

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Jasmina V. Nešković

Hidratacija novosintetizovanog belitnog cementa  
sa mineralnim dodacima

doktorska disertacija

Bor, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Jasmina V. Nešković

Hydration of newly synthesized belite cement  
with mineral additives

Doctoral Dissertation

Bor, 2024.

**Podaci o mentorima i članovima komisije**

**Mentori:**

.....

*prof. dr Milan Trumić, redovni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

.....

*prof. dr Snežana Vučetić, vanredni profesor*

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad

**Članovi komisije:**

.....

*prof. dr Maja Trumić, vanredni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

.....

*Dr Bojan Miljević, dipl. fizičar, viši naučni saradnik*

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad

.....

*Dr Ivana Jovanović, viši naučni saradnik*

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

Mom dragon *Todoru*

## ZAHVALNICA

*Doktorska disertacija pod nazivom „Hidratacija novosintetizovanog belitnog cementa sa mineralnim dodacima“ je urađena u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, u laboratorijama Rudarskog instituta u Beogradu kojima se ovim putem zahvaljujem na podršci. Analize eksperimentalnog dela su podržale: Katedra za materijale i tehnologije spajanja na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, Institut IMS Beograd, Departman za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, Univerzitetski centar za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu i Katedra za inženjerstvo ugljenohidratne hrane Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu kojima se takođe zahvaljujem na ukazanoj pomoći.*

*Zahvalna sam mentorima na neprocenjivom znanju koje sam stekla tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Milanu Trumiću na neizmernoj pomoći, korisnim sugestijama i profesionalnim savetima kao i podršci u naizgled bezizlaznim situacijama na koje sam nailazila u toku izrade disertacije.*

*Dragoj profesoricu Jonjaui Ranogajec neizmerno se zahvaljujem na usmeravanju u istraživanju, razumevanju, podršci i velikoj posvećenosti tokom višegodišnje saradnje na izradi ove doktorske disertacije, kojom je rukovođila kao mentor do odlaska u penziju. Kasnije mi je svojim korisnim savetima i idejama davala novu snagu, verujući u mene i ohrabrujući me da istrajem do kraja.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mentorki prof. dr Snežani Vučetić koja je bila uz mene pri svakom eksperimentu, nesebično prenosila znanje i iskustvo, a svojim originalnim idejama usmeravala tok istraživačkog rada. Pružila mi je neiscrpnu pomoć i podršku pri rešavanju mnogih problema sa kojima sam se susretala tokom kompleksnih istraživanja.*

*Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Maji Trumić kao članu komisije, koja mi je izašla u susret kada je bilo neophodno da u najkraćem roku pregleda disertaciju, uz konstruktivne komentare koji su značajno unapredili ovu disertaciju.*

*Posebno sam zahvalna i dr Bojanu Miljeviću, višem naučnom saradniku na nesebičnoj pomoći pri analizi dobijenih rezultata kao i korisnim sugestijama u toku završne faze izrade ovog rada.*

*Izuzetno sam zahvalna mojoj dragoj prijateljici i kolegini dr Ivani Jovanović, višem naučnom saradniku i članu komisije, na uspešnoj saradnji prilikom pisanja naučnog rada tematski vezanog za disertaciju, a koja me je ujedno i uvela u svet konvolucionih neuronskih mreža kao posebne oblasti u okviru istraživanja.*

*Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Siniši Markovu na nesebičnoj pomoći koju mi je pružio tokom izvođenja važne grupe eksperimenata bio-indukovanog zaceljenja sa odabranom bakterijskom kulturom.*

*Zahvalnost dugujem dr Aleksandru Mitrašinoviću i Pavlu Stjepanoviću na tehničkoj podršci i korisnim sugestijama koje su mi pružili.*

*Na kraju bih zahvalila svim kolegama, prijateljima, a posebno porodici, na strpljenju i podršci kada je to bilo najpotrebnije, i svima ostalima koji nisu spomenuti, a na bilo koji način su dali doprinos mom višegodišnjem naučnom radu.*

***Autor***

# HIDRATACIJA NOVOSINTETIZOVANOG BELITNOG CEMENTA SA MINERALNIM DODACIMA

## Izvod

Eksperimentalna istraživanja koja su izvedena u okviru ove doktorske disertacije pod nazivom „Hidratacija novosintetizovanog belitnog cementa sa mineralnim dodacima“ imala su za cilj pripremu novih vrsta alitnih i belitnih maltera koji u svom sastavu sadrže pepeo i zguru kao industrijske otpadne mineralne dodatke. Nakon veštački izazvanih pukotina na njima, sprovedena su lečenja na tri načina:

- 1) produženom hidratacijom u uslovima česemske i Dunavske vode
- 2) potapanjem u suspenziju lekovitog agensa (10 mas% suspenzije novosintetizovanog belita u destilovanoj vodi)
- 3) bio-indukovanim zaceljenjem spoljašnjom aplikacijom lekovitog agensa (suspenzija bakterije *Sporosarcina pasteurii* DSM 33) u kontrolisanim uslovima sterilne demineralizovane i Dunavske vode

Analizom dobijenih rezultata opšernih eksperimenata izvedeni su sledeći zaključci po fazama eksperimentalnog rada:

✚ Mineralni dodaci, pepeo i zgura, koji su korišćeni u ispitivanjima mogu uspešno da se primenjuju kao dodatak cementu nakon prethodne mikronizacije, jer po svim ispitanim fizičko-hemijskim osobinama ispunjavaju uslove koje propisuju standardi iz ove oblasti.

✚ Analizom čvrstoća na pritisak alitnih maltera, utvrđeno je da je količina od 10 mas% mineralnih dodataka (pepela/zgure) optimalna za naredna ispitivanja, jer su dobijene vrednosti bile bliske vrednostima za CEM I koja je u ovim ispitivanjima iznosila 59,33 MPa nakon 28 dana. Tačnije, dodatkom pepela u količini od 10 mas% vrednost čvrstoće na pritisak iznosila je 62,5 MPa, a dodatkom zgure u istom masenom udelu čvrstoća na pritisak je iznosila 58,61 MPa.

✚ Dodatkom belita (1, 5 i 10 mas%) u odabrane sisteme alitnih maltera (sa 10 mas% mineralnog dodatka) vrednosti čvrstoća na pritisak su bile niže, a pokazale su trend porasta sa povećanjem masenog udela belita za sve sisteme sa mineralnim dodacima. Tako je sistem sa pepelom i belitom (oba po 10 mas%) imao najveću vrednost čvrstoće na pritisak od 61,62 MPa, a sistem sa zgurom i belitom (oba po 10 mas%) imao vrednost čvrstoće od 53,72 MPa. Izuzetak trenda je imao sistem CEM I sa belitom bez mineralnog dodatka gde je vrednost opadala sa povećanjem masenog udela belita. Na osnovu ovih zaključaka za dalja istraživanja bio-indukovanog zaceljenja je usvojeno maseno učešće belita od 10 mas%.

✚ Produženom hidratacijom nakon 240 dana u uslovima negovanja u česemskoj i Dunavskoj vodi ovim istraživanjem je dokazano da je moguće aktivirati mehanizam autogenog zaceljenja. Nakon perioda produžene hidratacije od 240 dana zaceljenje u sistemu CEM I (alitni sistem) je bilo potpuno za početne širine pukotine od 0,315 mm negovanih u Dunavskoj vodi, a 0,21 mm za početne širine pukotine uzoraka negovanih u česemskoj vodi. Za alitne sisteme sa mineralnim dodacima, zaceljenja uzoraka negovanih u česemskoj vodi su pokazala manju efikasnost u odnosu na zaceljenja na uzorcima negovanih u Dunavskoj vodi. Alitni sistem sa 10 mas% pepela je pokazao zaceljenje od 42,98 % u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi za početnu širinu pukotine od 0,235 mm. Alitni

sistem sa dodatkom zgure od 15 mas% i početnom širinom pukotine od 0,621 mm zacelio je 37,84 % takođe u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi.

Nakon perioda produžene hidratacije od 240 dana belitni sistemi sa 1 mas% belita bez mineralnog dodatka mogli su u potpunosti da zacele u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi za početnu širinu pukotine od 0,479 mm. Kod belitnih sistema (5 mas% i 10 mas%) sa zgurom efikasnost zaceljenja je bila ista i u uslovima negovanja u česmenskoj i u Dunavskoj vodi. Širine pukotina od 0,456 mm zacelile su do 37,92 % pri masenom udelu belita od 5 mas%. Sistem sa pepelom i belitom od 10 mas% u uslovima negovanja u česmenskoj vodi je zacelio i do 75,66 % za početne širine pukotina od 0,229 mm, dok su početne širine pukotina manjih dimenzija od 0,09 mm potpuno zacelile.

✚ Eksperimentom potapanja u suspenziju belita (10 mas% belita u destilovanoj vodi) kao lekovitog agensa je takođe dokazano da je proces zaceljenja moguć za posmatrani period od 28 i 150 dana. Za razliku od autogenog zaceljenja produženom hidratacijom, i bio-indukovanog zaceljenja bakterijskom kulturom, zaceljenje potapanjem u suspenziju lekovitog agensa je dalo bolju efikasnost za sve odabrane sisteme. Ova metoda se u ovim istraživanjima pokazala kao najdelotvornija.

Kod sistema CEM I sa belitom bez mineralnog dodatka, suspenzija je najbolji učinak ostvarila pri masenom učešću belita od 1 mas% gde je zaceljenje pukotine širine od 0,445 mm bilo 52,81 % nakon 28 dana posmatranog perioda. Kod sistema CEM I sa belitom i dodatkom pepela najbolji učinak je takođe bio u sistemu sa 1 mas% belita, gde je ostvarena efikasnost od 48,1 % sa početnom širinom pukotine od 0,21 mm već nakon 14 dana delovanja suspenzije. Sistem CEM I i belit sa zgurom (5 mas% belita) je zacelio u suspenziji belita za 55,36% pri početnoj širini pukotine od 0,168 mm ali za nešto duži period delovanja suspenzije od 150 dana.

Za razliku od standardnih dimenzija uzoraka, kod laboratorijskih uzoraka gde su pukotine bile površinske i nisu prelaze 0,5 mm dubine, zaceljenje je bilo potpuno kod svih sistema već nakon 7 dana delovanja suspenzije.

✚ Kod bio-indukovanog zaceljenja spoljašnjom aplikacijom suspenzije bakterije *S. pasteurii* DSM 33 najbolju efikasnost su ostvarili alitni sistem sa 10 mas% zgure i belitni sistem čistog belita nakon 7 dana negovanja u kontrolisanim uslovima sa bakterijskom kulturom u sterilnoj demineralizovanoj i Dunavskoj vodi. Efikasnost koja je ostvarena u sistemu CEM I sa 10 mas% zgure je iznosila 28,12 % za početne širine pukotina od 0,504 mm dok je efikasnost kod sistema čistog belita iznosila 36,98 % za početne širine pukotina od 0,789 mm.

✚ Nakon završenih istraživanja bio-indukovanog zaceljenja izvršena je klasifikacija svih snimljenih slika sistema CEM I sa 10 mas% zgure koji je pored sistema čistog belita, sistem sa najuspešnijim rezultatima. Konačna tačnost klasifikacije korišćenjem programskog jezika MATLAB 2023A i podprograma ResNet 50, kao modela dubokog učenja je iznosila 91,55% što je potvrđeno i računskim putem.

Uzimajući u obzir sve dobijene rezultate u okviru doktorske disertacije moguće je konstatovati nekoliko značajnih naučnih dostignuća u odnosu na postojeće publikacije, kako na nacionalnom tako i na međunarodnom nivou. Ove novine se pre svega ogledaju u činjenici da je proces samozaceljenja praćen u prisustvu bakterijske kulture na standardnim cementinim malterima sa mineralnim dodacima, kao i na belitnim malterima koji u svom sastavu takođe imaju mineralne dodatke. Naime, u dostupnoj naučnoj literaturi istraživači



su se uglavnom bavili ili uticajem mineralnih dodataka na proces samozaceljenja, ili uticajem bakterijskih kultura na standardnim cementnim malterima i betonima. Takođe, značajnu novinu predstavlja i negovanje maltera u suspenziji novosintetizovanog belita, a naročito negovanje maltera tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja u Dunavskoj vodi, što je značajan korak u prelasku naučnih rezultata sa laboratorijskog nivoa na realne sisteme. Na kraju, rezultati imaju izraziti multidisciplinarni karakter jer iako veštačke neuronske mreže imaju široku primenu u mnogim oblastima društvenih i tehničkih nauka još uvek su u fazi razvoja u oblasti primene praćenja efikasnosti bio-indukovanog zaceljenja cementnih maltera.

**Ključne reči:** pepeo, zgura, samozaceljenje, suspenzija lekovitog agensa, suspenzija *S. pasteurii* DSM 33, Dunavska voda.

**Naučna oblast:** Rudarsko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Mineralne i reciklažne tehnologije, Inženjerstvo materijala

**UDK:** 66.093.4:[666.946+628.4.038(043.3)

620.16:[666.946+628.4.038(043.3)

# HYDRATION OF NEWLY SYNTHESIZED BELITE CEMENT WITH MINERAL ADDITIVES

## Abstract

The experimental research carried out as part of this doctoral dissertation entitled "Hydration of newly synthesized belite cement with mineral additives" aimed to prepare new types of alite and belite mortars that contain fly ash and blast furnace slag as industrial waste mineral additives. After artificially induced cracks, they were treated in three ways:

- 1) prolonged hydration in the conditions of tap water and Danube water,
- 2) by immersion in a suspension of the healing agent (10 mass% suspension of newly synthesized belite in distilled water) and
- 3) bio-induced healing by application of external healing agent, a suspension of the bacteria *Sporosarcina pasteurii* DSM 33 in controlled conditions of sterile demineralized and Danube water.

By analyzing the results of general experiments, the following conclusions were drawn according to the phases of the experimental work:

✚ Mineral additives, fly ash and blast furnace slag, which were used in the experiments, can be successfully applied as an additive to cement after previous micronization, because according to all the physical and chemical properties tested, they meet the conditions prescribed by the standards in this field.

✚ By analyzing the compressive strength of alite mortars, it was determined that the amount of 10 mass% of mineral additives (ash/slag) was optimal for subsequent tests, because the obtained values were close to the values for CEM I, which in these tests was 59.33 MPa after 28 of the day. More precisely, with the addition of ash in the amount of 10% by mass, the compressive strength value was 62.5 MPa, and with the addition of slag in the same mass fraction, the compressive strength was 58.61 MPa.

✚ With the addition of belite (1, 5 and 10 mass%) to the selected alite mortar systems (with 10 mass% mineral additive), the compressive strength values were lower, and they showed an increasing trend with the increase in the mass fraction of belite for all systems with mineral additives. Thus, the system with ash and belite (both 10 mass%) had the highest compressive strength value of 61.62 MPa, and the system with slag and belite (both 10 mass%) had a strength value of 53.72 MPa. The exception to the trend was the CEM I system with belite without mineral addition, where the value decreased with increasing mass fraction of belite. On the basis of these conclusions, a mass participation of 10 mass% of white was adopted for further research on bio-induced healing.

✚ With extended hydration after 240 days in conditions of curing in tap water and Danube water, this research has proven that it is possible to activate the mechanism of autogenous healing. After a period of prolonged hydration of 240 days, the healing in the CEM I system (alite system) was complete for the initial crack widths of 0.315 mm treated in Danube water, and 0.21 mm for the initial crack widths of the samples treated in tap water. For alite systems with mineral additives, the healing of samples treated in tap water showed lower efficiency compared to the healing of samples treated in Danube water. The alite system with 10 mass% ash showed a healing of 42.98% under conditions of treatment in Danube water for initial crack widths of 0.235 mm. The alite system with the addition of

slag of 15 mass% and the initial crack width of 0.621 mm healed 37.84 % also in the conditions of treatment in Danube water.

✚ After a period of prolonged hydration of 240 days, belite systems with 1 mass% belite without mineral addition could fully heal under conditions of curing in Danube water for initial crack widths of 0.479 mm. In the case of belite systems (5 mass% and 10 mass%) with slag, the healing efficiency was the same under conditions of maintenance in tap and Danube water. Crack widths of 0.456 mm healed up to 37.92% at a mass fraction of belite of 5 mass%. The system with ash and belite of 10 mass% under conditions of curing in tap water healed up to 75.66% for initial crack widths of 0.229 mm, while initial crack widths of smaller dimensions of 0.09 mm were completely healed.

✚ The experiment of immersion in belite suspension (10 mass% belite in distilled water) as a healing agent also proved that the healing process was possible for the observed period of 28 and 150 days. In contrast to autogenous healing by prolonged hydration, and bio-induced healing by bacterial culture, healing by immersion in a healing agent suspension gave better efficacy for all selected systems. This method proved to be the most effective in these studies.

✚ In the case of the CEM I system and belite without mineral addition, the suspension achieved the best performance with a mass percentage of belite of 1 mass%, where the healing of a crack with a width of 0.445 mm was 52.81% after 28 days of the observed period. In the CEM I system and belite with added ash, the best performance was also in the system with 1 mass% of belite, where an efficiency of 48.1% was achieved with an initial crack width of 0.21 mm already after 14 days of suspension action. The CEM I system and belite with slag (5 mass% belite) healed in the belite suspension by 55.36% at an initial crack width of 0.168 mm, but for a slightly longer suspension period of 150 days.

✚ In contrast to the standard dimensions of the samples, in laboratory samples where the cracks were superficial and did not exceed 0.5 mm in depth, healing was complete in all systems already after 7 days of suspension action.

✚ In bio-induced healing by external application of the *S. pasteurii* DSM 33 suspension, the best efficiency was achieved by the alite system with 10 mass% slag and the belite system of pure belite after 7 days in controlled conditions with bacterial culture in a sterile demineralized and Danube water. The efficiency achieved in the system with CEM I and 10 mass% slag was 28.12% for initial crack widths of 0.504 mm, while the efficiency of the system of pure belite was 36.98% for initial crack widths of 0.789 mm.

✚ After the bio-induced healing research was completed, a classification was made of all the recorded images of the CEM I system with 10 mass% slag, which, next to the pure belite system, is the system with the most successful results. The final classification accuracy using the MATLAB 2023A and the ResNet 50 as a deep learning model was 91.55%, which was also confirmed by calculation.

Taking into account all of the obtained results within the doctoral dissertation, it is possible to state several significant scientific achievements in relation to existing publications both at the national and international level. This novelty is primarily reflected in the fact that the self-healing process was monitored in the presence of bacterial culture on standard cement mortars with mineral additives as well as on belite mortars that also have mineral additives in their composition. Namely, in the available scientific literature, researchers mainly dealt with either the influence of mineral additives on the self-healing process, or the influence of

bacterial cultures on standard cement mortars and concretes. Also, a significant novelty is the curing of mortar in a suspension of newly synthesized belite, and especially the curing of mortar during the process of bio-induced self-healing in Danube water, which is a significant step in the transfer of scientific results from the laboratory level to real systems. In the end, the results have a distinct multidisciplinary character because although artificial neural networks are widely used in many areas of social and technical sciences, they are still in the development phase in the field of application of monitoring the effectiveness of bio-induced healing of cement mortars.

**Key words:** ash, slag, self-healing, healing agent, bacteria culture *S. pasteurii* DSM 33, Danube river water.

**Scientific field:** Mining engineering

**Narrower scientific field:** Mineral and recycling technologies, Materials engineering

**UDK:** 66.093.4:[666.946+628.4.038(043.3)

620.16:[666.946+628.4.038(043.3)

## Sadržaj:

<b>1. TEORIJSKI DEO</b> .....	1
1.1. UVOD .....	1
1.1.1. BELITNI CEMENTI .....	3
1.1.1.1. Razvoj i primena belitnih (Rimskih) cemenata kroz istoriju .....	3
1.1.1.2. Karakteristike belitnog (Rimskog) cementa .....	4
1.1.1.3. Sinteza prekursora polimera postupkom Pekini kao metoda dobijanja belitnog cementa .....	6
1.1.1.4. Temperaturni režim stvaranja dikalcijum silikata .....	8
1.1.1.5. Hidratacija belitnog cementa .....	10
1.2. MINERALNI DODACI .....	13
1.2.1. Elektrofilterski pepeo .....	13
1.2.1.1. Hidratacija elektrofilterskog pepela .....	15
1.2.1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	16
1.2.2. Zgura visoke peći .....	17
1.2.2.1. Hidratacija zgure visoke peći .....	18
1.2.2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	19
<b>2. MIKRONIZACIJA KAO POSTUPAK PRIPREME MINERALNIH DODATAKA</b> .....	21
2.1. Mlevenje .....	21
2.2. Cevasti (višekomorni) mlin .....	23
2.3. Mikronizirajuće mlevenje .....	24
2.4. Mehanička aktivacija .....	25
2.5. Mlinovi za mikronizirajuće mlevenje .....	26
2.5.1. Konusni mlin sa kuglama .....	26
2.5.2. Atricijski mlinovi .....	27
2.5.3. Strujni (mlazni) JET-mlinovi .....	29
2.5.4. Planetarni mlin .....	29
2.5.5. Vibracijski mlinovi .....	30
<b>3. SAMOZACELJENJE PUKOTINA U CEMENTNIM MALTERIMA</b> .....	32
3.1. Autogeno samozaceljenje betona .....	33
3.2. Autonomno samozaceljenje betona .....	35
3.3. Metoda kapsule .....	35
3.4. Vaskularna metoda .....	36
3.5. Metoda elektrodepozicije .....	37

3.6. SMA metoda.....	38
3.7. Bio-indukovane metode samozaceljenja .....	38
3.8. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	40
3.9. Metode karakterizacije pukotina .....	42
<b>4. VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE.....</b>	<b>43</b>
4.1. Veštački neuron .....	43
4.2. Arhitektura veštačke neuronske mreže.....	44
4.3. Trening veštačkih neuronskih mreža.....	44
4.4. Podela veštačkih neuronskih mreža .....	45
4.5. Definicija modela za prepoznavanje slika .....	45
4.5.1. Konvolucionni sloj .....	47
4.5.2. ReLu sloj.....	47
4.5.3. Sloj sažimanja .....	48
4.6. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	48
<b>5. CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE .....</b>	<b>51</b>
<b>6. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>52</b>
6.1. MATERIJALI I METODE .....	55
6.1.1. Prva faza eksperimentalnog rada – faza I .....	55
6.1.1.1. Priprema uzoraka.....	55
6.1.1.2. Određivanje vlage u uzorku.....	56
6.1.1.3. Određivanje granulometrijskog sastava .....	56
6.1.1.4. Metoda mikronizacije uzoraka .....	57
6.1.1.5. Analiza krupnoće čestica na bazi laserskog rasejanja svetlosti.....	58
6.1.1.6. Određivanje hemijskog sastava.....	58
6.1.1.6.1. Određivanje specifične mase .....	58
6.1.1.6.2. Određivanje pH vrednosti .....	58
6.1.1.7. Pucolanska aktivnost .....	59
6.1.1.8. Specifična površina .....	59
6.1.1.9. Mineraloški sastav uzoraka .....	59
6.1.1.9.1. Rendgenska difrakciona analiza XRD.....	59
6.1.1.9.2. XRF analiza .....	59
6.1.1.9.3. Skenirajući elektronski mikroskopija – SEM analiza.....	60
6.1.2. Druga faza eksperimentalnog rada – faza II .....	60
6.1.2.1. Homogenizacija i priprema maltera.....	60
6.1.2.2. Negovanje uzoraka.....	61

6.1.2.3. Geomehanička ispitivanja i dizajn pukotina.....	61
6.1.2.4. Toplota hidratacije .....	62
6.1.2.5. Vreme vezivanja .....	63
6.1.2.6. Određivanje hemijskog sastava, specifične mase i pH vrednosti.....	63
6.1.2.7. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom .....	64
6.1.3. Treća faza eksperimentalnog rada - faza III .....	64
6.1.3.1. Geomehanička ispitivanja i dizajn pukotina.....	65
6.1.3.2. Toplota hidratacije .....	65
6.1.3.3. Određivanje hemijskog sastava, specifične mase i pH vrednosti.....	65
6.1.3.4. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom .....	65
6.1.4. Četvrta faza eksperimentalnog rada - faza IV .....	65
6.1.4.1. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom .....	66
6.1.4.2. Ispitivanje prisustva rastvornih soli: Jonska hromatografija .....	66
6.1.5. Peta faza eksperimentalnog rada - faza V .....	66
6.1.5.1. Dijamantski nož, priprema uzoraka laboratorijskih prizmi i dizajn pukotine .....	66
6.1.5.2. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom .....	67
6.1.6. Šesta faza eksperimentalnog rada - faza VI.....	67
6.1.6.1. Ispitivanje prisustva rastvornih soli: Jonska hromatografija .....	69
6.1.6.2. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom .....	69
6.1.6.3. Karakterizacija zalečenih pukotina.....	69
6.1.6.4. Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	70
6.1.7. Sedma faza eksperimentalnog rada - faza VII.....	70
<b>7. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>72</b>
7.1. Rezultati faze I eksperimentalnog rada .....	72
7.1.1. Rezultati ispitivanja granulometrijskog sastava uzorka pepela .....	72
7.1.2. Rezultati hemijske analize uzorka pepela.....	74
7.1.3. Rezultati mineraloške karakterizacije uzorka pepela .....	74
7.1.4. Rezultati XRF analize uzorka pepela.....	76
7.1.5. Rezultati ispitivanja granulometrijskog sastava uzorka zgure .....	77
7.1.6. Rezultati hemijske analize uzorka zgure.....	79
7.1.7. Rezultati mineraloške karakterizacije uzorka zgure .....	80
7.1.8. Rezultati XRF analize uzorka zgure.....	82
7.1.9. Rezultati ispitivanja alitnog cementa - CEM I.....	83
7.1.10. Rezultati hemijske analize uzorka CEM I.....	83
7.1.11. Rezultati mehaničkih karakteristika uzorka CEM I.....	83
7.1.12. Rezultati XRF analize uzorka CEM I .....	84

7.1.13. Rezultati ispitivanja uzorka belita.....	84
7.1.14. Rezultati hemijske analize uzorka belita.....	85
7.1.15. Rezultati XRF analize uzorka belita.....	85
7.2. Rezultati faze II eksperimentalnog rada.....	85
7.3. Rezultati faze III eksperimentalnog rada.....	91
7.4. Rezultati faze IV eksperimentalnog rada.....	96
7.5. Rezultati V faze eksperimentalnog rada.....	101
7.6. Rezultati VI faze eksperimentalnog rada.....	103
7.7. Karakterizacija uzoraka najuspješnijih rezultata.....	113
7.7.1. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgre) oznake 3.1.....	114
7.7.1.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 3.1.....	114
7.7.1.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 3.1.....	116
7.7.1.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.1.....	117
7.7.2. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgre) oznake 3.3.....	118
7.7.2.1. Rezultati SEM analize uzorka oznake 3.3.....	118
7.7.2.2. Rezultati XRF analiza za uzorak 3.3.....	119
7.7.2.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.3.....	120
7.7.3. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgre) oznake 3.5.....	121
7.7.3.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 3.5.....	121
7.7.3.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 3.5.....	124
7.7.3.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.5.....	125
7.7.4. Uzorak VII sistema (belit) oznake 7.1.....	126
7.7.4.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.1.....	126
7.7.4.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 7.1.....	129
7.7.4.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak 7.1.....	130
7.7.5. Uzorak VII sistema (belit) oznake 7.3.....	130
7.7.5.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.3.....	130
7.7.5.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznke 7.3.....	133
7.7.5.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 7.3.....	134
7.7.6. Uzorak VII sistema (belit) oznake oznake 7.5.....	134
7.7.6.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.5.....	134
7.7.6.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 7.5.....	138
7.7.6.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 7.5.....	139
7.8. Rezultati faze VII.....	139
8. INTEGRALNA DISKUSIJA.....	143
9. ZAKLJUČAK.....	147
10. Literatura.....	149



<b>PRILOZI</b> .....	161
<b>PRILOG 1</b> .....	162
<b>PRILOG 2</b> .....	162
<b>PRILOG 3</b> .....	192

## Spisak slika:

<b>Slika 1.1.1.3.1.</b> Rentgenogram uzorka kalcijum-silikata pripremljen Pekini tehnikom [143] .....	7
<b>Slika 1.1.1.3.2.</b> Kristalna struktura larnita ( $\beta$ Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) [35] .....	7
<b>Slika 1.1.1.3.3.</b> SEM slika preseka kalcijum-silikatnog cementa: (a) uvećanje 200 x i .....	8
(b) uvećanje 20000 x [143] .....	8
<b>Slika 1.1.1.4.1.</b> Dijagram sistema CaO-SiO <sub>2</sub> [52] .....	9
<b>Slika 1.1.1.4.2.</b> Šematski prikaz polimorfnih transformacija C <sub>2</sub> S [adaptirano prema 69, 109] .....	9
<b>Slika 1.1.1.5.1.</b> Razvoj čvrstoće alitne i belitne faze Portland cementa [adaptirano prema 13] .....	11
<b>Slika 1.1.1.5.2.</b> Razvoj čvrstoće na pritisak sa vremenom tokom hidratacije larnita [adaptirano prema 13] .....	11
<b>Slika 1.2.1.1.</b> Toplotne transformacije mineralnih materija u uglju [adaptirano prema 37] .....	13
<b>Slika 1.2.1.2.</b> Šema termoenergetskog postrojenja sa uporednom granulacijom pepela i šljake [adaptirano prema 70, 94] .....	14
<b>Slika 1.2.2.1.</b> Postrojenje visoke peći i njegovi delovi [172] .....	18
<b>Slika 2.1.1.</b> Režim rada mlina sa kuglama [41] .....	22
<b>Slika 2.1.2.</b> Kretanje kugli u mlinu: a) kaskadno, b) kataraktno i c) kombinovano (kaskadno- kataraktno) [15] .....	23
<b>Slika 2.2.1.</b> Cevasti (višekomorni) mlin [adaptirano prema 6] .....	24
<b>Slika 2.3.1.</b> Mehanizmi mlevenja: a) udarom, b) trenjem i c) vibracijama [adaptirano prema 107, 114, 124] .....	24
<b>Slika 2.3.2.</b> Promena specifične površine (kriva 1) i krupnoće čestica (kriva 2) u zavisnosti od vremena mikronizirajućeg mlevenja [4] .....	25
<b>Slika 2.5.1.1.</b> Opšti i šematski izgled konusnog mlina [4] .....	26
<b>Slika 2.5.2.1.</b> Vrste atricijskih mlinova [27, 48, 78, 123] .....	28
<b>Slika 2.5.3.1.</b> Šematski prikaz horizontalnog Jet mlina [adaptirano prema 14, 19] .....	29
<b>Slika 2.5.4.1.</b> Šematski prikaz planetarnog mlina [98, 182] .....	30
<b>Slika 2.5.5.1.</b> Laboratorijski vibracijski mlin sa prstenovima [150] .....	30
<b>Slika 2.5.5.2.</b> Šematski prikaz vibracijskog mlina sa kuglama [55] .....	31
<b>Slika 3.3.1.</b> Način delovanja kapsula i njihov oblik [161] .....	36
<b>Slika 3.4.1.</b> Vaskularna metoda samozaceljenja: a) jednokanalni vaskularni sistem i .....	37
b) višekanalni vaskularni sistem [161] .....	37
<b>Slika 3.5.1.</b> Primena elektrodepozicije na morskoj betonskoj strukturi [adaptirano prema 113] .....	38
<b>Slika 4.2.1.</b> Primer modela neuronske mreže [125] .....	44
<b>Slika 4.5.1.</b> Hijerarhijsko izdvajanje karakteristika [adaptirano prema 102] .....	46
<b>Slika 4.5.2.</b> Uprošćeni šematski prikaz konvolucione neuronske mreže [adaptirano prema 84] .....	46
<b>Slika 4.5.1.1.</b> Uprošćeni šematski prikaz rada konvolucionog sloja [adaptirano prema 174] .....	47
<b>Slika 4.5.3.1.</b> Uprošćeni prikaz rada sloja sažimanja [174] .....	48
<b>Slika 6.1.</b> Tok istraživanja doktorske disertacije .....	53
<b>Slika 6.1.1.1.</b> Polazne sirovinske komponente za eksperimente: a) CEM I, b) pepeo, .....	55
c) zgura i d) belit .....	55
<b>Slika 6.1.1.1.1.</b> Priprema uzorka: a) metoda kupe, b) metoda šah polja .....	56
<b>Slika 6.1.1.3.1.</b> Oprema za određivanje granulometrijskog sastava: a) tresilica za suvo prosejavanje sa sitima, b) vaga, Sartorius i c) vaga, Kern EMB 1000-2 .....	57
<b>Slika 6.1.1.4.1.</b> Laboratorijski mlin sa kuglama .....	58
<b>Slika 6.1.1.9.2.1.</b> XRF uređaj: a) $\mu$ -XRF spektrometar i b) prikaz ekrana tokom merenja .....	59
<b>Slika 6.1.2.1.1.</b> Oprema za pripremu maltera: a) planetarna mešalica, b) standardni kalup, c) laboratorijski kalup .....	61

<b>Slika 6.1.2.2.1.</b>	Negovanje uzoraka: a) standardni kalup ispunjen malterom, .....61 b) laboratorijski kalup ispunjen malterom, c) negovanje standardnih prizmi u česmenskoj vodi (40x40x160 mm), d) negovanje laboratorijskih prizmi u česmenskoj vodi (10x10x60 mm).....61	61
<b>Slika 6.1.2.3.1.</b>	Hidraulične prese: a) Tinius&Olsen, b) VEB Thuringer Industrierwerk Rauenstein 5 kN i c) VEB Thuringer Industrierwerk Rauenstein 50 kN.....62	62
<b>Slika 6.1.2.3.2.</b>	Pripremljeni uzorci malternih prizmi za dalja ispitivanja: a) dizajn pukotine na prizmi i b) hidratacija prizmi sa pukotinama .....62	62
<b>Slika 6.1.2.4.1.</b>	Kalorimetarska bomba: a) uređaj i b) kalorimetarska bomba uređaja .....63	63
<b>Slika 6.1.2.5.1.</b>	Vikatov aparat: a) pokretna sonda sa iglom, konični prsten, staklena ploča, b) aparat sa uzorkom u toku merenja.....63	63
<b>Slika 6.1.2.7.1.</b>	Prenosni mikroskop Vitiny PRO10-3 sa integrisanim softverom .....64	64
<b>Slika 6.1.5.1.</b>	Odabrani uzorci negovani u suspenziji belita.....66	66
<b>Slika 6.1.5.1.1.</b>	Priprema laboratorijskih prizmi: a) dijamantski nož, b) izgled uzorka sa pukotinom c) negovanje uzoraka u vodi do postavke u suspenziju.....67	67
<b>Slika 6.1.6.1.</b>	Tok eksperimentalnog rada: a) sterilizacija sistema, b) sterilisani uzorci svih sistema, c) aplikacija bakterijske kulture i d) uzorci u klimatskoj komori pod kontrolisanim uslovima.....69	69
<b>Slika 6.1.6.4.1.</b>	FTIR spektrometrom sa DRIFT dodatkom.....70	70
<b>Slika 7.1.1.1.</b>	Kumulativna kriva odseva i proseva uzorka pepela .....72	72
<b>Slika 7.1.1.2.</b>	Grafik opita meljivosti uzorka pepela.....73	73
<b>Slika 7.1.1.3.</b>	Grafik raspodele veličine čestica u uzorku pepela.....74	74
<b>Slika 7.1.3.1.</b>	Difraktogram praha uzorka pepela.....75	75
<b>Slika 7.1.3.2.</b>	SEM/EDS analiza uzorka pepela: SEM snimak; a) uvećanje 500 x, .....76 b) uvećanje 1000 x, c) uvećanje 2000 x, d) EDS snimak; e) Spektar 1, površinska analiza; f) Spektar 2, površinska analiza .....76	76
<b>Slika 7.1.5.1.</b>	Kumulativna kriva odseva i proseva uzorka zgure.....78	78
<b>Slika 7.1.5.2.</b>	Grafik opita meljivosti uzorka zgure .....79	79
<b>Slika 7.1.5.3.</b>	Grafik raspodele veličine čestica u uzorku zgure .....79	79
<b>Slika 7.1.7.1.</b>	Difraktogram praha uzorka zgure.....80	80
<b>Slika 7.1.7.2.</b>	SEM/EDS analiza uzorka zgure: SEM snimak; a) uvećanje 200 x, b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 1000 x, d) uvećanje 1500 x e) uvećanje 5000 x f) EDS snimak; .....82 g) Spektar 1, površinska analiza; h) Spektar 2, površinska analiza.....82	82
<b>Slika 7.2.1.</b>	Čvrstoće na savijanje standardnih prizmi faze II .....86	86
<b>Slika 7.2.2.</b>	Čvrstoće na pritisak standardnih prizmi faze II.....87	87
<b>Slika 7.2.3.</b>	Čvrstoće na savijanje laboratorijskih prizmi faze II .....87	87
<b>Slika 7.2.4.</b>	Čvrstoće na pritisak laboratorijskih prizmi faze II.....87	87
<b>Slika 7.2.5.</b>	Toplota hidratacije alitnih sistema maltera .....88	88
<b>Slika 7.2.6.</b>	Vreme vezivanja za alitne sisteme maltera .....89	89
<b>Slika 7.2.7.</b>	Maseno učešće najvažnijih hemijskih komponenti po sistemima alitnih maltera.....90	90
<b>Slika 7.3.1.</b>	Čvrstoće na savijanje standardnih prizmi faze III nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi .....92	92
<b>Slika 7.3.2.</b>	Čvrstoće na pritisak standardnih prizmi faze III nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi .....92	92
<b>Slika 7.3.3.</b>	Čvrstoće na savijanje laboratorijskih prizmi faze III.....93	93
<b>Slika 7.3.4.</b>	Čvrstoće na pritisak laboratorijskih prizmi faze III.....93	93
<b>Slika 7.3.5.</b>	Toplota hidratacije belitnih sistema.....93	93
<b>Slika 7.3.6.</b>	Maseno učešće najvažnijih hemijskih komponenti po sistemima belitnih maltera.....95	95
<b>Slika 7.4.1.</b>	Mikroskopski snimci uzorka CEM I sa načinom meranja pukotine.....98	98

