat geba rišti ir kambario temperatūroje. Aktyvatoriaus tirpale nesant Na₂SiO₃ OPC priedas mažina gniuždymo stiprį.
- III. Naudojant kombinuotą aktyvatorių pastebėta, kad didėja medžiagos atsparumas šarminiai korozijai ir nors betonas greičiau ir geriau rišasi, tačiau didėja struktūros poringumas, mažėja tankis, todėl naudinga su kombinuotu aktyvatoriumi dalį aliumosilikatinės medžiagos (FA) pakeisti OPC. Su OPC mažėja poringumas, didėja tankis ir kartu didėja betono atsparumas karbonizacijai ir cikliškam užšalimui ir atšilimui.

4. IŠVADOS

1. Medžiagų proporcijos turi būti tokios, kad jose esančių Na_2O ir SiO_2 molinis santykis būtų 2,0. Santykiui esant didesniai nei 2,3, nepakanka sistemoje šarmų geopolimerizacijos reakcijoms, o mažesniai nei 1,5 – sistemoje prasideda natrio junginių karbonizacija. Į sistemą įvestas papildomas $\text{Al}(\text{OH})_3$ geopolimerizacijos reakcijose dalyvavo nepakankamai ir nesudarė papildomų geopolimerinių junginių.
2. Naudojant portlandcemenčio priedą, formuojasi tankesnė, homogeniškesnė geopolimerų mikrostruktūra, turinti ir portlandcemenčio hidratacijos produktų. Todėl geopolimerinio akmens bandinių su portlandcemenčio priedu gniuždymo stipris buvo ženkliai didesnis (12 % prieaugis lyginant su gryno FA geopolimeriniu akmeniu po 28 parų).
3. Išlaikant bandinius 60 °C temperatūroje 28 paras, OPC priedas didino smulkiagrūdžio betono bandinių, gamintų iš FA ir PWS, gniuždymo stiprį iki 71 %. Stiprio didėjimas sietinas su tankesne struktūra ir kalcio inkorporavimu į aktyvacijos reakcijos produktą.
4. NaOH ir Na_2SiO_3 tirpalu aktyvuotas FA betonas su OPC pasižymėjo geresniu atsparumu cikliškam užšalimui / atšilimui, karbonizacijai, šarminei korozijai ir didesniu gniuždymo stipriu. Tik esant Na_2SiO_3 OPC didino gniuždymo stiprį: be Na_2SiO_3 bandinių su OPC gniuždymo stipris buvo 17,51 MPa, tuo tarpu aktyvatoriuje esant Na_2SiO_3 bandinių gniuždymo stipris buvo 52,6 MPa. Taip pat toks mišinys ima rišti kambario temperatūroje. Sistemoje esant OPC priedui tankinama bandinių struktūra, kas kompensuoja didesnę struktūros poringumą, aktyvuojant Na_2SiO_3 . Dėl to tokios sudėties betono bandiniai pasižymi didesniu ilgaamžiškumu:
 - 1) mažesnėmis plėtimosi deformacijomis bandiniams esant palankiomis sąlygomis vykti betono šarminei korozijai;
 - 2) plonesniu karbonizacijos paveiktu sluoksniu;
 - 3) mažesniu nutrupėjusios medžiagos kiekiu dėl cikliško užšalimo / atšilimo.
5. Nustatyta, kad geriausios šarmu aktyvuoto betono savybės gautos naudojant FA su 15 % OPC priedu. Mišinį rekomenduotina aktyvuoti su 17 mol/l NaOH tirpalu ir Na_2SiO_3 mišiniu (santykis 1:1). Užpildo ir rišklio santykis 2:1.

5. NAUDOTA LITERATŪRA

1. A. Fernández-Jiménez, Sobrados, I., Palomo, A., ir Sanzb, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1–3), 111–119.
2. A. Palomo, Blanco-varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazquez, T., ir Grutzeck, M. W. (1999). Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 29(7), 997–1004.
3. Abdalqader, A., ir Al-Tabbaa, A. (2015). Sustainable Binder Based on Sodium Carbonate- Activated Fly Ash / Slag and Reactive Magnesia. *International Concrete Sustainability Conference*.
4. Abdalqader, A. F., Jin, F., ir Al-tabbaa, A. (2016). Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 113, 66–75. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.010>
5. Abdul Rahim, R. H., Rahmiati, T., Azizli, K. A., Man, Z., Nuruddin, M. F., ir Ismail, L. (2014). Comparison of Using NaOH and KOH Activated Fly Ash-Based Geopolymer on the Mechanical Properties. *Materials Science Forum*, 803(September), 179–184. Retrieved from <http://www.scientific.net/MSF.803.179>
6. Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.003>
7. Ain, N., Sani, M., Man, Z., Shamsuddin, R. M., Azizi, K., ir Ku, K. Z. (2016). Determination of Excess Sodium Hydroxide in Geopolymer by Volumetric Analysis. *Procedia Engineering*, 148, 298–301. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.621>
8. Albitar, M., Mohamed Ali, M. S., Visintin, P., ir Drechsler, M. (2017). Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Construction and Building Materials*, 136, 374–385. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>
9. Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., ir Salem, H. A. (2016). Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials*, 123, 581–593. Elsevier Ltd.
10. Aplinkos apsaugos agentūra Taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimas Nr. 6/11/T-K.6-12/2016. (2016). . Retrieved from http://gamta.lt/files/TIPK_Leidimas.pdf
11. Arbi, K., Nedeljkovic, M., Zuo, Y., ir Ye, G. (2016). A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, 5439–5453.
12. Assi, L. N., Eddie Deaver, E., ir Ziehl, P. (2018). Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly Ash-Based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 167, 372–

380. Elsevier Ltd.

13. ASTM C618, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. (n.d.). West Conshohocken, PA, USA: ASTM international.
14. Bai, Y., Milestone, N. B., Collier, N. C., Basheer, P. A. M., ir Rashad, A. M. (2012). Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement and Concrete Composites*, 37, 20–29. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>
15. Bakharev, T., Sanjayan, J. G., ir Cheng, Y. (2001). Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali - aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 31, 331–334.
16. Bernal, S. A., Provis, J. L., Mejía de Gutiérrez, R., ir van Deventer, J. S. J. (2014). Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 48(3), 653–669.
17. Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., San Nicolas, R., ir van Deventer, J. S. J. (2014). Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 48(3), 517–529.
18. Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., ir Mejía De Gutierrez, R. (2011). Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), 46–54. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>
19. Bernal, S., San Nicolas, R., Provis, J., ir van Deventer, J. S. J. (2015). Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate / sodium silicate activator. *Advances in cement research*, 1–12.
20. Berra, M., Mangialardi, T., ir Paolini, A. E. (2015). Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 76, 286–296. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>
21. Bilek, V., Hurta, J., Done, P., ir Zidek, L. (2016). Development of alkali-activated concrete for structures – Mechanical properties and durability. *Perspectives in Science*, 7, 190–194. Elsevier GmbH. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213020915000762>
22. Blissett, R. S., ir Rowson, N. A. (2012). A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97, 1–23. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
23. Bougara, A., Lynsdale, C., ir Milestone, N. B. (2010). Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. *Cement and Concrete Composites*, 32(4), 319–324. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.12.002>
24. Brough, A. R., ir Atkinson, A. (2002). Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars - Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 32(6), 865–879.