<b>Slika 7.4.2.</b> Efikasnost samozaceljenja alitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi.....	98
<b>Slika 7.4.3.</b> Efikasnost samozaceljenja alitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi.....	99
<b>Slika 7.4.4.</b> Efikasnost samozaceljenja belitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi .....	100
<b>Slika 7.4.5.</b> Efikasnost samozaceljenja belitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi.....	101
<b>Slika 7.5.1.</b> Mikroskopski snimci uzorka Ab <sub>1</sub> sa načinom meranja pukotine.....	102
<b>Slika 7.5.2.</b> Efikasnost samozaceljenja delovanjem suspenzije belita na pukotine standardnih prizmi.....	103
<b>Slika 7.6.1.</b> Mikroskopski snimci uzorka CEM I sa načinom meranja pukotine.....	105
<b>Slika 7.6.2.</b> Efikasnost zaceljenja I sistema (CEM I) po danima i načinu negovanja .....	106
<b>Slika 7.6.3.</b> Efikasnost zaceljenja II sistema (CEM I sa 10 mas% pepela) po danima i načinu negovanja .....	107
<b>Slika 7.6.4.</b> Efikasnost zaceljenja III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) po danima i načinu negovanja .....	108
<b>Slika 7.6.5.</b> Efikasnost zaceljenja IV sistema (CEM I sa 10 mas% belita) po danima i načinu negovanja .....	109
<b>Slika 7.6.6.</b> Efikasnost zaceljenja V sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% pepela) po danima i načinu negovanja .....	110
<b>Slika 7.6.7.</b> Efikasnost zaceljenja VI sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% zgure) po danima i načinu negovanja .....	111
<b>Slika 7.6.8.</b> Efikasnost zaceljenja VII sistema (belit) po danima i načinu negovanja.....	112
<b>Slika 7.7.1.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.1: SEM snimak; a) uvećanje 50 x,.....	116
b) uvećanje 300 x, c) uvećanje 800 x, d), e) i f) uvećanje 1000 x, g) uvećanje 2000 x, h) EDS snimak; i) Spektar 1, površinska analiza.....	116
<b>Slika 7.7.1.2.1.</b> Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.1.....	117
<b>Slika 7.7.1.3.1.</b> FTIR spektar uzorka oznake 3.1.....	117
<b>Slika 7.7.2.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.3: SEM snimak; a) uvećanje 50 x,.....	119
b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 2000 x, d) EDS snimak; e) Spektar 1, površinska analiza.....	119
<b>Slika 7.7.2.2.1.</b> Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.3.....	120
<b>Slika 7.7.2.3.1.</b> FTIR spektar uzorka oznake 3.3.....	120
<b>Slika 7.7.3.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.5: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) i.....	124
c) uvećanje 500 x, d) i e) uvećanje 1000 x, f) uvećanje 2000 x, g) i h) uvećanje 3000 x, i) uvećanje 4500 x, j) i k) uvećanje 5000 x, l) uvećanje 10000 x, m) EDS snimak; n) Spektar 1, površinska analiza, o) EDS snimak p), r) s) i t) Spektar 1 do 4 tačkasta analiza.....	124
<b>Slika 7.7.3.2.1.</b> Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.5.....	125
<b>Slika 7.7.3.3.1.</b> FTIR spektar uzorka oznake 3.5.....	125
<b>Slika 7.7.4.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.1: SEM snimak; a) uvećanje 50 x,.....	128
b) uvećanje 500 x, c), d) i e) uvećanje 1000 x, f) i g) uvećanje 2000 x, h) uvećanje 3000 x, i) uvećanje 5000 x, j) uvećanje 30000 x, k) EDS snimak; l) i m) Spektar 1 i 2 tačkasta analiza.....	128
<b>Slika 7.7.4.2.1.</b> Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.1.....	129
<b>Slika 7.7.4.3.1.</b> FTIR spektar uzorka oznake 7.1.....	130
<b>Slika 7.7.5.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.3: SEM snimak; a) uvećanje 50 x,.....	132
b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 1000 x, d), e) i f) uvećanje 2000 x, g) uvećanje 3000 x, h) uvećanje 5000 x, i) EDS snimak; j) Spektar 1 površinska analiza .....	132
<b>Slika 7.7.5.2.1.</b> Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.3.....	133
<b>Slika 7.7.5.3.1.</b> FTIR spektar uzorka oznake 7.3.....	134
<b>Slika 7.7.6.1.1.</b> SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.5: SEM snimak; a) i b) uvećanje 50 x,.....	137

c) uvećanje 100 x, d) uvećanje 300 x, e) uvećanje 500 x, f) uvećanje 800 x, g) uvećanje 1000 x, h) uvećanje 2000 x, i) uvećanje 3000 x, j) uvećanje 5000 x, k) EDS snimak; l) Spektar 1 tačkasta analiza, m) Spektar 2 tačkasta analiza, n) EDS snimak; o) Spektar 1 tačkasta analiza, p) Spektar 2 tačkasta analiza .....137

**Slika 7.7.6.2.1.** Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.5 .....138

**Slika 7.7.6.3.1.** FTIR spektar uzorka oznake 7.5 .....139

**Slika 7.8.1.** Tipična slika uzorka: a) iz klase sa bakterijama (klasa 1) i b) iz klase bez bakterija (klasa 2) .....140

**Slika 7.8.2.** Pojednostavljena arhitektura konvolucione neuronske mreže 50-slojnog ResNet-a ....140

**Slika 7.8.3.** Generisana matrica .....142

## Spisak tabela:

<b>Tabela 6.1.</b> Pregled materijala i primenjenih metoda karakterizacije po fazama eksperimentalnog rada .....	54
<b>Tabela 6.1.2.1.1.</b> Sastav sistema novih alitnih maltera .....	60
<b>Tabela 6.1.3.1.</b> Sastav novih sistema belitnih maltera .....	64
<b>Tabela 6.1.6.1.</b> Sastavi odabranih sistema .....	67
<b>Tabela 6.1.6.2.</b> Načini negovanja izabranih sistema .....	68
<b>Tabela 7.1.1.1.</b> Granulometrijski sastav polaznog uzorka pepela .....	72
<b>Tabela 7.1.1.2.</b> Maseno učešće klase krupnoće +0,045 mm i -0,045 mm nakon mlevenja pepela .....	73
<b>Tabela 7.1.2.1.</b> Hemijski sastav uzorka pepela .....	74
<b>Tabela 7.1.3.1.</b> EDS analiza uzorka pepela, <a href="#">slika 7.1.3.2.</a> .....	76
<b>Tabela 7.1.4.1.</b> XRF analiza uzorka pepela .....	77
<b>Tabela 7.1.5.1.</b> Granulometrijski sastav polaznog uzorka zgure .....	77
<b>Tabela 7.1.5.2.</b> Maseno učešće čestica zgure klase krupnoće +0,045 mm i -0,045 mm nakon mlevenja .....	78
<b>Tabela 7.1.6.1.</b> Hemijski sastav uzorka zgure .....	79
<b>Tabela 7.1.7.1.</b> EDS analiza uzorka zgure, <a href="#">slika 7.1.7.2.</a> .....	82
<b>Tabela 7.1.8.1.</b> XRF analiza uzorka zgure .....	82
<b>Tabela 7.1.10.1.</b> Hemijski sastav uzorka CEM I .....	83
<b>Tabela 7.1.11.1.</b> Mehaničke karakteristike uzorka CEM I .....	83
<b>Tabela 7.1.12.1.</b> XRF analiza uzorka CEM I .....	84
<b>Tabela 7.1.14.1.</b> Hemijski sastav uzorka belita .....	85
<b>Tabela 7.1.15.1.</b> XRF analiza uzorka belita .....	85
<b>Tabela 7.2.1.</b> Fizičke i mehaničke karakteristike sistema faze II standardnih prizmi .....	86
<b>Tabela 7.2.2.</b> Mehaničke karakteristike sistema faze II laboratorijskih prizmi .....	86
<b>Tabela 7.2.3.</b> Vrednosti toplote hidratacije za sisteme alitnih maltera .....	88
<b>Tabela 7.2.4.</b> Vreme vezivanja alitnih sistema .....	89
<b>Tabela 7.2.5.</b> Hemijski sastav alitnih sistema .....	90
<b>Tabela 7.2.6.</b> Specifične mase i pH vrednost alitnih sistema maltera .....	91
<b>Tabela 7.3.1.</b> Fizičke i mehaničke karakteristike sistema faze III standardnih prizmi (sistemi sa belitom) .....	91
<b>Tabela 7.3.2.</b> Mehaničke karakteristike sistema faze III laboratorijskih prizmi (sistemi sa belitom) .....	92
<b>Tabela 7.3.3.</b> Vrednosti toplote hidratacije za belitne sisteme .....	94
<b>Tabela 7.3.4.</b> Hemijski sastav belitnih sistema maltera .....	95
<b>Tabela 7.3.5.</b> Specifične mase i pH vrednost belitnih sistema maltera .....	96
<b>Tabela 7.4.1.</b> Analiza česemske vode <a href="#">[150]</a> .....	96
<b>Tabela 7.4.2.</b> Analiza Dunavske vode <a href="#">[151]</a> .....	97
<b>Tabela 7.4.3.</b> Srednja vrednost širine pukotina alitnih sistema maltera negovanih u česmenkoj vodi i efikasnost zaceljenja .....	98
<b>Tabela 7.4.4.</b> Srednja vrednost širine pukotina alitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi i efikasnost zaceljenja .....	99
<b>Tabela 7.4.5.</b> Srednja vrednost širine pukotina belitnih sistema maltera negovanih u česmenkoj vodi i efikasnost zaceljenja .....	100
<b>Tabela 7.4.6.</b> Srednja vrednost širine pukotina belitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi i efikasnost zaceljenja .....	100
<b>Tabela 7.5.1.</b> Srednja vrednost širine pukotina sistema standardnih prizmi tokom delovanja suspenzije belita i efikasnost zaceljenja .....	102

<b>Tabela 7.6.1.</b> Sastavi odabranih sistema maltera i njihove oznake .....	104
<b>Tabela 7.6.2.</b> Načini negovanja odabranih sistema maltera .....	104
<b>Tabela 7.6.3.</b> Srednja vrednost širine pukotina I sistema (CEM I) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	106
<b>Tabela 7.6.4.</b> Srednja vrednost širine pukotina II sistema (CEM I sa 10 mas% pepela) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	107
<b>Tabela 7.6.5.</b> Srednja vrednost širine pukotina III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	108
<b>Tabela 7.6.6.</b> Srednja vrednost širine pukotina IV sistema (CEM I sa 10 mas% belita) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	109
<b>Tabela 7.6.7.</b> Srednja vrednost širine pukotina V sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% pepela) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	110
<b>Tabela 7.6.8.</b> Srednja vrednost širine pukotina VI sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% zgure) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja .....	111
<b>Tabela 7.6.9.</b> Srednja vrednost širine pukotina VII sistema (belit) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja.....	112
<b>Tabela 7.7.1.</b> Odabrani uzorci III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) .....	113
<b>Tabela 7.7.2.</b> Odabrani uzorci VII sistema (belit).....	114
<b>Tabela 7.7.1.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 3.1, <a href="#">slika 7.7.1.1.1.</a> .....	116
<b>Tabela 7.7.1.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 3.1.....	117
<b>Tabela 7.7.2.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 3.3, <a href="#">slika 7.7.2.1.1.</a> .....	119
<b>Tabela 7.7.2.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 3.3.....	119
<b>Tabela 7.7.3.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 3.5, <a href="#">slika 7.7.3.1.1. m)</a> .....	124
<b>Tabela 7.7.3.1.2.</b> EDS analiza uzorka oznake 3.5, <a href="#">slika 7.7.3.1.1. o)</a> .....	124
<b>Tabela 7.7.3.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 3.5.....	125
<b>Tabela 7.7.4.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 7.1, <a href="#">slika 7.7.4.1.1.</a> .....	128
<b>Tabela 7.7.4.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 7.1.....	129
<b>Tabela 7.7.5.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 7.3, <a href="#">slika 7.7.5.1.1.</a> .....	132
<b>Tabela 7.7.5.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 7.3.....	133
<b>Tabela 7.7.6.1.1.</b> EDS analiza uzorka oznake 7.3, <a href="#">slika 7.7.6.1.1. l) i m)</a> .....	137
<b>Tabela 7.7.6.1.2.</b> EDS analiza uzorka oznake 7.3, <a href="#">slika 7.7.6.1.1. o) i p)</a> .....	137
<b>Tabela 7.7.6.2.1.</b> XRF analiza uzorka oznake 7.5.....	138
<b>Tabela 7.8.1.</b> Arhitektura dobijene mreže.....	141
<b>Tabela 7.8.2.</b> Pokazatelji za svaku klasu i tačnost.....	142

# 1. TEORIJSKI DEO

## 1.1. UVOD

U svetu se čine veliki napori da se za sekundarne sirovine nađe mogućnost upotrebe kako bi se rešili problemi zauzimanja ogromnih prostora obradivih i zelenih površina potrebnih za njihovo deponovanje, zatim rešili problemi zagađenja površinskih i podzemnih voda, vazduha, tla, biljnog pokrivača, što se direktno odražava i na promenu ekosistema. Ovakve probleme treba otkloniti ili u najvećoj meri ublažiti. Sekundarne sirovine kao otpadni materijali mogu da se upotrebe kao polazne sirovine u odgovarajućim granama industrije, pri čemu se dobijaju korisni i ekonomski isplativi proizvodi, na šta upućuju i brojna svetska iskustva. Ovo je posebno značajno u industrijskim oblastima koje generišu ogromne količine otpada, kao i u industrijama koje bi mogle da apsorbuju značajne količine ovog otpada. Sa stanovišta pripreme mineralnih sirovina od najvećeg značaja su sekundarne energetske, metalne i nemetalne sirovine. Poslednjih decenija elektrofilterski pepeo i zgura visokih peći su neiscrpan izvor brojnih istraživanja kako u svetu tako i kod nas, ali i različitih tretmana i korišćenja u praksi. Tako na primer elektrofilterski pepeo i zgura visokih peći se najčešće koriste kao dodaci različitim materijalima, a posebno cementima.

Poznat je podatak da je cementna industrija veliki potrošač energije i glavni proizvođač CO<sub>2</sub>. U proizvodnji Portland cementa, većina nastalog CO<sub>2</sub> je posledica dekarbonizacije krečnjaka. Iz tih razloga, prihvatljivija je proizvodnja druge vrste klinkera, one koja zahteva manju količinu krečnjaka i manje energije, a samim tim ima i manji uticaj na životnu sredinu. U poređenju sa CEM I Portland cementom, proizvodnja belitnog cementa je upravo ono što se očekuje. Dakle, pored ekonomskog efekta (proces dobijanja standardnog belitnog cementa se odvija na znatno nižim temperaturama nego proizvodnja alitnog cementa), prihvatljiva je i zbog ekološkog efekta, jer dovodi do smanjenja upotrebe prirodnog krečnjaka do 60%, što direktno utiče na smanjenje emisije CO<sub>2</sub> za oko 20%. Ovaj pristup podržava održivi razvoj visokokvalitetnih sirovina - naročito čistih krečnjaka, olakšavajući korišćenje resursa manjih kvaliteta sa nižim sadržajem CaCO<sub>3</sub>, odnosno višim sadržajem drugih minerala.

Dalje, pored navedenog, u ovoj oblasti istraživanja ostaje i neizbežan problem malih pukotina koje se javljaju u betonu nakon dužeg ili kraćeg vremena eksploatacije, ali koje ne dovode do kolapsa njegove strukture. Međutim, čak i najmanje pukotine, sigurno, ubrzavaju degradaciju betonskih konstrukcija smanjujući im životni vek i postojanost. Gubitak performansi i funkcionalnosti građevina utiču na sve veće investicije potrebne za njihovo održavanje i intenzivne radove na popravkama. Traganje za pametnim materijalima koji imaju sposobnost samozaceljenja kao i metodama preventivnog delovanja na samozaceljenje je opravdano sa povećanjem održivosti i zahtevima bezbednih konstrukcija.

Sadašnja istraživanja pružaju najsavremeniju izradu dve vrste cementa sa dodatkom pepela i zgure sa sposobnostima samozaceljenja, počevši od autogenog zaceljenja-produženom hidratacijom, zatim potapanjem u suspenziju lekovitog agensa i na kraju bio-indukovanog zaceljenja-spoljašnjom aplikacijom suspenzije *S. pasteurii* DSM 33. Sa aspekta zaštite životne sredine ovim istraživanjima je istaknut značaj valorizacije industrijskih otpadnih materijala: elektrofilterskog pepela iz termoelektrana i zgure visokih peći.



U novijoj literaturi postoji veliki broj radova koji se bave dijagnostikom stanja i opisom metodologije izučavanja samozaceljajućih osobina alitnih cemenata i betona sa raznim dodacima. Dosadašnjim pregledom literature u svetu i kod nas, nije poznat podatak o paralelnom izučavanju fenomena samozaceljajućih alitnih i belitnih cemenata sa dodatkom industrijskih otpadnih materijala. U tom smislu, sadašnja istraživanja predstavljaju značajan iskorak polazeći od dijagnostike i ispitivanja procesa hidratacije kao i uticaj sastava maltera na procese zaceljivanja nastalih pukotina u cementnim materijalima pod različitim uslovima hidratacije.

Na kraju, dobijeni rezultati mogu naći svoju primenu u industriji građevinskih materijala. Uz smanjenje troškova proizvodnje za novi belitni cement i zadržavanje kvaliteta u pogledu fizičko mehaničkih osobina, imaće i veliki uticaj na očuvanje životne sredine i održivi razvoj u pogledu iskorišćenja sekundarnih sirovina. Osim toga, predloženi postupak samozaceljivanja pukotina novih cementnih materijala u laboratorijskim uslovima daje mogućnost primene i u realnim uslovima na materijalima i strukturama kod kojih se dijagnostifikuju isti fenomeni stvaranja pukotina. Ovo je od posebne važnosti za građevinske konstrukcije pri eksploataciji u uslovima Dunavske vode.

S obzirom da su u ovom eksperimentalno-istraživačkom radu korišćeni novosintetizovani belit i mineralni dodaci cementu (elektrofilterski pepeo i zgura visoke peći), a i zbog već naglašene njihove veoma značajne primene u građevinarstvu, u **Teorijskom delu** u nastavku je dato nekoliko reči o njihovom nastanku, pripremi, ulozi i značaju kao dodacima Portland cementu kroz pregled dostupne literature sa posebnim osvrtom na primenu konvolucionih neuronskih mreža.

## 1.1.1. BELITNI CEMENTI

### 1.1.1.1. Razvoj i primena belitnih (Rimskih) cemenata kroz istoriju

U današnje vreme građevinarstvo se ne može zamisliti bez upotrebe cementa, maltera i betona. Pod pojmom cement, danas se podrazumeva Portland cement (hidraulično mineralno vezivo), malter predstavlja mešavinu Portland cementa i peska sa vodom, dok se beton dobija mešanjem Portland cementa i vode sa grubim i finim agregatima (šljunak i pesak) [141].

Prvi cementi, međutim, nisu bili ni nalik cementima koji se danas koriste. Praistorijske građevine bile su napravljene od gline, dok su kupole bile podignute nabijanjem više slojeva gline ili postavljanjem kamenih blokova jedan iznad drugog, ali bez ikakvog veziva. Tek sa ozbiljnijim razvojem civilizacije počinje razvoj i upotreba cementa u građevinarstvu [53].

Engleski građevinski inženjer Dž. Smeaton postavio je temelje za razvoj kako prirodnih tako i veštački dobijenih veziva, iako njegovi recepti nikada nisu ušli u upotrebu. Svoja istraživanja je započeo 1756. izgradnjom trećeg po redu „Svetionika Eddiston“, za koji je bilo neophodno pronaći odgovarajući građevinski materijal koji će biti otporan na morske talase. Na osnovu prvih eksperimenata, Smeaton je došao do zaključka da malter dobijen mešanjem gašenog kreča u suvom stanju i holandskog trasa (u odnosu 2:1), sjedinjenih do konzistencije paste daje povoljne, ali ne sasvim zadovoljavajuće rezultate. Smeaton je dalje, proučavajući kreč različitog porekla, ustanovio da najbolje rezultate daje kreč dobijen od krečnjaka koji sadrži glinovitu komponentu [53]. Rezultate svojih istraživanja, prvi put, je publikovao u radu 1791. gde je prikazao svojstva hidrauličnog cementa, kao i razliku između cemenata koji nastaju hemijskim delovanjem pod vodom tokom procesa hidratacije i onih koji su samo očvršli karbonizacijom i isparavanjem, a koji se rastvaraju u vodi [54, 77, 141].

Nešto kasnije J. Parker, 1796. je patentirao cement poznat kao Parkerov ili Rimski cement (belitni), dobijen pečenjem prirodnog kalcijum karbonata tj. krečnjačkih nodula, bogatih mineralima gline. Iste godine je počela industrijska proizvodnja ovog cementa u Engleskoj. Rimski cement se razlikovao od drugih hidrauličnih veziva po specifičnoj teksturi i boji, veoma kratkom vremenu vezivanja, odličnoj otpornosti na vremenske uslove i malom skupljanju pri vezivanju. Zbog ovih karakteristika korišćen je kao materijal za ukrašavanje spoljašnjosti zgrada tokom devetnaestog i početkom dvadesetog veka [77, 141].

Treba napomenuti da je Parkerov Rimski cement bio pravi hidraulični cement koji se razlikovao od hidrauličnih veziva koja su koristili Rimljani, a postojala je sličnost samo u boji po čemu je i dobio ime. U tim vezivima su se pucolanski materijali (koji sami po sebi nisu cementni), mešali sa krečom u prisustvu vode da bi se stvorila nerastvorna jedinjenja koja poseduju cementna svojstva [77].

Od patentiranja 1796. pa do sredine devetnaestog veka upotreba Rimskog cementa je doživela ekspanziju u Velikoj Britaniji, i u tom periodu imao je značajnu ulogu u razvoju evropske arhitekture i inženjerstva. Međutim, tržište Rimskog cementa je bilo mnogo veće. U kontinentalnoj Evropi, gde se proizvodnja razvila posle 1850. Rimski cement je predstavljao bitan element arhitekture tog vremena. O tome svedoče fasade brojnih zgrada

iz perioda secesije (kraj 19. i početak 20. veka) gde se upotrebljavao za malterisanje i dekorisanje [59, 77, 169].

Rimski cementi su imali široku primenu u proizvodnji livenih dekorativnih elemenata. Prednost im je bila u tome što su izdržljiviji u atmosferskim uslovima od gipsanih maltera, a daleko jeftiniji od terakote ili cinkovih prevlaka. Dekorativni odlivci su najčešće izrađivani u elastičnim kalupima napravljenim od životinjskog lepka, a tipično brzo vezivanje ovih maltera je omogućavalo ponovnu upotrebu kalupa usled brzog i lakog uklanjanja odlivaka iz njih. Ovi odlivci su zbog svoje težine uglavnom bili šuplji, a za fasadu su se pričvršćivali ekserima od kovanog gvožđa. Odlivci dekorativnih elemenata se nisu bojili, imali su tipično ružičasto-smeđu do tamno-smeđu boju koja je podsećala na pečenu glinu [77].

U poređenju sa krečnim i Portland cementom, Rimski cement je imao kratak period upotrebe ali veoma značajan. Samo 1887. u Austrougarskom carstvu količina proizvedenog Rimskog cementa je bila pet puta veća od Portland cementa ili hidrauličnog kreča. Uspeh Rimskog cementa je istovremeno naveo druge proizvođače da razviju nove proizvode sagorevanjem veštački dobijenih mešavina u optimalnim odnosima [60, 62, 77, 104, 141]. Kao rezultat toga, u drugoj polovini devetnaestog veka upotreba Rimskog cementa je počela postepeno da opada, a zamenio ga je Portland cement koji je tada već preovlađivao tržištem u Velikoj Britaniji [25, 77].

Engleski inženjer J. Aspdin je prvi put patentirao Portland cement 1824, ali on nije odgovarao današnjem Portland cementu po osobinama i sastavu jer nije dobijen na visokim temperaturama. Postupak dobijanja Portland cementa usavršio je *William*, Aspdinov sin, četrdesetih godina devetnaestog veka, tako da se smatra da ga je on prvi proizveo. Značajnija upotreba Portland cementa počinje 1845. a Nemačka Vlada izdaje standard za Portland cement 1878. [62].

Portland cement kao vezivo za malter i beton je polako i efikasno zamenio sve svoje konkurente [141]. Tome je doprinela moderna funkcionalna arhitektura koja je bila jednostavna i bez ukrasa tako da se u godinama nakon Prvog svetskog rata naglo smanjila potreba za proizvodnjom i upotrebom Rimskog cementa [25, 77].

Tek nedavno se javilo ponovno interesovanje za ovaj jedinstveni materijal, usled potrebe za konzervacijom i restauracijom dekorativnih elemenata na zgradama iz perioda secesije. Restauraciju dekorativnih elemenata, prema novim visokim standardima, treba vršiti materijalima koji se potpuno podudaraju sa osnovnom strukturom [61, 77, 141].

Francuska kompanija za proizvodnju cementa Vicat, poslednja dva veka proizvodi Rimski cement i danas je jedini proizvođač u Evropi. Vicat Prompt je cement koji se dobija od naslaga laporca sa Alpa, pečenjem na nižim temperaturama. Može da se koristi samostalno ili u mešavini sa hidrauličnim krečom i za sada je jedino rešenje za restauraciju zgrada od istorijskog značaja [43, 77].

#### 1.1.1.2. Karakteristike belitnog (Rimskog) cementa

Osnovna sirovina od koje se proizvodio Rimski (belitni) cement je bio laporac tj. krečnjak koji sadrži glinu, a ne veštačka mešavina različitih materijala kao što je to danas slučaj kod različitih vrsta cementa. Pored toga, gips se nije dodavao tokom procesa mlevenja za regulisanje obradivosti svežih maltera. Siropi laporci su bili različitog hemijskog sastava, a kalcinirali su se na temperaturama nižim od temperatura sinterovanja i topljenja (800-1100°C), upravo zbog optimalne prirodne kombinacije krečnjaka i glinene materije

(silicijum-dioksid, glinica, oksid gvožđa), što se nije moglo postići ni u jednoj veštački napravljenoj smeši [43, 77].

Temperature na kojima je dolazilo do kalcinacije u pećima su morale biti dovoljne da omoguće razgradnju kalcita, a da pri tom ne dođe do sinterovanja. Zbog ovakvih uslova su se javljali različiti stepeni kalcinacije u okviru jedne serije [77]. Nakon kalcinacije klinker se fino usitnjavao mlevenjem zbog nedostatka slobodnog kreča usled čega nije mogao da se gasi u dodiru sa vodom. Tada se dobijalo vezivo velike čvrstoće i izdržljivosti iako se nije dodavao dodatni proizvod [61, 77]. S obzirom da laporac nije uvek bio istog hemijskog i mineralnog sastava, nije se mogao kontrolisati ni sastav Rimskog cementa pri kalcinisanju heterogenim postupkom u osovinskim pećima [43]. Kao gorivo za ove peći se koristio ugalj, koks, drvo ili treset. Ovako proizveden, Rimski cement se pakovao u bačve od 250 kg ili vreće od 60 kg, i slao železničkim ili rečnim transportom na tržište [77].

Savremena definicija Rimskih cementa je zasnovana na Austrijskom standardu iz 1880. modifikovanom 1890., a glasi: „Rimski cementi su proizvodi dobijeni od glinovitih laporaca sagorevanjem ispod temperature sinterovanja. Oni se ne rafinišu u dodiru sa vodom i zato moraju biti mleveni do brašnaste finoće. Rimski cementi vezuju se brzo, srednje i sporo. Pod brzim vezivanjem cementa smatraju se oni koji bez dodatka peska, od trenutka dodavanja vode počinju da strvrdnjavaju u prvih 7 minuta, dok kod sporog vezivanja očvršćavanje počinje nakon 15-og minuta” [104].

Laporci koji su se eksploatisali za dobijanje Rimskih cementa, mogli su se naći u različitim geološkim formacijama, a najpoznatiji engleski Rimski cementi proizvedeni su kalcinisanjem krečnjačkih nodula iz eocenskih glina nađenih u blizini Londona [77].

Rimski cementi su se odlikovali smeđom bojom i mnogo većom tvrdoćom u odnosu na beli ili sivi krečni malter koji su tada bili u upotrebi. Ovi proizvodi su se retko mešali sa finim i grubim agregatima za pravljenje betona, zbog prebrzog stvrdnjavanja [141].

Da bi se shvatile važne reakcije koje se dešavaju tokom proizvodnje Rimskog cementa, kalcinisanje različitih vrsta laporaca je vršeno u laboratorijskoj peći. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da u procesu kalcinacije dolazi do dehidratacije, razgradnje kalcita na kreč i razgradnje glinenih minerala na amorfne alumosilikate. U daljem procesu dolazi do reakcije kreča sa kvarcnim i glinenim mineralnim proizvodima dajući dikalcijum silikat, odnosno belit, kao mešavinu dve strukturne modifikacije  $\alpha'$  i  $\beta$ , a pri višim temperaturama kalcijum aluminosilikat – gelenit [77].

Mikrostruktura Rimskih cementnih maltera pokazuje značajnu količinu nehidriranih ostataka cementa od kojih su najčešća zrna dikalcijum-silikata ( $C_2S$ ) - glavnog jedinjenja rimskog cementa kao i gelenit ( $C_2AS$ ), volastonit ( $CS$ ), rankinit ( $C_3S_2$ ) i niz čvrstih rastvora u sistemu  $SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  [77].

Dok je  $C_3S$  (trikalcijum silikat, alit) glavna faza u modernom Portland cementu,  $C_2S$  (dikalcijum silikat, belit) je glavna hidraulična faza Rimskog cementa, odakle potiče i naziv belitni cement [61, 77].

Za razliku od istorijskih, danas je moguće proizvesti belitne cemente (visoko reaktivni  $\beta$  –  $Ca_2SiO_4$  poboljšane aktivnosti hidratacije), nekim od sledećih postupaka: Pekini metodom, sol-gel, sintezom sagorevanja i reakcijom u čvrstom stanju [64].

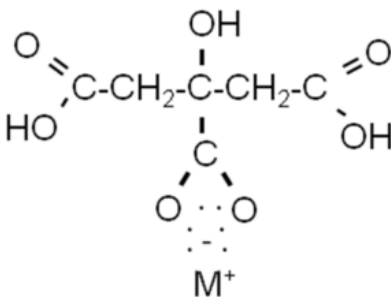
### 1.1.1.3. Sinteza prekursora polimera postupkom Pekini kao metoda dobijanja belitnog cementa

Metodu sinteze, kod koje se kao početni materijali za formiranje polimera koriste limunska kiselina i etilen glikol, je prvi patentirao Pekini 1967. Po njemu je ova metoda i dobila ime, a prihvaćena je čak i kada se koriste drugi polimeri. Zbog jednostavnosti postupka, često se koristi za proizvodnju finog praha, a ovom metodom su već proizvedeni kalcijum aluminati i kalcijum silikati (komponenta Portland cementa) [109, 143].

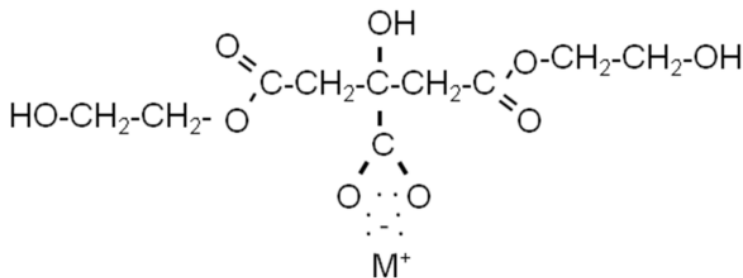
Pozitivna strana Pekini metode je u mogućnosti lake kontrole stehiometrije, a dobijaju se hemijski homogeni praškasti materijali. Negativna strana je dužina procesa sinteze i to što dobijeni materijali imaju male veličine čestica od oko 30 nm pa su skloni aglomeraciji [163].

Dobijanje praha visoke čistoće sintezom na niskoj temperaturi iz polimernih prekursora i stvaranje keramičkih prekursora po Pekini metodi se odvija kroz dve hemijske reakcije i to [143]:

- ✚ u prvoj reakciji dolazi do helacije između složenih katjona i limunske kiseline



- ✚ u drugoj reakciji rastvor helata sa etilen glikolom u blago zakiseljenom rastvoru polimerizuje, do oblika poliesternog tipa

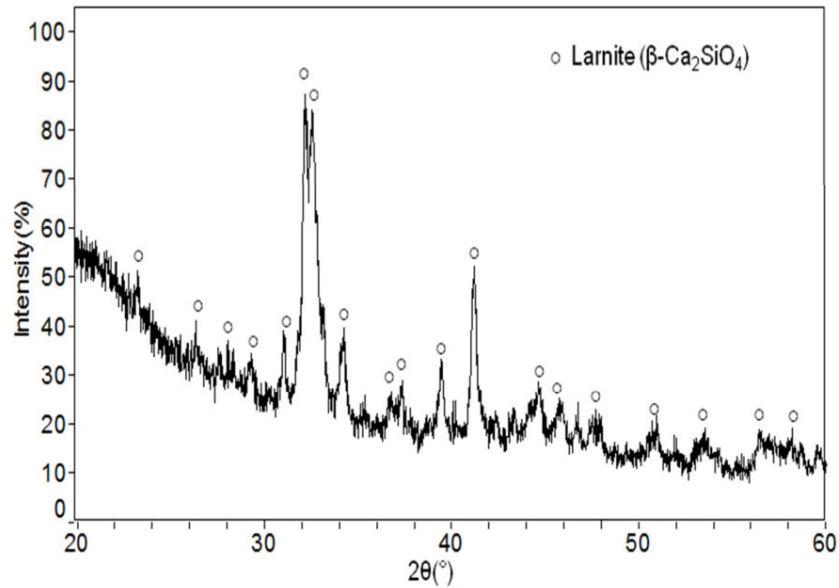


Gore prikazane reakcije predstavljale su osnovu za istraživanja koja su sproveli Yanni Tan i saradnici (2014). Oni su pored Pekini postupka kojim su dobili najčistiji  $\beta$ -dikalcijum silikat, pri čemu nije došlo do formiranja kreča, ili vrlo malo, ispitali i uporedili još dve metode: sol-gel metodu i metodu reakcije u čvrstom stanju. Dikalcijum-silikat napravljen sol-gel metodom nije bio čist i sadržao je značajnu količinu CaO koja je inače vrlo štetna za čvrstoću cementa [143]. Za reakciju u čvrstom stanju je bila potrebna nešto viša temperatura i duže vreme kalcinacije što je umanjilo efikasnost metode [142, 143].

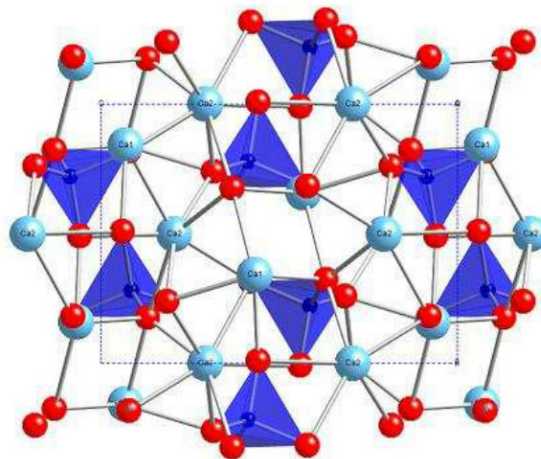
Kao izvori katjona za metodu Pekini u istraživanjima Yanni Tan i saradnika (2014) su korišćeni kalcijum nitrat tetrahidrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) i koloidni  $\text{SiO}_2$  (40 mas.% suspenzije u vodi). Soli metala sa molarnim odnosom Ca/Si=2 su rastvorene u smeši limunske kiseline ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ ) i etilen glikola (EG,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), sa molarnim odnosom etilen glikol: limunska

kiselina = 2:1. Rastvor je neprekidno mešan na 80-100 °C u dimnom ormaru sve dok višak tečnosti nije ispario. Dobijena pena se sušila na 150°C, a osušeni gel je nakon toga samleven u fini prah i kalcinisan 3 sata na 800°C [142, 143].

Dobijeni prah je zatim pomešan sa destilovanom vodom u optimalnom odnosu ((tečno/prah) od 0,9 i 1,0 (ml/g)), da bi se napravila cementna pasta. Smeša je mešana do formiranja homogene paste koja je zatim izlivena u cilindrične kalupe prečnika oko 6 mm i visine od 12 mm. Uzorci su čuvani radi stvrdnjavanja na temperaturi od 37 °C pri vlažnosti 100%. Na osnovu XRD analize dobijenog uzorka praškastog proizvoda identifikovan je čisti larnit ( $\beta$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) (slika 1.1.1.3.1.) [143]. Kristalna struktura larnita je prikazana na slici 1.1.1.3.2.



Slika 1.1.1.3.1. Rentgenogram uzorka kalcijum-silikata pripremljen Pekini tehnikom [143]



Slika 1.1.1.3.2. Kristalna struktura larnita ( $\beta$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) [35]

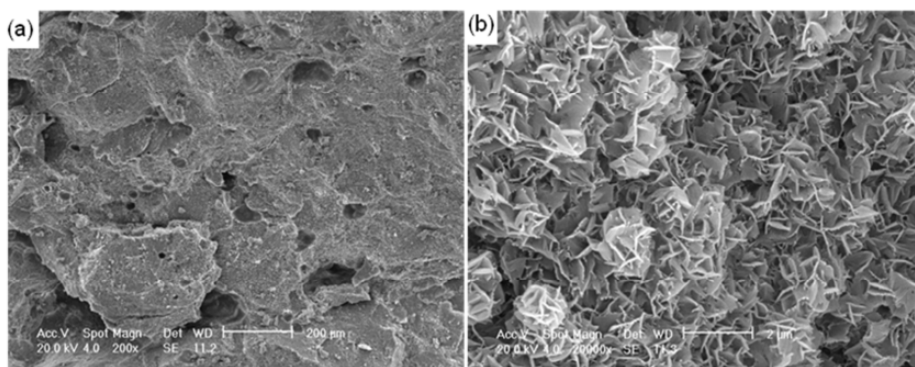
Legenda: ● atomi Ca, ▲ silikatni tetraedri i ● atomi kiseonika u crvenoj boji

Pri reakciji  $\beta$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sa vodom, nanoporozni amorfni kalcijum-siliko-hidrat (C-S-H) gel se taloži na  $\beta$   $\text{C}_2\text{S}$ . Tada kristali  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formiraju jezgra koja se uvećavaju u porama C-S-H gela, a kada se vremenom nagomilaju dovode do stvrdnjavanja. Ova pojava ukazuje na to

da je proces samostvaranja dikalcijum silikatnog cementa (CSC) nastao formiranjem čvrste mrežaste strukture, a sa zgušnjavanjem i stvrdnjavanjem dolazi i do povećanja mehaničke čvrstoće [143].

C-S-H gel je uglavnom amorfne prirode. Amorfna faza tokom procesa hidratacije postepeno prelazi u kristalnu fazu. Sa dužinom hidratacije povećava se i kristalizacija. Kristalni C-S-H mogu imati različite strukture gledano prema odnosu Ca/Si, kao što su: Nekoit ( $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \times 7\text{H}_2\text{O}$ , Ca/Si = 0,5); Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , Ca/Si = 0,66 ili 0,8); Fosagit ( $\text{Ca}_8\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , Ca/Si = 1,3); Dženit ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \times 8\text{H}_2\text{O}$ , Ca/Si = 1,5); Hilebrandit ( $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , Ca/Si = 2,0). Ovim rezultatima Yanni Tan i saradnici (2014) su potvrdili istraživanja drugih naučnika [143].

Na **slici 1.1.1.3.3.** (a) i (b) prikazane su SEM slike preseka kalcijum-silikatnog cementa pod različitim uvećanjima. **Slika 1.1.1.3.3.** (a) pokazuje prisustvo pora u strukturi čiji je prečnik preko 100  $\mu\text{m}$ , što utiče na malu čvrstoću materijala, dok se na **slici 1.1.1.3.3.** (b) uočavaju tabularni kristali koji su isprepletani, nalik cvetovima. S obzirom da je XRD detektovao samo jednu kristalnu fazu ovaj oblik cvetova može da se pripíše kristalnom C-S-H [143].