25. Chen, L., Wang, Z., Wang, Y., ir Feng, J. (2016). Preparation and Properties of Alkali Activated. *Materials*, 9(767), 1–12.
26. Chen, S. G., Li, X. J., Wang, Q. Y., Jia, L. T., ir Wei, Y. J. (2017). Influence of Alkali activator Dosage on Strength of CFBC Fly Ash Based Geopolymer. *2017 World of Coal Ash (WOCA) Conference*.
27. Chen, W., Hong, J., ir Xu, C. (2015). Pollutants generated by cement production in China, their impacts, and the potential for environmental improvement. *Journal of Cleaner Production*, 103, 61–69. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.048>
28. Cho, Y. K., Yoo, S. W., Jung, S. H., Lee, K. M., ir Kwon, S. J. (2017). Effect of Na₂O content, SiO₂/Na₂O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 145, 253–260.
29. Collins, F. G., ir Sanjayana, J. G. (1999). Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(3), 455–458.
30. Criado, M., Fernández-Jiménez, A., ir Palomo, A. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1–3), 180–191.
31. Criado, M., Palomo, A., ir Fernández-Jiménez, A. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16), 2048–2054.
32. Davidovits, J. (1994). Properties of Geopolymer Cements. *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes* (pp. 1–19).
33. Davidovits, J. (2005). *Geopolimer, green chemistry and sustainable development solutions*. (J. Davidovits, Ed.). Saint-Quentin: Institut Geopolymere.
34. Davidovits, J. (2013a). *Geopolymer Cement*. Saint-Quentin.
35. Davidovits, J. (2013b). *Geopolymer cement*, (0), 1–11.
36. Davidovits, J. (2014). Webinar Spring 2014: Geopolymer Web Workshop. *Geopolymer Institute*.
37. Davidovits, J. (2017). Why Alkali-Activated Materials are NOT Geopolymers? *Geopolymer Institute*.
38. Davidovits, P. J. (2002). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . *Geopolymer 2002 Conference* (pp. 1–16).
39. Deb, P. S., Nath, P., ir Sarker, P. K. (2014). The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Materials and Design*, 62, 32–39. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.001>
40. Diaz, E. I., Allouche, E. N., ir Eklund, S. (2010). Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel*, 89(5), 992–996. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.012>

41. Donatello, S., Palomo, A., ir Fernández-Jimenez, A. (2013). Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na₂SO₄ as an Activator. *Journal of the American Ceramic Society*, 96, 900.
42. Feng, D., Provis, J. L., ir Deventer, J. S. J. van. (2011). Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2).
43. Fernández-Jiménez, A. M., Palomo, A., ir López-Hombrados, C. (2006). Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete. *ACI Materials Journal*, 103(2), 106–112.
44. Fernandez-Jimenez, A., ir Puertas, F. (2002). The alkali – silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*, 32, 1019–1024.
45. Fernández Jiménez, A. M. (2000). *Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso*. Universidad Autónoma de Madrid.
46. Fry, M. (2013). Cement, carbon dioxide, and the “necessity” narrative: A case study of Mexico. *Geoforum*, 49, 127–138. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoforum.2013.06.003>
47. Gábor Mucsi, Lakatos, J., Molnár, Z., ir Szabó, R. (2014). Development of geopolymer using industrial waste materials. *The 9th International Conference “ENVIRONMENTAL ENGINEERING.”* Vilnius.
48. Gao, X., Yu, Q. L., ir Brouwers, H. J. H. (2016). Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. *Construction and Building Materials*, 119, 175–184.
49. Garcia-Lodeiro, I., Fernandez-Jimenez, A., Blanco, M. T., ir Palomo, A. (2008). FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45(1), 63–72.
50. García-lodeiro, I., Maltseva, O., Palomo, Á., ir Fernández-jiménez, A. N. A. (2012). Cimenturi hibride alcaline partea I: Fundamente. Hybrid alkaline cements. Part: Fundamentals., 42(4), 330–335.
51. Garcia-lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-jiménez, A., ir Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels . Study in the ternary. *Cement and Concrete Research*, 41, 923–931.
52. Girskas, G., Skripkiunas, G., Šahmenko, G., ir Korjakins, A. (2016). Durability of concrete containing synthetic zeolite from aluminum fluoride production waste as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*, 117, 99–106.
53. Görhan, G., ir Kürklü, G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites Part B*, 58, 371–377.
54. Grinys, A., Bocullo, V., ir Gumuliauskas, A. (2014). Research of Alkali Silica Reaction in Concrete With Active Mineral Additives. *Journal Of Sustainable Architecture and Civil Engineering*, 1(6), 34–41. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.5755/j01.sace.6.1.6354>

55. Gunasekara, C., Law, D. W., ir Setunge, S. (2016). Long term permeation properties of different fly ash geopolymer concretes. *Construction and Building Materials*, 124, 352–362. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.121>
56. Hajimohammadi, A., Provis, J. L., ir Van Deventer, J. S. J. (2011). The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 210–216. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.02.001>
57. Hamidi, R. M., Man, Z., ir Azizli, K. A. (2016). Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. *Procedia Engineering*, 148, 189–193. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.568>
58. Haq, E. U., Padmanabhan, S. K., ir Licciulli, A. (2014). In-situ carbonation of alkali activated fly ash geopolymer. *Construction and Building Materials*, 66, 781–786. Elsevier Ltd.
59. Huntzinger, D. N., ir Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17(7), 668–675. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>
60. Huseien, G. F., Mirza, J., Ismail, M., ir Hussin, M. W. (2016). Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. *Construction and Building Materials*, 125, 1229–1240. Elsevier Ltd.
61. Islam, A., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., ir Bashar, I. I. (2014). The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer mortar. *Materials and Design*, 56, 833–841. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.080>
62. Ismail, I., A. Bernal, S., Provis, J. L., Nicolas, R. S., Brice, D. G., Kilcullen, A. R., Hamdan, S., et al. (2013). Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes. *Construction and Building Materials*, 48, 187–201.
63. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J. S. J. (1999). Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3932–3941. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1021/ie980804b>
64. Jaarsveld, J. G. S. va., Deventer, J. S. J. va., ir Lukey, G. C. (2003). The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. *Material Letters*, 57(7), 12272–1280.
65. Janotka, I., ir Krajci, L. (1995). The Properties of Mortar Using Blends with Portland Cement Clinker, Zeolite Tuff and Gypsum. *Ceramics*, 39(105).
66. Joseph, B., ir Mathew, G. (2012). Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete. *Scientia Iranica*, 19(5), 1188–1194.
67. Karthik, A., Sudalaimani, K., ir Vijaya Kumar, C. T. (2017). Investigation on

- mechanical properties of fly ash-ground granulated blast furnace slag based self curing bio-geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 149, 338–349. Elsevier Ltd.
68. Ke, X., Bernal, S. A., ir Provis, J. L. (2016). Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement and Concrete Research*, 81, 24–37. The Authors. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012>
 69. Kovalchuk, G., Fernandez-Jimenez, A., ir Palomo, A. (2008). Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Materiales De Construcción*, 58, 35–52.
 70. Kumar, S., Kumar, R., ir Mehrotra, S. P. (2010). Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of Materials Science*, 45(3), 607–615.
 71. Kupwade-patil, K., ir Allouche, E. (2011). Effect of Alkali Silica Reaction (ASR) in Geopolymer Concrete.
 72. Lea, F. M. (1970). *The chemistry of cement and concrete*. London: Edward Arnold.
 73. Lee, D. H., ir Condrate, R. A. (1995). An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces. *Material Letters*, 23, 241–246.
 74. Lee, N. K., ir Lee, H. K. (2013). Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. *Construction and Building Materials*, 47, 1201–1209. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.107>
 75. Lee, S. H., Hong, K. N., Park, J. K., ir Ko, J. (2014). Influence of aggregate coated with modified sulfur on the properties of cement concrete. *Materials*, 7(6), 4739–4754.
 76. Lee, W. K. W., ir Deventer, J. S. J. van. (2003). Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates,. *Langmuir*, 19(21), 8726–8734.
 77. Li, C., Sun, H., ir Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341–1349. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>
 78. Li, X., Wang, Z., ir Jiao, Z. (2013). Influence of curing on the strength development of calcium-containing geopolymer mortar. *Materials*, 6(11), 5069–5076.
 79. LI, Z., ir LI, S. (2018). Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 163, 668–680. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.127>
 80. Lin, B., ir Zhang, Z. (2016). Carbon emissions in China ’ s cement industry : A sector and policy analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1387–1394. Elsevier.
 81. Madai, F., Kristaly, F., ir Mucsi, G. (2015). Microstructure, mineralogy and physical properties of ground fly ash based geopolymers. *Ceramics – Silikáty*,

- 59(1), 70–79.
82. Marjanović, N., Komljenović, M., Baščarević, Z., ir Nikolić, V. (2014). Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. *Construction and Building Materials*, 57, 151–162.
 83. Mehta, A., ir Siddique, R. (2017a). Properties of low-calcium fly ash based geopolymer concrete incorporating OPC as partial replacement of fly ash. *Construction and Building Materials*, 150, 792–807. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.067>
 84. Mehta, A., ir Siddique, R. (2017b). Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 141, 325–334. Elsevier Ltd.
 85. Mobili, A., Belli, A., Giosuè, C., Bellezze, T., ir Tittarelli, F. (2016). Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class. *Cement and Concrete Research*, 88, 198–210. Elsevier Ltd.
 86. Murayama, N., Yamamoto, H., ir Shibata, J. (2002). Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing*, 64(1), 1–17.
 87. Nair, D. G., ir Vishnudas, S. (2014). Geopolymer binder from industrial wastes: A review. *International Journal of civil engineering and technology*, 5(12), 219–225.
 88. Nath, P., ir Sarker, P. K. (2015). Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. *Cement and Concrete Composites*, 55, 205–214. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008>
 89. Nath, P., ir Sarker, P. K. (2017). Flexural strength and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 130, 22–31. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.034>
 90. Nuaklong, P., Sata, V., ir Chindaprasirt, P. (2018). Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens. *Construction and Building Materials*, 161, 365–373. Elsevier Ltd.
 91. Okoye, F. N., Prakash, S., ir Singh, N. B. (2017). Durability of fly ash based geopolymer concrete in the presence of silica fume. *Journal of Cleaner Production*, 149, 1062–1067. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.176>
 92. Pacheco-torgal, F., Jalali, S., ir Castro-Gomes, J. (2008). Alkali-Activated Binders : A Review : Part 1 . Historical Background , Terminology , Reaction Mechanisms and Hydration Products Alkali-activated binders : A review Part 1 . Historical background , terminology , reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, (July).
 93. Pal, S. C., Mukherjee, A., ir Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete*

Research, 33(9), 1481–1486.

94. Palomo, A., Grutzeck, M. W., ir Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes A cement for the future, 29, 1323–1329.
95. Palomo, A., Krivenko, P., Kavalerova, E., ir Maltseva, O. (2018). A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64(315), 1–23.
96. Pangdaeng, S., Phoo-ngernkham, T., Sata, V., ir Chindapasirt, P. (2014). Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive. *Materials and Design*, 53, 269–274. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.018>
97. Pasupathy, K., Berndt, M., Castel, A., Sanjayan, J., ir Pathmanathan, R. (2016). Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. *Construction and Building Materials*, 125, 661–669. Elsevier Ltd.
98. Phoo-ngernkham, T., Hanjitsuwan, S., Damrongwiriyanupap, N., ir Chindapasirt, P. (2016). Effect of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on strengths of alkali activated high calcium fly ash containing Portland cement. *Structural Engineering*, 21(6), 2202–2210.
99. Phoo-Ngernkham, T., Maegawa, A., Mishima, N., Hatanaka, S., ir Chindapasirt, P. (2015). Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer. *Construction and Building Materials*, 91, 1–8. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.001>
100. Posi, P., Thongjapo, P., Thamultree, N., Boontee, P., Kasemsiri, P., ir Chindapasirt, P. (2016). Pressed lightweight fly ash-OPC geopolymer concrete containing recycled lightweight concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, 127, 450–456. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.105>
101. Pouhet, R., ir Cyr, M. (2015). Alkali – silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. *Materials and Structures*, 48, 571–583.
102. Pouhet, R., ir Cyr, M. (2016). Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 88, 227–235. Elsevier Ltd.
103. Provis, J. L. (2014). Green concrete or red herring? – future of alkali-activated materials. *Advances in Applied Ceramics*, 113, 472–477.
104. Provis, J. L., ir Bernal, S. A. (2014). Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual reviews*, 44, 299–327.
105. Provis, J. L., Lukey, G. C., ir Van Deventer, J. S. J. (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, 17(12), 3075–3085.
106. Puertas, F., Palacios, M., Manzanod, H., Dolado, J. S., Rico, A., ir Rodríguez, J. (2011). A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(12), 2043–2056.
107. Puligilla, S., ir Mondal, P. (2013). Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 43, 70–80.

108. Querol, X., Moreno, N., Umaa, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., ir Plana, F. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50(1–4), 413–423.
109. Rajesh, D. V. S. P., Reddy, A. N., Tilak, U. V., ir Raghavendra, M. (2013). Performance of alkali activated slag With various alkali. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2(2), 378–386.
110. Rakhimova, N. R., ir Rakhimov, R. Z. (2014). A review on alkali-activated slag cements incorporated with supplementary materials. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 3(1), 61–74.
111. Rangan, B. V. (2008). *Fly ash - based geopolymer concrete*. Perth.
112. Rashad, A. M. (2013). Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview. *Construction and Building Materials*, 41, 751–765.
113. Rattanasak, U., ir Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 22(12), 1073–1078. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022>
114. Rivera, J. F., Group, C. M., Gutierrez, R. M. De, Mejia, J. M., ir Gordillo, M. (2013). Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal Cementos híbridos basados en la activación alcalina de subproductos del carbón. *Journal of Construction*, 31–39.
115. Ryu, G. S., Lee, Y. B., Koha, K. T., ir Chung, Y. S. (2013). The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Construction and Building Materials*, 47, 409–418. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>
116. Sanz, A. F. F. P. I. S. J. (2004). Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8).
117. Shi, C., Krivenko, P. V., ir Roy, D. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. New York: Taylor ir Francis.
118. Shi, Z., Shi, C., Wan, S., ir Ou, Z. (2017a). Effect of alkali dosage on alkali-silica reaction in sodium hydroxide activated slag mortars. *Construction and Building Materials*, 143, 16–23. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.125>
119. Shi, Z., Shi, C., Wan, S., ir Ou, Z. (2017b). Effect of alkali dosage on alkali-silica reaction in sodium hydroxide activated slag mortars. *Construction and Building Materials*, 143, 16–23. Elsevier Ltd.
120. Shin, M., Kim, K., Gwon, S. W., ir Cha, S. (2014). Durability of sustainable sulfur concrete with fly ash and recycled aggregate against chemical and weathering environments. *Construction and Building Materials*, 69, 167–176. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.061>
121. Shinde, B. H., ir Kadam, K. N. (2016). Effect of Addition of Ordinary Portland Cement on Geopolymer Concrete with Ambient Curing. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*.

122. Siddique, R., ir Bennacer, R. (2012). Use of iron and steel industry by-product (GGBS) in cement paste and mortar. *Resources, Conservation and Recycling*, 69, 29–34. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.09.002>
123. Silva, P. de, ir Sagoe-Crenstil, K. (2009). The role of Al₂O₃, SiO₂ and Na₂O on the amorphous → Crystalline phase transformation in geopolymer systems. *Journal of Australian Ceramic Society*, 45(1), 63–71.
124. Skvara, F., Kopecky, L., Nemecek, J., ir Bittnar, Z. (2006). Microstructure of Geopolymer Materials Based on Fly Ash. *Chemical Technology*, 50, 208–215.
125. Soutsos, M., Boyle, A. P., Vinai, R., Hadjierakleous, A., ir Barnett, S. J. (2016). Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 110, 355–368. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.045>
126. STAR. (2014). *STAR 224-AAM*.
127. Tänzer, R., Jin, Y., ir Stephan, D. (2017). Effect of the inherent alkalis of alkali activated slag on the risk of alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 98(October 2016), 82–90. Elsevier.
128. Tänzer, R., Buchwald, A., ir Stephan, D. (2015). Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures*, 48(3), 629–641.
129. Temujin, J., Riessen, A. va., ir MacKenzie, K. J. D. (2010). Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, 24(10), 1906–1910.
130. Thokchom, S., Ghosh, P., ir Ghosh, S. (2009). Effect of water absorption, porosity and sorptivity on durability of geopolymer mortars. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4(7), 28–32.
131. Thomas, C., Cimentada, A., Polanco, J. A., Setién, J., Méndez, D., ir Rico, J. (2013). Influence of recycled aggregates containing sulphur on properties of recycled aggregate mortar and concrete. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 474–485. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.019>
132. Tippayasam, C., Balyore, P., Thavorniti, P., Kamseu, E., Leonelli, C., Chindaprasirt, P., ir Chaysuwan, D. (2016). Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials journal*, 104, 293–297. Elsevier Ltd.
133. Vaičiukynienė, Danutė; Bocullo, Vytautas; Kantautas, Aras, Bistrickaitė, R. (2016). Properties of geopolymer concrete with sulphur slime aggregate. *5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management Crete 2016*. Chania: Technical University of Crete.
134. Vaičiukynienė, D., Vaitkevičius, V., Kantautas, A., Kartovickis, A., ir Rudžionis, Ž. (2015). Blended cements produced with synthetic zeolite made from industrial by-product. *Medžiagotyra*, 21(1), 136–142.
135. Vaičiukynienė, D., Vaitkevičius, V., Kantautas, A., ir Sasnauskas, V. (2012a). Utilization of by-product waste silica in concrete - based materials. *Materials*