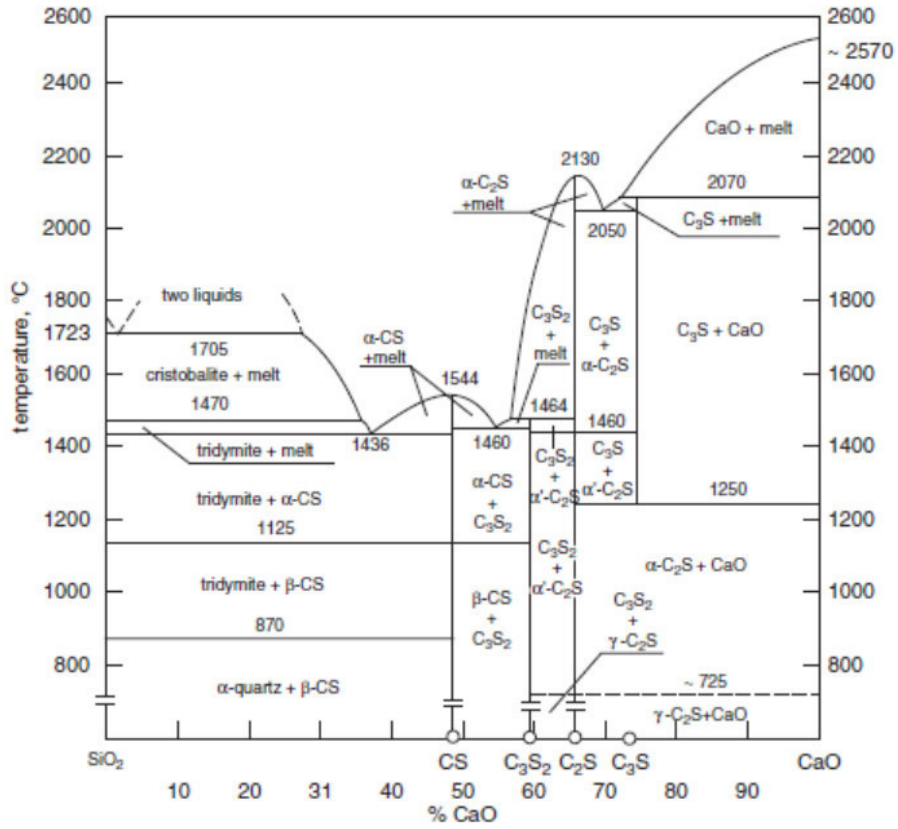
**Slika 1.1.1.3.3.** SEM slika preseka kalcijum-silikatnog cementa: (a) uvećanje 200 x i (b) uvećanje 20000 x [143]

Na osnovu svojih istraživanja Yanni Tan i saradnici (2014) su došli do zaključka da se čist kalcijum silikatni prah može dobiti sintezom, tehnikom Pekini na temperaturi kalcinacije od 800°C tokom 3 sata [143].

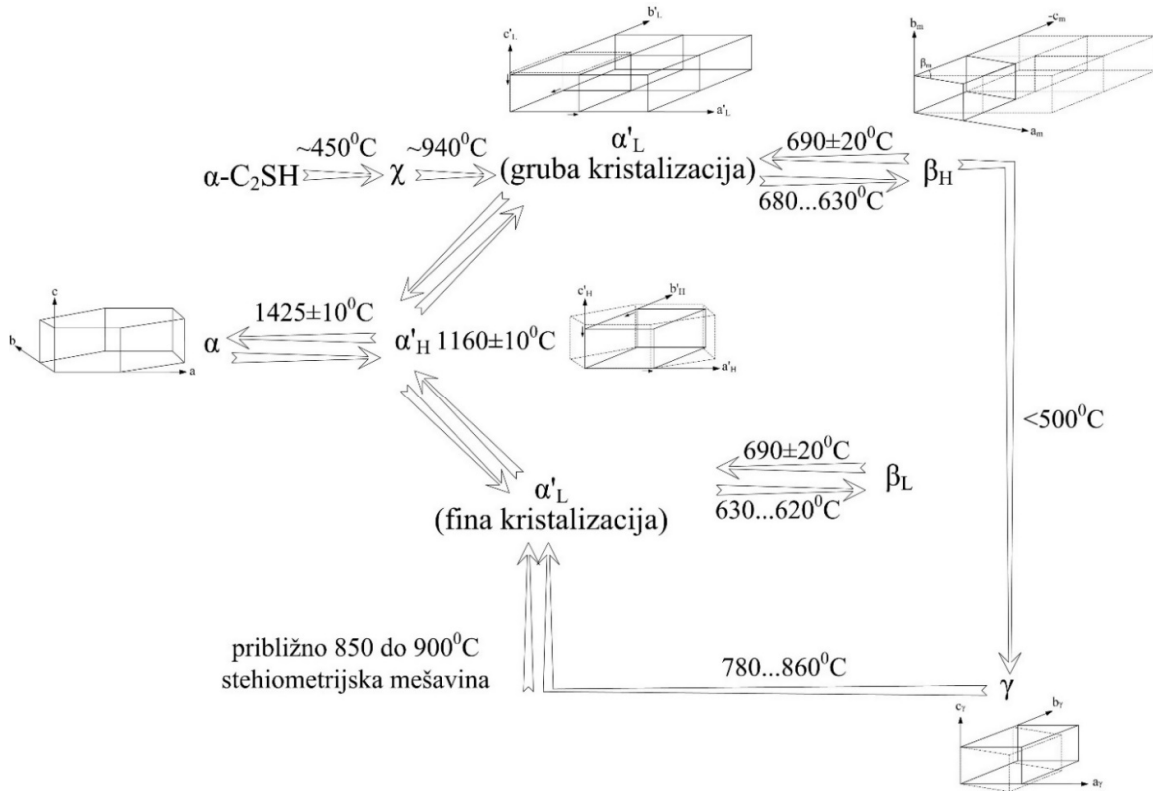
#### 1.1.1.4. Temperaturni režim stvaranja dikalcijum silikata

Dikalcijum silikat se stvara u toku pečenja, u trenutku kada klinker nije u potpunosti zasićen ugljenikom. U početku se formira u smešama koje su bogate krečom kao reakcija u čvrstom stanju u vidu stabilnog jedinjenja. U rasponu temperatura od sobne do temperature topljenja, dikalcijum silikat podleže polimorfnim modifikacijama [69, 120]. Na **slici 1.1.1.4.1.** prikazan je dijagram stanja sistema CaO-SiO<sub>2</sub>.

Stehiometrijski gledano, belitna faza ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , skraćeno C<sub>2</sub>S) je ortosilikat i ima bogatu hemiju kristala jer formira pet polimorfnih modifikacija:  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Modifikacije visokih i niskih temperatura su obeležene oznakama H i L u indeksu. Svaki od ovih polimorfnih modifikacija, pri tačno određenim temperaturama, ima svoje stabilno stanje, a može da pretrpi polimorfne transformacije ukoliko dođe do promene ovih temperatura [25, 69, 76]. Na **slici 1.1.1.4.2.** je dat šematski prikaz polimorfnih transformacija C<sub>2</sub>S.



Slika 1.1.1.4.1. Dijagram sistema CaO-SiO<sub>2</sub> [52]



Slika 1.1.1.4.2. Šematski prikaz polimornih transformacija C<sub>2</sub>S [adaptirano prema 69, 109]



Sa sniženjem temperature topljenja od 2130°C do 630°C  $\alpha$ -faza se transformiše u  $\beta$ -fazu. U ovom opsegu temperature,  $\alpha$ -faza prolazi i kroz transformacije sebi bliskih polimorfa više i niže temperature,  $\alpha'_H$  i  $\alpha'_L$ . Daljim postepenim hlađenjem, na temperaturama ispod 630°C  $\beta$ -faza se transformiše u  $\gamma$ -fazu [54]. Ova pojava uslovljava uvećanje zapremine kristala usled čega može doći do njegove podele, odnosno fragmentacije što je potrebno sprečiti [38]. Reakcije transformacije  $\beta$ -faze u  $\gamma$ -fazu prilikom snižavanja temperature kao i reakcije transformacije  $\gamma$ -faze u  $\alpha'_L$  fazu prilikom povećanja temperature nisu povratne [69].

Značajan uticaj na razvoj čvrstoće ima  $\beta$  dikalcijum silikat. Iako je ovaj oblik nestabilan, on ima aktivnost hidratacije na sobnoj temperaturi i zbog toga je sinteza čistog  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (larnita) od velikog značaja za mnoga istraživanja [77, 142, 143].

Prisustvo  $\gamma$ -faze u cementu je nepovoljno jer ova faza gotovo da i ne hidrira iako je stabilna na sobnoj temperaturi [76, 143]. Zbog toga je potrebno stabilizovati  $\beta$ -fazu da ne bi došlo do njene transformacije u  $\gamma$ -fazu. Brzina hlađenja belitnog klinkera je od velikog značaja za stabilizaciju  $\beta$  polimorfne faze, a pored toga stabilizacija može da se izvrši i ugradnjom stranih jona kao na primer Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/ Mn<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> [76, 120, 143, 144].

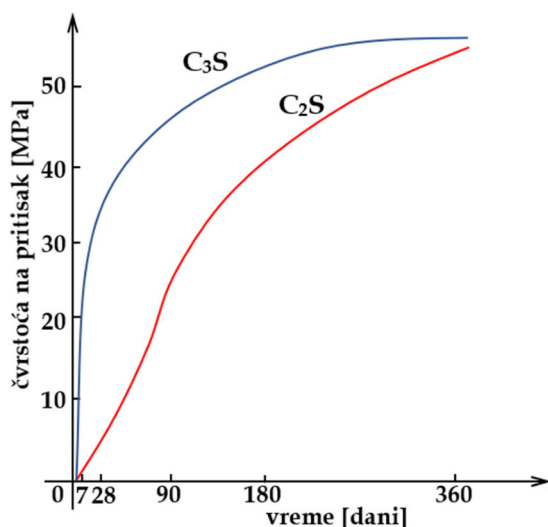
Iz termičkog razlaganja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH faze, a na osnovu XRD analize je zabeleženo prisustvo i šeste kristalne strukturne faze, x-C<sub>2</sub>S. Ova faza hidrira vrlo brzo, mada znatno sporije od amornog oblika [25].

#### 1.1.1.5. Hidratacija belitnog cementa

Silikatne komponente Portland cementa su: monokalcijum silikat (CaSiO<sub>3</sub>, skraćeno MCS), dikalcijum silikat (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, skraćeno C<sub>2</sub>S) i trikalcijum silikat (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, skraćeno C<sub>3</sub>S). Ove tri vrste se razlikuju po molarnom odnosu kalcijuma prema silicijumu. Dikalcijum silikat i trikalcijum silikat su hidraulični sastojci što znači da hidratišu u dodiru sa vodom i tako očvršćavaju [143].

Belit je mineral u Portland cementu koji se odlikuje mnogo sporijom brzinom reakcije, a odgovoran je i za razvoj kasne čvrstoće u poređenju sa alitom koji doprinosi ranoj čvrstoći, zbog veće reaktivnosti, što je povezano sa razlikama u strukturi kristalne rešetke [76, 146].

Stepen hidratacije belitne faze u Portland cementu nakon 28 dana može biti čak četiri puta niži u poređenju sa alitnom fazom. Tek nakon godinu dana očvršćavanja čvrstoća alitnih i belitnih hidrata može biti uporediva (slika 1.1.1.5.1.) [76].

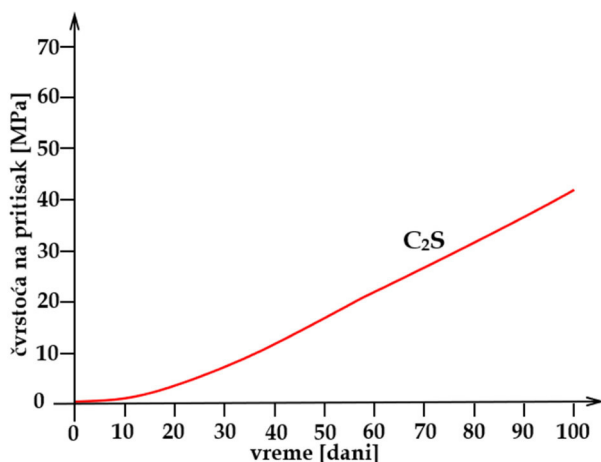


**Slika 1.1.1.5.1.** Razvoj čvrstoće alitne i belitne faze Portland cementa [adaptirano prema 13]

Hidratacija i razvoj čvrstoće belitnog cementa odvijaju se prema mehanizmu kroz dva stepena:

Prvi stepen - Belitna cementna pasta očvrstne u roku od nekoliko minuta nakon brzog početnog stvrdnjavanja. Nakon šest sati čvrstoća dostiže vrednost i do 4 MPa. Utvrđeno je da je rani razvoj čvrstoće usko povezan sa stvaranjem kristalnih hidrata karbonata (ili karbonat hidroksida) kalcijum-aluminijum-oksida (C-A-H). Vreme obradivosti maltera može se znatno produžiti mešanjem malih količina odgovarajućih usporivača poput limunske kiseline i kalijum citrata [77].

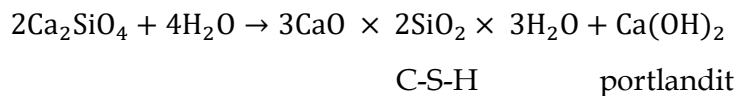
Drugi stepen - Posle različitog perioda mirovanja, u zavisnosti od vrste belitnog cementa, dalji razvoj čvrstoće dovodi do visokih konačnih vrednosti čvrstoće - nakon jedne godine vrednosti pritisne čvrstoće prelaze 20 MPa, **slika 1.1.1.5.2**. Dalji razvoj čvrstoće nastavlja se zahvaljujući hidrataciji belita,  $\alpha'$ -belit je reaktivniji od  $\beta$ -belita, dajući kalcijum-siliko hidrate, odnosno C-S-H gel. Kasni razvoj čvrstoće nastavlja se tokom nekoliko godina i može dovesti do visokih konačnih vrednosti čvrstoće. U 100 godina starim Rimskim cementnim malterima izmerene su čvrstoće na pritisak čije su vrednosti preko 50 MPa [77].



**Slika 1.1.1.5.2.** Razvoj čvrstoće na pritisak sa vremenom tokom hidratacije larnita [adaptirano prema 13]

Veliku ulogu u hidrataciji cementa igra stepen deformacije kristalne rešetke belita i njegov sadržaj. Stopa hidratacije u ranom periodu uglavnom zavisi od količine i svojstava defekata kristalne rešetke, uključujući gustinu dislokacija. Za reaktivnost hidratacije belita u ranoj fazi, energija jezgra dislokacije je važnija od gustine dislokacije. U tom kontekstu, utvrđeno je da je  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S najreaktivnija, a  $\beta$ -C<sub>2</sub>S najkrtija kristalna faza, dok najnižu stopu hidratacije ima  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S [25].

Prilikom reakcije belita sa vodom nastaju hidrati kalcijum-silikata (C-S-H) i portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>) u skladu sa reakcijom:



Hidratna faza (3CaO × 2SiO<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O) se naziva C-S-H faza koja se uvećeva kao masa međusobno povezanih iglica koje daju čvrstoću hidratisanom cementnom sistemu [82, 146].

Hidratacijom belita nastaje upola manje portlandita u odnosu na sličnu reakciju sa alitom, dok je količina C-S-H gela veća. Kao što je poznato, kalcijum hidroksid je najreaktivnija komponenta cementne paste, te stoga niži sadržaj portlandita ukazuje na veću otpornost paste na agresivno okruženje i bolju adheziju paste sa agregatom [76].

Karakteristika većine istorijskih Rimskih cementnih maltera je velika poroznost dostupna vodi (30 - 40 vol.%), u kombinaciji sa velikom mehaničkom čvrstoćom i izuzetnom trajnošću. Najfinije pore, sa prečnikom ispod 0,2 μm, su prisutne u vrlo dobro hidratisanom zreloj rimskoj cementnoj matrici. Veće pore prečnika oko 1 μm karakteristične su za maltere snažno izložene vazduhu u kojima je proces hidratacije prekinut isparavanjem vode [77].

## 1.2. MINERALNI DODACI

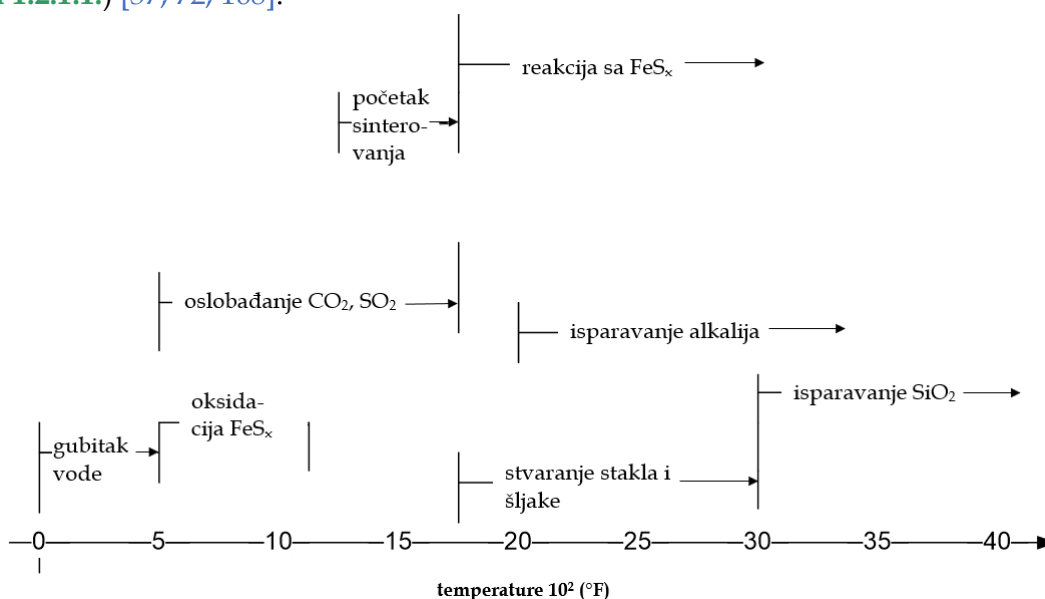
Fino samleveni materijali neorganskog odnosno mineralnog porekla se definišu kao mineralni dodaci. Oni se mogu dodavati u optimalnim masenim udelima, koji mogu biti visoki, u cement čime se postižu bolje fizičke i hemijske karakteristike maltera. Mineralni dodaci mogu biti latentno hidrauličnog tj. pucolanskog i inertnog ili poluinertnog tipa. Od mnogih mineralnih dodataka najčešću primenu u industriji imaju elektrofilterski pepeo kao pucolan i zgura visoke peći kao latentno hidraulični dodatak [105, 118].

Pucolani sami po sebi nemaju vezivna svojstva iako u svom sastavu sadrže silicijum dioksid i aluminijum trioksid. Međutim, dodatkom vode mikroniziranom obliku pucolana, dolazi do reakcije ovih jedinjenja ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sa kalcijum hidroksidom nastalog u procesu hidratacije cementa, pri čemu se formiraju jedinjenja sa vezivnim (hidrauličnim) svojstvima, kalcijum siliko i aluminatni hidrati kao nove čestice C-S-H gela [7, 105, 118]. U odnosu na Portland cement pucolani imaju nižu reaktivnost jer tek nakon nekoliko dana dovode do početka reakcije vezivanja [105].

Hidraulične osobine latentno hidrauličnih dodataka pokazuju se nakon aktivacije, i to sa kalcijum hidroksidom ili sulfatom, kada očvršćavaju u određenom vremenskom periodu. Latentno hidraulična reakcija određuje pH maltera. Hemijski inertni dodaci takođe mogu imati fizičke uticaje na hidrataciju stvarajući nova mesta nukleacije u produktima hidratacije [7, 13].

### 1.2.1. Elektrofilterski pepeo

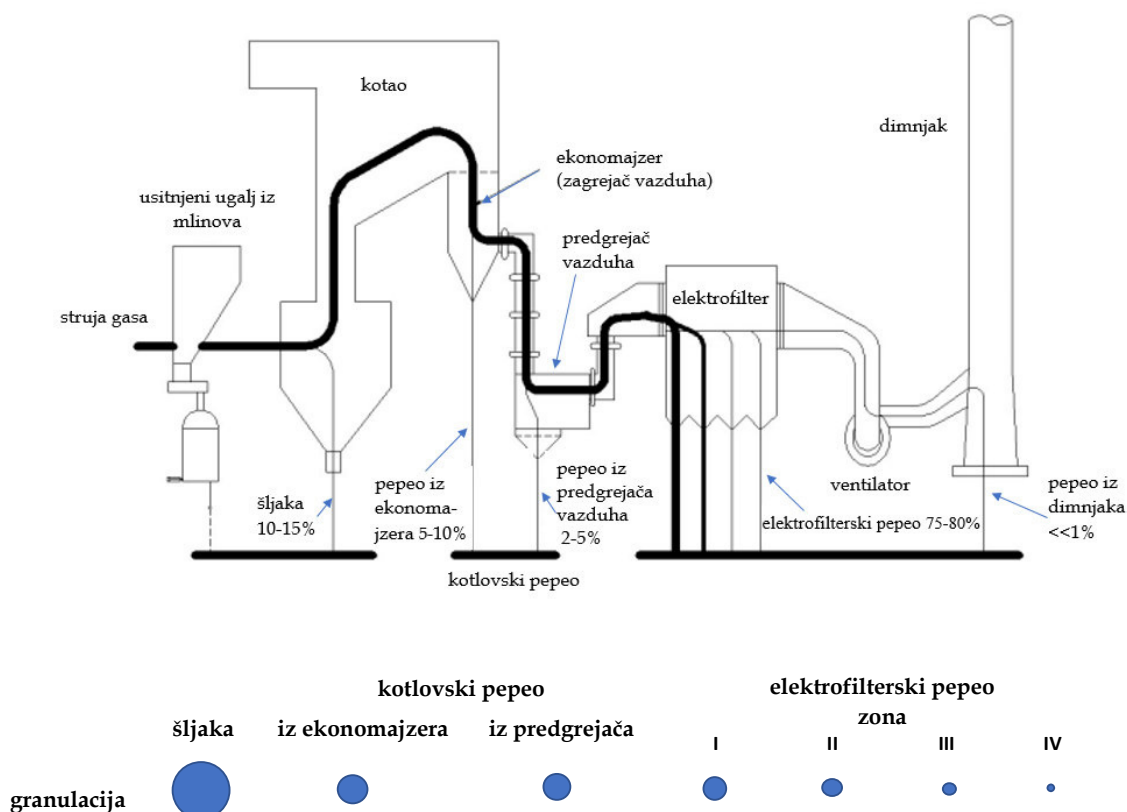
Proces sagorevanja goriva u kotlovskim postrojenjima termoelektrana, koji se odvija pri sjedinjavanju uglja (goriva) sa kiseonikom na temperaturama između  $1250^\circ\text{C}$  i  $1600^\circ\text{C}$ , prati intenzivno oslobađanje toplote. Ovaj složeni fizičko hemijski proces prati čitav niz manjih podprocesa transformacije neorganskih komponenti. Reakcije transformacije teku kao kontinuirane promene originalnih mineralnih formi koje ulaze u sastav pepela u tečnoj smeši rovnog materijala (rastopljenih minerala), topljivih elemenata i eutektičkih smeša (slika 1.2.1.1.) [37, 72, 168].



Slika 1.2.1.1. Toplotne transformacije mineralnih materija u uglju [adaptirano prema 37]

Pri sagorevanju uglja dolazi do izdvajanja izvesnih količina štetnih materija u atmosferu i pored instalirane efikasne opreme za sprečavanje emisije štetnih gasova. Od štetnih materija izdvajaju se  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , fine čestice ali ne treba izostaviti ni produkciju toplih otpadnih gasova kao ni otpadnih voda. Pored navedenih, poseban značaj ima izdvajanje velike količine pepela i šljake kao neorganske materije koja zaostaje iz uglja u vidu čvrstog otpada. Ukoliko nemaju dalju upotrebu, pepeo i šljaka se odlažu na za to predviđene doponije [29, 63, 68, 181].

Na slici 1.2.1.2. je prikazana tipična šema jednog termoenergetskog postrojenja sa mestima izdvajanja pepela i šljake kao i njihova uporedna granulacija [29].



Slika 1.2.1.2. Šema termoenergetskog postrojenja sa uporednom granulacijom pepela i šljake [adaptirano prema 70, 94]

Šljaka je najkrupniji nesagoreni ostatak procesa sagorevanja uglja i uglavnom sadrži pesak i šljunak. Izdvaja se u količini od oko 10 – 15 mas% u odnosu na ukupnu produkciju pepela i šljake, a zbog svoje velike krupnoće se izdvaja na dnu samog ložišta kotla u tkz. kraceru [29, 181].

Kotlovski pepeo je znatno krupnije granulacije u odnosu na elektrofilterski, tako da se gravitacijski taloži u delu postrojenja ispod ekonomajzera i zagrejača vazduha usled nemogućnosti da ga povuče struja dimnog gasa [29].

Elektrofilterski pepeo kao najsitniji produkt sagorevanja uglja se iz suspenzije dimnog gasa izdvaja metodom elektrostatičke separacije pomoću elektrofiltera po kojima je i dobio ime [29, 68, 118]. Čine ga nesagorive čestice uglja koje se spajaju u fina staklasta (amorfna) zrna veličine između 90 i 200  $\mu\text{m}$  sferičnog oblika [63]. Po hemijskom sastavu sadrži  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u amorfnom obliku tako da spada u pucolanske materijale [118]. Mnogi faktori iz procesa

dobijanja elektrofilterskog pepela utiču na njegov sastav, a upravo ta neujednačenost dovodi do kontinuiranog proučavanja mogućnosti njegove različite industrijske primene [118, 155].

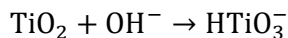
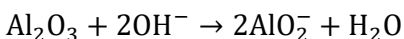
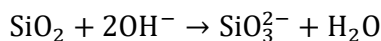
Interesantan je podatak da su nakon opsežnih ispitivanja sprovedenih u Britaniji, pre više od sedamdeset godina, izgrađene brane *Lednock*, *Lubreoch* i *Clatworthy* sa cementom koji sadrži pepeo kao dodatak, a koje su još uvek u dobrom stanju [28].

### 1.2.1.1. Hidratacija elektrofilterskog pepela

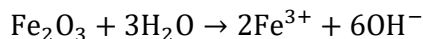
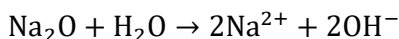
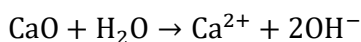
Čestice elektrofilterskog pepela su kristalne i staklaste tj. amorfne strukture koje čine jedinjenja silicijum dioksida i aluminijum trioksida prisutnih u obliku alumosilikatnog i kalcijumalumosilikatnog stakla. Kristalnu fazu čine kvarc, mulit, hematit i magnetit. Usled nehomogenosti čestice koja je posledica različitih temperatura topljenja pojedinih minerala u pepelu, unutrašnji deo čestice se uglavnom sastoji od lanaca alumosilikatnih jedinjenja koji je i do pet puta reaktivniji od spoljašnjeg dela [2, 62].

Sadržaj amorfne (staklaste) faze je proporcionalan brzini reakcije hidratacije elektrofilterskog pepela. Reakcije hidratacije elektrofilterskog pepela se odvijaju prema sledećim reakcijama [62]:

- ✚ jedinjenja  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  prisutna u elektrofilterskom pepelu, u alkalnoj sredini stupaju u reakciju sa  $\text{OH}^-$  pri čemu nastaju sledeći joni

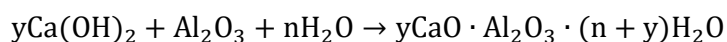
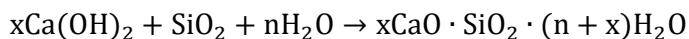


- ✚ dok  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iz pepela reaguju sa molekulima vode dajući jone hidroksida prema sledećim reakcijama [62]:



Iz prethodnih reakcija se vidi da se u procesu hidratacije pri reakcijama  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  iz elektrofilterskog pepela sa vodom troše hidroksilni joni dok se pri reakcijama  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iz elektrofilterskog pepela sa vodom isti oslobađaju [62].

Dalje, joni silicijuma i aluminijuma koji su nastali iz ovih reakcija reaguju sa jonima kalcijuma nagrađujući hidratisanu kalcijum-siliko-amorfnu strukturu odnosno takozvani C-S-H gel kao rezultat pucolanske reakcije, a prema sledećim reakcijama [62]:



Na brzinu pucolanske reakcije koja je inače spora, utiče više faktora. Jedan od načina da se reakcija ubrza je termička aktivacija jer rastvorljivost silicijum dioksida raste sa porastom

temperature. Povećanje brzine pucolanskih reakcija može da se ostvari i povećanjem pH sredine što dovodi do povećanja rastvorljivosti amorfnog elektrofilterskog pepela [13, 62].

Zaključci do kojih su došli Roy i Silsbee (1992) u svojim istraživanjima, prikazani u magistarskoj tezi I. Jovanović (2009), su pokazali da kod pepela sa niskim sadržajem kalcijum oksida, novonastali hidrosilni joni ponekad nisu dovoljni za nesmetano odvijanje pucolanskih reakcija u toku hidratacije. Povećana koncentracija hidrosilnih jona direktno utiče na povećanje rastvaranja silicijum dioksida koji je neophodan za odvijanje pucolanskih reakcija [62].

Takođe, finoća čestica odnosno specifična površina elektrofilterskog pepela može uticati na brzinu pucolanske reakcije. Naime, brzina pucolanskih reakcija raste sa povećanjem specifične površine elektrofilterskog pepela. Rezultati do kojih je došao Sheng (2007), prikazani u magistarskoj tezi I. Jovanović (2009), pokazuju da čestice elektrofilterskog pepela koje su klase krupnoće veće od 75  $\mu\text{m}$  gotovo i ne učestvuju u pucolanskim reakcijama, a da se smanjenjem masenog udela čestica klase krupnoće +45  $\mu\text{m}$  ispod 10 mas.% značajno povećava pucolanska aktivnost elektrofilterskog pepela. U istoj magistarskoj tezi su dati rezultati istraživanja autora Sate (2007), u kojima veliku reaktivnost pokazuje elektrofilterski pepeo finoće ispod 11  $\mu\text{m}$ . Ovim materijalom je Sate (2007), u svojim eksperimentima zamenio deo cementa do 40 mas.% pri čemu su ostvarene visoke vrednosti čvrstoća na pritisak nakon 28 dana, koje su iznosile između 80 i 90 MPa [62].

Pri hidrataciji Portland cementa sa dodatkom pepela prvo dolazi do hidratacije minerala klinkera. U tim reakcijama se obrazuje alkalni rastvor usled oslobađanja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nakon toga, aktivna jedinjenja iz pepela reaguju sa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stvarajući hidratizane kalcijum silikate i kalcijum aluminate. Usled ovih reakcija dolazi do smanjenja sadržaja kalcijum hidroksida, a samim tim i do ubrzane hidratacije minerala klinkera formiranjem etringita i monosulfata u prisustvu gipsa. Međutim, ako je sadržaj pepela kao dodatka Portland cementu visok, očvršćavanje može da teče sporo. Razlog tome su relativno stabilne porozne staklaste sfere pepela koje se sporo razlažu u kontaktu sa kalcijum hidroksidom [62].

### 1.2.1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Upotreba otpadnih materijala je aktuelna već više decenija i u ekonomskom i u ekološkom pogledu. Xie i Cui (2018) su u svojim istraživanjima formirali pastu od čistog pepela klase C pripremljenoj na sobnoj temperaturi bez alkalne aktivacije. Pasti je dodata veoma mala količina boraksa. Rezultati do kojih su došli su bili ohrabrujući. Naime, novoformirana pasta je imala čvrstoću na pritisak nakon 28 dana očvršćavanja od 36 MPa, mikro-nano tvrdoća i modul elastičnosti su za 29% i 5% bili veći od referentnog Portland cementa [170].

Jedna od mogućih primena pepela je kao dodatak vatrostalnom cementu, kao termoizolaciona i/ili visokotemperaturno otporna veziva, čime su se bavili Terzić i saradnici (2012) u svojim istraživanjima. Rezultate do kojih su došli pokazuju da se ovakva veziva mogu koristiti u građevinskim konstrukcijama koje su izložene dejstvu visokih temperatura. Ispitani uzorci su pokazali odličnu čvrstoću na pritisak (preko 100 MPa) u uslovima visokih temperatura (900, 1100 i 1300  $^{\circ}\text{C}$ ) tokom 2 h. Sa povećanjem temperature, dolazi do smanjenja poroznosti, što uz druge promene kao što su promene faza i početak sinterovanja, uslovljava povećanje čvrstoće na pritisak. Zrna pepela koja su sferičnog oblika popunjavaju praznine koje ostavljaju nepravilne čestice cementa smanjujući na taj način nivo poroznosti. Ova osobina im daje karakteristiku superplastifikatora kao aditiva. XRD analiza je pokazala da se sa povećanjem temperature poboljšava kristalnost maltera.

Formiranje rankinita, gelenita, anortita i kristobalita u malterima je važno jer su termički stabilni i zbog toga doprinose termičkoj stabilnosti maltera [153].

*Sanjuán* i *Argiz* (2021) su proučavali finoću pepela nastalog sagorevanjem uglja u termoelektranama. Iz svojih opsežnih istraživanja su došli do zaključka da finoća utiče na rane čvrstoće na pritisak u materijalima na bazi cementa. Dakle, rane čvrstoće na pritisak su veće što je vezivni materijal finiji. Mogu se koristiti za različite vrste betona (samozbijajući, beton za pomorsku infrastrukturu, propustljivog betona i sl.). *Sanjuán* i *Argiz* su za svoja istraživanja prikupili preko sedam stotina uzoraka pepela tokom deset godina iz termoelektrane na uglj Carboneras u Almeriji, Španija. Uzorke su pripremili za eksperimente prosejavanjem. Prosečna finoća na sitama je iznosila: za sito od 45  $\mu\text{m}$  (22,5%), za sito 63  $\mu\text{m}$  (15,5%), za sito 90  $\mu\text{m}$  (9,1%) i za sito 200  $\mu\text{m}$  (2,0%). Procenat čestica pepela koje su zadržane na situ od 45  $\mu\text{m}$  je indirektan pokazatelj ostataka na situ od 63  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ . Ova metoda ne zahteva specijalizovane instrumente i laboratorijske uslove, a sklona je različitim varijacijama. S obzirom da je finoća pepela često razlog zbog koga pepeo ne ispunjava izuzetno stroge zahteve standarda ASTM C 618, autori predlažu proširenje opsega prosečne finoće na situ 45  $\mu\text{m}$  sa  $\pm 5\%$  na čak  $\pm 7\%$ , iako je veličina čestica za ispitani pepeo bila 70% manja od 45  $\mu\text{m}$ . U toku eksperimentalnog rada nije došlo do aglomeracije čestica usled elektrostatičkog privlačenja, a veličina čestica je bila ravnomerno raspoređena, što je obezbedilo materijal zadovoljavajućeg kvaliteta [117].

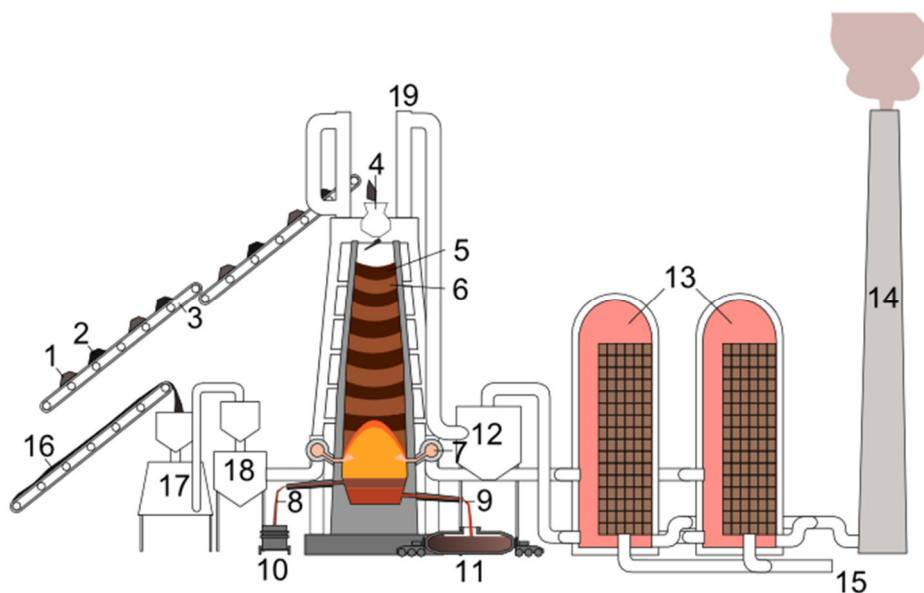
U nastavku istraživanja *Sanjuán* (2021) je koristio pepeo kao zamenu za mineralno vezivo u betonima do 50-60 mas%. Zaključak do kojeg je došao je da se pri većim masenim udelima pepela u malterima, čvrstoća na pritisak smanjuje, naročito u ranom uzrastu, zbog spore pucolanske reakcije. Vrednosti koje je dobio za čvrstoće na pritisak nakon 28 dana su iznosile 66,55 MPa pri zamenskom udelu pepela od 50 mas%, dok je pri povećanju masenog udela pepela na 70 mas% dobio znatno niže vrednosti od 30,55 MPa [117].

### 1.2.2. Zgura visoke peći

Od ukupne količine svih vrsta proizvodnih ostataka nastalih u metalurškim procesima, zgura je svakako, po količini koja nastaje po toni proizvedenog sirovog gvožđa, najznačajnija i iznosi od 150–347 kg/t sirovog gvožđa [101].

Da bi se iz zagrejane rude odstranio kiseonik i proizvelo sirovo gvožđe, rude i koncentri gvožđa (uglavnom jedinjenja silicijuma i aluminijuma), se ubacuju u visoku peć kroz gornji otvor (**slika 1.2.2.1.**). To se postiže ne samo zagrevanjem rude i krečnjaka ( $\text{CaCO}_3$ ) u peći, već i delovanjem redukcionog agensa. I najstarije, kao i savremene visoke peći, pune se u određenim količinama i po jednom određenom redu naizmenično gorivom, gvozdenom rudom i topiteljem i rade kontinualno. Odnos ovih komponenata zavisi od sastava rude i to prvenstveno od sadržaja gvožđa u njoj. Topitelji mogu biti kiseli i bazni. Kad se krečnjak pomeša sa gvozdenom rudom, u visokoj peći, deluje kao topitelj, odnosno vezuje jalovinu iz rude i snižava temperaturu topljenja vezanih nečistoća pretvarajući ih u tečnu zguru koja, kao lakša od tečnog gvožđa, pliva iznad njega. Na temperaturama od 1150–1250°C počinje obrazovanje prvih kapi tečnog gvožđa koje se slivaju na dno peći. Na 1650°C završava se topljenje oksida jalovine, koja sa pepelom i topiteljima obrazuje tečnu zguru koja pliva po površini tečnog gvožđa i štiti ga od oksidacije [67, 101, 156].





**Slika 1.2.2.1.** Postrojenje visoke peći i njegovi delovi [172]

**Legenda:** 1. rude gvožđa i krečnjak; 2. koksi; 3. mehanizam za prevoz zasipa; 4. usta peći; 5. sloj koksa; 6. sloj gvozdene rude i krečnjaka; 7. cevi za dovod vazduha na oko 1200°C; 8. ispušni otvor za šljaku; 9. ispušni otvor za sirovo gvožđe; 10. prevoz šljake; 11. prevoz sirovog gvožđa; 12. uklanjanje prašine iz gasa visoke peći; 13. predgrejači vazduha (kauperi); 14. dimnjak; 15. dovod svežeg vazduha; 16. dostava uglja; 17. peć za koksi; 18. koksi; 19. zasipni toranj sa odvodom visokopećnog gasa

Proizvodi visoke peći su: rastopljeno gvožđe, tečna zgura i visokopećni gas. Oni nisu finalni proizvodi, već se koriste kao sirovine za dalju preradu. Gvožđe se rafinacijom prevodi u čelik, a zgura posle očvršćavanja može da se prerađuje i koristi u građevinskoj industriji [167].