- Research*, 15(4), 561–567. Retrieved from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392012000400013&lng=en&nrtlng=en
136. Vaičiukyniene, D., Vaitkevičius, V., Kantautas, A., ir Sasnauskas, V. (2012b). Effect of AlF₃ production waste on the properties of hardened cement paste. *Material Science*, 18(2), 187–191.
 137. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., ir Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
 138. Vlahovic, M. M., Martinovic, S. P., Boljanac, T. D., Jovanic, P. B., ir Volkov-Husovic, T. D. (2011). Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. *Construction and Building Materials*, 25(10), 3926–3934. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.024>
 139. Voshell, S., Mäkelä, M., ir Dahl, O. (2018). A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96(June), 479–486. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>
 140. Wang, S.-D., ir Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 561–571.
 141. Worrell, E., Bernstein, L., Roy, J., Price, L., ir Harnisch, J. (2009). Industrial energy efficiency and climate change mitigation. *Energy Efficiency*, 2(2), 109–123.
 142. Xie, T., ir Ozbakkaloglu, T. (2015). Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Ceramics International*, 41(4), 5945–5958. Elsevier.
 143. Xie, Z., ir Xi, Y. (2001). Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1245–1249.
 144. Xu, H., ir Deventer, J. S. J. Van. (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247–266.
 145. Xu, H., Van Deventer, J. S. J., ir Lukey, G. C. (2001). Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 3749–3756.
 146. Yang, T., Zhu, H., ir Zhang, Z. (2017). Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 153, 284–293. Elsevier Ltd.
 147. Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., ir Chen, Y. (2009). Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493(1–2), 49–54.
 148. Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., ir Xi, Y. Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121.

149. Yuan, J., He, P., Jia, D., Yang, C., zhang, Y., Yan, S., Yang, Z., et al. (2016). Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. *Ceramics International*, 42(14), 16184–16190. Elsevier. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.139>
150. Zaharaki, D., ir Komnitsas, K. (2015). Spectroscopic studies of alkali activated materials produced from wastes. *5th International Conference on industrial ir Hazardous Waste management*.
151. Zhang, F., Zhang, L., Liu, M., Mu, C., Liang, Y. N., ir Hu, X. (2017). Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers. *Ceramics International*, 43(4), 3811–3817. Elsevier. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.034>
152. Zhang, X., He, X., Deng, X., Yang, J., Su, Y., Zhang, J., ir Tan, H. (2019). Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate. *Cement and Concrete Composites*, 97(January), 387–398. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.01.012>
153. Zhang, Y., Li, N., ir Yan, W. (2015). Effect of sulfur on the ion concentration of pore solution and the hydration of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Composites*, 62, 76–81. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.05.004>
154. Zhuang, X. Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yang, H. M., Yu, W. H., et al. (2016). Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125, 253–267. Elsevier Ltd.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Clarivate Analytics Web of Science pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Borg, Ruben Paul; Briguglio, Charlo; Bocullo, Vytautas; Vaičiukynienė, Danutė. Preliminary investigation of geopolymer binder from waste materials // *Revista Romana de materiale-Romanian journal of materials*. Bucurest: Serban Solacolu Foundation. ISSN 1583-3186. 2017, vol. 47, iss. 3, p. 370-378. [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] (2017, Scopus JM)]

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

1. Bocullo, Vytautas; Vaičiukynienė, Danutė; Kantautas, Aras; Borg, Ruben P.; Briguglio, Charlo. Alkaline activation of hybrid cements binders based on industrial by-products // *Journal of sustainable architecture and civil engineering = Darnioji architektūra ir statyba*. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-9990. eISSN 2335-2000. 2017, vol. 19, iss. 2, p. 65-73. DOI: 10.5755/j01.sace.19.2.17836. [IndexCopernicus]
2. Bocullo, Vytautas; Vaičiukynienė, Danutė; Vaitkevičius, Vitoldas; Kantautas, Aras. The influence of the silica/sodium ratio on the fly ash geopolymer binder = Silicio ir natrio santykio įtaka lakiųjų pelenų geopolimerinei rišamajai medžiagai // *Cheminė technologija*. Kaunas : KTU. ISSN 1392-1231. eISSN 2029-719X. 2017, vol. 68, iss. 1, p. 23-28. DOI: 10.5755/j01.ct.68.1.18873. [Chemical Abstracts (CAplus)]

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Vaičiukynienė, Danutė; Bocullo, Vytautas; Kantautas, Aras; Bistrickaitė, Rėda. Properties of geopolymer concrete with sulphur slime aggregate // *CRETE 2016: 5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management [elektroninis išteklius]*, 27-30 September 2016, Chania, Crete, Greece: conference proceedings / Technical University of Crete. Crete: Technical University of Crete, 2016. eISBN 9789608475243. p. 1-8.
2. Bocullo, Vytautas; Vaičiukynienė, Danutė; Kantautas, Aras; Vaitkevičius, Vitoldas. Silica/sodium ratio influence on fly ash geopolymer binder // *BaltSilica 2016: book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials*, 26-27 May 2016, Kaunas, Lithuania / Kaunas University of Technology, Riga Technical University, Adam Mickiewicz University in Poznan. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 80.
3. Borg, Ruben P.; Briguglio, Charlo; Vaičiukynienė, Danutė; Bocullo, Vytautas. Geopolymer binder from waste materials // *Advanced construction 2016*:

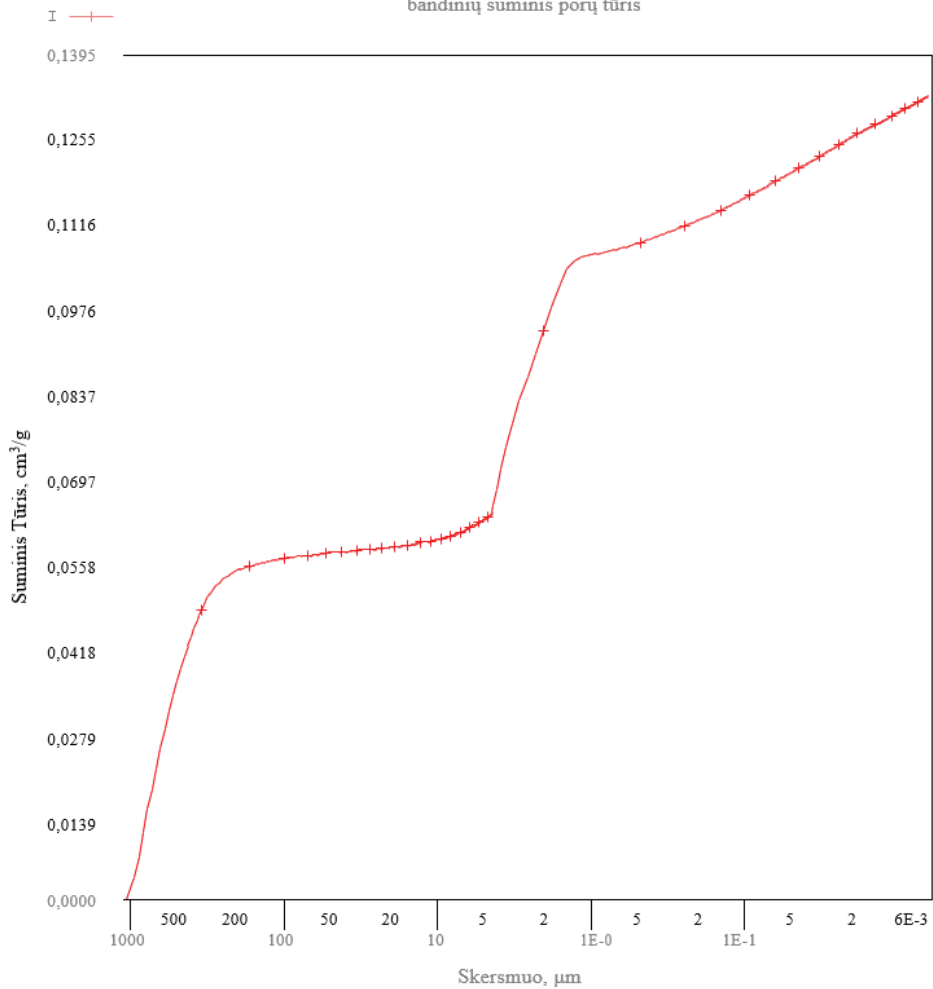
- proceedings of the 5th international conference, 6 October 2016, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Kaunas University of Technology. ISSN 2029-1213. 2016, p. 33.
4. Vaičiukynienė, Danutė; Borg, Ruben Paul; Kantautas, Aras; Bocullo, Vytautas; Vaičiukynas, Vilimantas. The influence of sulphur slime on the properties of alkali binding material from biomass bottom ashes // IOP conference series: Materials science and engineering: FIB conference: Sustainable concrete: materials and structures, 10 April 2018, Malta. Bristol: IOP Publishing. ISSN 1757-8981. eISSN 1757-899X. 2018, vol. 442, iss. 1, art. no. 012015, p. 1-8. DOI: 10.1088/1757-899X/442/1/012015. [Scopus]
 5. Bocullo, V.; Vaičiukynienė, D.; Kielė, A.; Nizevičienė, D.; Kantautas, A.; Bistrickaitė, R. Alkali activated binder by using biomass bottom ash // CRETE 2018: 6th international conference on industrial and hazardous waste management, 4-7, September 2018. Chania, Crete, Greece. Crete: Technical University of Crete. ISSN 2241-3146. 2018, p. 1-6.
 6. Kielė, A.; Vaičiukynienė, D.; Mockienė, J.; Jaskaudas, T.; Bocullo, V.; Vaičiukynas, Vilimantas; Sasnauskas, V. Fire resistance slag - phosphogypsum based alkali activated coatings for steel // CRETE 2018: 6th international conference on industrial and hazardous waste management, 4-7, September 2018. Chania, Crete, Greece. Crete : Technical University of Crete. ISSN 2241-3146. 2018, p. 1-7.