### 1.2.2.1. Hidratacija zgure visoke peći

Zgura visoke peći prema svom hemijskom sastavu može da bude kisela, koja se dobija pri proizvodnji belog sirovog gvožđa i bazna koja nastaje iz procesa dobijanja sivog sirovog gvožđa. Njena svojstva zavise od brzine hlađenja, tako da postoje sporo hlađene zgure koje imaju pretežno kristalnu strukturu, nemaju latentna hidraulična svojstva i dobijaju se postepenim hlađenjem pri atmosferskim uslovima kao rezultat solidifikacije. Za razliku od njih, brzo hlađene zgure se dobijaju naglim hlađenjem, mokrim postupkom sa velikom količinom vode, tako da veličina zrna varira od većih komada do zrnaste strukture. Granulirane zgure imaju izražena hidraulična svojstva, kod kojih dominira staklasta faza sa malim inkluzijama, uglavnom melita [13, 40, 105].

Zgura sa latentno hidrauličnim svojstvima može da se aktivira u prisustvu određenih mineralnih veziva [65]. Njena hidraulična svojstva zavise od hemijskog sastava, temperaturnog režima nastanka, stepena amorfности (sadržaja staklaste faze), bazičnosti i specifične površine [13, 47, 105].

Hemijska jedinjenja koja nastaju u toku proizvodnje granulirane zgure na temperaturama od oko 1400°C, ostaju u staklastom stanju jer nemaju dovoljno vremena da kristališu usled naglog hlađenja. Samim tim nisu stabilna ni u termodinamičkom ni u hemijskom smislu, ali sadrže toplotu kristalizacije u obliku potencijalne energije koja im omogućava da u prisustvu vode, daju stabilna kristalna jedinjenja sa hidrauličnim svojstvima [65].

Zgura visoke peći se sastoji od silicijuma i aluminijuma koji potiču od rude gvožđa i oksida kalcijuma i magnezijuma koji potiču od topitelja (isti glavni oksidi Portland cementa, ali u drugim odnosima) [13, 40, 65]. Osim toga, što je faza bogatija kalcijumom sa manje silicijuma u strukturnom sastavu staklaste faze, veća je i potencijalna aktivnost zgure [83].

Reaktivnost same zgure (procenat i sastav staklaste faze, finoća mliva) je veoma važna za proces hidratacije, a naročito utiče na njen prvi stadijum. Osim toga, na hidrataciju utiče i prisustvo aktivnih centara u staklastoj fazi, odnosno različiti hemijski i fizički defekti, postojanje alkalne sredine, kao i prisustvo drugih komponenata koje mogu da formiraju proizvode sa niskom slobodnom energijom [65].

Aktiviranje zgure pri hidrataciji sa cementom može da se ostvari: hemijski (dodavanjem jakih alkalija, sulfata i sl.), finim mlevenjem (mehanički) i termički [65].

Brzina reakcije zgure sa vodom je prilično ograničena. Pri prvom kontaktu sa vodom na površini zrna zgure dolazi do formiranja slabo propustljivog sloja hidratiranih alumosilikata sa nedostatkom kalcijuma što usporava dalju reakciju. Najčešće se to rešava dodatkom aktivatora koji povećava koncentraciju  $\text{OH}^-$  jona i dovodi do razgradnje ovog sloja [40].

I sam Portland cement može da bude hemijski aktivator zgure, jer pri svojoj hidrataciji oslobađa kalcijum hidroksid. Ali, ako se ne bi primenila aktivacija, proces bi tekao veoma sporo, moglo bi proći čak i do nekoliko meseci do nastanka prvih produkata hidratacije. U procesu hidratacije Portland cementa sa dodatkom zgure u jednom trenutku dolazi do usporavanja samog procesa formiranjem nepropustljivog kiselog gela na površini zrna zgure, koji se u prisustvu kalcijum hidroksida vrlo brzo razara tako da se proces hidratacije nastavlja [65].

Aktivnost zgure visoke peći može da se poveća i procesom mikronizacije. Mikronizirana zgura pokazuje latentno hidraulična svojstva, a može da se dodaje cementu i do 70 mas.% [118]. Pri zajedničkom usitnjavanju zgure i portland cementog klinkera javlja se neujednačen udeo zgure i klinkera u pojedinim klasama krupnoće, tako da u krupnijim granulacijama dominira zgura dok u finijim zrnima preovlađuje klinker [40].

#### 1.2.2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Granulirana zgura visoke peći kao dodatak cementu se koristi za izradu trajnih betonskih konstrukcija u Evropi, a sve više u Sjedinjenim Državama i Aziji, jer zbog svoje superiornosti u izdržljivosti betona, produžava životni vek zgrada sa pedeset na sto godina [140].

Sumadi i saradnici (1999) su u svojim istraživanjima pratili prodiranje hlorida u beton sa dodatkom mlevene granulirane zgure visoke peći uz izlaganje morskom okruženju. Ispitivanja su sprovedena na betonu Portland cementa koji je zamenjen 60 mas% mlevene granulirane zgure visoke peći. Pripremljeni uzorci su uronjeni u morsku vodu i testirani na prodiranje hlorida. Rezultati do kojih su autori došli pokazuju da veći nivo zamene mlevene granulirane zgure visoke peći u betonu značajno smanjuje prodiranje hlorida u betonu. Rezultati takođe pokazuju da koncentracija hlorida opada sa povećanjem dubine u betonu, tako da se može zaključiti da je ovako pripremljen beton veoma otporan na dejstvo hlorida [139].

Menendez i saradnici (2003) su u svojim istraživanjima nastojali da umanje nedostatke koje imaju krečnjačko punilo i granulirana zgura visoke peći kao dodaci cementima. Malterne prizme koje su pripremali u svojim istraživanjima su sadržale 20 mas% krečnjačkog punila

i 35 mas% granulirane zgre visoke peći, a testirane su na čvrstoće na pritisak nakon 1, 3, 7, 28 i 90 dana. Rezultati do kojih su došli pokazuju da malteri koji sadrže 5-15 mas% krečnjačkog punila i 0-20 mas% zgre povećavaju ranu čvrstoću nakon 1 i 3 dana. Kasnija hidratacija granulirane zgre u malteru je efikasna za čvrstoće na pritisak nakon 28 i 90 dana. Kao dodatak je urađena i statistička analiza za optimalnu procenu čvrstoće uzimajući u obzir njihove različite odnose u malteru u istom posmatranom periodu. Zaključak do kojih su došli autori studije je da upotreba trokomponentne mešavine cementa, zgre i krečnjačkog punila daje i ekonomske i ekološke pogodnosti smanjenjem proizvodnje Portland cementa i emisijom CO<sub>2</sub>, uz istovremeno poboljšavanje rane i kasne čvrstoće na pritisak [93].

Istraživanja koja su sproveli *Boukendakdji* i saradnici (2012) imala su za cilj procenu mogućnosti upotrebe zgre visoke peći na svojstva svežeg i očvrslog betona, a pored toga kao nastavak istraživanja i upoređivanje dva potpuno različita superplastifikatora (superplastifikator na bazi polikarboksilata i superplastifikator na bazi naftalen sulfonata). Deo cementa je zamenjen sa zgurom visoke peći sa 10 mas%, 15 mas%, 20 mas% i 25 mas%. Rezultati koje su dobili su pokazali da betonske mešavine sa superplastifikatorom na bazi polikarboksilata imaju veću obradivost i veću čvrstoću na pritisak, u svim posmatranim periodima (7, 28, 56 i 90 dana), od onih sa superplastifikatorom na bazi naftalen sulfonata. Dodavanje zgre visoke peći kao zamena dela cementa se pokazalo kao veoma korisno. Naime, za poboljšanje obradivosti optimalni maseni udeo zgre je iznosio 15 mas%. Sa 15 mas% i 20 mas% sadržaja zgre i superplastifikatora na bazi polikarboksilata zadržava se obradivost od oko 45 minuta, čvrstoća na pritisak opada sa povećanjem masenog udela zgre, ali je u kasnijem periodu (56 i 90 dana) čvrstoća uporediva sa čvrstoćom referentnog betona [11].

Pojedini istraživači su u svojim eksperimentalnim studijama koristili i više različitih mineralnih dodataka (pepeo i zguru) istovremeno kao zamenske komponente u cementima. Na primer *Scholer* i saradnici (2015) su pokazali efekat sastava veziva u kvarternarnim sistemima Portland cementa sa 50 mas% zamene cementa sa zgurom visoke peći, pepelom i krečnjakom. Uzorke maltera su ispitivali u starosti do 182 dana rendgenskim zracima, difrakcionom i termogravimetrijskom analizom. Kao dodatak istraživanjima izvršili su termodinamičko modeliranje za izračunavanje ukupne zapremine hidrata. Zguru su dodavali u masenom odnosu od 20 mas% i 30 mas% u mešavinama koje sadrže pepeo i/ili krečnjak kao zamena cementu do 50 mas%. Rezultati do kojih su došli pokazuju prisustvo C-S-H gela, portlandita i etringita. U uzorcima koji nisu sadržali krečnjak formiran je monosulfat, dok je u prisustvu krečnjaka formiran monokarbonat. Čvrstoće nakon 28 dana su bile znatno veće u uzorcima koji su sadržali 5 mas% krečnjaka. Čvrstoće na pritisak se ne smanjuju uz dodatak pepela u količini do 30 mas%. Prisustvo zgre visoke peći i pepela ima mali uticaj na sakupljanje hidrata. Zamena dela zgre pepelom dovodi do blagog smanjenja količine portlandita i C-S-H, ali dovodi i do stvaranja monokarbonata i hemikarbonata [119].

## 2. MIKRONIZACIJA KAO POSTUPAK PRIPREME MINERALNIH DODATAKA

Ubrzani razvoj savremenih materijala u svetu poslednjih decenija uslovljava upotrebu kvalitetnih mineralnih dodataka koji moraju da zadovolje stroge zahteve svetskih standarda u pogledu fizičko-mehaničkih i hemijskih karakteristika. Krupnoća mineralnih dodataka je veoma važna fizička karakteristika zahtevana standardom za kvalitet [5].

Potrebno maseno učešće tražene klase krupnoće u prosevu (podrešetnom proizvodu) može da se ostvari procesima usitnjavanja kada se materijal svodi na odgovarajuću gornju graničnu krupnoću u standardnim i specijalnim uređajima [15, 73, 79]. Smanjenjem krupnoće povećava se specifična površina sirovine, pa se može reći da je usitnjavanje proces stvaranja novih površina [46, 88]. Vrlo često se paralelno sa usitnjavanjem vrši i klasiranje u određene klase krupnoće, kao na primer kod sirovina za građevinsku industriju [15, 79].

Teorijske osnove usitnjavanja zasnivaju se na saznanjima fizike čvrstog tela, posebno u oblastima izučavanja kristalne strukture, defekata kristalne rešetke i mehaničkih svojstava čvrstih tela. S obzirom na heterogenost materijala, najveći značaj u procesu usitnjavanja imaju mehanička svojstva materijala, prvenstveno reakcija čvrstih tela na delovanje spoljašnjih mehaničkih sila: pritiska, savijanja, smicanja, udara i trenja [15]. Međutim, ni jedan uređaj za usitnjavanje ne koristi isključivo samo jednu od navedenih sila, već se uvek radi o višestrukome dejstvu. Ova dejstva su ponekad istovremena, a nekad deluju u različitim zonama i delovima uređaja [73]. Kada spoljašnje sile nadvladaju sile kohezije unutar komada materijala, dolazi do kidanja veza elementarnih čestica u njemu po ravnima najmanjeg otpora što dovodi do usitnjavanja [4, 15, 44].

Otpornost koju materijali pružaju delovanju spoljašnjih sila naziva se čvrstoća. Svi materijali daju otpor usitnjavanju u zavisnosti od njihovih osobina, na osnovu čega se vrši i izbor odgovarajućeg uređaja za usitnjavanje [4].

Usitnjavanje se vrši u više faza, odnosno u više stepeni, radi smanjenja daljih troškova, usled čega se postepenim usitnjavanjem kontinualno izdvaja dovoljno usitnjeni deo. Ovaj proces započinje drobljenjem, a završava se mlevenjem [73, 180]. Granica gde se završava drobljenje i počinje mlevenje nije tačno određena. Ta granica zavisi od materijala (njegove krupnoće i čvrstoće) i od uređaja koji se upotrebljavaju u postupcima usitnjavanja. Drobljenje se vrši suvim putem, a mlevenje suvim ili mokrim putem, tj. u prisustvu vode [180].

### 2.1. Mlevenje

Mlevenje čvrstih materijala je jedan od veoma rasprostranjenih procesa u rudarstvu, metalurgiji, građevinarstvu i neorganskim tehnologijama. Mlevenju podležu raznovrsni materijali npr. rude, stene, produkti sagorevanja, ugalj itd. Proces mlevenja je jedan od najskupljih procesa pri preradi mineralnih sirovina. Cena ovog dela procesa prevazilazi 50% od ukupne ekonomske vrednosti primarne prerade ruda. U cementnoj industriji se za proizvodnju jedne tone cementa u procesu usitnjavanja troši oko 50-60 kWh, što iznosi i više od 50% od ukupne potrošnje energije. Nije zanemarljiv ni podatak da se tada troši i oko 1,8-2,4 kg metala u obliku meljućih tela i obloga mlinova [44].

Mlevenje je završni stepen smanjenja krupnoće mineralne sirovine pod dejstvom spoljašnjih, mehaničkih sila. Smanjivanje krupnoće mlevenjem vrši se do granične krupnoće koju zahteva tržište, odnosno od krupnoće 10 (20) mm do krupnoće koja se izražava

procentualnim udelom najsitnije klase (npr. mlevenjem do 50% -0,074 mm dobija se samleveni proizvod koji sadrži 50 mas% materijala koji prolazi kroz sito otvora 0,074 mm) [4].

Izuzetak je mikronizirajuće mlevenje kod kojeg je ulazna krupnoća reda nekoliko milimetara, a izlazna varira od nekoliko mikrometara ( $< 10 \mu\text{m}$ ) do delova mikrometra ( $< 1 \mu\text{m}$ ) [73].

Mlevenje se može obavljati u jednom ili više stepeni. Savremeno mlevenje teži da se u jednom stepenu (sa efikasnim klasiranjem) i u jednom uređaju završi celokupni proces. Kao sredstva za mlevenje mogu se koristiti meljuća tela (šipke, kugle, peblovi), ali se može obavljati i bez meljućih tela tako što se mlevenje vrši međusobnim sudaranjem i usitnjavanjem komada koji se melju (tzv. autogeno mlevenje) [73].

U industrijskim uslovima kada je mlin zapunjen materijalom i meljućim telima do 40% od ukupne zapremine, kugle se kreću u nekoliko slojeva i svaki od njih ima različiti radijus. Pri većoj brzini je i radijus veći. Kugle iz spoljašnjih slojeva imaju veću brzinu, podižu se na veću visinu i vrše usitnjavanje materijala pri padanju, silom udara. Kugle iz unutrašnjih slojeva imaju manju brzinu, izdižu se na manju visinu i vrše usitnjavanje materijala silom trenja [15].

Kada kugle rotiraju zajedno sa mlinom ne dolazi do usitnjavanja, a ova brzina se naziva kritična brzina ( $n_k$ ) i računa se preko obrasca:

$$n_k = \frac{42.3}{\sqrt{D-d}} \quad (1)$$

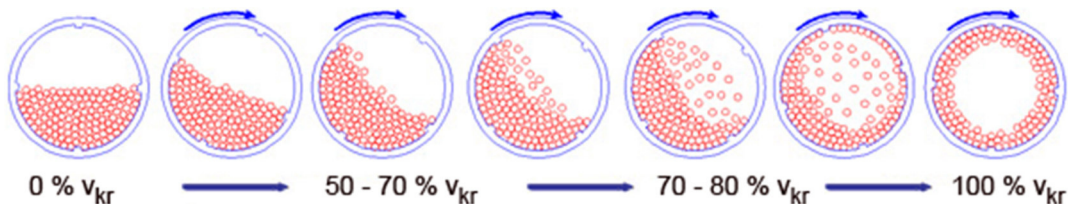
gde su:

D-prečnik mlina, m

d-prečnik kugle, m [15].

Mlinovi sa kuglama mogu uspešno da rade pri brzinama između 60 i 90% od kritične brzine, ali većina mlinova radi pri brzinama koje se kreću između 65 i 79% od kritične brzine [41].

Na **slici 2.1.1.** je prikazan režim rada mlina, odnosno zavisnost stvarne u odnosu na kritičnu brzinu.

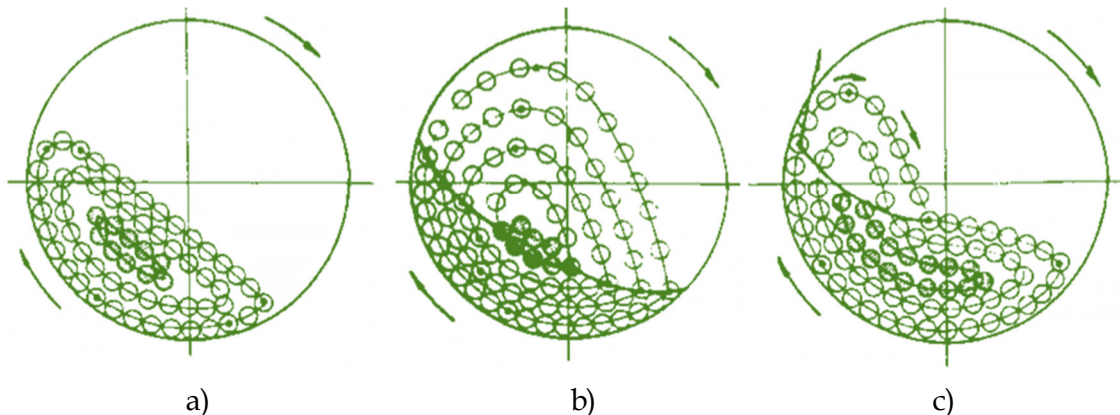


**Slika 2.1.1.** Režim rada mlina sa kuglama [41]

Prema tome, kretanje kugli u mlinu može biti: kaskadno, kataraktno i kombinovano (kaskadno-kataraktno) (**slika 2.1.2.**). Kada mlin radi u kaskadnom režimu (brzina obrtaja mlina od 50 do 66% od kritične brzine) usitnjavanje se vrši pretežno silom pritiska i silom trenja. Kaskadno kretanje kugli je pogodno i za veoma fino mlevenje kakvo se primenjuje u cementnoj industriji, gde se usitnjavanje vrši cevastim mlinovima pretežno silom trenja [15].

Sa povećanjem brzine obrtanja od 65 do 88% od kritične brzine nastupa kataraktno kretanje kugli, a mlin radi u kataraktnom režimu. U tom slučaju meljuća tela, posle kretanja kružnim putanjama, padaju po paraboličnoj putanji pod dejstvom sopstvene mase. Pri ovakvom kretanju kugli

usitnjavanje se vrši pretežno silom udara, dok je dejstvo sila pritiska i trenja manje izraženo. Ovaj režim pogodan je za relativno krupno mlevenje, koje je i najčešće u procesima pripreme mineralnih sirovina [15].



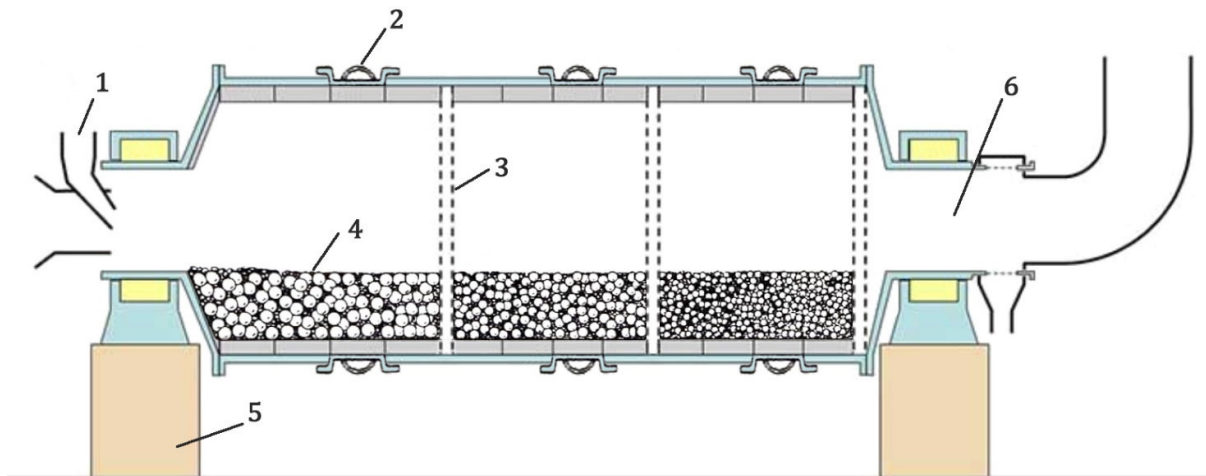
**Slika 2.1.2.** Kretanje kugli u mlinu: a) kaskadno, b) kataraktno i c) kombinovano (kaskadno-kataraktno) [15]

Mlevenje se može obavljati suvim i mokrim postupkom. Mokri postupak je efikasniji ali se mlevenje sirovinskih komponenata u cementnoj industriji, pre procesa sinterovanja, vrši isključivo suvim postupkom [62, 73].

Mlinovi za suvo mlevenje se često upotrebljavaju u cilju dobijanja naročito sitnog proizvoda. Razlog za ovo je u mnogo većoj brzini taloženja čvrstih čestica u lebdećem stanju u vazduhu, nego u vodi [42].

## 2.2. Cevasti (više-komorni) mlin

Cevasti (više-komorni) mlinovi se uglavnom primenjuju u cementnoj industriji gde se traži velika finoća mliva. Po svojoj konstrukciji ovi mlinovi se bitno ne razlikuju od mlinova sa kuglama. Jedina razlika se ogleda u znatno većoj dužini mlina (preko tri puta u odnosu na prečnik) i što mlin ima dve ili tri komore, razdvojene pomoću perforiranih dijafragmi, u kojima su kugle različite krupnoće. Obloge mlina su u svakoj komori prilagođene meljućim telima. Na **slici 2.2.1.** je prikazan više-komorni mlin. U prvoj komori, u koju ulazi materijal, su najkrupnije čelične kugle. Tu se vrši mlevenje krupnijeg materijala jer krupnije kugle daju grublji proizvod. Kada se samelje materijal do određene krupnoće u prvoj komori, prolazi kroz rešetku (perforiranu dijafragmu) u sledeću komoru u kojoj su sitnije kugle, jer je i materijal koji se melje sitniji. Proces kretanja materijala je isti do poslednje komore u kojoj su najsitnije kugle koje daju najfiniji proizvod. Vreme koje materijal provede u mlinu zavisi od potrebne finoće samlevenog proizvoda. Ovim načinom mlevenja se postiže veći kapacitet mlina, a manja potrošnja čeličnih kugli i energije. S obzirom da se kugle troše (habaju) tokom mlevenja, po pravilu se u mlin dodaju samo krupne kugle. Brzina obrtanja mlina zavisi od njegovog prečnika, a u proseku iznosi oko 15 o/min. i tada se kugle kreću kaskadnim režimom [30, 44, 73].

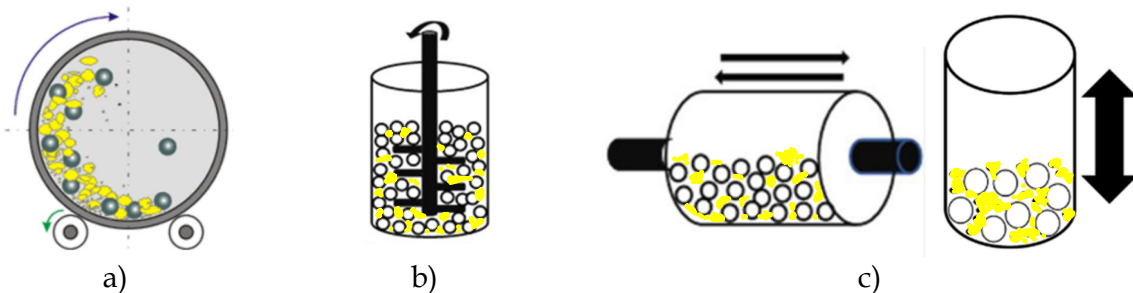


**Slika 2.2.1.** Cevasti (višekomorni) mlin [adaptirano prema 6]

**Legenda:** 1. ulazni rukavac, 2. revizioni otvor, 3. perforirane dijafragme, 4. meljuća tela (u prvoj komori su kugle prečnika oko 90 mm, u drugoj između 60-30 mm, a u trećoj oko 15mm), 5. postolje mlina, 6. izlazni rukavac

### 2.3. Mikronizirajuće mlevenje

Proces mikronizirajućeg (finog) mlevenja se primenjuje za mlevenje materijala koji je prethodno već usitnjen drobljenjem i mlevenjem, čime se poboljšava energetska efikasnost procesa usitnjavanja. Poželjno je da gornja granična krupnoća ulaznog materijala bude između 100 i 500  $\mu\text{m}$ . Ovim procesom se materijal usitnjava do čestica krupnoće praha, koji kao takav ima direktnu upotrebu ili je pripremljen za dalju tehnološku preradu. Mlevenjem se pod dejstvom spoljašnjih sila (sile udara i trenja) postižu defekti po pljosnima sraščivanja, prslinama i drugim strukturnim mestima u zrnima. Šematski prikaz načina delovanja ovih sila dat je na **slici 2.3.1.** [4].

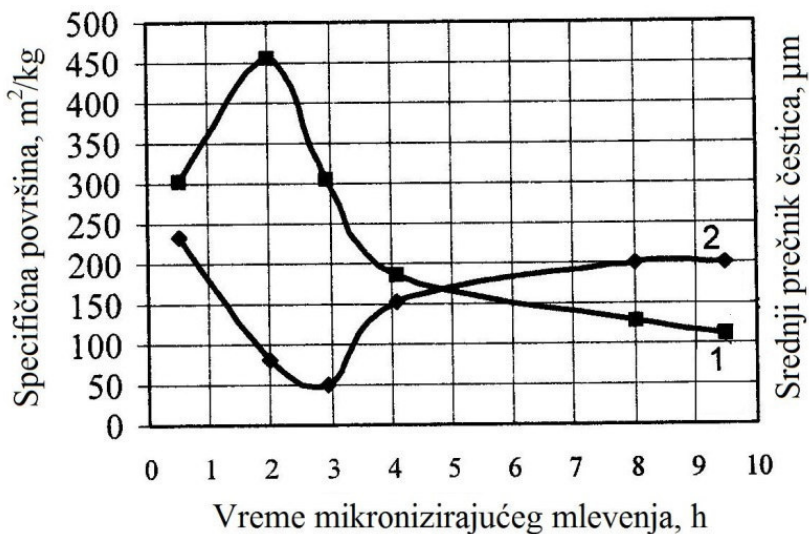


**Slika 2.3.1.** Mehanizmi mlevenja: a) udarom, b) trenjem i c) vibracijama [adaptirano prema 107, 114, 124]

Mikronizacija materijala se ostvaruje usitnjavanjem čestica u mlinovima posebnih, savremenih konstrukcija koji mogu biti obrtni, atricijski i vibracijski. Prema krupnoći dobijenih čestica razlikuje se grubo mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<125 \mu\text{m}$ ), srednje mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<63 \mu\text{m}$ ), fino mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<45 \mu\text{m}$ ), vrlo fino mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<20 \mu\text{m}$ ), super fino mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<10 \mu\text{m}$ ) i ultra fino mikronizirajuće mlevenje (čestice  $<5 \mu\text{m}$ ) [4, 62].

Smanjenje krupnoće čestica materijala pri mikronizirajućem mlevenju se odvija u tri faze kada dolazi do mehanohemijskih promena u strukturi čestica materijala koji se usitnjava, a naročito u njegovom površinskom sloju. U početku mikronizacije dolazi do rapidnog porasta specifične površine usled

usitnjavanja (slika 2.3.2.). Mehanohemijske promene zavise od fizičkih karakteristika materijala i mogućnosti mlina za mikronizirajuće mlevenje da efikasno prenese što veću mehaničku energiju na materijal. U drugoj fazi dolazi do početka agregacije mikroniziranih čestica materijala dok se u trećoj fazi uspostavlja ravnoteža sistema i ovde se krupnoća čestica ne menja tokom daljeg vremena mlevenja. Mikronizirajuće mlevenje je veoma složen proces i zbog ovih pojava je izuzetno važno u razvoju savremenih tehnologija (keramike, metalurgije praha, sinterovanja, katalize i dr.) [4, 5].



**Slika 2.3.2.** Promena specifične površine (kriva 1) i krupnoće čestica (kriva 2) u zavisnosti od vremena mikronizirajućeg mlevenja [4]

Osnovni parametri koji su važni za kvalitet krajnjeg proizvoda mikronizirajućeg mlevenja su: specifična površina, srednji prečnik čestice, procentualni sadržaj pojedinih klasa krupnoće, hemijske i mineraloške karakteristike, zatim zapreminska masa, homogenost, oblik čestica, površinska aktivnost itd. Svi razmatrani parametri zavise i od osobina polaznog materijala [4].

Proces mikronizirajućeg mlevenja može da se posmatra i kao proces povećanja slobodne energije na račun površinske energije pri čemu dolazi do promene hemijske ravnoteže unutar materijala [5].

## 2.4. Mehanička aktivacija

Mehanička aktivacija je oblast koja proučava fizičko-hemijske promene materijala koji nastaju mikronizirajućim mlevenjem. Poznavanje ovih promena u procesu suve mikronizacije je veoma važno kao osnova za tehnološki proces dobijanja amorfnih materijala, a posebno kao tehnološki proces pripreme materijala za druge procese kao što su: sinterovanje, rastvaranje materijala, dobijanje praškastih materijala i dr. [4, 5].

Fenomen mehaničke aktivacije pri mikronizaciji se može svesti na neprekidno doziranje mehaničke energije koja je potrebna za dobijanje čestica ispod nekoliko mikrometara. Pored toga dolazi do pobuđivanja materijala i određenih izmena u strukturi materijala i njegovom hemijskom sastavu [4, 5].

Pri mikronizaciji čvrstih materijala sa kristalnom strukturom nastaju isti materijali, ali oni sada imaju termodinamički i strukturno nestabilan raspored elemenata unutar kristalne rešetke što dovodi do njihove amorfizacije. Ovi materijali u poređenju sa idealnom ili slabo narušenom kristalnom strukturom imaju povećanu slobodnu entalpiju kao i povećanu reaktivnost koja je posledica polimorfne transformacije strukture. Pri prenosu velike količine energije na materijal u toku



mikronizirajućeg usitnjavanja dolazi do deformacija u unutrašnjoj strukturi (razaranje kristalne rešetke, generisanje tačkastih defekata i dislokacija). Ako se ovim deformacijama doda i ogromno povećanje specifične površine nastaje aktivno stanje materijala. Određivanje viška slobodne entalpije može da se odredi metodom kalorimetrije i metodom diferencijalnotermijske analize [4, 5].

Kao posledica mikronizacije nastaje prelazak iz kristalnog u amorfno stanje materije poznatije kao amorfizacija. Amorfizacija predstavlja deformaciju materijala na nivou atoma. Ovi materijali imaju primenu u razvoju savremenih materijala, a njihovom amorfizacijom se stiču uslovi za lakšu dalju primenu u postupcima kao što je sinterovanje [4].

## 2.5. Mlinovi za mikronizirajuće mlevenje

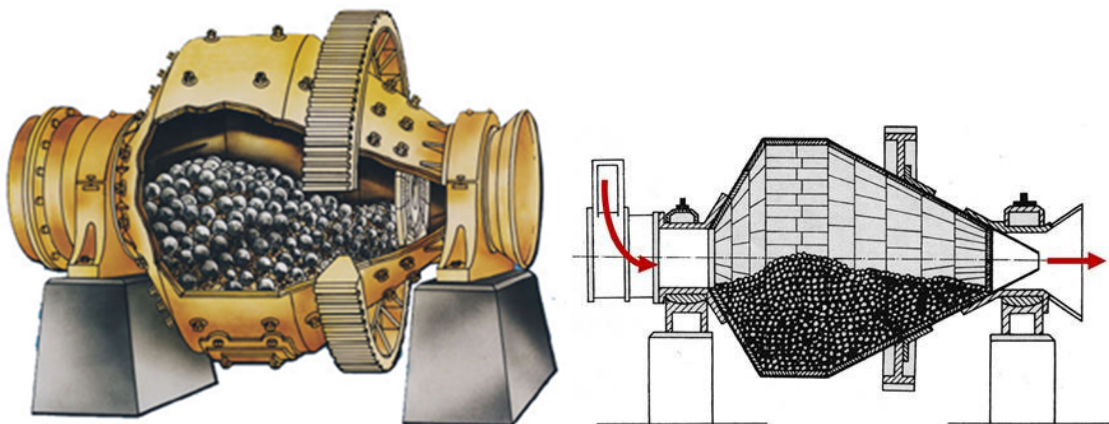
Za dobijanje submikronskih i nanofaznih materijala koriste se mehanoaktivatori (mikronizeri) kao što su: dezintegratori, koloidni (perl-atritori), vibracioni, planetarni, ultracentrifugalni, Jet-strujni mehanoaktivatori i dr. [4].

U zavisnosti od načina prenosa kinetičke energije, mlinovi za mikronizaciju, mehaničku i mehanohemijsku aktivaciju čestica materijala mogu da se podele u tri osnovne grupe, i to:

- ✚ mlinove kod kojih se kinetička energija prenosi na telo mlina, a odatle centrifugalnom, gravitacionom, silom trenja i silom udara na celokupnu šaržu mlina,
- ✚ mlinove sa perifernom putanjom usitnjavanja, kod kojih se kinetička energija prenosi direktno na elemente (šaržu) koji izvode aktivaciju čestica materijala i
- ✚ mlinove kod kojih se kinetička energija koja je prouzrokovana pomoću struje gasa direktno prenosi na materijal i na taj način stvara jake sudare između čestica koje se mikroniziraju [4, 5].

### 2.5.1. Konusni mlin sa kuglama

Konusni mlinovi sa kuglama se obično koriste za fino usitnjavanje i rade na principu gravitacijskog mlevenja u industrijskim i poluindustrijskim uslovima. Ovi mlinovi su jednostavne i jeftine konstrukcije, pouzdani i laki za održavanje. Izgled konusnog mlina za mikronizirajuće mlevenje je prikazan na slici 2.5.1.1. [4].



Slika 2.5.1.1. Opšti i šematski izgled konusnog mlina [4]

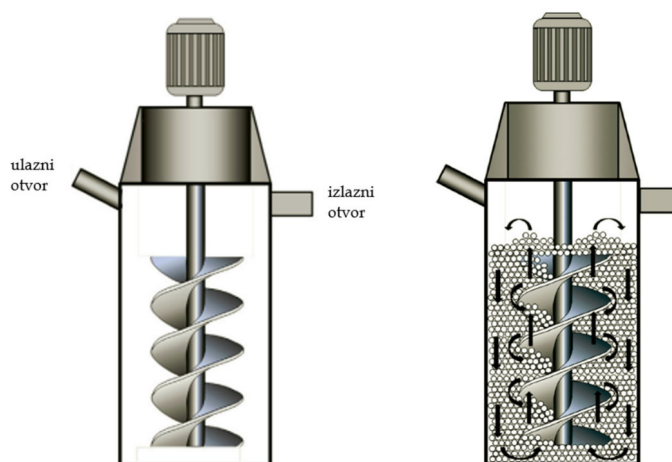
Konusni mlinovi sa kuglama se okreću konstantnom brzinom. Pri tome dolazi do prirodne segregacije meljućih tela, tako da su na početku mlina kugle većih prečnika, a prema izlazu su kugle manjih prečnika. Materijal se usled trenja o zidove mlina, zahvaljujući centrifugalnoj sili podiže na određenu visinu, potom se odvaja od zida i pada po paraboličnoj putanji. Na ovaj način, putem udara, dolazi do aktivacije materijala [4].

### 2.5.2. Atricijski mlinovi

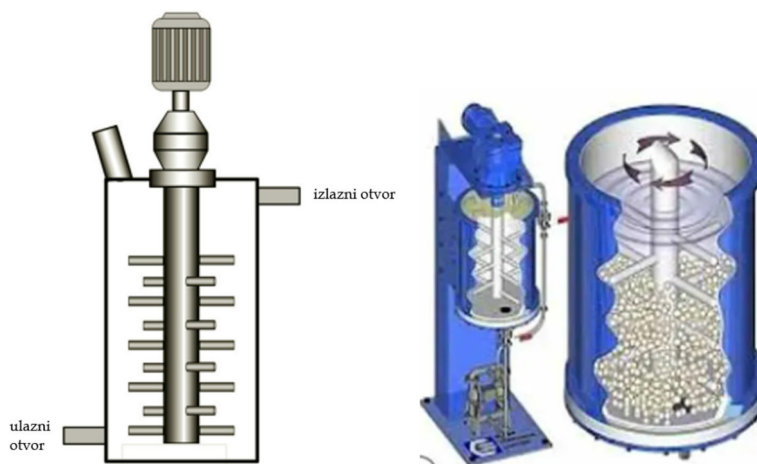
Tehnologija mlevenja sa mešanjem je čvrsto uspostavljena u poslednjih 20 godina kao superiorna u odnosu na mlinove sa kuglama za procese finog, ultra-finog i procesa ponovnog mlevenja zbog svoje energetske efikasnosti. Mlinovi sa mešanjem se danas uobičajeno koriste u mnogim sektorima rudarske industrije, iako se već dugi niz godina koriste i u drugim industrijama [111].

Kod ovih mlinova materijal se usitnjava pomoću meljućih tela-perlica koje se kreću pomoću mešača. Između zrna, koja se kreću različitim brzinama dolazi do izražaja sila smicanja, koja dovodi do efekta atricije. Efikasan rad mlinova sa mešanjem zahteva da se parametri kao što su: brzina mešalice, geometrija mešalice i radnog odeljenja mlina, vrsta i količina perlica kao i njihove raspodele, osobine materijala koji se mikronizira, distribucija veličine materijala, gustina suspenzije (ukoliko se radi o mokrom mlevenju), stalno prate i prilagođavaju za što bolje rezultate mlevenja. Ovi mlinovi se koriste za fino i ultrafino mlevenje, pri čemu se može dobiti finalni proizvod krupnoće ispod  $2 \mu\text{m}$  [4, 14, 111]. Atricijski mlinovi mogu biti horizontalni i vertikalni (slika 2.5.2.1.).

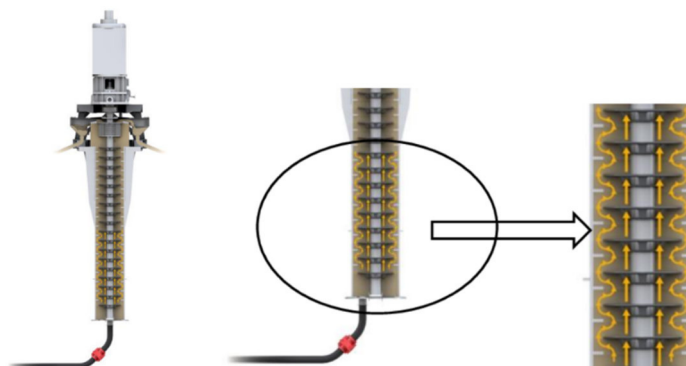
vertikalni mlin sa spiralom



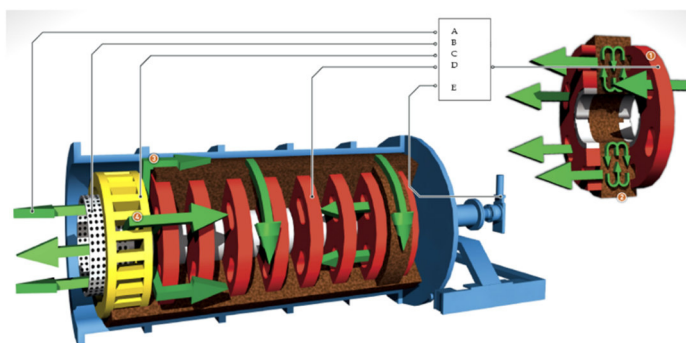
vertikalni mlin sa klinovima



vertikalni mlinovi sa visokim intenzitetom usitnjavanja



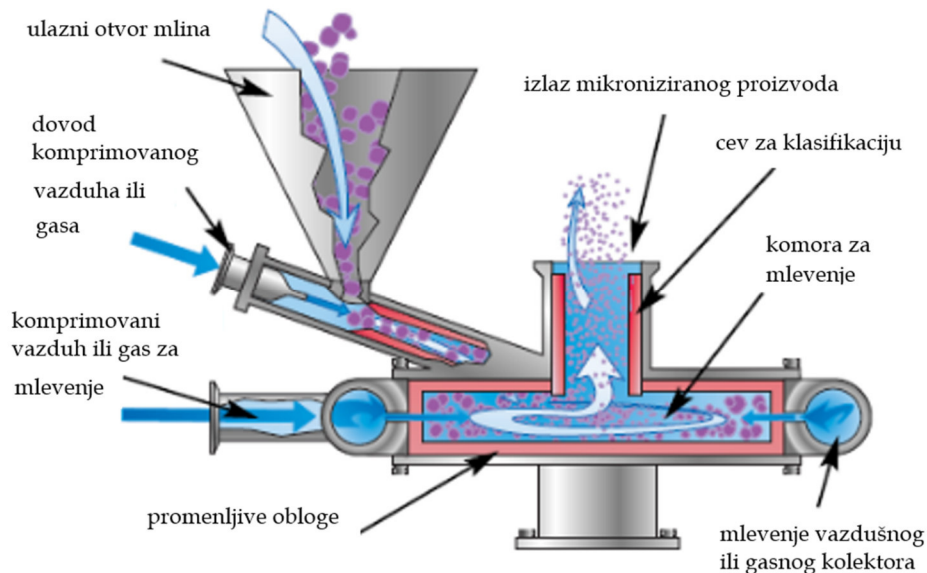
horizontalni mlinovi



Slika 2.5.2.1. Vrste atricijskih mlinova [27, 48, 78, 123]

### 2.5.3. Strujni (mlazni) JET-mlinovi

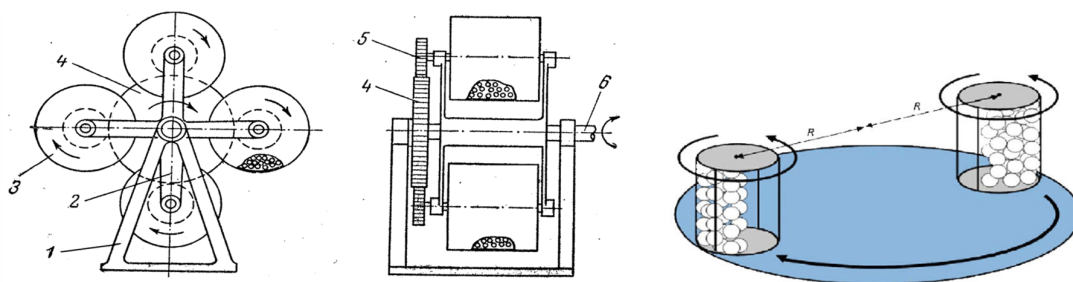
Strujni (mlazni) JET-mlinovi nemaju pokretnih delova, a usitnjavanje se vrši energijom struje fluida. Materijal koji se mikronizira, prenosi se strujom vazduha ili jako zagrejana pare, koji protiče kroz komoru za mlevenje, pri čemu se čestice materijala sudaraju velikom brzinom (od 100 do 1250 m/s), podležući uzajamnom usitnjavanju. Ovaj mlin se može koristiti za suvo mlevenje velikog broja sirovina tvrđine do 10 stepeni Mosove skale. Karakteriše ga relativno mala potrošnja energije pri radu, kao i mala potrošnja obloga mlina. Usitnjavanje se odvija u fluidiziranom sloju, bez udarnih elemenata. Jet mlinovi obezbeđuju finu disperziju materijala koji se melje, tako da ne može da dođe do njegovog slepljivanja. Mlevenjem u fluidiziranom sloju se mogu dobiti ultrafini prahovi (krupnoće  $3\div 10\ \mu\text{m}$ ) bez kontaminacije opiljcima gvožđa. Postoje dva tipa mlaznih mlinova, i to sa vertikalnim ili horizontalnim komorama [14]. Šematski prikaz horizontalnog Jet mlina je dat na **slici 2.5.3.1**.



**Slika 2.5.3.1.** Šematski prikaz horizontalnog Jet mlina [adaptirano prema 14, 19]

### 2.5.4. Planetarni mlin

Uvećanje gravitacijske sile kod planetarnih mlinova koja se prenosi na kugle, ostvareno je kombinovanim dejstvom dva centrifugalna polja, pri čemu se šarža u bubnjevima kreće na dva načina istovremeno: rotaciono oko ose mlina i planetarno oko ose bubnja. Šematski izgled planetarnog mlina je prikazan na **slici 2.5.4.1**. [5]. Planetarne mlinove karakterišu dva parametra: kinematski i geometrijski. Promenom ovih parametara moguće je izmeniti uslove mikronizirajućeg mlevenja. Na mlevenje u planetarnim mlinovima utiču osobine i masa medija za mlevenje kao i materijala koji se usitjava. Ovaj tip mlina radi diskontinualno i može se koristiti i za suvi i za mokri postupak [5]. Poluindustrijski i laboratorijski planetarni mlinovi mogu da postignu čak i do sto puta veće ubrzanje od gravitacionog. Industrijska primena ovih mlinova je suočena sa čitavim nizom tehničkih nedostataka [4, 5].



**Slika 2.5.4.1.** Šematski prikaz planetarnog mlina [98, 182]

**Legenda:** 1. postolje, 2. vođice, 3. cilindrični mlin, 4. pogonski zupčanik, 5. prenosni zupčanik, 6. pogonsko vratilo

## 2.5.5. Vibracijski mlinovi

Vibracijski mlinovi se najčešće koriste na laboratorijskom nivou, ali mogu da se primenjuju i u industrijskim uslovima, ukoliko je potrebno da se materijal mikronizira i mehanoaktivira. Izrađuju se kao vibracijski mlinovi sa kuglama za poluindustrijsku primenu i kao vibracijski mlinovi sa prstenovima za laboratorijsku primenu. Izgled laboratorijskog vibracijskog mlina sa prstenovima je prikazan na **slici 2.5.5.1.** [4].

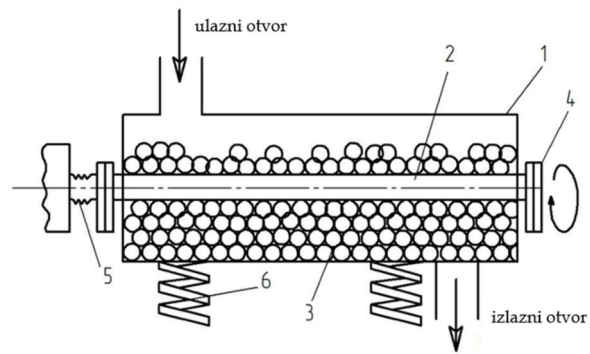


**Slika 2.5.5.1.** Laboratorijski vibracijski mlin sa prstenovima [150]

Telo mlina je smešteno u specijalno ležište. To je u stvari cilindrična posuda sa poklopcem koji ima zatvarač. Unutar posude mlina nalaze se dva masivna prstena različitog prečnika, koji su radni deo mlina, odnosno oni izvode udar, trenje i pritisak. Vibracije mlina izaziva pogonski mehanizam [30].

Mlevenje u vibracijskim mlinovima sa kuglama se vrši zahvaljujući vibracijama cilindra mlina ispunjenog meljućom šaržom. Vibracije cilindra se ostvaruju pomoću vibratora sa ekscentričnim vratilom.

Materijal sa meljućim telima se kreće po elipsoidnim ili kružnim putanjama različitim brzinama [14]. Šematski prikaz vibracijskog mlina sa kuglama je dat na **slici 2.5.5.2.**



**Slika 2.5.5.2.** Šematski prikaz vibracijskog mlina sa kuglama [55]

**Legenda:** 1. kućište, 2. vibrator, 3. meljuća tela, 4. zamajac sa ekscentrom, 5. fleksibilna spojnica za pogonski motor, 6. montaža opruge

### 3. SAMOZACELJENJE PUKOTINA U CEMENTNIM MALTERIMA

Mešavina cementa, krupnog i finog agregata sa vodom formira beton. U ovoj mešavini cement ima važnu ulogu jer povezuje agregate ispunjavajući prostor između njih [86]. Nijedna građevina ne može da se zamisli bez upotrebe betona i zbog toga je beton građevinski materijal koji ima najširu primenu. Dobre osobine betona se ogledaju prvenstveno u izuzetno visokoj čvrstoći na pritisak, dostupnosti na tržištu, mogućnosti izlivanja u različitim oblicima i slično, a potom i ceni. Ali pored dobrih osobina ovaj materijal je veoma osjetljiv kada je u pitanju nastanak pukotina, zbog svoje ograničene zatezne čvrstoće. Upravo se iz tog razloga često kombinuje sa čeličnom armaturom koja mu dozvoljava izvesna zatezna opterećenja. Međutim, čelična armatura ne može da spreči stvaranje pukotina već može samo da ograniči prodiranje nastale pukotine. Pukotine koje vremenom nastanu su posledica delovanja različitih uticaja okoline kojima su izložene građevinske konstrukcije. Kroz te pukotine u cementnu matricu mogu da prodru razne agresivne tečnosti, gasovi ili u najgorem slučaju, kada je čelična armatura izložena dejstvu okoline, na mestu pukotine može doći do njenog korodiranja i ozbiljnih oštećenja. Ovako ozbiljna oštećenja građevinskih konstrukcija zahtevaju sanaciju koja dodatno poskupljuje održavanje. Prema dostupnim podacima za Veliku Britaniju troškovi održavanja i popravke na godišnjem nivou prelaze 40 milijardi funti dok je za naredne tri godine u SAD u planu ulaganje za popravku od oko 4,59 biliona dolara [138, 152, 158, 161]. Ovde se osim ekonomskog uticaja provlači i pitanje zaštite životne sredine kroz očuvanje resursa i problem otpada. Međutim, nastanak oštećenja ne mora nužno da uzrokuje veće probleme. Svaka ušteda u oblasti sanacije pukotina i oštećenja građevinskih konstrukcija je od velikog značaja za ekonomiju i ekologiju svake zemlje, naročito ako deluje bez ljudske intervencije [58, 92, 96, 159, 178, 179].

Već više od pedeset godina je prisutna ideja o pronalaženju novih, pametnih materijala na bazi cementa koji imaju sposobnost samozaceljenja u cilju povećavanja trajnosti betona. Materijali koji imaju sposobnost samozaceljenja bi trebalo da budu jeftini i da ne utiču na osobine betonske konstrukcije, a najvažnije je da budu aktivni duži vremenski period jer se pukotine obično ne javljaju odmah po ugradnji. Ovi materijali bi mogli bar donekle da umanje pojavu oštećenja ako ne i u potpunosti, uz zadržavanje početnih karakteristika konstrukcija kao i da onemoguće stvaranje trajnih naknadnih pukotina koje bi dodatno oslabile građevinu [96, 152, 158, 161]. Osnovni koncept samozaceljenja materijala u građevinarstvu je da se betonu povрати čvrstoća, poroznost, obradivost i vodonepropusnost [112]. Izvesno je da bi upotreba građevinskih materijala sa samozaceljujućim svojstvima zahtevala veća novčana ulaganja na samom početku ali bi ona vremenom ipak donela uštede [45].

Fenomen samozaceljenja je definisan sposobnošću materijala da samostalno zaceli male pukotine, automatski, bez spoljne ljudske intervencije [45, 177].

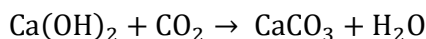
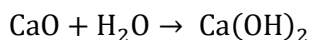
Prva istraživanja u oblasti samozaceljenja su objavljena u radu na polimernim materijalima 1969. Deset godina kasnije su se pojavile publikacije o samozaceljenju u termoplastičnim i umreženim sistemima, a devedesetih godina prošlog veka istraživanja o samozaceljenju betona i polimera. Nakon ovih, 2001. su usledila nova istraživanja o samozaceljenju u materijalima na bazi polimera i od tada mnogi istraživači počinju da se bave ovom temom [161].

Proces samozaceljenja betona može da bude autogeni (prirodni - sa originalnim komponentama matrice) i autonomni (uz određene modifikacije u matrici) [45, 112, 171].

### 3.1. Autogeno samozaceljenje betona

U toku hidratacije cementa, najvažnije je formiranje kalcijum hidroksida (portlandita), ali se osim njega formira i struktura nalik gelu, C-S-H formacije odnosno kalcijum siliko hidrat, ali u znatno manjoj količini [112].

Pojava autogenog samozaceljenja se objašnjava sposobnošću hidratisanog kalcijum oksida da reaguje sa ugljen dioksidom iz atmosfere i na taj način nagradi kalcijum karbonat prema sledećim reakcijama:



Naime, kod autogenog samozaceljenja usled hidratacije minerala klinkera dolazi do karbonizacije kalcijum hidroksida i formiranja veće količine kristalnog kalcijum karbonata koji ispunjava okolni prostor, blokira pukotinu, sprečavajući na taj način ulazak vode i drugih štetnih materija u betonsku matricu [96].

Hidrataciju minerala klinkera u toku procesa samozaceljenja prate različiti mehanizmi i za svaki je prisustvo vode neophodno. Prvi mehanizam se odnosi na bubrenje čestica cementa pri kontaktu sa vodom, sledeći je mehanizam hidratacije nehidriranih čestica cementa, i na kraju mehanizam rastvaranja i naknadne karbonizacije odnosno precipitacije kalcijum karbonata [112, 161].

Vrsta mehanizma autogenog samozaceljenja zavisi umnogome i od doba cementne matrice u trenutku pucanja. Kod mladih betona tekuća hidratacija je glavni mehanizam zbog velikog sadržaja nehidriranih čestica cementa u prisustvu visoke vlage, dok je kod starijih betona glavni mehanizam precipitacija kalcijum karbonata kao rezultat izlaganja ugljen dioksidu iz atmosfere [49, 161].

Treba napomenuti da potpuno hidratizovana cementna matrica nema sposobnost samozaceljenja [179].

Inače, kontinuirana hidratacija jeste osnovna i najznačajnija, ali nije jedina odgovorna za samozaceljenje. Brojni faktori utiču na efekat zaceljenja, pa tako ona zavisi od prisustva vode ili vlage u prirodnoj atmosferi koja je obavezna za proces karbonizacije, zatim od količine nehidratisanog cementa, odnosno jona kalcijuma i mesta nukleacije, pH vrednosti, rastvorenog neorganskog ugljenika i na kraju od samog sastava betonske matrice. Inače, pojava autogenog samozaceljenja je ograničena na male pukotine od oko 0,2 mm [86, 161, 165].

Samozaceljenju betona umnogome može da doprinese prisustvo određenih mineralnih dodataka kao što su leteći pepeo, zgura visoke peći, zatim silikatne čađi, krečnjački prah, geo materijali i sl. kao aditiva, jer podstiču autogeno zaceljenje naročito u kasnijoj fazi zbog sporije pucolanske reakcije nehidratiranih veziva [45, 49]. U prisustvu vode pucolanski materijali reaguju sa portlanditom ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) pri čemu dolazi do formiranja vezivnih proizvoda tj. kalcijum karbonata [49].

Granulirana zgura visokih peći i elektrofilterski pepeo kao nusproizvodi industrijskih postrojenja, su kao dodatak cementima neiscrpan izvor u istraživanjima, a razlog tome je



prvenstveno njihova pucolanska aktivnost. Li i saradnici (2020) su u svojim eksperimentima samozaceljenja cementnih matrica koristili granuliranu zguru visoke peći u različitim masenim odnosima uz dodatak kristalnih primesa. Rezultati do kojih su došli su pokazali da malter sa 10 mas% granulirane zgre visoke peći i kristalnim dodacima pokazuje svojstva samozaceljenja i da je kalcijum karbonat proizvod kojim je pukotina zarasla [80, 160]. Kristalne primeše koje su korišćene u ovim istraživanjima su klasifikovane kao posebna vrsta dodataka za smanjenje propustljivosti i tu postoji širok spektar komercijalnih materijala. Ovi materijali su hidrofilni i u dodiru sa vodom reaguju formirajući nerastvorne precipitate koji blokiraju pukotine, povećavaju gustinu C-S-H gela i otpornost na prodiranje vode. Zatim, podstiču kristalizaciju tako što reaguju sa  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [160]. Naročito su efikasni u popunjavanju manjih pukotina [80]. Dokazano je i da povećavaju mehanička svojstva betona ako se dodaju do 7 mas% [9].

Prisustvo letećeg pepela kao pucolana u cementnoj matrici su proučavali i *Termkhajornkit* i saradnici (2009), prateći promene nakon 28 dana hidratacije, iz razloga što elektrofilterski pepeo hidrira upravo nakon ovog perioda. Ispitivanja su obuhvatila pritisnu čvrstoću, poroznost, koeficijent difuzije hlorida, reakciju hidratacije i hidratizane proizvode. Dobijeni rezultati su pokazali dobru sposobnost samozaceljenja mikro pukotina nastalih skupljanjem matrice usled sušenja [152].

Istraživanja *Titelboom* i saradnika (2013) prikazana u radu Guzlina i Sakale (2019) pokazuju brzinu samozaceljenja pukotina od 0,015 mm/danu u cementnim malterima pripremljenih od Portland cementa, elektrofilterskog pepela i zgre visoke peći [49].

U istom radu su istaknuti i rezultati do kojih su došli Tomczak i saradnici (2018) koji su smanjivanjem vodocementnog faktora u cementnoj matrici postigli da se nakon formiranja pukotina i potapanjem u vodu moglo izazvati autogeno samozaceljenje. Zabeleženo je potpuno zatvaranje pukotina veličina do 0,46 mm [49].

*Seung-Hyun Na* je u prvom delu svoje kompleksne studije (2013) ispitao proces hidratacije, brzinu reakcije cementa i elektrofilterskog pepela u malteru kao i sposobnost samozaceljenja ovakvog maltera. Eksperimente je izveo sa različitim vrstama i sa različitim masenim udelima elektrofilterskog pepela. Rezultati do kojih je došao pokazuju da maseno učešće između 10 i 20 mas% elektrofilterskog pepela povoljno utiče na proces samozaceljenja, dok vrsta elektrofilterskog pepela nema uticaj. Sa povećanjem starosti cementa opada sposobnost samozaceljenja zbog smanjenja neizreagovanih čestica cementa [99].

Za naredna ispitivanja *Seung-Hyun Na* je koristio zguru visoke peći kao zamenu za pesak u cementu, a postigao je povoljne geomehaničke vrednosti sa optimalnim zamenskim odnosom od 45 mas%. Dodatak zgre male finoće u cement je pokazao veću mogućnost zaceljenja na pukotinama koje su izazvane naizmeničnim smenjivanjem ciklusa smrzavanja i odmrzavanja [99].

U poslednjim ispitivanjima bolju sposobnost samozaceljenja *Seung-Hyun Na* je dobio na uzorcima koji su sadržali i zguru visoke peći i elektrofilterski pepeo u poređenju sa Portland cementom i Portland cementom sa dodatkom samo elektrofilterskog pepela [99].

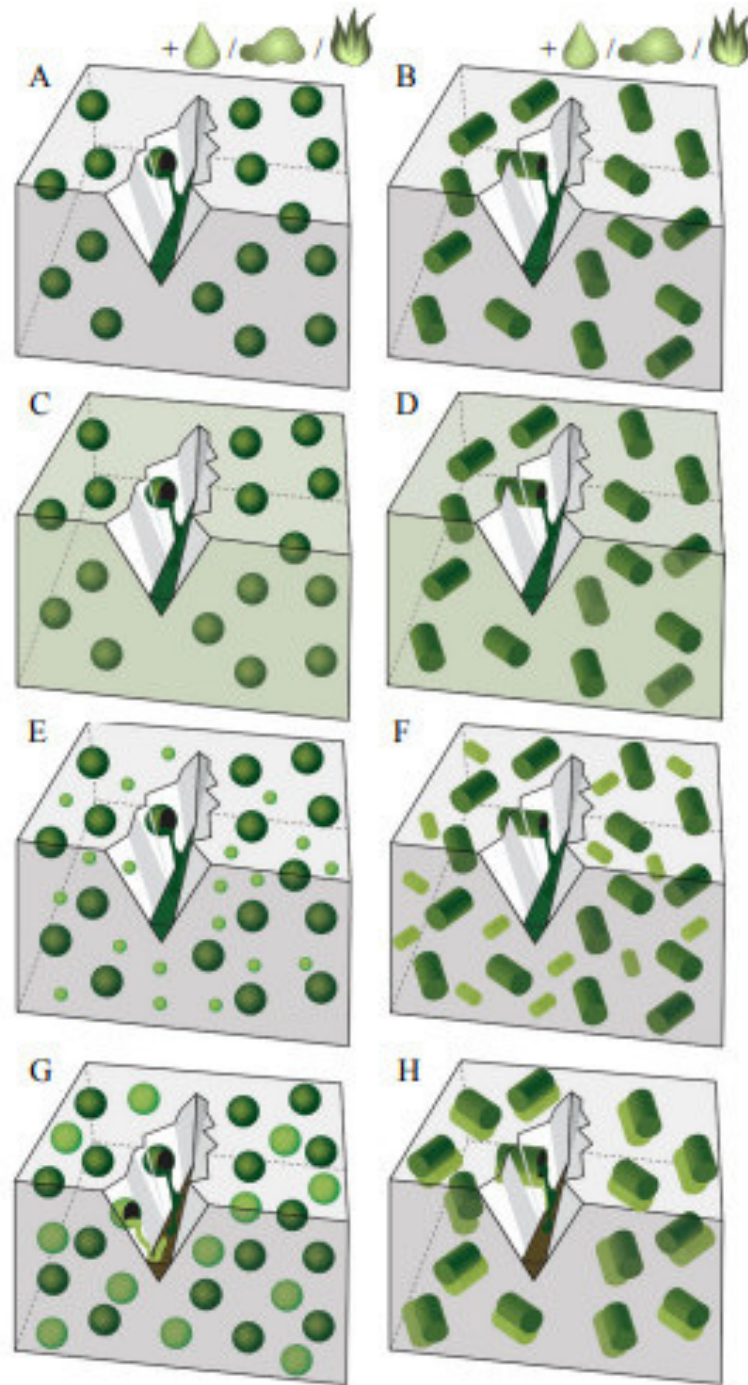
*Huang* (2014) je u svom radu prikazao rezultate do koji je došao ispitivanjem mogućnosti dodavanja zasićenog rastvora kalcijum hidroksida kao aktivatora uz prisustvo zgre visoke peći u cementnu matricu. Zaceljenje pukotine u ovim uslovima je bilo i do 47 % sa masenim učešćem zgre visoke peći od 65 mas% u poređenju sa čistim Portland cementom. To je potvrđeno i prisustvom produkata reakcije nastalih u pukotinama sastavljenih od etringita, hidrogarneta i hidrotalcita [57].

## 3.2. Autonomno samozaceljenje betona

Za razliku od autogenog, autonomno samozaceljenje ima potencijal zaceljenja nešto većih pukotina. Najčešće su proučavane metode kapsule, vaskularne metode, metode tehnologije elektrodepozicije, metoda ugradnje legure za pamćenje oblika (takozvana SMA metoda) i metoda bio-indukovanog samozaceljenja primenom bakterija [45, 177]. Međutim, treba napomenuti da strukturna oštećenja nije moguće popraviti ni jednom metodom samozaceljenja [49].

## 3.3. Metoda kapsule

Za izazivanje autonomnog samozaceljenja metodom kapsule, u beton se prilikom ugradnje dodaju kapsule koje sadrže lekovite agense. U zavisnosti od veličine, kapsule mogu biti mikrokapsule ili makrokapsule, dok u zavisnosti od oblika one mogu biti sferične (**slika 3.3.1. a, c, e, g**) ili cilindrične (**slika 3.3.1. b, d, f, h**). Prilikom nastanka pukotine, ove kapsule se kidaju i iz njih se oslobađa lekovito sredstvo koje ispunjava slobodan okolni prostor. Tada dolazi do određenih hemijskih reakcija čiji produkti popunjavaju novonastalu pukotinu. Neka lekovita sredstva reaguju u kontaktu sa vlagom, vazduhom, usled zagrevanja (**slika 3.3.1. a, b**), prilikom kontakta sa matricom (**slika 3.3.1. c, d**), a neka deluju sa drugom komponentom prisutnoj u matriksu (**slika 3.3.1. e, f**) ili sa komponentom iz druge oslobođene kapsule (**slika 3.3.1. g, h**). Prednost ove metode je brzo delovanje lekovitog sredstva iako se lekovito sredstvo utroši pri jednom ciklusu zaceljenja [45, 161, 177].

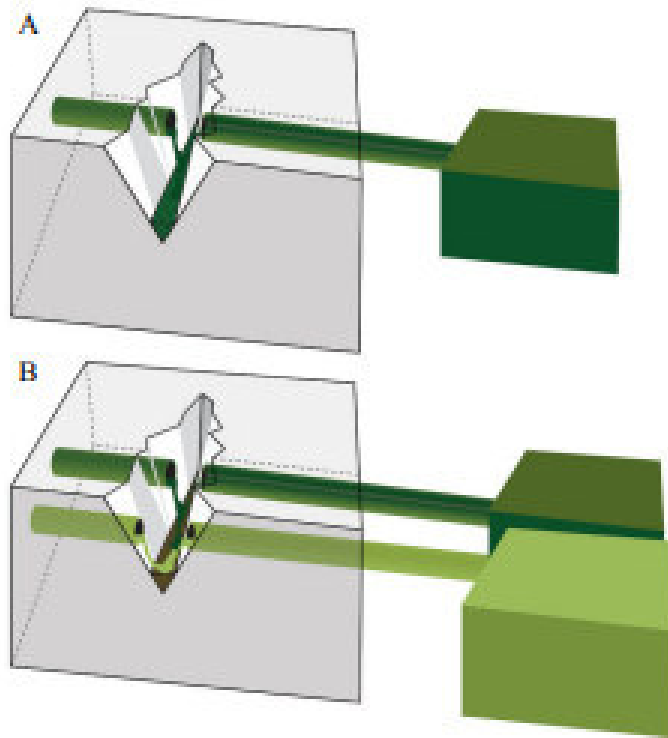


Slika 3.3.1. Način delovanja kapsula i njihov oblik [161]

### 3.4. Vaskularna metoda

Ova metoda je zasnovana na ekstrakciji lekovitog agensa kroz mrežu perforiranih cevi koje povezuju spoljašnji i unutrašnji deo građevinske konstrukcije. Kada je u pitanju jednokomponentno lekovito sredstvo koristi se jednokanalni sistem, a u slučaju višekomponentnog lekovitog sredstva koristi se višekanalni sistem (slika 3.4.1.). U slučaju

pukotine, lekovito sredstvo se propušta kroz cevi do mesta pukotine silom gravitacije, kapilarnom silom ili hidrostatičkim pritiskom. Prednost ove metode za razliku od metode kapsula je ta što se upotrebljiva više puta. Jedini nedostatak je debljina perforirane cevi za protok lekovitog sredstva koja iz tehničkih razloga ne može biti manja od 3 mm, a to može da utiče negativno na geomehaničke karakteristike građevine [45, 161].

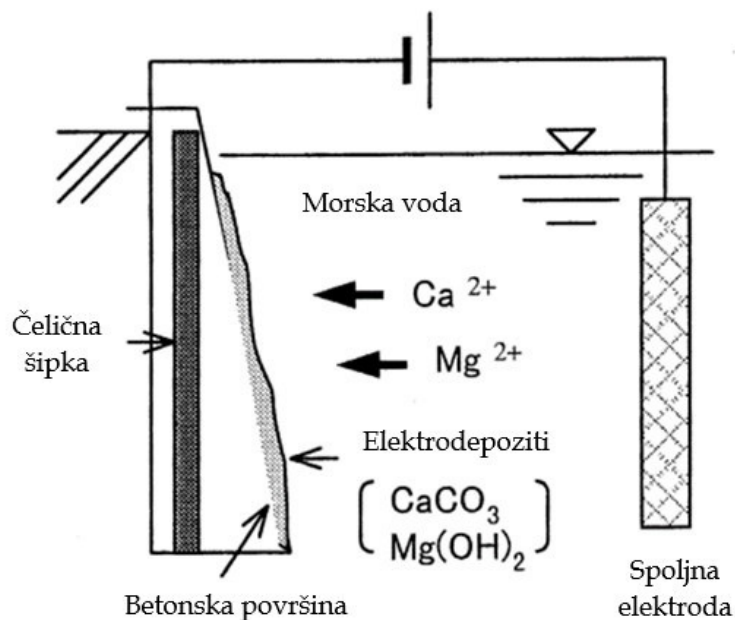


**Slika 3.4.1.** Vaskularna metoda samozaceljenja: a) jednokanalni vaskularni sistem i b) višekanalni vaskularni sistem [161]

### 3.5. Metoda elektrodepozicije

Kasnih 80-tih godina prošlog veka u Japanu su sprovedena ispitivanja u kojima je potvrđena mogućnost zatvaranja pukotina u armiranom betonu koji se eksploatiše u morskome okruženju gde ostale tradicionalne metode nisu efikasne, a pritom su i izuzetno skupe [113].

Metoda elektrodepozicije se zasniva na propuštanju slabe jednosmerne struje, između armature (katode) koja se nalazi u betonskoj konstrukciji i elektrode (anode) koja se nalazi ispod površine morske vode pri čemu dolazi do taloženja neorganskih nerastvornih jedinjenja kao što su  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Na ovaj način dolazi do popunjavanja pukotine i formiranja zaštitnog sloja na oštećenim površinama konstrukcije. U prirodnim uslovima, joni  $\text{CO}_3^{2-}$  prisutni u morskoj vodi mogu da formiraju  $\text{CaCO}_3$  koji je važan za zaceljenje, ali ovi joni ne mogu da dovedu do stvaranja  $\text{MgCO}_3$ , zbog manje rastvorljivosti  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  u odnosu na  $\text{MgCO}_3$ . Slojevi ovih neorganskih jedinjenja koji se stvaraju metodom elektrodepozicije, pružaju zaštitu, a smanjuju protok gasova ili štetnih rastvora unutar betona sprečavajući koroziju armature zbog čega se najčešće i koristi kod armiranih betona. Ova metoda zahteva uslove električne struje, rastvora elektrolita kao i provodni beton [177, 113]. Na slici 3.5.1. je prikazana šema primene metode elektrodepozicije na morskome betonskoj strukturi.



**Slika 3.5.1.** Primena elektrodepozicije na morskoj betonskoj strukturi [adaptirano prema 113]

### 3.6. SMA metoda

SMA (eng. *Shape memory alloy materials*) materijali imaju sposobnost da mogu da pretrpe, ali i da se oporave od velikih naprežanja (oko 10 mas%) bez plastičnih deformacija, vraćajući se u prvobitni oblik. Tačnije oblik prethodno napregnutog SMA u betonu može da se povрати u prvobitni i to pod dejstvom toplotne energije. Na taj način se zaceljuju pukotine. Međutim, iako samozaceljenje ovom metodom može dovesti do snažnog zatvaranja pukotina, one su i dalje prisutne u betonu, a kako je uz to i veoma skupa metoda kao takva nije naišla na primenu u praksi [45, 177].

### 3.7. Bio-indukovane metode samozaceljenja

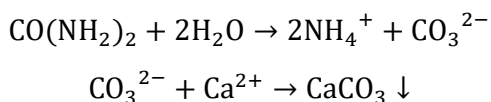
Precipitacija kalcijum karbonata je uobičajena prirodna pojava. Osim toga što ga ima u prirodi (morskoj, slatkoj vodi i zemljištu), kalcijum karbonat ulazi u sastav cementa što ga čini jednim od najkorisnijih građevinskih materijala. Poznato je da karbonati, pored širokog spektra minerala, mogu biti proizvedeni od strane pojedinih mikroorganizama, naročito bakterija, a zbog efikasnosti popunjavanja pukotina se koriste kao jedna od značajnih metoda samozaceljenja cementnih materijala. Prema dostupnim podacima ova metoda se može proceniti samo u laboratorijskim uslovima jer je izuzetno dugotrajna [58, 86, 160].

I pored toga što su novi materijali za bio-indukovano samozaceljenje na bazi bakterija veoma skupi, postali su popularni među istraživačima širom sveta zbog obećavajućih laboratorijskih rezultata. U mnogim studijama je potvrđeno da je pukotine u betonu moguće popuniti kalcijum karbonatom koji je nastao taloženjem pod uticajem bakterija [86, 112, 160].

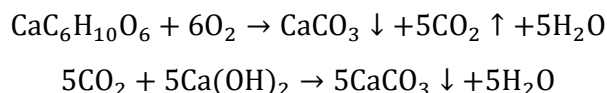
S obzirom da se betonske konstrukcije projektuju da traju i preko 100 godina, bakterije bi trebalo da prežive i ostanu aktivne tokom tog perioda u sredini koja je visoko alkalna. *Renée i Henk* (2012) su u svom radu prikazali zaključke do kojih su došli *Jose-Luis i Aylin* (1996) o održivosti bakterija u toku dužeg vremenskog perioda i pod različitim uslovima. Na osnovu

opsežnih ispitivanja ustanovljeno je da bakterije nastaju od spora koje imaju debele zidove. Ove spore su otporne na hemijska i mehanička opterećenja, a u stanju mirovanja mogu da ostanu veoma dugo, čak i do 200 godina. Kada se stvore uslovi u vidu prisustva hrane i vode, npr. pri nastanku pukotina u betonskim konstrukcijama sa ugrađenim bakterijama, spore klijaju i transformišu se u aktivne bakterije koje svojim produktima ispunjavaju slobodan prostor pukotine [45, 96, 115]. Bakterije u ovakvim uslovima mogu da za oko sedam dana stvore dovoljnu količinu kalcijum karbonata za zatvaranje pukotine širine 0,5–0,8 mm [45].

Do stvaranja kalcijum karbonata može doći različitim metaboličkim putevima bakterija što uključuje oksidaciju organskih jedinjenja i nitrata kao i hidrolizu uree po sledećim reakcijama:



Pri svojoj metaboličkoj aktivnosti bakterije troše kalcijum laktat i kiseonik i tada dolazi do pretvaranja kalcijum laktata u kalcijum karbonat po sledećim reakcijama:



Dalje, nagrađeni  $\text{CO}_2$  kao produkt metaboličke aktivnosti bakterija reaguje sa portlanditom u cementu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) čime dolazi do uvećanja količine minerala kalcijum karbonata [45, 177].

Vrsta ureolitičkih bakterija koja se koristi u postupku samozaceljenja se bira po mestu gde je izolovana, jer se tu i očekuje njihov poseban doprinos. Vrlo često su izolovane iz zemljišta i drugih ekosistema. Tako na primer, prisustvo bakterija iz rodova *Bacillus*, *Paenibacillus* i *Sporosarcinase* je izolovano iz peska vodenih sistema, kao jednom od vrsta matriksa. Izolovane su i iz sedimenata koji inače predstavljaju materijale na bazi cementa. Ovi sedimenti su izdvojeni iz rudnika, kopova, kalcitnih kamenoloma, pećina i slično. U uzorcima krečnjaka, cementa, maltera i betona dominiraju *Bacillus* vrste koje su takođe izdvojene i sa površine istorijskih maltera. Na osnovu ovih podataka, za izazivanje precipitacije kalcita u malteru istraživači najčešće biraju *Sporosarcinu pasteurii*, *Bacillus sphaericus*, *S. ureae*, *B. megaterium*, a pored njih se ređe koriste i *B. lentus*, *S. gingsengisoli*, *B. pseudofirmus* i druge [126, 159].

Inače, unošenje mikroorganizama u proces samozaceljenja zahteva veliku pažnju, jer mnogi faktori utiču na njihovu metaboličku aktivnost kao što su pH vrednost, temperatura, prisustvo i koncentracija osnovnog supstrata kao i kalcijumovih jona, koncentracija bakterijskih ćelija i prisustvo mikroelemenata. Tako na primer, nedostatak dovoljne vlage i visok pH mogu da unište bakterije [86, 126].

Metabolička putanja je presudna za postizanje adekvatnog potencijala, najčešće je enzimskog karaktera, a povoljan rast kod alkalofilnih bakterija se ostvaruje pri pH oko 10 [126, 127]. Povoljni uslovi za stvaranje stabilnih kristalnih oblika aragonita i kalcita mogu nastati postizanjem pH vrednosti iznad 9,5 i temperaturom između 28 i 30°C [126, 127].

Snižavanjem temperature metaboličke aktivnosti se usporavaju da bi se potpuno zaustavile na temperaturi ispod 10 °C [126].

Iako se pH vrednost betona kreće između 12,5 i 13 što ga čini alkalnim, on može tokom dugog životnog veka betonske konstrukcije da varira. Na promenu pH vrednosti utiču spoljašnji faktori kojima je betonska konstrukcija izložena, kao što su ulazak hlorida, karbonizacija, dejstvo kiselina i slično. Usled ovakvih dejstava, pH može da dostigne vrednost i manju od 9 [127].

Nakon uspostavljanja povoljnih uslova temperature i pH vrednosti podloge, ključno za proces bio-indukovanog samozaceljenja bakterijama je prisustvo supstrata kao izvora ugljenika, energije i azota. Najčešće se za soj *Sporosarcina pasteurii* koristi 0,33 mol/L uree i isto toliko CaCl<sub>2</sub>. Akumulacija kalcijumovih jona dovodi do precipitacije i grupisanja CaCO<sub>3</sub> dok za ovaj soj prisustvo mikroelemenata nema uticaj [126]. Inače, za ureolitičke bakterije je neophodan kiseonik koji će hidrolizirati ureu i nagraditi karbonat, pa su iz tog razloga pogodne za popunjavanje pukotina koje su na površini [159].

*Sporosarcinu pasteurii* odlikuje visok kapacitet kontinuirane produkcije karbonatnih i bikarbonatnih jona kroz ureolizu. Formirane spore su rezistentne u alkalnoj sredini i imaju izuzetnu ureolitičku aktivnost. Istraživanja *Stocks-Fischer et al.* (1999) i *Yoon i saradnika* (2001) prikazana u doktorskoj disertaciji *O. Šovljanski* (2021) pokazuju da ova bakterija ima sposobnost opstanka i rasta na mineralnim supstratima čak i u uslovima nedovoljnog prisustva ugljenika pri čemu dovodi do stvaranja kristala kalcijum karbonata. U prirodnim uslovima intenzivno hidrolize ureu dok je na veštačkim podlogama ta aktivnost smanjena [126, 159].