Kitos publikacijos

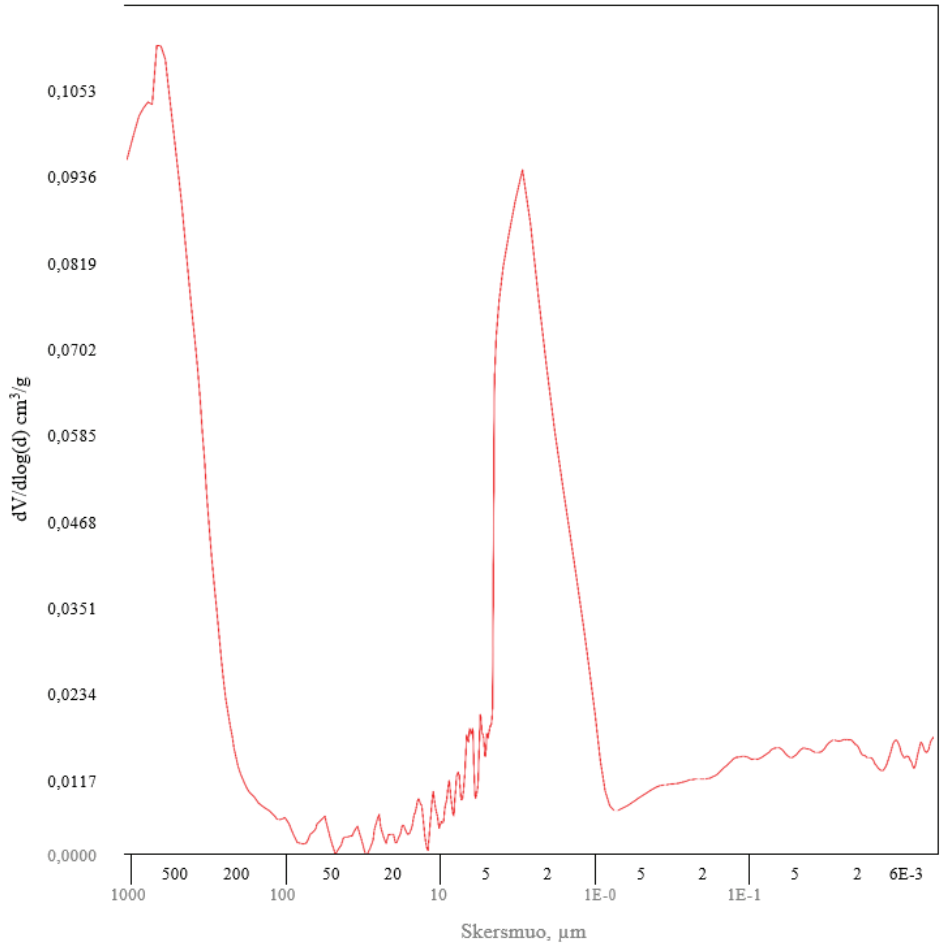
1. Bocullo, Vytautas; Pažėraitė, Živilė; Mičelytė, Mantvydė; Vaičiukynienė, Danutė. Geopolimerinis rišiklis gautas iš ceolitinės modifikuotos katalizatoriaus atliekos = Geopolymer binder obtained from the modified zeolite catalyst waste // Statyba ir architektūra : jaunųjų mokslininkų konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 2345-0959. 2014, p. 110-115.

PRIEDAS

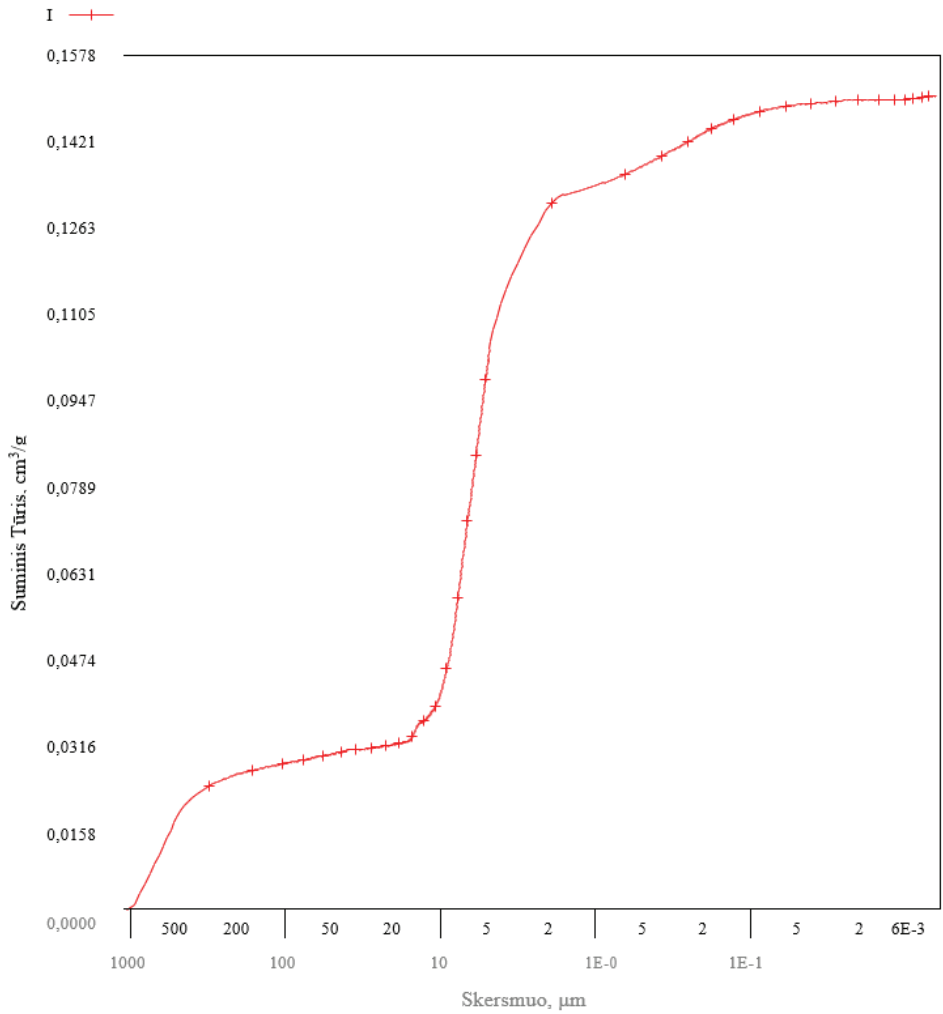
1 Pav. FA Mix-1 geopolimerinio akmens
bandinių suminis porų tūris