U dosadašnjim dostupnim istraživanjima prikazane su tehnike potapanja u suspenziju lekovitog sredstva i aplikacija lekovitog sredstva direktno na pukotinu. Tehnika potapanja ostaje u domenu laboratorijskih ispitivanja jer nije praktično izvodljiva na terenu, iako su u studijama dobijeni povoljni rezultati u pogledu popunjavanja pukotine i vodopropusnosti, dok su mehaničke karakteristike uglavnom nepromenjene. Pojedini saradnici smatraju da je spoljašnja lokalna primena lekovitog sredstva efikasnija od unutrašnjeg zaceljenja jer je na mestu aplikacije velika koncentracija lekovitog agensa, a samim tim veći i efekat zaceljenja [159].

### 3.8. Pregled dosadašnjih istraživanja

*John Milan van der Bergh* i saradnici (2020) su u radu prikazali zaključke do kojih su došli *Choi* i saradnici (2017) proučavajući tehniku potapanja materijala u suspenziju lekovitog sredstva. [159]. Za eksperimente su koristili bakteriju *Sporosarcinu pasteurii*. Kao sredina za gajenje ove bakterije pripremljen je rastvor ekstrakta kvasca, amonijum sulfata i rastvora Tris pufera (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>) pri pH 9. Proces zaceljenja se izvodio u laboratorijskim uslovima, na temperaturi od 23°C, a svodio se na potapanje u dva tipa rastvora. Prvo su se uzorci potapali u rastvor bakterijske kulture, a nakon oceđivanja uzorci su potapani u 0,2 mol/L rastvor uree-CaCl<sub>2</sub>. Postupak se ponavljao u toku jednog dana što je činilo jedan ciklus. Promene su se pratile nakon 7, 14 i 21 dana [20]. Rezultati koji su dobijeni pokazuju zaceljenje pukotine širine između 0,5 i 1,1 mm do 80 mas%, a vodonepropusnost je smanjena sa 3,03 10<sup>-3</sup> m/s na 8,25 10<sup>-5</sup> m/s, dok nije zabeleženo poboljšanje geomehaničkih vrednosti čvrstoće [159]. SEM analiza je potvrdila prisustvo dva različita oblika kalcijum karbonata, vaterita i kalcita [20].

Bio-indukovano samozaceljenje pukotina nastalih na/u materijalima zasnovanim na Portland cementu dejstvom bakterija je prilično istraživano. Nasuprot ovim recepturama, prema dostupnoj literaturi ograničen je broj studija u kojima je obrađen uticaj bakterija na

proces bio-indukovanog samozaceljenja u cementnim malterima koji u svom sastavu imaju mineralne dodatke kao što su elektrofilterski pepeo i zgura visoke peći [176].

Prisustvo bakterije *S. Pasteurii* u betonu sa dodatkom elektrofilterskog pepela može uspešno da zaceli nastale pukotine što su potvrdili *Navneet Chahal* i *Rafat Siddique* (2012, 2013), u svojim istraživanjima. Oni su, naime, u eksperimentima varirali masene udele elektrofilterskog pepela (10, 20 i 30 mas%) i koncentracije bakterija (0,  $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^7$  ćelija/ml). Rezultati koji su dobijeni za starost betona od 28 dana pokazuju znatno bolje vrednosti čvrstoća na pritisak nakon tretmana, što je posledica precipitacije kalcijum karbonata na površini bakterijskih ćelija unutar pora. Zaključci su potvrđeni SEM i XRD analizama. Osim povećane čvrstoće na pritisak od oko 22 mas%, došlo je do četvorostrukog smanjenja upijanja vode i smanjene poroznosti. U nastavku svojih istraživanja su uključili i silikatnu čađ pri čemu su takođe dobili povoljne rezultate, nakon zaceljenja, za čvrstoću na pritisak, upijanje vode, poroznost i brzu hloridnu propustljivost betona, s tim da je period ispitivanja sada bio 91 dan. Maseni udeo silikatne čađi je u ovim eksperimentima bio 10 mas% dok su maseni udeli elektrofilterskog pepela i bakterija bili isti kao u prethodnom. Pukotine u betonu su bile blokirane precipitacijom kalcijum karbonata što je potvrđeno manjom apsorpcijom vode koja nije primećena u sistemima bez bakterija [17, 18].

*Lei V. Zhang* i saradnici (2022) su u svojim najnovijim istraživanjima pratili samozaceljenje cementnih maltera koji u svom sastavu sadrže alkalno aktiviranu zguru visoke peći u koje su uključili imobilizovanu *S. Pasteurii* sa dve različite hranljive podloge (kalcijum laktat i kalcijum hlorid). Svojim rezultatima su dokazali značajno poboljšanje samozaceljenja cementnih maltera; merenjem promene širine pukotine, mehaničkih svojstava, strukture pora i primenom SEM-EDX analize. Metabolička aktivnost bakterije *S. Pasteurii* je doprinela značajnom smanjenu zapremine pora u ispitivanim uzorcima. Prisustvo kalcijum karbonata je potvrđeno SEM-EDX analizom dok je Ramanova spektroskopija detektovala dva polimera kalcijum karbonata i to kalцит i vaterit, u uzorcima sa kalcijum hloridom kao hranljivom podlogom. U uzorcima sa kalcijum laktatom kao hranljivom podlogom Ramanovom spektroskopijom je detektovan samo kalцит. Kao zaključak iz ovih istraživanja autori su predložili kalcijum laktat kao hranljivu podlogu zbog održivosti i ekonomske izvodljivosti [176].

Osnovu za svoja istraživanja *Bayati* i *Saadabadi* (2021) su takođe pronašli u nedovoljno istraženim efektima samozaceljenja cementnih maltera koji sadrže alkalno aktiviranu zguru. Pošli su od pretpostavke da je loša osobina alkalno aktivirane zgure skupljanje prilikom sušenja što može dovesti do stvaranja pukotina iako je po svojim osobinama, a naročito po otpornosti na kiseline, alternativa za deo Portland cementa. U svojim eksperimentima su ispitivali uticaj bakterije *Bacillus pasteurii* sa tri različite koncentracije ( $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^7$  ćelija/ml) na parametre čvrstoće kao i na efekat zaceljenja kod pukotina nastalih skupljanjem prilikom sušenja. Malter za ovaj ogled su pripremili direktnim ubacivanjem bakterija u mešavinu sa vodom. Geomehanička ispitivanja su vršena na 7 i 28 dana. Pored zaceljenja pukotina zabeležena je i povećana čvrstoća na pritisak za 24,67 mas% pri optimalnih  $10^5$  ćelija/ml (Napomena: količina bakterija zavisi od vrste maltera). Ispitivanje mikrostrukture uzoraka su sprovedi metodama skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), rendgenske spektroskopije (EDS) i difrakcije rendgenskih zraka (XRD), kojima su potvrdili precipitaciju kalcijum karbonata u pukotinama i to u kasnijim danima. Ovo potvrđuje da je *Bacillus pasteurii* ostao sposoban da razgradi ureu u visoko alkalnom okruženju ove vrste maltera i da dovede do precipitacije kalcijum karbonata [8].



Više različitih metoda samozaceljenja može biti istovremeno aktivno, nezavisno jedna od druge, jer se aktiviraju u različitim situacijama i položajima pukotine u trenutku njihovog nastanka u betonu [86].

### **3.9. Metode karakterizacije pukotina**

Svako laboratorijsko istraživanje prate određena merenja i testiranja dobijenih rezultata koja služe za dokazivanje uspešnosti eksperimenta, pa tako i za uspešnost procesa samozaceljenja postoje brojne metode karakterizacije. Razvojem novih tehnologija razvile su se i nove metode ispitivanja uspešnosti samozaceljenja. Postoje makrostrukturni, mikrostrukturni i nanostrukturni testovi. Testovi makrostrukture potvrđuju geomehanička svojstva materijala koja se odnose na zateznu čvrstoću, test žilavosti, vodopropusnosti, test propustljivosti gasa i dr. Testovima mikrostrukture se mogu identifikovati i opisati deponovani materijali unutar pukotina, tačnije njihov hemijski i strukturni sastav kao i morfologija. Ovde spadaju: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), skenirajuća elektronska mikroskopija jakih polja (FESEM), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Ramanska spektroskopija (RAMAN) i rendgenska difrakciona analiza (XRD) [45, 81].

## 4. VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE

Veštačke neuronske mreže su jedna od metoda veštačke inteligencije koje koriste principe rada ljudskog mozga i njegove strukture da bi na taj način razvile strategiju procesiranja podataka [22, 66].

Ideja o neuro-računarima tj. računarima čiji je rad inspirisan radom ljudskog mozga se javila davne 1943, a predstavljena je kroz članak pod nazivom „Logički račun ideja svojstvenih nervnoj aktivnosti” autora *Warrena McCullocha* i *Walera Pittsa* [74, 106]. U ovom radu je dokazano da jednostavne neuronske mreže mogu da izračunaju svaku logičku i aritmetičku funkciju što je podstaklo mnoge naučnike da počnu da se bave neuro-računarima. Tako je Donald Hebb 1949. predstavio prvu primenu algoritama za obučavanje veštačkih neuronskih mreža u kome je razrađivao model ljudskog učenja. Već narednih godina su napravljene prve veštačke neuronske mreže. Naučnici *Minskz*, *Rozenblatt*, *Widrou* i drugi su doprineli razvoju mreža sastavljenih iz jednog sloja veštačkih neurona. U tom periodu je osnovano nekoliko kompanija koje su se bavile neuro-računarima, a napisano je i nekoliko knjiga na ovu temu [32, 74, 97, 106]. Veliko interesovanje koje je vladalo početkom 1960-tih godina za neuro-računarstvo naglo je opalo objavljivanjem knjige „Perceptrons” u kojoj su autori *Minsky* i *Papert* matematički dokazali da jednoslojna veštačka neuronska mreža ne može da nauči funkciju XOR sa pretpostavkom da se i sa dodavanjem više slojeva u mreži problem neće rešiti [22].

Ova tema je ponovo aktuelizovana u periodu između 1967. i 1982. kada su *Werbos*, *Rumelhart* i *Parker* nezavisno jedni od drugih, predložili unapređeni algoritam koji je imao propagaciju greške unazad. *Hopfield* je uveo nelinearnost i povratno sparivanje ulaznih i izlaznih podataka. Ove novine su poboljšale fleksibilnost arhitekture veštačke neuronske mreže na osnovu kojih se već početkom 90-tih godina prošlog veka neuro-računarstvo uvodi kao predmet izučavanja na nekim elitnim univerzitetima u SAD, a danas gotovo na svim univerzitetima [22, 116].

Iako veštačke neuronske mreže imaju široku primenu u mnogim oblastima društvenih i tehničkih nauka još uvek su u fazi razvoja. Prednosti koje nude čine ih nezaobilaznim pri rešavanju kompleksnih problema koji se teško rešavaju tradicionalnim pristupom. Sposobnost da uče na ograničenom skupu primera je važna osobina veštačkih neuronskih mreža. Primena neuronskih mreža u tehnici i procesima proizvodnje je od posebnog značaja, a vezana je za modeliranje rada sistema, predviđanje stanja nekog procesa ili za klasifikaciju dela procesa. Uspešno se primenjuju čak i kada su ulazni podaci vrlo neprecizni [22, 32, 74, 97, 106]. Neuronske mreže su prilično fleksibilne u pronalasku zavisnosti tako da su pogodne kod analize zadataka gde ne postoji jasna matematička zavisnost [97].

Za sada ne postoji jedinstvena definicija veštačkih neuronskih mreža, ali bi se njen rad mogao opisati kao sistem sastavljen od više jednostavnih neurona (procesora). Svaki od tih neurona ima svoju lokalnu memoriju u kojoj pamti podatke koje ujedno i obrađuje, nezavisno od drugog neurona. Svi neuroni su povezani komunikacionim kanalima i imaju funkciju razmene podataka koji su najčešće numerički [22].

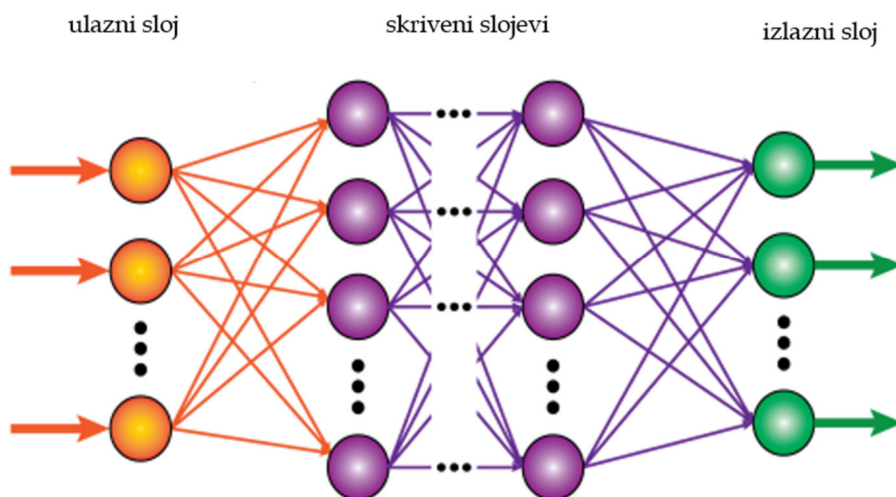
### 4.1. Veštački neuron

Po uzoru na biološki, nastao je i model veštačkog neurona koji po teoriji predstavlja nelinearnu, parametrizovanu i ograničenu funkciju, a ujedno je i najmanja procesorska jedinica. Važna karakteristika veštačkih neuronskih mreža je mogućnost aproksimacije

proizvoljne nelinearne funkcije. Promenljive neurona se često nazivaju i ulazi neurona, a njegova vrednost se naziva izlaz. Veštački neuron predstavlja nelinearnu ograničenu funkciju  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n; w_1, w_2, \dots, w_p)$ , gde su  $\{x_i\}$  promenljive, a  $\{w_j\}$  parametri (težine, težinski koeficijenti) neurona [22, 31, 66].

## 4.2. Arhitektura veštačke neuronske mreže

Specifično uređenje i povezivanje neurona u mrežu kroz organizovane slojeve naziva se arhitektura veštačke neuronske mreže. Složenost neuronske mreže se odlikuje brojem slojeva neurona, pri čemu je sloj definisan kao niz nezavisnih neurona, pa se tako neuronska mreža sa jednim slojem naziva jednoslojni perceptron. Kod mreža koje imaju više slojeva, naredni sloj prima izlaze iz prethodnog (koji su definisani ulaznim vektorom) i ima zadatak da izvuče obrasce koji se odnose na analizirani proces, a nakon korekcije sa težinskim kriterijumima, dobijene izlazne podatke šalje sledećem sloju. Nakon obrade podataka u svim skrivenim slojevima mreže, rezultati se šalju izlaznom sloju. Po toj analogiji, prvi sloj je ulazni (prima podatke iz okoline), a poslednji izlazni sloj (daje rezultate obrade podataka, odnosno prezentaciju mrežnog izlaza), dok su svi ostali slojevi skriveni. Mreža sa tri sloja se najčešće koristi jer dodatni skriveni slojevi obično ne daju značajno bolje rezultate [22, 31, 66, 74, 121]. Primer izgleda modela neuronske mreže je dat na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1. Primer modela neuronske mreže [125]

Važno je napomenuti da je izlaz iz svakog sloja vektor. Za svaka dva susedna sloja postoji odgovarajuća matrica težina. S obzirom da broj redova i kolona u matrici zavisi od ulaznih i izlaznih vektora, matrica najčešće nije kvadratna [121]. Težinski koeficijenti su elementi matrice  $n \times m$  gde se komponente izlaznog vektora svode na množenje matrica [74].

## 4.3. Trening veštačkih neuronskih mreža

Sušтина obučavanja veštačkih neuronskih mreža je učenje na primerima kako bi se dobio rezultat kao izlaz iz mreže, a koji je približan realnim vrednostima eksperimenata [103].

Proces treniranja se svodi na pobuđivanje ulaznih parametara (bit mape slika, slova, brojevi...) pri čemu će mreža na izlazu da pokaže određene numeričke vrednosti, odnosno verovatnoću da se na slici nalazi ono što je potrebno da se prepozna. Nepovratne mreže u treningu koriste algoritam sa povratnim prostiranjem. Prvo se u smeru s leva na desno

generiše izlaz, zatim se u suprotnom smeru dodeljuje količina greške svakom neuronu da bi se u trećem prolazu, takođe sa leva na desno, korigovali težinski koeficijenti. Treniranje mreže teče zadavanjem ulaznih i željenih izlaznih vrednosti sve dok se ne podese tako da se težinski koeficijenti ne menjaju. Zatim se promeni ulaz (neka druga slika ili drugo slovo, broj), i sa tako promenjenim ulazima se ponovi postupak treninga. Ovaj postupak se ponavlja za svaki ulaz, nakon čega se težinski koeficijenti više ne menjaju jer svaki neuron ima podatke u svojoj memoriji, tada je mreža spremna za rad. Odgovarajućom promenom težinskih koeficijenata smanjuju se greške koje mreža pravi u početku [106].

#### 4.4. Podela veštačkih neuronskih mreža

Veštačke neuronske mreže se mogu podeliti prema:

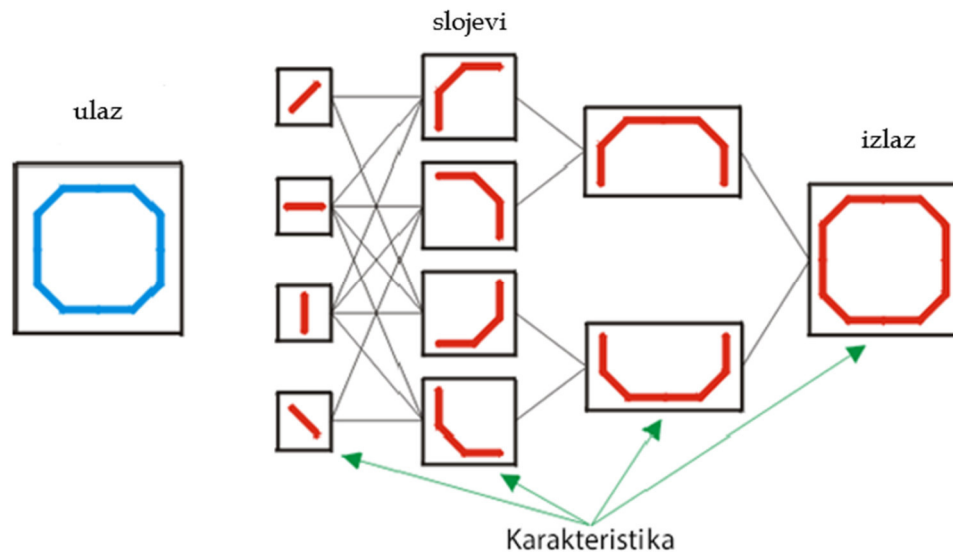
- ✚ broju slojeva: na jednoslojne i višeslojne
- ✚ prema vrsti veza: slojevite, potpuno povezane i ćelijske
- ✚ po načinu obučavanja mreže: nadgledane i nenadgledane
- ✚ po pravcu prenosa i obrade podataka: rekurentne i nerekurentne
- ✚ prema vrsti podataka: analogne i diskretne [106, 116].

Projektovanje veštačkih neuronskih mreža može da se izvede korišćenjem programskih jezika kao što je C++ ili nekim od razvojnih alata MATLAB Neural Network Tool Box, NeuralDesk, Neuro Solutions i sl. [106].

#### 4.5. Definicija modela za prepoznavanje slika

Konvolucione neuronske mreže su proširen model višeslojnih veštačkih neuronskih mreža, koje su razvijene dodavanjem nove vrste sloja koji se koristi za analizu (prepoznavanje i klasifikaciju) slika [121].

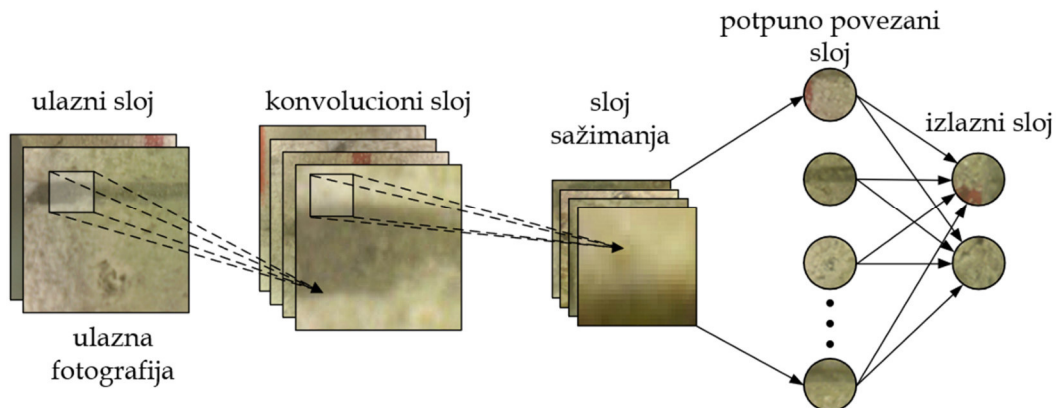
Nastao je po uzoru na funkcionisanje čula vida kod ljudi. Metoda se zasniva na hijerarhijskom izdvajanju karakteristika (eng. *Features*) u nekoliko slojeva (slika 4.5.1.). U prvom sloju se izdvajaju najjednostavnije karakteristike, dok se u svakom sledećem sloju izdvajaju sve složenije karakteristike, tako da se informacije dobijene u prethodnom sloju koriste za izdvajanje karakteristika narednog sloja [102].



**Slika 4.5.1.** Hijerarhijsko izdvajanje karakteristika [adaptirano prema 102]

Princip rada konvolucionih neuronskih mreža se zasniva na direktnom unosu podataka o slici u sirovim pikselima, jer se slika sastoji od piksela kao najmanjeg elementa u digitalnoj slici (to se npr. prikazuje da slika ima širinu 32, visinu 32 i dubinu 3). Prvi zadatak modela konvolucionih neuronskih mreža je da transformiše sliku koju dobije u format koji računar može da razume. Tačnije, ulazni podatak je predstavljen kao dvodimenziona matrica intenziteta piksela u slučaju jednokanalne slike ili kao višedimenziona matrica u slučaju višekanalne slike. Dakle, u ulaznom sloju se podaci sa slike unose u mrežu, a svaki uneti piksel predstavlja ulaznu karakteristiku. Svaki piksel se opisuje svojom bojom. Postoji nekoliko sistema kojima se predstavljaju digitalne slike, a najčešće je u upotrebi RGB sa tri bazne boje: crvenom, zelenom i plavom, čijim se kombinacijama dobijaju ostale boje. Tako se npr. crna predstavlja kao (0,0,0), dok je bela (255,255,255) [90, 122].

Nakon unosa podataka sledi nekoliko slojeva konvolucije i sažimanja koji se smenjuju, pri čemu im se dimenzije smanjuju. Na kraju se dolazi do slika koje su veoma malih dimenzija, a svaka slika predstavlja jednu matricu. Vrednosti iz matrica se poređaju u vektor koji predstavlja ulaz u potpuno povezani sloj [110, 121, 174]. Šematski prikaz osnovne konvolucione neuronske mreže na primeru slike pukotine cementne prizme iz sadašnjih istraživanja je prikazan na [slici 4.5.2](#).



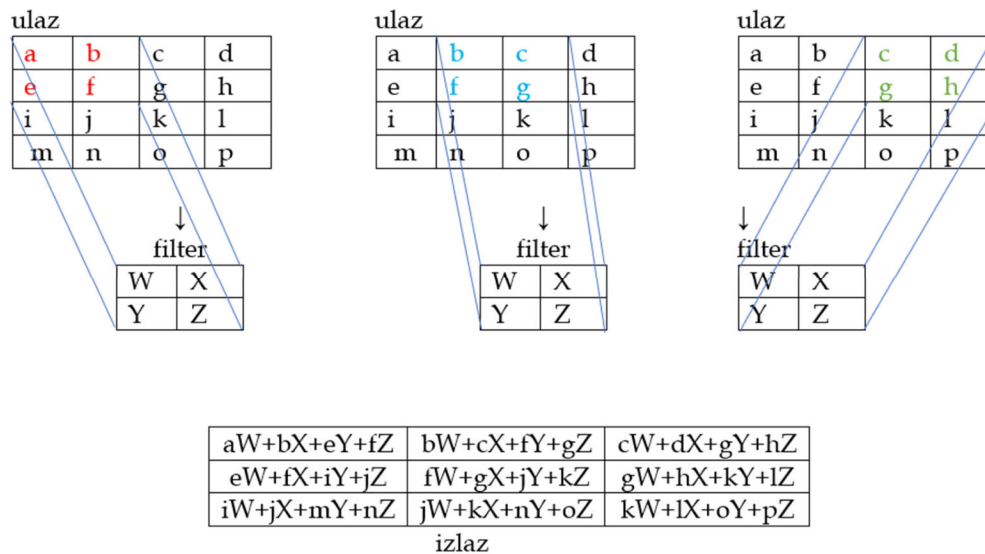
**Slika 4.5.2.** Uprošćeni šematski prikaz konvolucione neuronske mreže [adaptirano prema 84]

Veštačka neuronska mreža se sastoji od ulaznih slojeva, konvolucionih slojeva, slojeva sažimanja, potpuno povezanih slojeva i izlaznih slojeva, od kojih su konvolucionni slojevi i slojevi sažimanja najznačajniji delovi [26, 84, 100, 102].

#### 4.5.1. Konvolucionni sloj

Konvolucionni sloj (eng. *Convolutional layer*) služi za ekstrakciju karakteristika ulaznih podataka pomoću filtera koji se nalaze unutar konvolucionog sloja. Veličina ulazne slike je veća od veličine filtera ali im je dubina ista. Konvolucione neuronske mreže razumeju slike u delovima tako da je neophodno pomeranje filtera više puta da bi se završila celokupna obrada i dobila vrednost za celu sliku [110].

Pomeranje prozora filtera započinje iz gornjeg levog ugla sa pomeranjem na desno za istu vrednost. Kada se dođe do ivice, pomera se na dole i postupak se ponavlja. Pomeranje filtera se vrši da bi se pomnožila i sabrala svaka pozicija početnog piksela. Odnosno, filter skenira poduzorku početnih slika da bi uočio lokalizovane karakteristike. Veličina poduzorka zavisi od veličine filtera. U svakom konvolucionom sloju je filter koji se prikazuje kao dvodimenzionalna matrica (primer  $m \times n$  je prikazan na slici 4.5.1.1.) sa korakom od 1. Izlazni volumen se dobija na osnovu više filtera koji čine ovaj sloj, a koji se grupišu duž ose [84, 100, 110, 174].



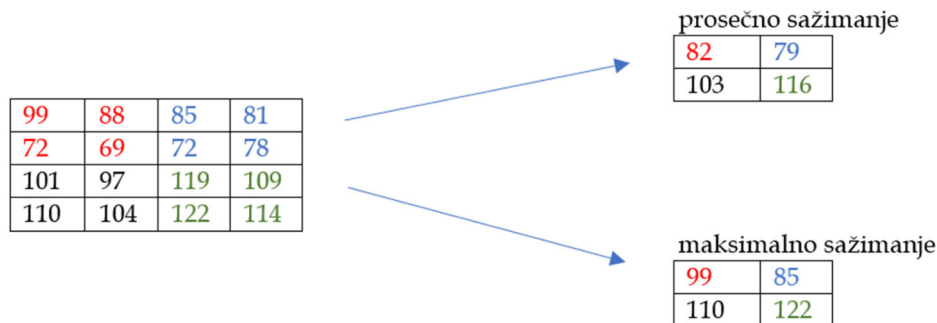
**Slika 4.5.1.1.** Uprošćeni šematski prikaz rada konvolucionog sloja [adaptirano prema 174]

#### 4.5.2. ReLu sloj

ReLu sloj (eng. *ReLu layer*) se uvodi nakon konvolucionog sloja kao dodatni sloj u cilju povećanja nelinearnosti slike i smanjivanja vremena računanja. Ovaj sloj ima funkciju razbijanja linearnosti koja se nameće provlačenjem slike kroz sloj konvolucije [110, 174].

### 4.5.3. Sloj sažimanja

Nakon konvolucionog sloja sledi sloj sažimanja (eng. *Pooling layer*) u kom dolazi do progresivnog smanjivanja dimenzije podataka (slike), odnosno broja karakteristika, a samim tim i složenosti izračunavanja čime se zadržavaju najvažnije informacije. Operacija sažimanja koja se najčešće koristi je maksimalno sažimanje (eng. *Max pooling*), dok se ređe koristi prosečno sažimanje (eng. *Average pooling*) (slika 4.5.3.1.). Izlazne mape karakteristika se zatim poravnavaju u gustom sloju transformacijom ulaza iz višedimenzionalnog prostora u jednodimenzionalni niz brojeva, čime se dobija vektor. Ovako dobijen dugačak vektor služi kao ulaz u potpuno povezani sloj što čini ujedno i poslednji korak [26, 84, 100, 102].



Slika 4.5.3.1. Uprošćeni prikaz rada sloja sažimanja [174]

Poslednjih godina su razvijene mnoge arhitekture konvolucione neuronske mreže kao što su AlexNet (2012), ZF Net (2013), VGG Net i GoogleLeNet (2014), ResNet (2015) [26, 84, 100].

### 4.6. Pregled dosadašnjih istraživanja

Sa razvojem veštačkih neuronskih mreža raste i interesovanje za njihovu primenu u građevinarstvu koja je i te kako opravdana i predstavlja važan resurs naročito za istraživače koji se bave eksperimentalnim radom [97]. Primenom računarskih modela istraživači bi mogli da odaberu adekvatne materijale za svoje eksperimente što bi umnogome skratilo vreme narednih istraživanja. Nažalost, u oblasti samozaceljenja je ograničen broj primera primene modela veštačkih neuronskih mreža, jer je proteklih godina sva pažnja bila usmerena na eksperimentalna istraživanja. Prema dostupnoj literaturi, uglavnom su obrađeni numerički modeli autogenog i autonomnog samozaceljenja, i to većina sa rezultatima koji su dobijeni na osnovu eksperimentalnih istraživanja u drugim studijama i nekih drugih istraživača [92]. Međutim, među dostupnim podacima nema primene konvolucionih neuronskih mreža za obradu slika samozaceljenja cementnih kompozita.

Nekoliko istraživača je razvilo numerički model koji prati ponašanje autogenog samozaceljenja. Koristeći režime nastanka pukotina formirali su modele pucanja nehidratiranih jezgara. Efikasnost samozaceljenja su prikazali kroz geometrijsku verovatnoću na osnovu režima pukotina [92].

Mauludin i Oucif su u svom preglednom radu istakli numerički model do kog su došli Ferrara i saradnici (2019) koristeći model mikro ravni M4 i teoriju očvršćavanja, uključujući efekte samozaceljenja na unutrašnje varijable u modelu koji karakterišu proces i efekte oporavka. Ovim modelovanjem su dobili dobro slaganje rezultata između eksperimentalnih i simuliranih slučajeva [92].

U istom preglednom radu su prikazani zaključci Suleimana i Nehdi koji su razvili hibridni pristup genetskog algoritma za predviđanje autogenog samozaceljenja u betonu. Genetski algoritam - veštačka neuronska mreža je primenjena da bi se odredili međusobno zavisni parametri važni za proces samozaceljenja (sadržaj cementa, odnos vode i cementa (v/c), dodatni materijali u matrici, lekoviti materijali, kristalni aditivi). Arhitektura mreže se sastojala od 11 ulaznih neurona koji su predstavljali glavne parametre, zatim 14 neurona u skrivenim slojevima i izlaz iz mreže sa jednim neuronom koji je predstavljao širinu pukotine. Podaci iz više različitih eksperimentalnih studija koji su korišćeni kao ulaz u veštačku neuronsku mrežu su se poklapali sa vrednostima na izlazu iz mreže [92].

Kod autonomnog samozaceljenja uključeno je mnogo fizičkih procesa koje je potrebno pravilno simulirati. Mnoštvo ključnih parametara čini modeliranje procesa autogenog samozaceljenja izuzetno složenim što je teško postići u jednom numeričkom modelu [92].

Iz pomenutog razloga su Mauludin i Oucif analizirali i model koji su razvili Lv i Chen, a koji daje verovatnoću da pukotina udari u kapsulu kroz 2D i 3D model. Takođe su pratili i verovatnoću udara sveričnih i cilindričnih kapsula. Podudaranje rezultata je bilo zadovoljavajuće [92].

Althoey i saradnici (2022) su kreirali tri izvedena GEP modela (model programiranja ekspresije gena - *Gene Expression Programming*) za predviđanje potencijala samozaceljenja kod betona koji sadrže dodatke. Kao ulaz u mrežu koristili su 619 podataka koje su prikupili iz raznih ranijih eksperimenata sadržanih u dostupnoj literaturi. Izdvojene podatke su prethodno obradili da bi se izbegli problemi prekomernog prilagođavanja koji se često javljaju u mreži. Pratili su sledeće parametre: količinu dodatog letećeg pepela, krečnjačkog praha, silikatne čađi i širine pukotine pre samozaceljenja da bi modelom predvideli širinu pukotine nakon perioda samozaceljenja. Ulazne podatke su podelili na 70% za trening mreže i 30% za testiranje. Za procenu efikasnosti modela koristili su razne indikatore učinka. Svaki od razrađenih modela je po nečemu bio bolji, a generalni zaključak je da je najbolji optimizovani GEP model SHC-GEP 1 uspešno i precizno prognozirao veličinu pukotine nakon zarastanja na osnovu unetih parametara [3].

U svom radu, Huang i saradnici (2022) su predložili pet različitih tipova modela mašinskog učenja (*ML - Machine Learning*) za predviđanje samozaceljenja u cementima koji sadrže bakterije kao lekoviti agensi. Prema dostupnoj literaturi od 2000. do 2021. prikupili su ukupno 797 podataka iz laboratorijskih ispitivanja sa različitim kombinacijama parametara koje su koristili za obuku modela. Modelirali su nelinearan odnos između performansi samozaceljenja i 22 njihova parametra. Performanse predviđanja samozaceljenja su bile odlične za dobijene vrednosti  $R^2$  (koeficijent determinacije - *coefficient of determination*) i RMSE (srednja kvadratna greška - *Root Mean Square Error*) iz GBR modela (regresija podizanja gradijenta - *Gradient Boosting Regression*), što su potvrdili i rezultati desetostuke unakrsne validacije. Od svih parametara koje su pratili u modelu GBR izdvojili su se: početna širina pukotine, količina finog agregata, količina cementa, odnos vode i veziva, vreme zaceljenja i količina bakterija kao ključni parametri za samozaceljenje. Na njih treba posebno obratiti pažnju, bez zanemarivanja, što je bio zaključak istraživanja ovih autora [58].

Zhuang i saradnici (2019) su predložili šest različitih modela ML algoritma koji su korišćeni za modeliranje nelinearnog odnosa između procenta zatvaranja pukotine i svih uticajnih parametara dok je model PSO (optimizacija roja čestica - *Particle Swarm Optimization*) korišćen za podešavanje hiperparametara. Podatke o količini bakterija, vremenu zarastanja



i početnoj širini pukotina koje su uzimali iz temeljnih eksperimentalnih istraživanja su koristili kao ulaz u model, dok je izlaz iz modela bio procenat zatvaranja pukotine. U ulazne podatke su uključili i kombinacije značajnih parametara. Verifikacija modela je izvršena korišćenjem R (koeficijent korelacije - *Correlation Coefficient*) i MSE (srednja kvadratna mreža - *Mean Squared Error*) vrednosti. Rezultati su pokazali da ovi modeli imaju veliki potencijal u predviđanju procenta zarastanja pukotine. Optimalni GBR model je pokazao dobre rezultate i u obuci i u testiranju u odnosu na ostalih pet modela. Još jednom je potvrđeno da je važan parametar modelovanja početna širina pukotine [178].

S obzirom na to da postoje mostovi od izuzetne kulturno-istorijske i simboličke vrednosti, stanje oštećenja njihovih betonskih konstrukcija u realnim uslovima bila je tema mnogih autora, posebno nakon elementarnih nepogoda izazvanih zemljotresima. Mangalatu i saradnici (2019) su predložili metodologiju koja uključuje brzu procenu stanja oštećenja korišćenjem mogućnosti tehnika mašinskog učenja (npr. kvadratna diskriminantna analiza (*Quadratic Discriminant Analysis* - QDA), algoritam K-najbližih suseda (*K-Nearest Neighbors* - KNN), stabla odlučivanja (*Decision Trees* - DT), algoritam slučajnih šuma (*Random Forests* - RF) i *Naïve Bayes* klasifikator (NB)). Algoritam *Random Forest* pokazao je najveću tačnost (od 73% do 82%), za oštećenja stubova mostova. *Cosgun* (2023) je razmatrao četiri tehnike mašinskog učenja za pukotine u zgradama izazvane zemljotresima: veštačke neuronske mreže (*Artificial Neural Networks* - ANN), mašinu potpornih vektora (*Support Vector Machine* - SVM), RF i DT tehnike. Metodologija *Random Forest* (RF) takođe je ovde pokazala najveću tačnost, sa vrednošću od 100%. U svojoj studiji, Chen i Dagli (2023) su dobili tačnost ANN seizmičkih klasifikatora koja varira od 92% do 99%, pri čemu različiti indeksi oštećenja ne utiču na ovu vrednost [24, 89, 173].

Nakon oštećenja na mostovima, Mirbod i Shoar (2023) predložili su ANN kao najbolji model koji može posebno razlikovati slike sa pukotinama od slika bez pukotina. Efikasnost ovog modela ANN iznosi 84,88% [95].

*Cardellicchio* i saradnici (2023) su predložili postojeće algoritme konvolucionih neuronskih mreža (CNN) koristeći dve tehnike vizuelizacije koje su zasnovane na mapiranju (*Class Activation Map* - CAM) i omogućavaju posmatranje zone aktivacije i tipa specifičnog defekta na analiziranoj slici. Zaključak do kojeg su došli odnosi se na precizan pripremni rad, odnosno pokušaj da se što više poveća broj slika objašnjenih za svaki nedostatak kako bi se izbeglo loše balansiranje podataka [16].

U nešto drugačijem pristupu, Abubakr i saradnici (2023) su izvršili klasifikaciju slika koristeći modele *Xception* i *Vanilla* zasnovane na konvolucionim neuronskim mrežama (CNN) da bi otkrio pet najčešćih oštećenja armirano betonskih mostova (pukotine, korozija, isceljivanje, lomljenje i čelična armatura izložena uticaju okoline). Model *Xception* u klasifikaciji defekata pokazao je tačnost od 94,95%, a *Vanilla* model tačnost od 85,71% [1].

## 5. CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE

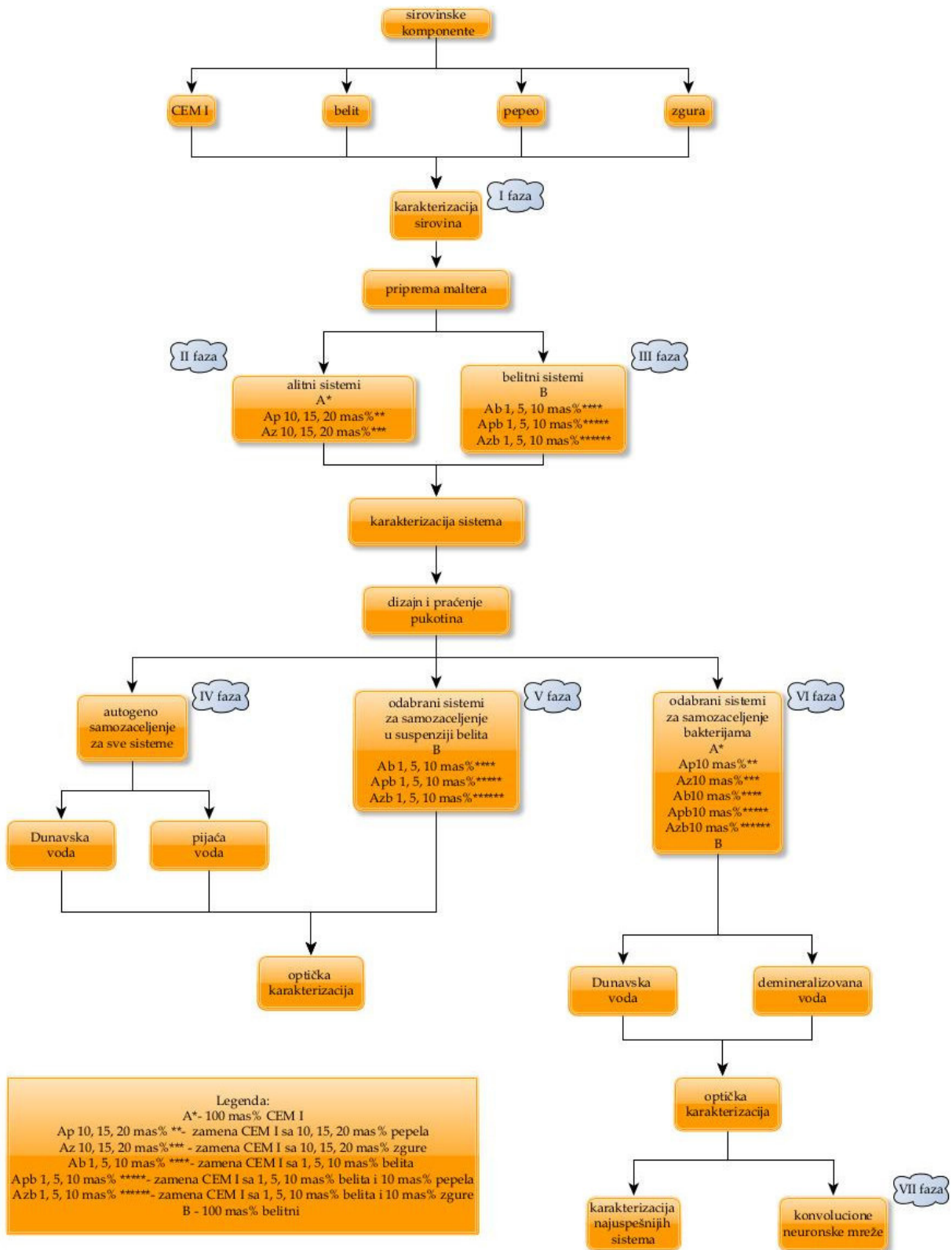
Na osnovu pregledane dostupne literature postavljen je osnovni cilj istraživanja doktorske disertacije koji se bazirao na utvrđivanju metodologije samozaceljenja novih vrsta alitnih i belitnih maltera sa mineralnim dodacima. Da bi bila realizovana hipoteza ovog naučno-istraživačkog rada bilo je potrebno postaviti sledeće ciljeve:

- ✚ utvrditi optimalni maseni udeo elektrofilterskog pepela i granulirane zgure visoke peći u mešavini sa alitnim i belitnim cementnim malterima
- ✚ izvršiti ubrzanu degradaciju uzoraka novoformiranih alitnih i belitnih cementnih smeša u laboratorijskim uslovima i dijagnostiku stanja, odnosno veličine pukotina uz praćenje njihovih promena u procesu hidratacije
- ✚ proučavati mehanizame zaceljenja na uzorcima novoformiranih alitnih i belitnih cementnih smeša pri različitim metodologijama i to: produženom hidratacijom u česmenskoj i Dunavskoj vodi, potapanjem u suspenziju belita i na kraju bio-indukovanim zaceljenjem, delovanjem bakterijske kulture u kontrolisanim uslovima. Tekuća hidratacija u česmenskoj i Dunavskoj vodi bi bila glavni mehanizam lečenja cementa, zbog relativno visokog sadržaja nehidratiranih cementnih čestica kao i kasnijeg taloženja kalcijum karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ). Očekivani osnovni produkt hidratacije, a ujedno i proizvod za zaceljenje je upravo  $\text{CaCO}_3$ .
- ✚ procenu efikasnosti dobijenih rezultata predloženih metoda samozaceljenja kao i uporednu analizu stepena zaceljenja pukotina kod alitnog i belitnog cementa po analiziranim metodama
- ✚ kao krajnji cilj rada u disertaciji bilo je potrebno predložiti model na bazi konvolucionih neuronskih mreža koji bi poslužio za prepoznavanje zabeleženih slika pukotina i razvoju budućih istraživanja

Osim navedenih ciljeva, sa aspekta zaštite životne sredine i održivog razvoja ovo istraživanje ima za cilj i da istakne valorizaciju industrijskih otpadnih materijala (elektrofilterskog pepela i granulirane zgure visoke peći), kao i smanjenje troškova proizvodnje novog belitnog cementa u odnosu na Portland cement.

## 6. EKSPERIMENTALNI DEO

Kompleksna eksperimentalna istraživanja ove doktorske disertacije su sprovedena kroz sedam sledljivih faza koje su šematski prikazane na **slici 6.1.** i u **tabeli 6.1.**, a detaljno opisane u nastavku ovog poglavlja. Obrada polaznih sirovina kao i kompletna priprema sistema za dalja ispitivanja je urađena u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*. Najveći deo analiza je realizovan u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu, Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu* u saradnji sa *Katedrom za biotehnologiju Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*, dok su za pojedine analize bile uključene sledeće laboratorije: *Laboratorija za čvrsta goriva Rudarskog instituta, Laboratorija za geomehaniku Rudarskog instituta, Laboratorija za zaštitu životne i radne sredine Rudarskog instituta, Katedra za materijale i tehnologije spajanja na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, Institut IMS Beograd, Departman za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, Univerzitetski centar za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu i Katedra za inženjerstvo ugljenohidratne hrane Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.*



Slika 6.1. Tok istraživanja doktorske disertacije

**Tabela 6.1.** Pregled materijala i primenjenih metoda karakterizacije po fazama eksperimentalnog rada

faza	I	II	III	IV	V	VI	VII
materijal metoda	sirovinske komponente	alitni sistemi maltera	belitni sistemi maltera	alitni i belitni sistemi maltera	belitni sistemi maltera	odabran i sistemi alitnih i belitnih maltera	odabran i alitni sistem
fizičko – hemijske metode	X	X	X				
geomahanika		X	X				
toplota hidratacije		X	X				
vreme vezivanja		X					
optička mikroskopija		X	X	X	X	X	
elektronska mikroskopija	X					X	
XRF	X					X	
XRD	X						
FTIR						X	
jonska hromatografija				X			
konvolucione neuronske mreže							X

**Legenda:** sirovinske komponente: CEM I, belit, pepeo, zgura

alitni sistemi maltera: CEM I (alit)

Ap 10, 15, 20 mas% - zamena CEM I sa 10, 15, 20 mas% pepela

Az 10, 15, 20 mas% - zamena CEM I sa 10, 15, 20 mas% zgure

belitni sistemi maltera: Ab 1, 5, 10 mas% - zamena CEM I sa 1, 5, 10 mas% belita

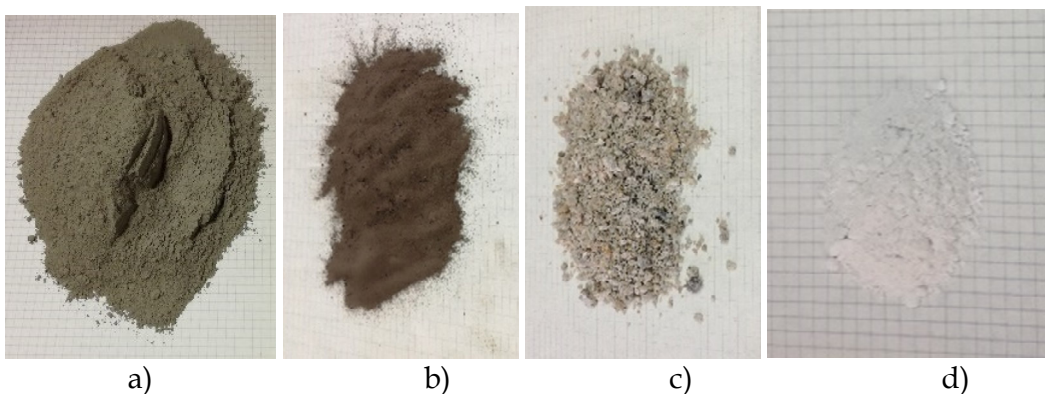
Apb 1, 5, 10 mas% - zamena CEM I sa 1, 5, 10 mas% belita i 10 mas% pepela

Azb 1, 5, 10 mas% - zamena CEM I sa 1, 5, 10 mas% belita i 10 mas% zgure  
belit

## 6.1. MATERIJALI I METODE

### 6.1.1. Prva faza eksperimentalnog rada – faza I

U fazi I su korišćene sledeće sirovinske komponente: alitni cement oznake CEM I iz cementare Lafarge BFC d.o.o. Beočin, članice Holcim Grupe, elektrofilterski pepeo (pepeo) iz EPS AD Ogranak Termoelektrane i kopovi Kostolac, granulirana zgura visoke peći (zgura) iz HBIS GROUP Serbia Iron & Steel d.o.o. Beograd i novosintetizovani belit (belit), **slika 6.1.1.1.**



**Slika 6.1.1.1.** Polazne sirovinske komponente za eksperimente: a) CEM I, b) pepeo, c) zgura i d) belit

Alitni cement oznake CEM I iz cementare Lafarge BFC d.o.o. Beočin je komercijalni, pa je kao takav obezbeđen u količini od 50 kg.

Pepeo iz Termoelektrane Kostolac B je materijal koji je uzorkovan na revizionom otvoru iznad hidrauličkih ejektora pre silosa i propisno upakovan u količini od oko 50 kg.

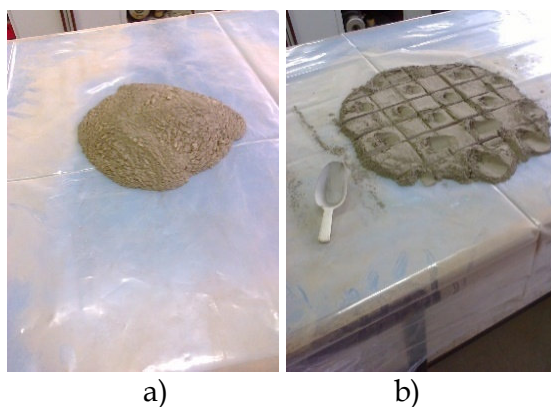
Zgura upotrebljena u ovom radu je nus proizvod dobijen pri proizvodnji sirovog gvožđa u visokim pećima iz HBIS GROUP Serbia Iron & Steel d.o.o. U pitanju je granulirana zgura koja je dobijena naglim hlađenjem zgure sa velikom količinom vode usled čega se razlaže (raspada) na male fragmente staklaste strukture dimenzija od 0 do 4 mm [148]. Reprezentativni uzorak zgure iz Železare u Smederevu je uzet sa sklada, takođe u količini od oko 50 kg, propisno upakovan.

Belit je novosintetizovani materijal proizveden u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu* [23].

#### 6.1.1.1. Priprema uzoraka

Polazni uzorci su podvrgnuti obradi jer su obično znatno većih masa od onih koje su pogodne za dalja ispitivanja. Sama obrada uzorka podrazumevala je homogenizaciju, skraćivanje i usitnjavanje. Postupkom homogenizacije je dobijena ravnomerna raspodela čestica materijala i potpuna izotropnost, a skraćivanjem je izdvojen uzorak minimalne mase koji sadrži sve komponente i sa istim odnosima kao i početni uzorak [154].

Od mnogih metoda koje prate ove postupke, u ovoj disertaciji su primenjene: metoda kupe za homogenizaciju (**slika 6.1.1.1.1. a**), metoda šah polja (**slika 6.1.1.1.1. b**) za skraćivanje i mlevenje kao postupak usitnjavanja (**slika 6.1.1.4.1.**) [154]. Priprema polaznih uzoraka je izvršena u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*.



Slika 6.1.1.1.1. Priprema uzorka: a) metoda kupe, b) metoda šah polja

### 6.1.1.2. Određivanje vlage u uzorku

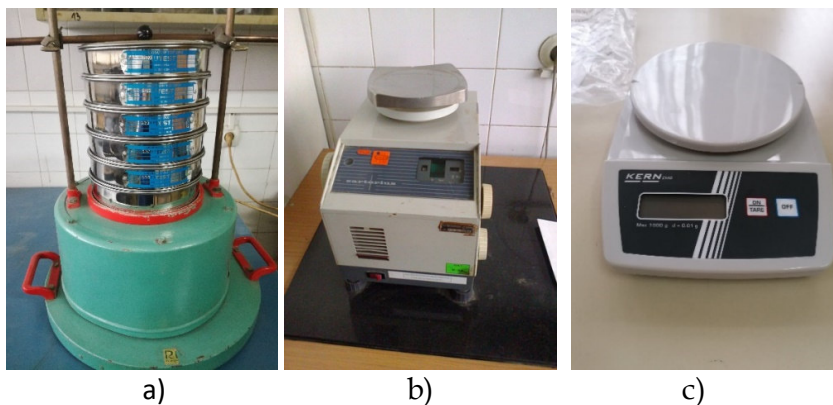
Sadržaj vlage je određen u polaznom uzorku CEM I, elektrofilterskom pepelu i granuliranoj zguri visoke peći u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu* i to sušenjem jednog kilograma uzorka u sušnici do konstantne mase na 105 °C u trajanju od 2 h [154].

### 6.1.1.3. Određivanje granulometrijskog sastava

Određivanje granulometrijskog sastava, odnosno sastava po uskim klasama krupnoće urađeno je prosejavanjem uzorka kroz seriju standardnih laboratorijskih sita različite veličine otvora. Na svakom od njih je ostala određena količina zrnastog materijala koji je izmeren na vagi i te su vrednosti prikazane tabelarno i grafički [15, 137, 150].

Prosejavanje polaznih uzoraka pepela i zgure je obavljeno suvim (klase +0,075 mm pomoću tresilice proizvođača W. Feddeler, Essen, Nemačka [slika 6.1.1.3.1. a](#)) i mokrim (klase -0,075 mm, ručno) postupkom na sitima serije tipa Laboratory Test Sieve Endecotts LTD London England, veličine otvora: 2,36 mm; 1,7 mm, zatim na sitima tipa Laboratory Test Sieve UTEST, veličine otvora: 0,85 mm; 0,425 mm; 0,3 mm; 0,212 mm; 0,150 mm; 0,106 mm; 0,075 mm; 0,063 mm; 0,045 mm, kao i na situ serije DIN, veličine otvora 0,5 mm, u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*.

Sva merenja mase, kako za potrebe granulometrijske analize tako i za sva ostala merenja vršena su na tehničkoj vagi proizvođača Sartorius, Helsinki, Finska, tačnosti merenja 0,1 g ([slika 6.1.1.3.1. b](#)) i na tehničkoj vagi proizvođača Kern, Nemačka, tačnosti merenja 0,01 g ([slika 6.1.1.3.1. c](#)).



**Slika 6.1.1.3.1.** Oprema za određivanje granulometrijskog sastava: a) tresilica za suvo prosejavanje sa sitima, b) vaga, Sartorius i c) vaga, Kern EMB 1000-2

Koeficijent uniformnosti kao numerički pokazatelj jednoličnosti zrna u sastavu uzorka utvrđen je računski iz formule:

$$C_u = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2)$$

gde su:

$d_{10}$  - efektivna veličina zrna, od kojeg je 10 mas% materijala u uzorku manje od ove veličine;

$d_{60}$  - dominantna veličina zrna, od kojeg je 60 mas% materijala u uzorku manje od ove veličine

( $C_u < 5$  - jednoličan sastav,  $5 < C_u < 15$  - umereno jednoličan sastav,  $C_u > 15$  - nejednoličan sastav) [87].

#### 6.1.1.4. Metoda mikronizacije uzoraka

Finoća pepela i zgure je veoma važna karakteristika za njihovu primenu kao dodatak cementu. Iako naš standard SRPS B.C1.018 ne propisuje finoću pucolanskog materijala, strani standardi su rigorozni u ovom pogledu [130]. Tako na primer Britanski standard BS 3892 Part 1 PFA, BS 3892 Part 2 PFA kao i evropski standard EN-450-1 definišu potrebnu finoću pepela kao dodatak betonu od minimum 40, 60 ili 88% masenog učešća klase krupnoće -0,045+0 mm [12, 36]. Dok Američki standard ASTM C618 definiše maksimalno 34% masenog ostatka na situ od 45  $\mu\text{m}$  [62]. Sagledavanjem ovih uslova, a da bi se zadovoljili i najrigorozniji svetski standardi, polazni uzorci pepela i zgure su usitnjeni metodom mikronizirajućeg mlevenja na finoću od 70%-0,045 mm.

U cilju utvrđivanja vremena mlevenja potrebnog za postizanje zahtevane finoće mlevenja, urađena su 3 opita meljivosti materijala [75].

Metoda meljivosti polaznih materijala kao i dalja mikronizacija uzoraka je izvršena suvim postupkom u laboratorijskom mlinu sa kuglama tipa Denver, u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*, a koji je prikazan na **slici 6.1.1.4.1**. Mlin je izliven od niskohromnog belog gvožđa, prečnika 450 mm, širine 150 mm, približne zapremine 17 l sa brojem obrtaja od 58 o/min. Za ovo ispitivanje podešena je šarža mlina za zapunjenost od 40% i činile su je kugle prečnika od 12 do 30 mm, ukupne mase od 18160 g. Masa uzorka u svakom opitu mlevenja je iznosila 1kg.





**Slika 6.1.1.4.1.** Laboratorijski mlin sa kuglama

Režim rada mlina je utvrđen računskim putem preko obrasca (1) datog u poglavlju **2.1. Mlevenje**. Kritičan broj obrtaja mlina je dobijen na osnovu prečnika mlina i srednjeg prečnika kugli i u ovom slučaju on je iznosio 64,58 o/min. Stvaran broj obrtaja od  $n=0,89nk$  pokazuje da mlin radi u kataraktnom režimu.

#### **6.1.1.5. Analiza krupnoće čestica na bazi laserskog rasejanja svetlosti**

Raspodela veličine čestica nakon mikronizacije uzoraka pepela i zgure je potvrđena metodom laserskog rasejanja svetlosti Mastersizer Scirocco 2000 analizator (Malvern Instruments, Velika Britanija) na *Katedri za inženjerstvo ugljenohidratne hrane Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*.

#### **6.1.1.6. Određivanje hemijskog sastava**

Hemijski sastav uzoraka je urađen silikatnom analizom korišćenjem ICP-OES tehnike na Varian 710-ES aksijalnom ICP-OES spektrometru proizvođača Varian, Holandija [128]. Gubitak žarenjem je određen laboratorijski, metodom po standardu SRPS EN 15935:2021 [131].

Silikatna analiza i gubitak žarenjem su urađeni u *Laboratoriji za čvrsta goriva Rudarskog instituta u Beogradu*, na polaznom uzorku CEM I, pepela, zgure i belita kao i na svim sistemima maltera koji su pripremljeni u okviru eksperimentalnog dela.

##### **6.1.1.6.1. Određivanje specifične mase**

Specifična masa ( $\rho$ ) je određena računski, po standardnom postupku pomoću piknometra tačno poznate zapremine od 50 cm<sup>3</sup> [15, 136, 154] na polaznom uzorku CEM I, pepela, zgure, belita i svim sistemima maltera pripremljenim u eksperimentalnom delu u *Laboratoriji za čvrsta goriva Rudarskog instituta u Beogradu*.

##### **6.1.1.6.2. Određivanje pH vrednosti**

pH vrednost je na polaznim uzorcima CEM I, pepela, zgure, belita i svih sistema maltera eksperimentalnog dela određena u vodenoj sredini test trakama (pH 1-14) u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*.

### 6.1.1.7. Pucolanska aktivnost

Pucolanska aktivnost materijala je određena po standardu SRPS EN 196-5:2012 upotrebom mešavine 50% pucolanskog materijala i 50% referentnog cementa, što je u direktnoj vezi sa količinom amorfnog materijala u uzorku koji se ispituje i zavisi od njegove finoće [134]. Za uzorke pepela i zgure pucolanska aktivnost je urađena u *Institutu IMS u Beogradu*.

### 6.1.1.8. Specifična površina

Specifična površina urađena je na Blenovoj aparaturi (Matest S.p.A, Arkore, Italija) u skladu sa standardom SRPS EN 196-6:2019 [135] na svim polaznim uzorcima u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu*.

### 6.1.1.9. Mineraloški sastav uzoraka

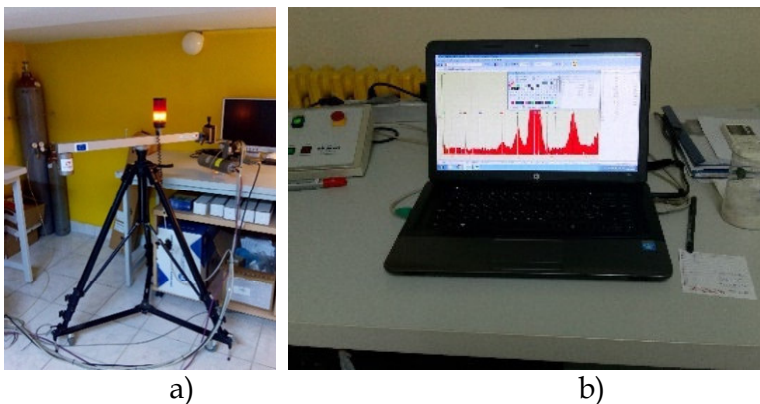
#### 6.1.1.9.1. Rendgenska difrakciona analiza XRD

Sprašeni uzorci su ispitani na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710 (proizvođača PANalytical, Malvern, Velika Britanija) pod sledećim uslovima: zračenje sa antikatode bakra talasne dužine  $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ , grafitni monohromator radni napon na cevi:  $U = 40 \text{ kV}$ , jačina struje:  $I = 30 \text{ mA}$  opseg ispitivanja:  $10 - 60^\circ 2\theta$ , korak/vreme (kvalitativna ispitivanja):  $0,02^\circ/2\text{s}$  [33].

XRD analiza je urađena za uzorke pepela i zgure na *Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu*.

#### 6.1.1.9.2. XRF analiza

XRF analiza je urađena na svim polaznim uzorcima sirovina kao i na odabranim uzorcima sistema za dokazivanje uspešnosti eksperimenata samolećenja u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu* na mobilnom uređaju za nedestruktivna ispitivanja tipa ARTAX 200  $\mu$ -XRF spektrometar (BRUKER Nano, Nemačka) prikazanog na [slici 6.1.1.9.2.1.](#) [166].



**Slika 6.1.1.9.2.1.** XRF uređaj: a)  $\mu$ -XRF spektrometar i b) prikaz ekrana tokom merenja

### 6.1.1.9.3. Skenirajući elektronski mikroskopija – SEM analiza

Snimanjem skenirajućim elektronskim mikroskopom, opremljenim EDS uređajem, potvrđen je fazni sastav uzoraka pepela i zgure. Analiza je urađena u *Univerzitetском centru za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu*. Uzorci su pre analize vakumirani i napareni zlatom u cilju postizanja odgovarajuće provodljivosti. Oprema se sastojala od:

JEOL JSM 6460 LV skening mikroskopa sa EDS uređajem Oxford INCA – Digitalizovani uređaj, rezolucije 3-4 nanometra, uvećanja u rasponu 8 - 300.000 × i mogućnošću rada u niskom vakuumu do environment nivoa.

BAL-TEC, SCD 005 SPUTTER COATER – Vakuumski uređaj za pripremu uzoraka: naparavanje zlatom ili ugljenikom [34].

## 6.1.2. Druga faza eksperimentalnog rada – faza II

Nakon detaljne karakterizacije i analize dobijenih rezultata polaznih uzoraka materijala, usvojeno je optimalno maseno učešće od 10, 15 i 20 mas% mineralnog dodatka (pepela/zgure) kao zamenskog dela CEM I u malterima i usledilo je dalje istraživanje dizajniranih maltera.

Priprema i negovanje sistema novih cementnih maltera je potpuno pratilo metode opisane u standardu SRPS EN 196- 1:2017, a realizovano je u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu* [132].

### 6.1.2.1. Homogenizacija i priprema maltera

U cilju dobijanja ujednačenog sastava novih sistema maltera, sirovinske komponente su homogenizovane mašinskim putem u specijalnoj planetarnoj mešalici proizvođača Matest S.p.A, Arkore, Italija, u skladu sa standardom (**slika 6.1.2.1.1. a**) [132].

Sastavi sistema novih maltera su prikazani u **tabeli 6.1.2.1.1.**

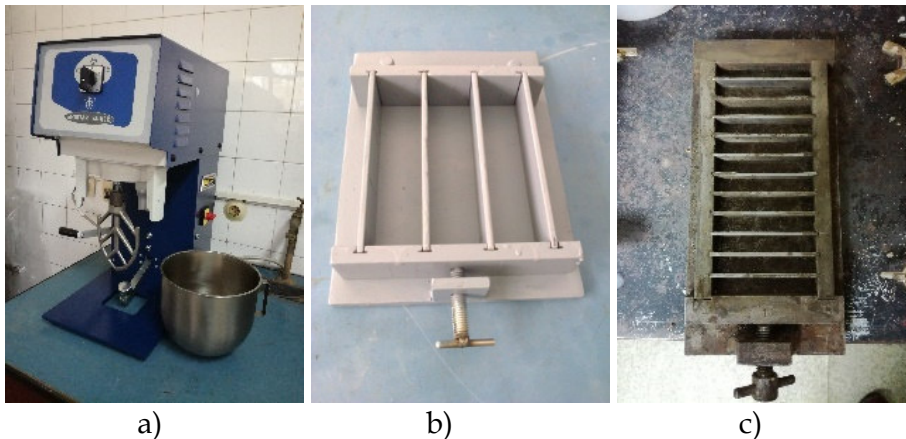
**Tabela 6.1.2.1.1.** Sastav sistema novih alitnih maltera

sistem/sastav	CEM I, g	pepeo, g	zgura, g	*trofrakcijski pesak, g	voda, ml
A	450	-	-	1350	225
Ap <sub>10</sub>	405	45	-	1350	225
Ap <sub>15</sub>	382,5	67,5	-	1350	225
Ap <sub>20</sub>	360	90	-	1350	225
Az <sub>10</sub>	405	-	45	1350	225
Az <sub>15</sub>	382,5	-	67,5	1350	225
Az <sub>20</sub>	360	-	90	1350	225

**Legenda:** \*Standardni trofrakcijski pesak (SRPS B.C1.001:1976) se sastoji od 450 g fine frakcije peska (300 g veličine zrna 0,15-0,50 mm i 150 g veličine zrna 0,09-0,15 mm), 450 g srednje frakcije 0,5-1 mm, 450 g krupne frakcije peska 1-2 mm [129]

Priprema maltera je urađena po uputstvu opisanom u standardu SRPS EN 196-1:2017 [132]. Pripremljena masa jednog sistema (**tabela 6.1.2.1.1.**) je bila dovoljna za popunu jednog standardnog trodelnog kalupa čije su dimenzije prizmi 40x40x160 mm (**slika 6.1.2.1.1. b**) i jednog laboratorijskog kalupa sa 12 prizmi dimenzija 10x10x60 mm (**slika 6.1.2.1.1. c**).

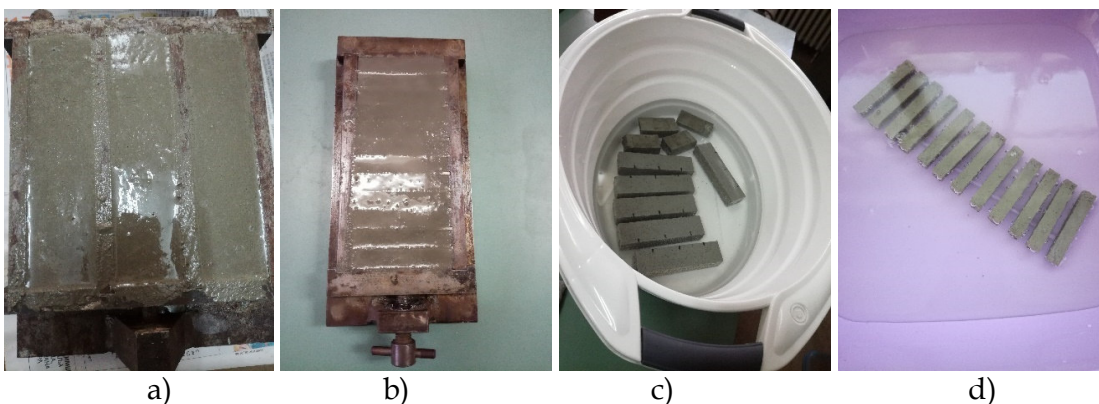
Pripremljene su po tri mase za svaki sistem.



**Slika 6.1.2.1.1.** Oprema za pripremu maltera: a) planetarna mešalica, b) standardni kalup, c) laboratorijski kalup

### 6.1.2.2. Negovanje uzoraka

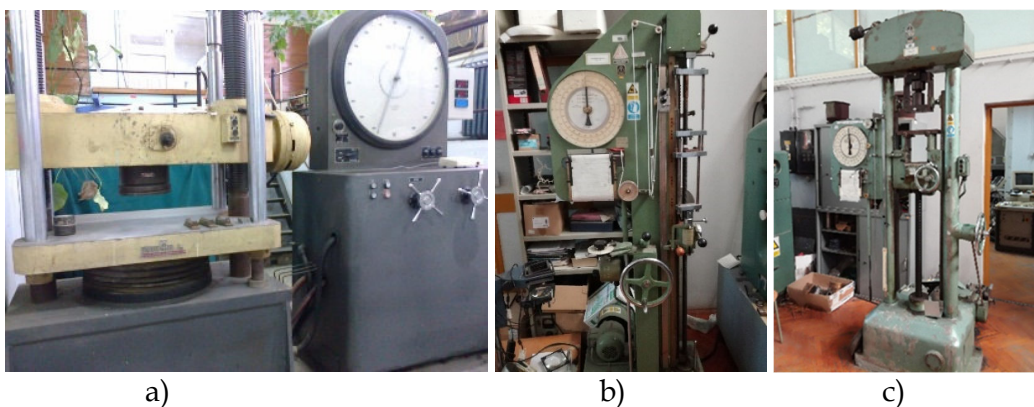
Svi pripremljeni sistemi novih cementnih maltera su negovani prema navedenom uputstvu iz standarda SRPS EN 196- 1:2017 [132] u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina Rudarskog instituta u Beogradu (slika 6.1.2.2.1.)*.



**Slika 6.1.2.2.1.** Negovanje uzoraka: a) standardni kalup ispunjen malterom, b) laboratorijski kalup ispunjen malterom, c) negovanje standardnih prizmi u česmenskoj vodi (40x40x160 mm), d) negovanje laboratorijskih prizmi u česmenskoj vodi (10x10x60 mm)

### 6.1.2.3. Geomehanička ispitivanja i dizajn pukotina

Na hidrauličnoj presi (slika 6.1.2.3.1. a) su uzorci dimenzija 40x40x160 mm ispitani na pritisnu i savojnu čvrstoću nakon 28 i 240 dana hidratacije. Na istoj presi je veštački napravljen i dizajn pukotina standardnih prizmi i to na uzorcima nakon dva dana hidratacije (slika 6.1.2.3.2. a i b).



**Slika 6.1.2.3.1.** Hidraulične prese: a) Tinius&Olsen, b) VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein 5 kN i c) VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein 50 kN



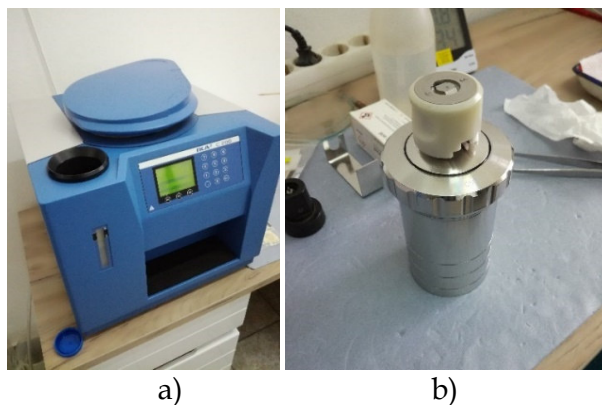
**Slika 6.1.2.3.2.** Pripremljeni uzorci malternih prizmi za dalja ispitivanja: a) dizajn pukotine na prizmi i b) hidratacija prizmi sa pukotinama

Gornja ispitivanja su obavljena u *Laboratoriji za geomehaniku Rudarskog instituta u Beogradu*. Pripremljeni uzorci alitnih sistema standardnih prizmi su podeljeni u dve grupe za potrebe autogenog samozaceljenja (o čemu će biti reči u fazi IV eksperimenata) tako da je jedna grupa uzoraka potopljena u česmensku, a druga grupa u Dunavsku vodu.

Hidraulične prese na kojima su ispitane pritiska i savojna čvrstoća laboratorijskih prizmi veličine 10x10x60 mm, nakon 28 i 240 dana hidratacije, su proizvođača VEB Thuringer Industriewerk Rauenstein, Nemačka, radnog opsega 0-5 kN i 25-50 kN (**slika 6.1.2.3.1. b i c**) [149]. Ispitivanja su obavljena na *Katedri za materijale i tehnologije spajanja na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu*.

#### 6.1.2.4. Toplota hidratacije

Da bi se ispratilo povećanje brzine hidratacije kao važnog parametra koje može da izazove sušenje i skupljanje [157, 162] u ovoj fazi disertacije toplota hidratacije je određena za sve sisteme odmah nakon pripreme, zatim nakon 28 i 90 dana hidratacije, u uređaju kalorimetarske bombe (**slika 6.1.2.4.1.**) *Laboratorije za čvrsta goriva Rudarskog instituta iz Beograda*. Uzorci koji su bili na hidrataciji su korišćeni kasnije za kalorimetarsku bombu. Uzorak je pripremljen za ispitivanja tako što je deo prizme osušen i spraošen [21].



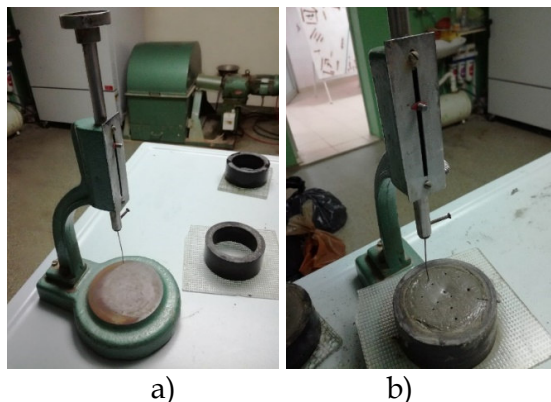
Slika 6.1.2.4.1. Kalorimetarska bomba: a) uređaj i b) kalorimetarska bomba uređaja

### 6.1.2.5. Vreme vezivanja

Vreme vezivanja cementnih maltera je ispitano pomoću Vikatovog aparata po standardu SRPS EN 196-3:2017 [132]. Vikatov aparat se sastoji od stalka, pokretne sonde, valjka prečnika 10 mm ili čelične igle preseka 1 mm, tega, skale, kazaljke, koničnog prstena od materijala koji ne korodira i ne upija vodu i od staklene ploče (slika 6.1.2.5.1.). Temperatura prostorije u kojoj je vršeno ispitivanje je bila 22 °C.

Postupak pripreme maltera se sastojao u mešanju 150 cm<sup>3</sup> vode i 600 g cementa u planetarnoj mešalici u trajanju od 90 s (60 s prvom brzinom i 30 s drugom brzinom). Nakon pripreme, konični prsten je ispunjen malterom. Početkom vezivanja smatrao se trenutak kad se igla prolazeći kroz cementnu pastu zaustavila na 3 do 5 mm iznad staklene podloge. Kraj vezivanja se smatrao trenutak kada igla nije ulazila više od 1 mm u cementnu pastu [133].

Za sve pripremljene sisteme ove faze eksperimenata određeno je vreme vezivanja u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*.



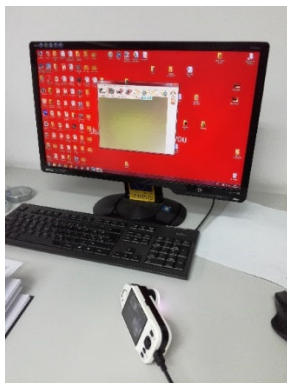
Slika 6.1.2.5.1. Vikatov aparat: a) pokretna sonda sa iglom, konični prsten, staklena ploča, b) aparat sa uzorkom u toku merenja

### 6.1.2.6. Određivanje hemijskog sastava, specifične mase i pH vrednosti

Određivanje hemijskog sastava kroz silikatnu analizu, specifičnu masu i pH vrednost je urađeno za sve alitne sisteme maltera ove faze i već je opisano u fazi I eksperimentalnog rada.

### 6.1.2.7. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom

Pukotine svih sistema iz ove faze su posmatrane i snimane pomoću prenosnog digitalnog svetlosnog mikroskopa oznake Vitiny PRO10-3, SAD, koji može da radi pri uvećanjima od 10 do 30 puta (slika 6.1.2.7.1.). Metoda nije destruktivna, a širina pukotine je izmerena postojećim integrisanim softverom mikroskopa. Pukotine su snimane u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu* odmah po njihovom nastanku, što je zabeleženo kao početno stanje.



Slika 6.1.2.7.1. Prenosni mikroskop Vitiny PRO10-3 sa integrisanim softverom

### 6.1.3. Treća faza eksperimentalnog rada – faza III

Na osnovu analiziranih rezultata dobijenih za nove sisteme alitnih maltera sa mineralnim dodacima iz faze II, u ovoj fazi su pripremljeni novi sistemi belitnih maltera koji su u svom sastavu imali maseno učešće mineralnih dodataka (pepeo/zgura) od 10 mas% i 1, 5 i 10 mas% novosintetizovanog belita. Učešće belita nije prelazilo 10 mas% jer je cilj rada bio da se poboljšaju uslovi i efekat zaceljenja dodatkom novih materijala (belita) kako se nebi narušile osnovne karakteristike maltera.

Priprema i negovanje malternih prizmi je obavljeno u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina u Rudarskom institutu u Beogradu*, na isti način kao što je opisano u prethodnoj fazi.

Sastav novih sistema belitnih maltera je prikazan u tabeli 6.1.3.1.

Tabela 6.1.3.1. Sastav novih sistema belitnih maltera

sistem/sastav	CEM I, g	pepeo, g	zgura, g	belit, g	trofrakcijski pesak, g	voda, ml
Ab <sub>1</sub>	445,5	-	-	4,5	1350	230
Ab <sub>5</sub>	403,75	-	-	21,25	1275	230
Ab <sub>10</sub>	371,25	-	-	41,25	1237,5	225
Apb <sub>1</sub>	400,5	45	-	4,5	1350	240
Apb <sub>5</sub>	361,25	42,5	-	21,25	1275	240
Apb <sub>10</sub>	330	41,25	-	41,25	1237,5	240
Azb <sub>1</sub>	400,5	-	45	4,5	1350	240
Azb <sub>5</sub>	350,63	-	41,25	20,62	1237,5	230
Azb <sub>10</sub>	330	-	41,25	41,25	1237,5	230
B	-	-	-	25	75	30

*Napomena:* zbog velike specifične površine i male zapreminske mase novosintetizovanog belita u svim sistemima je došlo do odstupanja od standardne recepture tako da je povećana količina vode, a smanjena masa sirovina koje ulaze u sastav maltera.