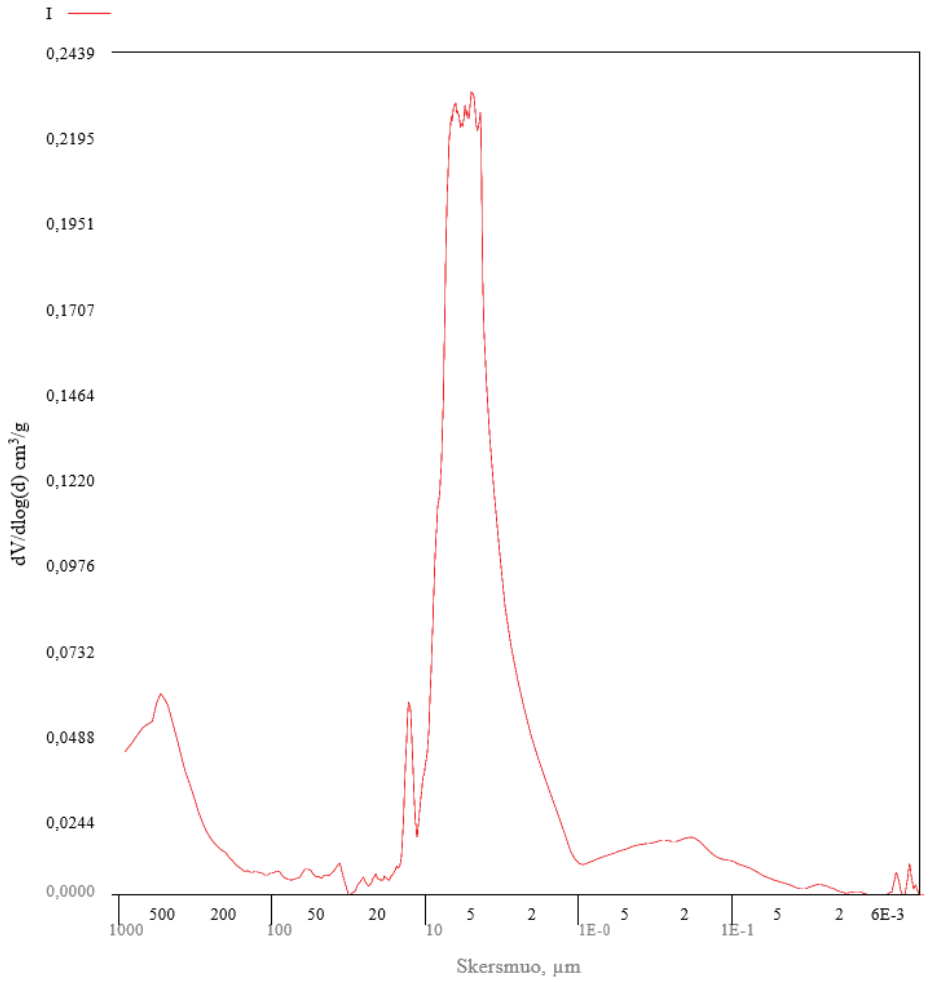
2 Pav. FA Mix-1 geopolimerinio akmens bandinių
-dV/dlogD / porų dydis



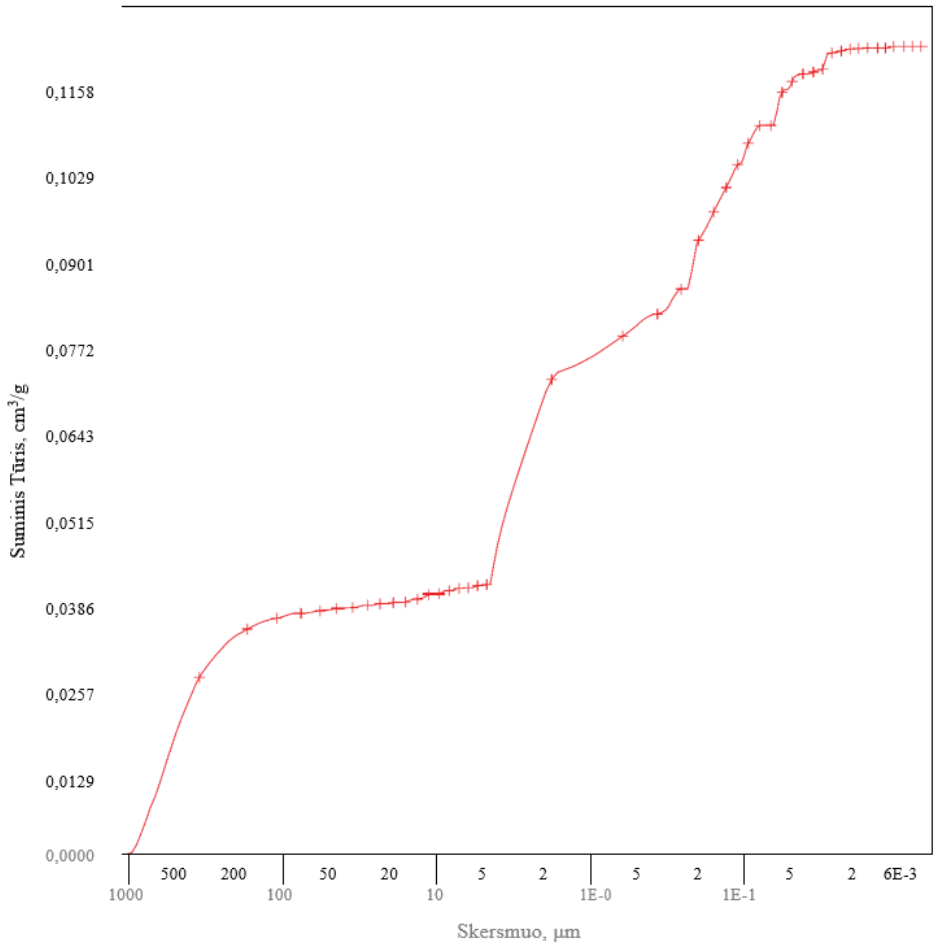
3 Pav. FA Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių suminis porų tūris



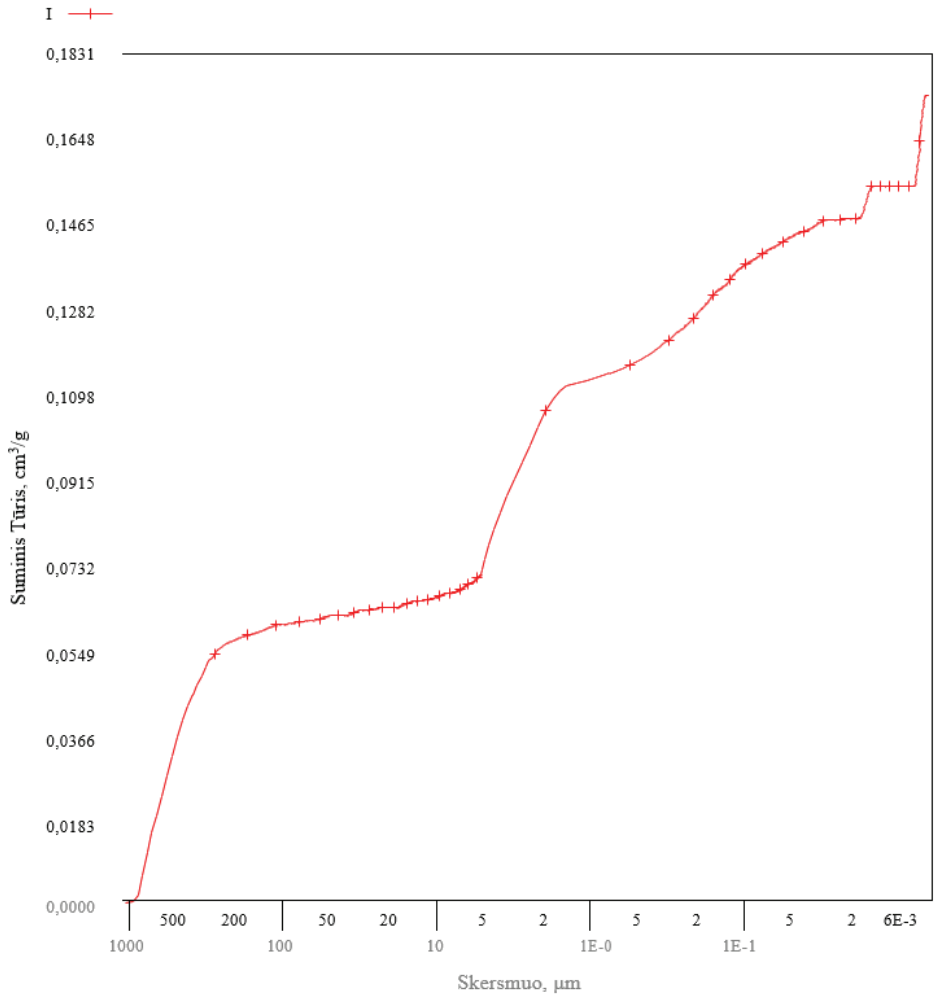
4 Pav. FA Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių
-dV/dlogD / porų dydis