Mase iz tabele su bile dovoljne za ispunu po jednog standardnog (40x40x160 mm) i jednog laboratorijskog kalupa (10x10x60 mm).

Uzorci svih sistema standardnih dimenzija su pripremljeni u količini od tri mase, izuzetak je sistem čistog belita koji je zbog ograničene količine dostupnog materijala bio pripremljen samo za ispunu jednog laboratorijskog kalupa.

### 6.1.3.1. Geomehanička ispitivanja i dizajn pukotina

Pritisna i savojna čvrstoća nakon 28 dana hidratacije su ispitane za sve sisteme standardnih i laboratorijskih prizmi po već opisanoj metodi u prethodnoj fazi, dok su pritisna i savojna čvrstoća nakon 240 dana hidratacije ispitane samo na laboratorijskim prizmama.

Iz razloga nižih vrednosti čvrstoća na pritisak u početku hidratacije belitne faze [76], dizajn pukotina standardnih prizmi je kod novih sistema belitnih maltera definisan nakon 28 dana hidratacije, na hidrauličnoj presi opisanoj u fazi II. Nakon definisanja pukotina, trećina od ukupnog broja uzoraka je potopljena u česmensku, a trećina u Dunavsku vodu za potrebe eksperimenata faze IV. Preostala trećina uzoraka potopljena je u suspenziju novosintetizovanog belita o čemu će biti reči u fazi V eksperimentalnog rada.

### 6.1.3.2. Toplota hidratacije

Toplota hidratacije je određena u svim novim sistemima belitnih maltera koji su pripremljeni u ovoj fazi (odmah nakon pripreme maltera, nakon 28 i 90 dana hidratacije). Metoda je detaljno opisana u fazi II.

### 6.1.3.3. Određivanje hemijskog sastava, specifične mase i pH vrednosti

Određivanje hemijskog sastava kroz silikatnu analizu, specifičnu masu i pH vrednost je urađeno za sve nove sisteme maltera sa belitom kako je već opisano u fazi I eksperimentalnog dela.

### 6.1.3.4. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom

Ova metoda je opisana u fazi II, a snimani su svi uzorci novih belitnih sistema sa pukotinama.

## 6.1.4. Četvrta faza eksperimentalnog rada – faza IV

U ovoj fazi doktorske disertacije se pratilo autogeno samozaceljenje uzoraka standardnih prizmi sa pukotinama svih novih sistema alitnih i belitnih maltera nakon 240 dana hidratacije u Dunavskoj i česmenjskoj vodi.



#### 6.1.4.1. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom

Digitalna svetlosna optička mikroskopija pukotina je izvršena prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom po metodi opisanoj u fazi II eksperimentalnog rada.

#### 6.1.4.2. Ispitivanje prisustva rastvornih soli: Jonska hromatografija

Za potrebe ove doktorske disertacije metodom jonske hromatografije je analizirana česmenska voda koja je korišćena u eksperimentalnim istraživanjima (za pripremu i negovanje maltera) kao i Dunavska voda korišćena za produženu hidrataciju malternih prizmi svih sistema u periodu od 240 dana.

Jonska hromatografija je korišćena za određivanje jona prisutnih u veoma niskim koncentracijama (anjona i katjona) u vodi [175].

#### 6.1.5. Peta faza eksperimentalnog rada – faza V

Pored autogenog samozaceljenja, tehnika potapanja u suspenziju lekovitog sredstva je takođe bila deo eksperimentalnih istraživanja. Kao lekovito sredstvo u suspenziji je korišćen čist belit koncentracije od 10 mas% u destilovanoj vodi. Suspenzija je sveže pripremljena neposredno pre potapanja odabranih uzoraka. Ova koncentracija je usvojena iz razloga što maseno učešće belita u malternim prizmama nije prelazilo 10 mas%. Za ovu grupu eksperimenata odabrani su svi sistemi koji u svom sastavu uključuju belit kao i sistem čistog belita (**slika 6.1.5.1.**). Uzorci sistema standardnih prizmi sa belitom su pripremljeni u fazi III gde je postupak detaljno opisan, a njihov sastav je dat u **tabeli 6.1.3.1.** Sistemi laboratorijskih prizmi su za ovaj opit pripremljeni sa dijamantskim nožem što je opisano u nastavku.

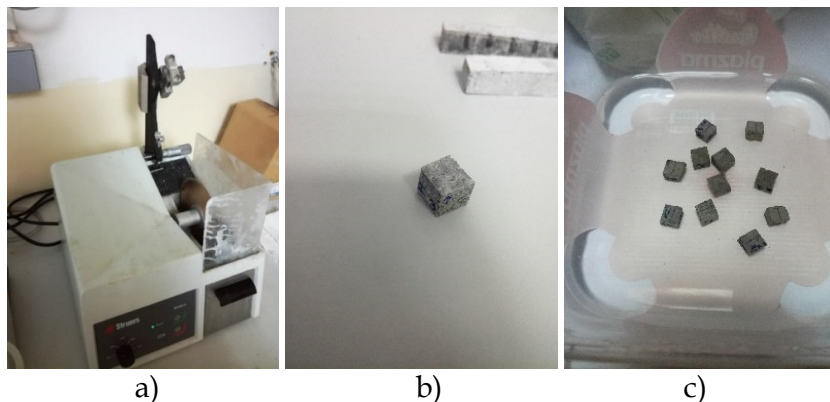


**Slika 6.1.5.1.** Odabrani uzorci negovani u suspenziji belita

#### 6.1.5.1. Dijamantski nož, priprema uzoraka laboratorijskih prizmi i dizajn pukotine

Od odabranih sistema, a nakon perioda hidratacije od 28 dana, prizme dimenzija 10x10x60 mm su isečene sa dijamantskim nožem proizvođača Struers, Ensuring Certainty, Francuska na dimenzije 10x10 mm radi lakše manipulacije. Na svakom uzorku je duž sredine napravljena brazda, takođe pomoću dijamantskog noža, kao simulacija postojanja pukotine (**slika 6.1.5.1.1.**). Nakon pripreme, svi uzorci su snimani prenosnim digitalnim mikroskopom što je zabeleženo kao početno stanje ovog dela eksperimenata. Nakon toga, uzorci su potopljeni u sveže pripremljenu suspenziju zajedno sa standardnim prizmama. Standardne i laboratorijske prizme su do postavke u suspenziju negovane i hidratirane u

česmenskoj vodi (tokom 28 dana) iz koje su prebačene u odgovarajuću suspenziju. Priprema uzoraka kao i opit potapanja u suspenziju su urađeni u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*.



**Slika 6.1.5.1.1.** Priprema laboratorijskih prizmi: a) dijamantski nož, b) izgled uzorka sa pukotinom c) negovanje uzoraka u vodi do postavke u suspenziju

### 6.1.5.2. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom

Posmatranje pukotina na odabranim uzorcima sistema pripremljenih od standardnih i laboratorijskih prizmi je vršeno prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom nakon 7, 14 i 28 dana lečenja u suspenziji. Metoda je već opisana u fazi II eksperimentalnog rada.

### 6.1.6. Šesta faza eksperimentalnog rada – faza VI

Ovu fazu čini najkompleksnija i najvažnija grupa istraživanja koja uključuje uticaj bakterija na process bio-indukovanog samozaceljenja. Za ove eksperimente su nakon sagledavanja svih rezultata dobijenih u fazama I-V, odabrani uzorci sistema sa 10 mas% mineralnih dodataka (pepeo/zgura) pripremljenih u drugoj fazi eksperimentalnog rada, zatim uzorci sistema sa 10 mas% belita pripremljenih u fazi III, kao i uzorci sistema čistog CEM I i čistog belita. U prethodnim eksperimentima ovi sistemi su se izdvojili po najboljim vrednostima geomehanike i povoljnim vrednostima hemijskih komponenti. Sastavi sistema VI faze eksperimentalnog rada su dati u **tabeli 6.1.6.1**. Zbog lakše manipulacije i uštede materijala za ovaj eksperiment, izdvojeni su samo uzorci laboratorijskih prizmi pripremljeni sa dijamantskim nožem. Ova metoda je detaljno opisana u prethodnoj fazi.

**Tabela 6.1.6.1.** Sastavi odabranih sistema

sistem	sastav
I	CEM I
II	CEM I sa zamenskih 10 mas% pepela
III	CEM I sa zamenskih 10 mas% zgure
IV	CEM I sa zamenskih 10 mas% belita
V	CEM I sa zamenskih 10 mas% pepela i 10 mas% belita
VI	CEM I sa zamenskih 10 mas% zgure i 10 mas% belita
VII	belit

Za bio-indukovano zaceljenje pukotina izazvano precipitacijom kalcijum karbonata nastalog od bakterija odabran je soj *Sporosarcina pasteurii* DSM 33. Po već utvrđenim uslovima za povoljnu precipitaciju koje nameće odabrana vrsta bakterije, potrebno je da pH vrednost bude ispod 10 [126]. Kako su svi odabrani uzorci imali pH 14, bilo je neophodno ovu pH vrednost sniziti.

Snižavanje pH vrednosti je vršeno naizmeničnim ispiranjem uzoraka u destilovanoj vodi i sušenjem na 105 °C u trajanju od po dva sata. Nakon dva ciklusa dnevno, uzorci su bili u destilovanoj vodi do narednog dana. Bilo je potrebno 20 ciklusa ispiranja da bi pH vrednost bila snižena. Na svakom uzorku je markerom označena sredina pukotine radi lakšeg prepoznavanja promena koje se očekuju, a uzorci su snimani prenosnim digitalnim mikroskopom (metoda je već opisana u poglavlju 6.1.2.7.). Ove slike su zabeležene kao početno stanje.

Po utvrđenom programu eksperimenata ove faze doktorske disertacije izdvojeno je po 45 uzoraka za svaki sistem. Sistemi su negovani na pet načina (tabela 6.1.6.2.).

**Tabela 6.1.6.2.** Načini negovanja izabranih sistema

oznaka načina negovanja	način negovanja	dani za snimanje
prvi	suspenzija bakterija, hranljiva podloga, sterilna demineralizovana voda	7, 14, 28
drugi	hranljiva podloga, sterilna demineralizovana voda	7, 14, 28
treći	sterilna demineralizovana voda	7, 14, 28
četvrti	Dunavska voda	7, 14, 28
peti	suspenzija bakterija, hranljiva podloga, Dunavska voda	7, 14, 28

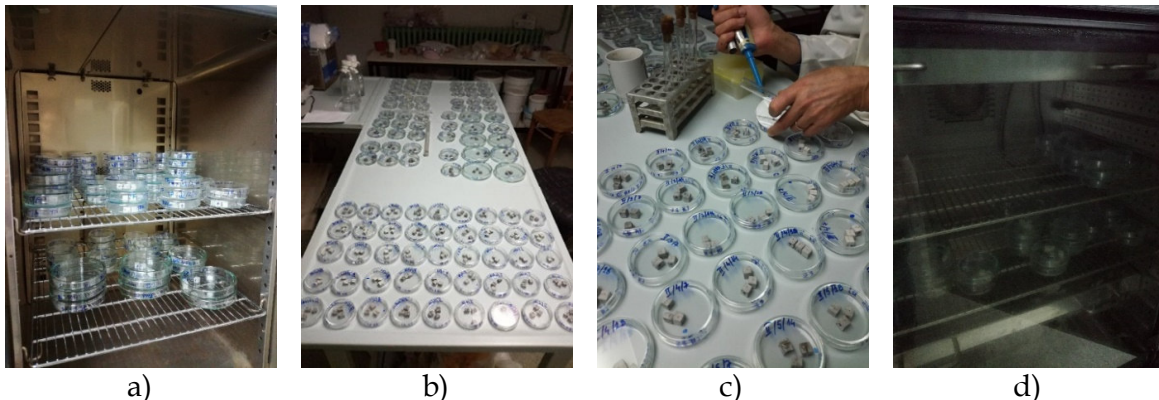
Uzorci su postavljeni u petri šolje tako da je pukotina bila okrenuta na gore, zbog lakše primene lekovitog sredstva, sa po tri ponavljanja za svaku probu-način negovanja. Petri šolje sa uzorcima su podvrgnute sterilizaciji u trajanju od 1 h na 160 °C da bi se otklonila svaka mogućnost kontaminacije. Nakon sterilizacije, aplikacija bakterija je vršena u laboratoriji u kojoj je obezbeđena konstantna temperatura od 25 °C, odn. optimalna vrednost koja pogoduje razvoju bakterija.

Suspenzija bakterija je sveže pripremljena sa sterilnom demineralizovanom vodom. Hranljiva podloga je takođe sveže pripremljena i sastojala se od uree, NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl i sterilne demineralizovane vode.

Aplikacija hranljive podloge i suspenzije bakterija je vršena sterilnom pipetom na sredinu pukotine. Na svaki uzorak prvog, drugog i petog načina negovanja prvo je aplikovano po 50 µl hranljive podloge. Nakon upijanja hranljive podloge, na svaki uzorak prvog i petog načina negovanja je aplikovano po 50 µl suspenzije bakterije. Na kraju je sterilnom pipetom dodavana sterilna demineralizovana voda do 1/3 visine uzorka prvog, drugog i trećeg načina negovanja. Kod četvrtog i petog načina negovanja je dodavana sveža Dunavska voda takođe do 1/3 visine uzorka: 10 ml za petri šolje prečnika 6 cm i 15 ml za petri šolje prečnika 10 cm. Ova količina vode je bila optimalna za održavanje vlažnosti sistema (slika 6.1.6.1.).

Nakon postavke sistema, petri šolje sa uzorcima su prenete u klimatsku komoru tipa Binder Climate Chamber KBWF 240, Tutlingen, Nemačka. U klimatskoj komori su sistemi ostavljeni do ispitivanja 7, 14 i 28 dana pod kontrolisanim uslovima temperature od 30 °C i vlage od 70 %.

Kompletan eksperimentalni deo ove faze je urađen u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu* u saradnji sa *Katedrom za biotehnologiju Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*.



**Slika 6.1.6.1.** Tok eksperimentalnog rada: a) sterilizacija sistema, b) sterilisani uzorci svih sistema, c) aplikacija bakterijske kulture i d) uzorci u klimatskoj komori pod kontrolisanim uslovima

#### 6.1.6.1. Ispitivanje prisustva rastvornih soli: Jonska hromatografija

Jonskom hromatografijom je analizirana Dunavska voda koja je korišćena u ovoj fazi kao što je opisano u fazi IV.

#### 6.1.6.2. Karakterizacija pukotine digitalnom svetlosnom optičkom mikroskopijom

Promene na uzorcima su snimane nakon 7, 14 i 28 dana eksperimenata prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom metodom već opisanom u fazi II, u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*. Kada su na ovaj način na pojedinim uzorcima uočena zaceljenja pukotina, usledila je detaljna karakterizacija odabranih uzoraka metodama opisanim u nastavku.

#### 6.1.6.3. Karakterizacija zalečenih pukotina

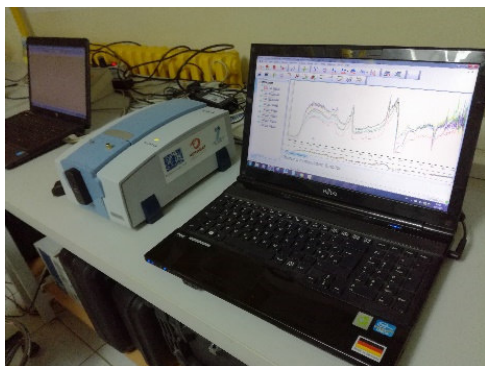
Za dokazivanje uspešnosti sprovedenih eksperimenata sa bakterijama korišćene su sledeće metode karakterizacije:

- ✚ Mikrostrukturalna ispitivanja, povezanost veziva i agregata: digitalna svetlosna optička mikroskopija i SEM analiza (za oba ispitivanja su upotrebljeni isti uređaji kao u fazama I, II, III i V)
- ✚ Spektroskopske analize: FTIR i XRF (upotrebljen je isti uređaj kao i u fazi I)

#### 6.1.6.4. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) nije zahtevala prethodnu pripremu uzorka jer je upotrebljen uređaj za nedestruktivna i neinvazivna ispitivanja [166].

Odabrani uzorci su analizirani FTIR spektrometrom sa DRIFT dodatkom (tehnika difuzne refleksije), proizvođača Bruker, Nemačka, a za obradu podataka je korišćen programski paket OPUS (slika 6.1.6.4.1.) u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.



Slika 6.1.6.4.1. FTIR spektrometrom sa DRIFT dodatkom

#### 6.1.7. Sedma faza eksperimentalnog rada - faza VII

Nakon sprovedenih eksperimentalnih ispitivanja u fazi VI i optičke karakterizacije promena na pukotinama uzoraka, uzimajući u obzir skup snimljenih slika posle zarastanja, u uslovima sa i bez bakterijske kulture, izvršena je njihova klasifikacija. U tu svrhu je izabrana metodologija dubokog učenja, odnosno tehnika zasnovana na konvolucionim neuronskim mrežama u programskom jeziku MATLAB 2023A i podprogramu ResNet 50. Cilj završne faze doktorske disertacije je da se nakon unosa slika dobije njihova tačna klasifikacija.

Metoda se sastojala iz odabira i pripreme slika odabranog sistema kao ulaznih podataka za konvolucionu neuronsku mrežu. Nakon unosa slika, program ih je svrstavao u nekoliko slojeva konvolucije i sažimanja, naizmenično, pri čemu je došlo do smanjenja njihovih dimenzija. Kada su se dimenzije dovoljno smanjile tako da je svaka slika činila jednu matricu, one su se poređale u vektor koji je predstavljao ulaz u potpuno povezani sloj da bi na kraju usledio izlaz iz mreže. Ceo ovaj proces je činio arhitekturu konvolucione neuronske mreže. Kao rezultat uspešnosti klasifikacije dobijena vrednost je izražena u procentima. Na kraju je usledila tačnost rezultata klasifikacije, vrednost koja je takođe izražena u procentima. Uspešnost klasifikacije je prikazana računarski na osnovu preciznih izraza prilagođenih iz [39]:

$$\text{preciznost} = \frac{SP}{SP+LP} \quad (3)$$

$$\text{odziv} = \frac{SP}{SP+LN} \quad (4)$$

$$F1 - \text{mera} = \frac{2 \cdot \text{odziv} \cdot \text{preciznost}}{\text{odziv} + \text{preciznost}} \quad (5)$$

$$\text{taĉnost} = \frac{SP+SN}{SP+SN+LN+LP} \quad (6)$$

gde su:

SP - stvarno pozitivni

LP - laĉno pozitivni

SN - stvarno negativni

LN - laĉno negativni

F1-mera i taĉnost se koriste za preciznu procenu performansi modela, gde F1-skor uzima u obzir preciznost i odziv, a izraĉunava se za obe klase, dok taĉnost predstavlja proporciju taĉnog prepoznavanja celog uzorka.

## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

### 7.1. Rezultati faze I eksperimentalnog rada

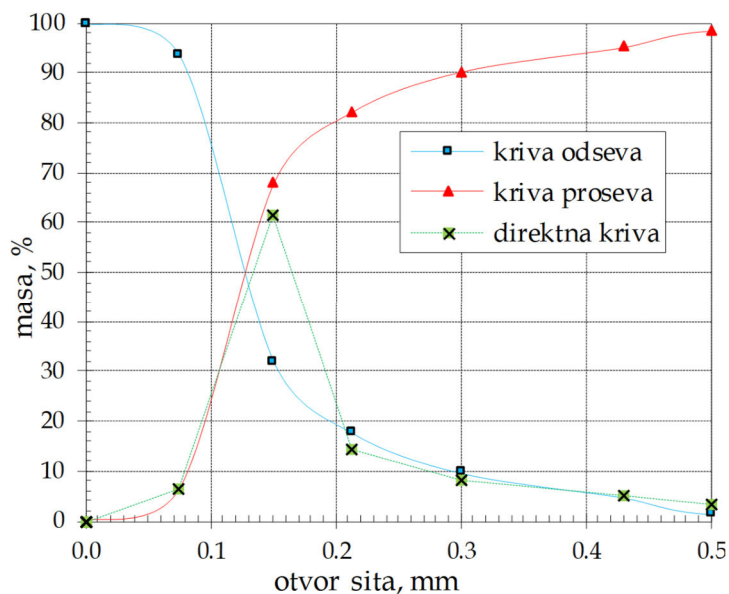
#### 7.1.1. Rezultati ispitivanja granulometrijskog sastava uzorka pepela

Sve predviđene analize karakterizacije polaznih uzoraka, kao i eksperimentalna ispitivanja narednih faza ove doktorske disertacije su zahtevali upotrebu pripremljenih sirovinskih komponenti u suvom stanju. Iz tog razloga je pre svih analiza i eksperimenata bilo neophodno utvrđivanje sadržaja vlage u uzorcima. Merenjem vlage u polaznom uzorku pepela utvrđeno je odsustvo vlage što je i očekivano obzirom da je uzorak izdvojen neposredno iz procesa prikupljanja pepela u samom termoenergetskom postrojenju i kao takav je mogao da se koristi.

Nakon toga, na uzorku suvog pepela određen je granulometrijskog sastava koji je prikazan u **tabeli 7.1.1.1** i kroz kumulativne krive odseva i proseva na **slici 7.1.1.1**.

**Tabela 7.1.1.1.** Granulometrijski sastav polaznog uzorka pepela

klase krupnoće, mm	mas%	$\Sigma$ mas% ↓	$\Sigma$ mas% ↑
-0,8+0,5	1,48	1,48	100,00
-0,5+0,43	3,32	4,80	98,52
-0,43+0,3	4,92	9,72	95,20
-0,3+0,212	8,16	17,88	90,28
-0,212+0,150	14,20	32,08	82,12
-0,150+0,075	61,34	93,42	67,92
-0,075+0	6,58	100,00	6,58
suma	100,00	-	-



**Slika 7.1.1.1.** Kumulativna kriva odseva i proseva uzorka pepela

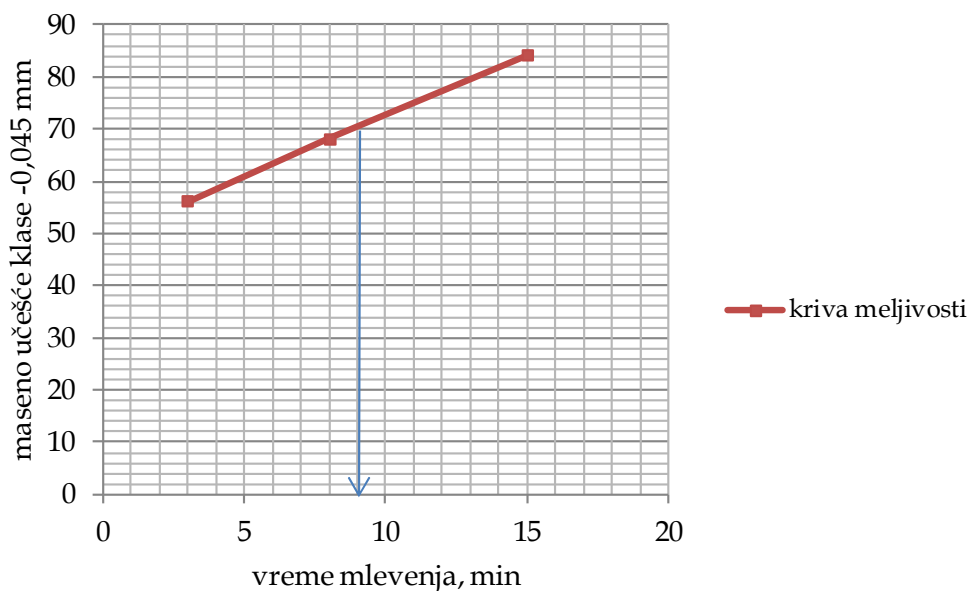
Srednji prečnik zrna (dsr) i gornja granična krupnoća (ggk) uzorka pepela su očitani sa dijagrama na **slici 7.1.1.1** i iznosili su: dsr=0,13 mm, ggk=0,4 mm. Vrednosti  $d_{60}=0,14$  mm i  $d_{10}=0,08$  mm su takođe očitane sa dijagrama pa je koeficijent uniformnosti dobijen računskim putem, i iznosio je 2, tako da se moglo zaključiti da se radi o pepelu jednoličnog granulometrijskog sastava.

Najveće maseno učešće su imale sitne klase (-0,212 mm) od čak 82,12 mas% dok maseno učešće krupnih klasa (+0,3 mm) iznosilo svega 9,72 mas%. Iako se radilo o sitnozrnom uzorku pepela, učešće klase -0,075 mm (odnosno -0,045 mm) je bilo nedovoljno za upotrebu u industriji građevinskih materijala.

Da bi se ostvarila usvojena finoća od 70% -0,045 mm, bila je potrebna prethodna priprema mlevenjem. Urađen je opit meljivosti sa tri reprezentativna uzorka koji su samleveni na 3, 9 i 15 minuta. Na osnovu dobijenih vrednosti za mase proseva iz tri mlevenja (**tabela 7.1.1.2.**), po već opisanoj metodi, nacrtan je grafik (**slika 7.1.1.2.**) i utvrđeno vreme mlevenja od 9 minuta.

**Tabela 7.1.1.2.** Maseno učešće klase krupnoće +0,045 mm i -0,045 mm nakon mlevenja pepela

vreme mlevenja, min	mas% -0,045 mm	mas% +0,045 mm
3	56,2	43,8
9	68,1	31,9
15	84,2	15,8



**Slika 7.1.1.2.** Grafik opita meljivosti uzorka pepela

Zahtevana raspodela veličine čestica nakon usitnjavanja uzorka na 9 minuta je potvrđena kontrolnom analizom u *Mastersizer Scirocco 2000* analizatoru i prikazana je na **slici 7.1.1.3.**





**Slika 7.1.1.3.** Grafik raspodele veličine čestica u uzorku pepela

Kontrolnom proverom raspodele čestica u *Mikrosajzeru*, nakon usitnjavanja, utvrđeno je da je uzorak pepela sadržao 26,78 mas% klase krupnoće +0,045 mm što je potvrdilo da je sveden na zahtevanu krupnoću od 70% -0,045 mm i da može da se koristi za pripremu maltera.

Specifična površina mikroniziranog uzorka pepela je iznosila 3615,35 cm<sup>2</sup>/g, a određena je u laboratorijskim uslovima Blenovom aparaturom pri temperaturi okoline od 20 °C.

### 7.1.2. Rezultati hemijske analize uzorka pepela

Hemijski sastav uzorka pepela sa specifičnom masom je dat u **tabeli 7.1.2.1.**

**Tabela 7.1.2.1.** Hemijski sastav uzorka pepela

mas%										
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
52,51	11,40	19,64	8,43	2,15	1,72	0,06	0,76	0,31	1,02	2,46
REAKCIJA: kisela, pH 6										

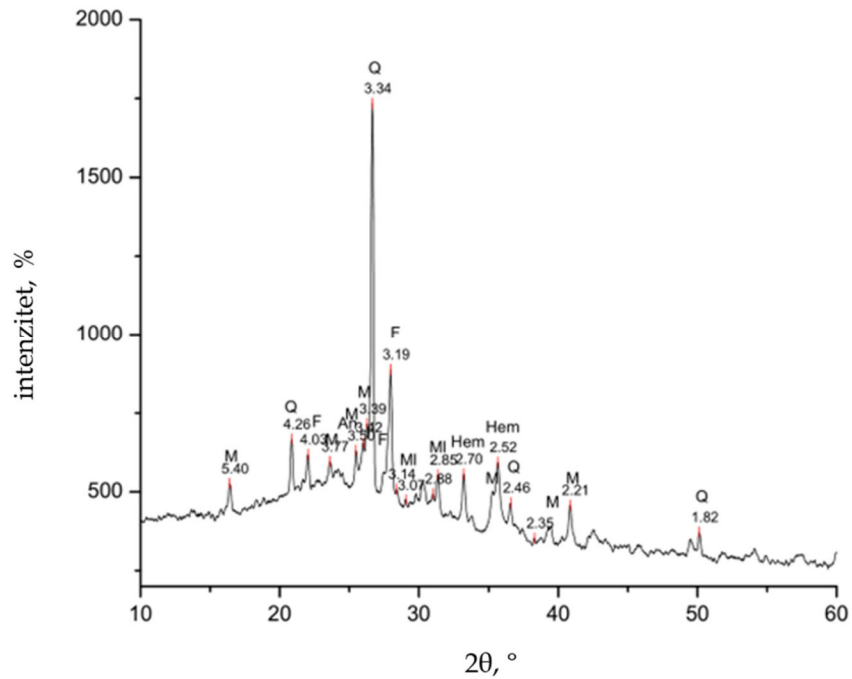
Specifična masa (g/cm<sup>3</sup>) = 2,10

Iz sadašnjih hemijskih ispitivanja uzorak pepela sa 52,51 mas% SiO<sub>2</sub> mogao je da se svrsta u alumosilikatne pepele prema Internacionalnom sistemu klasifikacije [39] kod kojih je maseni odnos sadržaja oksida SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>2, a sadržaj CaO<15% i iznosio je 8,43 mas%. Sadržaj alkalija je bio nizak što je povoljno jer njihovo prisustvo nije poželjno u procesu proizvodnje cementa [62]. Gubitak žarenjem je takođe bio nizak, ispod 5, koliko je dozvoljeno Pravilnikom [108].

Ispitani uzorak pepela spada u veštačke pucolane po sadržaju SiO<sub>2</sub> i odnosu CaO/SiO<sub>2</sub> [13]. Ispunjavao je i uslov u pogledu pucolanske aktivnosti jer je vrednost za pritisnu čvrstoću u ovim ispitivanjima iznosila 12,7 MPa, a vrednost za savojnu čvrstoću 3,5 MPa.

### 7.1.3. Rezultati mineraloške karakterizacije uzorka pepela

Rezultati rendgenske difrakcije pepela pokazali su da su u uzorku prisutne amorfne i kristalne faze. Od kristalnih faza prisutni su sledeći minerali: kvarc, mulit, feldspat, melilit, gelenit, akermanit, hematit, anhidrit. Difraktogram praha je prikazan na **slici 7.1.3.1.**

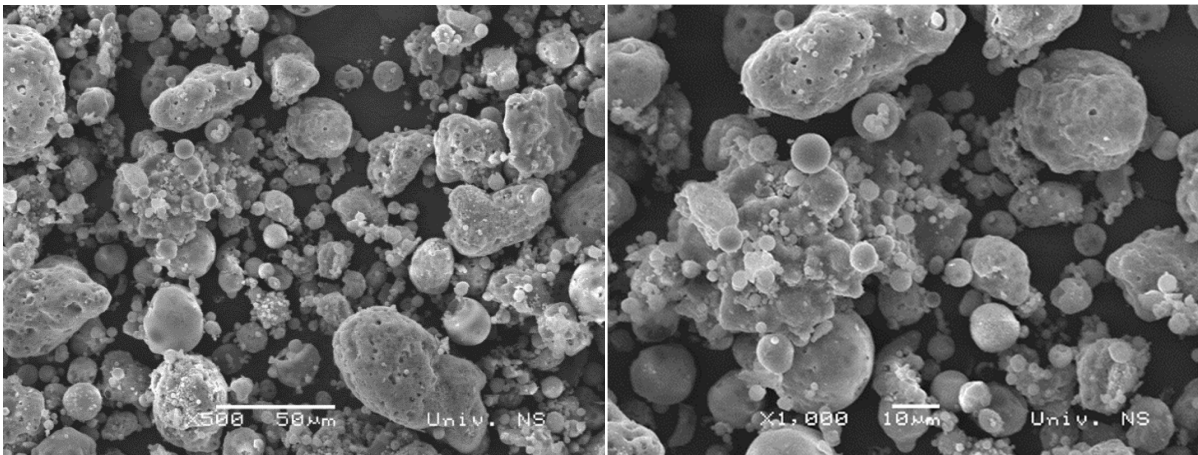


**Slika 7.1.3.1.** Difraktogram praha uzorka pepela

*Legenda: Q-kvarc, M-mulit, F-feldspat, MI-melilit, Hem-hematit, An-anhidrit*

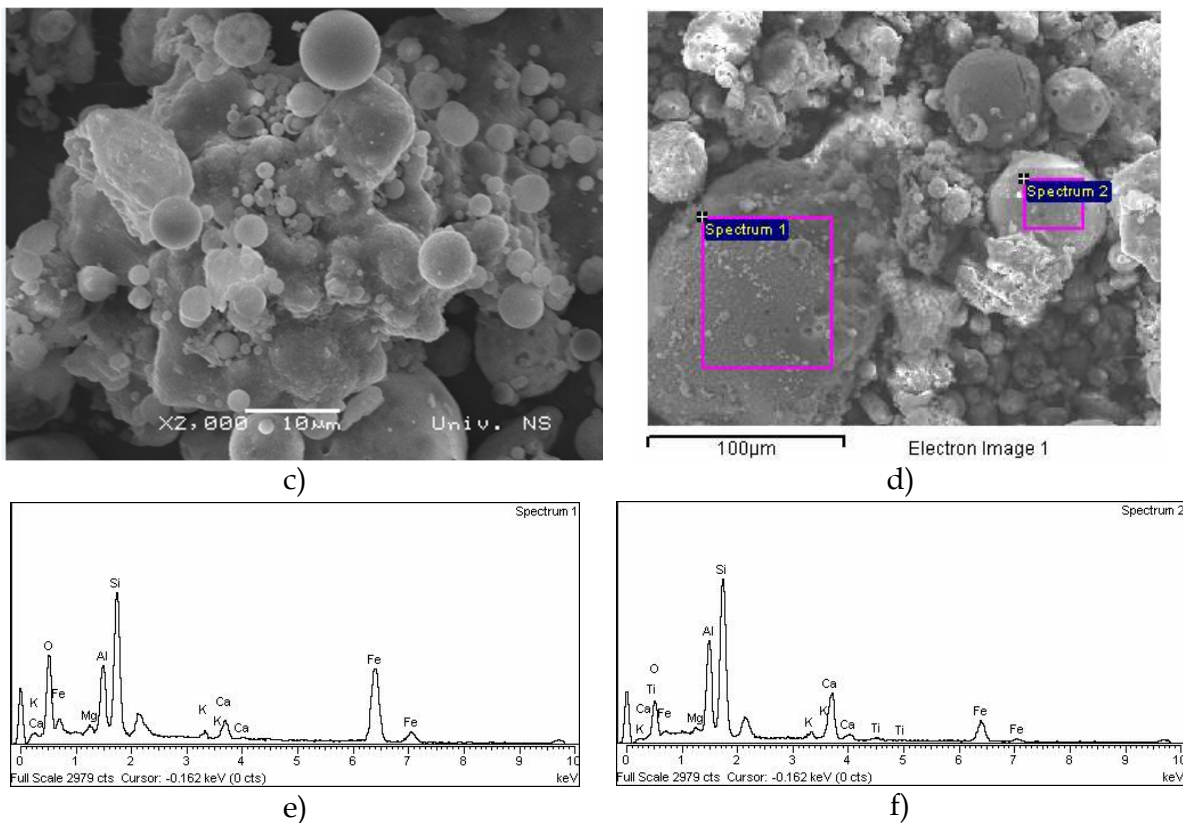
Na osnovu SEM snimka polaznog uzorka pepela identifikovan je karakterističan izgled njegove mikrostrukture. Uočene su formirane cenosfere i plerosfere odnosno aluminosilikatne sferne čestice (**slika 7.1.3.2. a**) do **d**), što potvrđuju rezultati prethodnih studija [71].

Hemijski sastav ispitivanog uzorka pepela potvrđen je i EDS analizom čiji se spektri nalaze na **slici 7.1.3.2. e**) i **g**), a vrednosti u **tabeli 7.1.3.1.** Sa spektra je mogla da se uoči dominacija silicijuma, kiseonika, aluminijuma i gvožđa.



a)

b)



**Slika 7.1.3.2.** SEM/EDS analiza uzorka pepela: SEM snimak; a) uvećanje 500 x, b) uvećanje 1000 x, c) uvećanje 2000 x, d) EDS snimak; e) Spektar 1, površinska analiza; f) Spektar 2, površinska analiza

**Tabela 7.1.3.1.** EDS analiza uzorka pepela, **slika 7.1.3.2.**

spektar	mas%								
	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	ukupno
spektar 1	42,50	1,14	7,96	16,83	0,88	2,64	0,00	28,05	100,00
spektar 2	40,71	0,94	12,82	24,19	1,06	9,60	0,73	9,94	100,00

#### 7.1.4. Rezultati XRF analize uzorka pepela

Rezultati XRF analize su potvrdili prisustvo silicijuma i aluminijuma u najvećem procentu i u skladu su sa hemijskom analizom, **tebela 7.1.2.1.** Vrednosti rezultata XRF analize su prikazane u **tabeli 7.1.4.1.**

Tabela 7.1.4.1. XRF analiza uzorka pepela

element	konc./mas%
Mg	3,094
Al	17,591
Si	27,259
S	0,310
K	0,839
Ca	5,715
Ti	0,365
Cr	0,023
Fe	8,486
Ni	0,014
Cu	0,015
Zn	0,013
Rb	0,008
Sr	0,026
Pb	0,018

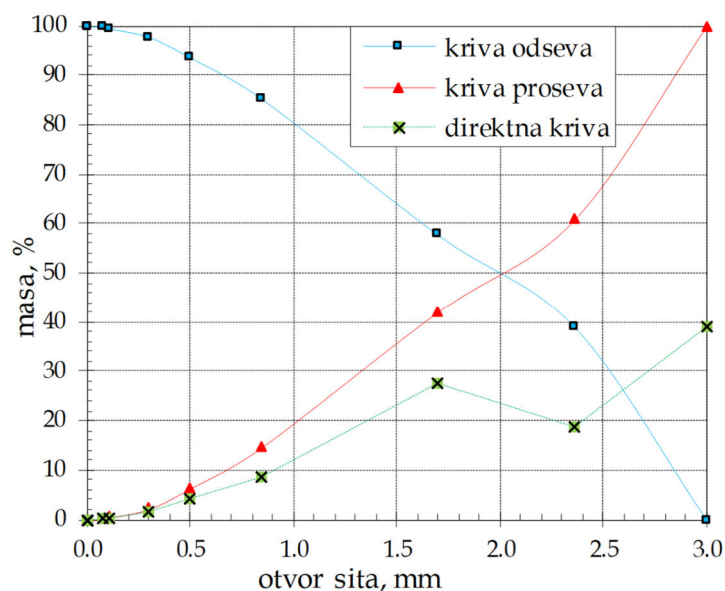
### 7.1.5. Rezultati ispitivanja granulometrijskog sastava uzorka zgre

U uzorku granulirane zgre zabeležena je srednja vrednost ukupne vlage od 4,47 mas%. Uzorak je osušen do konstantne mase da bi bio pogodan za dalju upotrebu u analizama i eksperimentima.

Nakon sušenja urađen je granulometrijski sastav polaznog uzorka zgre koji je prikazan u **tabeli 7.1.5.1.** i kroz kumulativne krive odseva i proseva datim na **slici 7.1.5.1.**

Tabela 7.1.5.1. Granulometrijski sastav polaznog uzorka zgre

klase krupnoće, mm	mas%	$\Sigma$ mas% ↓	$\Sigma$ mas% ↑
-0,3+2,36	39,09	39,09	100,00
-2,36+1,7	18,72	57,81	60,91
-1,7+0,85	27,35	85,16	42,19
-0,85+0,5	8,44	93,60	14,84
-0,5+0,3	4,17	97,77	6,40
-0,3+0,106	1,75	99,52	2,23
-0,106+0,075	0,29	99,81	0,48
-0,075+0	0,19	100,00	0,19
suma	100,00	-	-



**Slika 7.1.5.1.** Kumulativna kriva odseva i proseva uzorka zgure