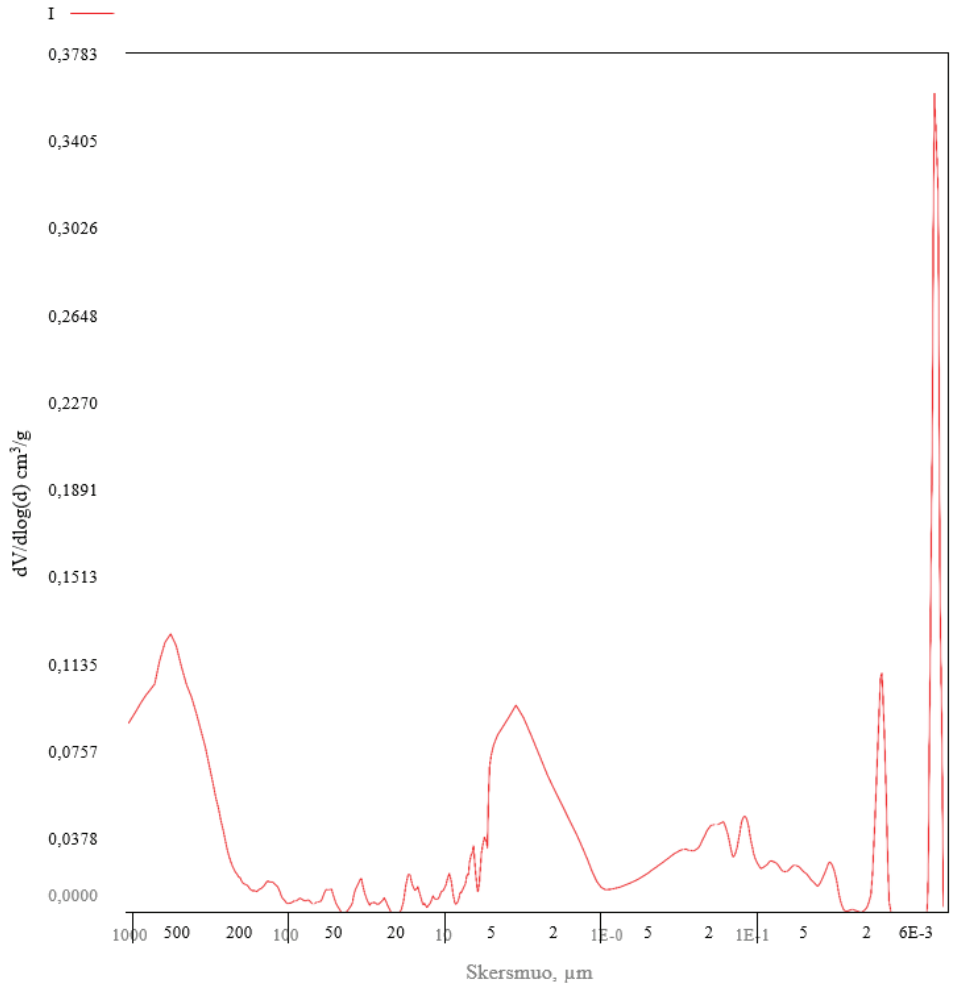
5 Pav. BBA Mix-1 geopolimerinio
akmens bandinių suminis porų tūris



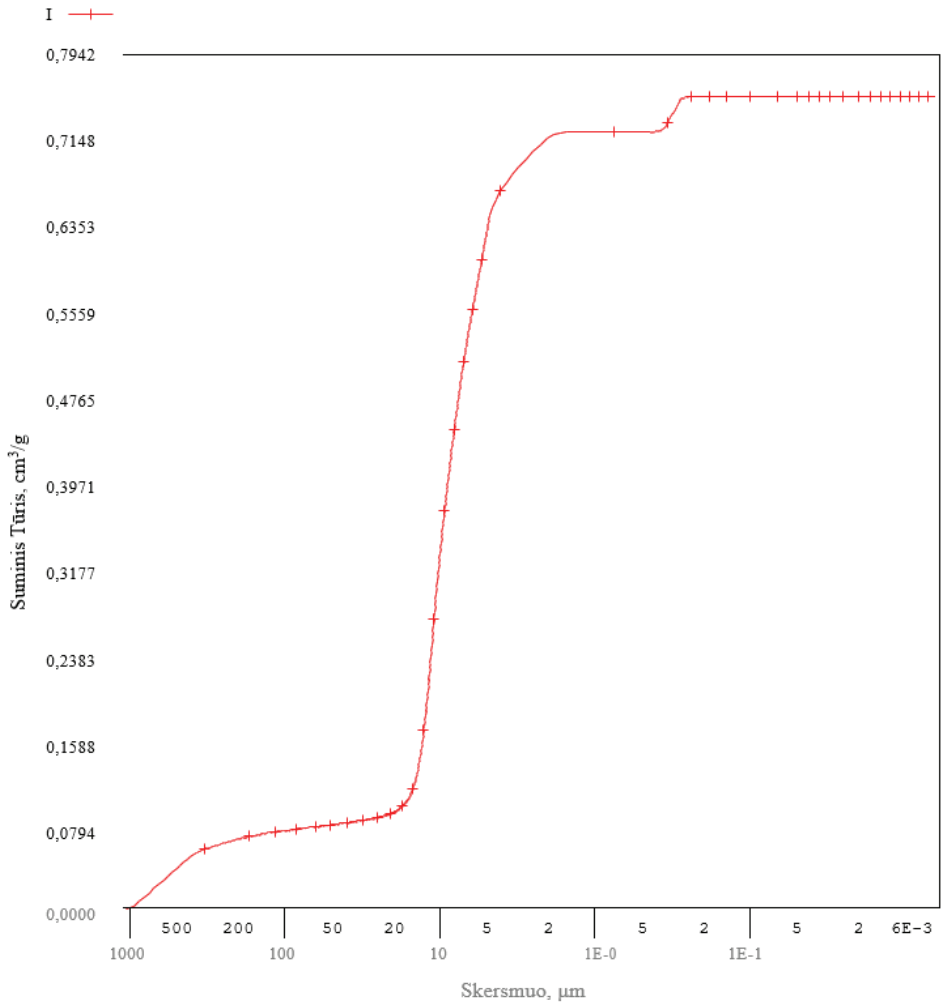
7 Pav. BBA Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių suminis porų tūris



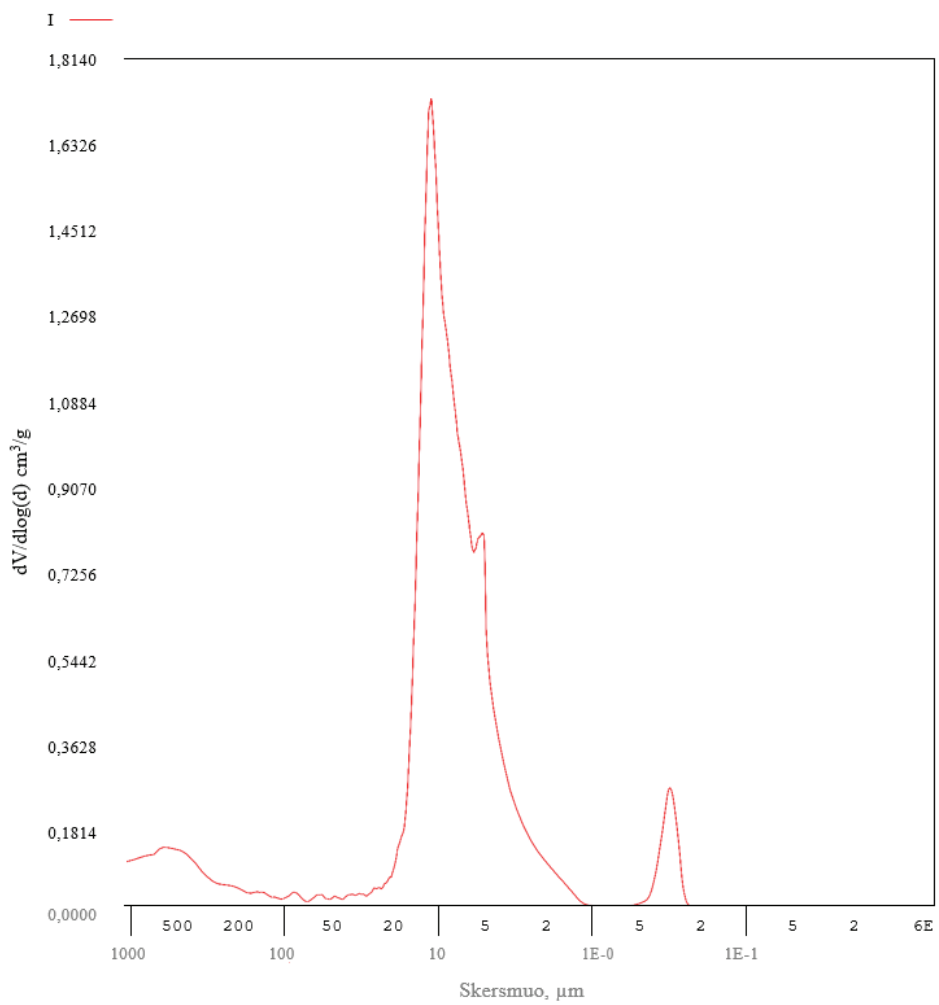
8 Pav. BBA Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių
-dV/dlogD / porų dydis



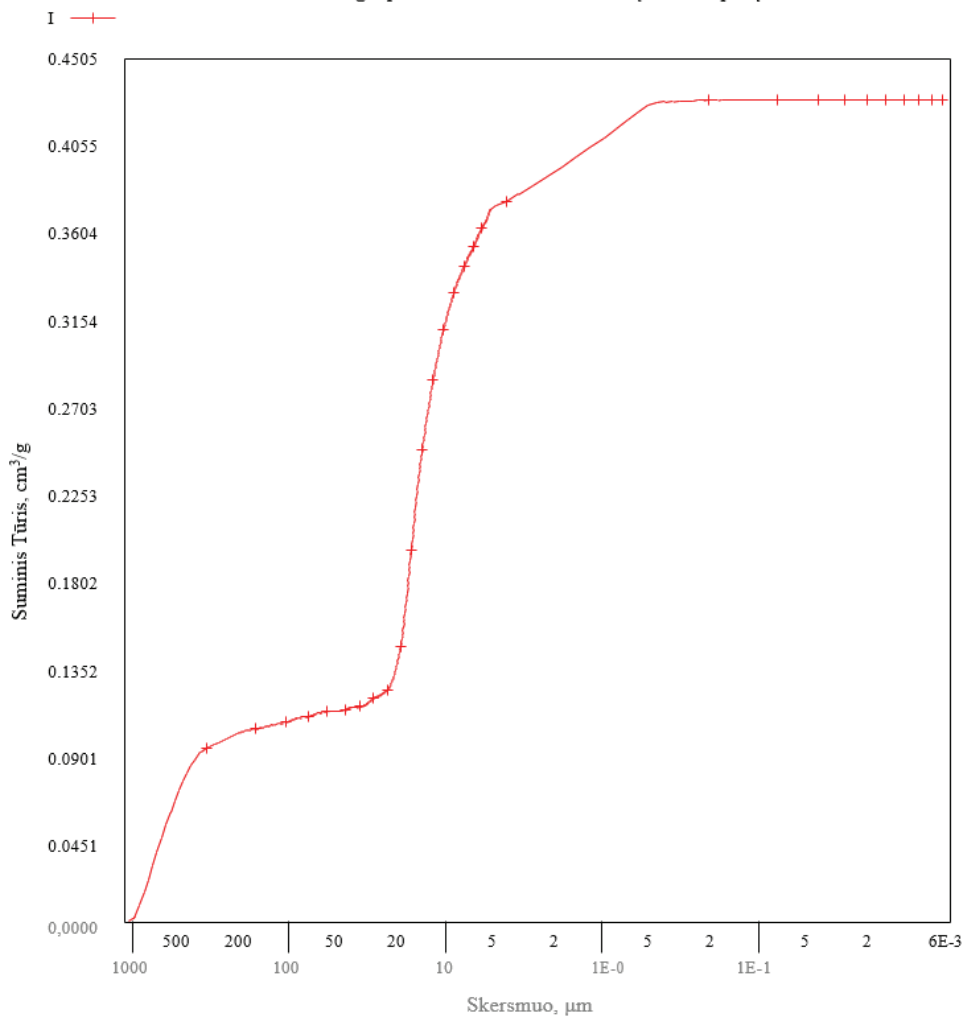
9 pav. PWS Mix-1 geopolimerinio akmens bandinių suminis porų tūris



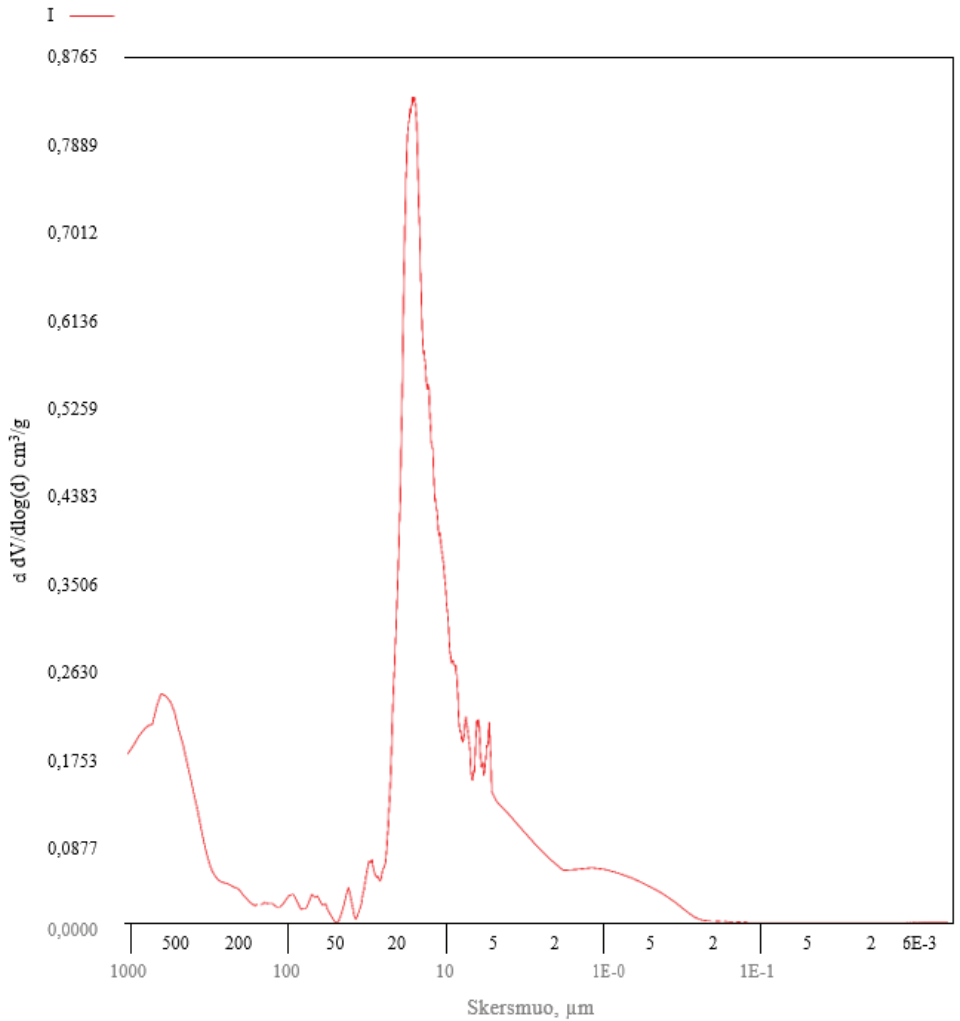
10 Pav. PWS Mix-1 geopolimerinio akmens bandinių
-dV/dlogD / porų dydis



11 Pav. PWS Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių suminis porų tūris



12 Pav. PWS Mix-4 geopolimerinio akmens bandinių
-dV/dlogD / porų dydis



SL344. 2019-06-17, 16,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 130.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas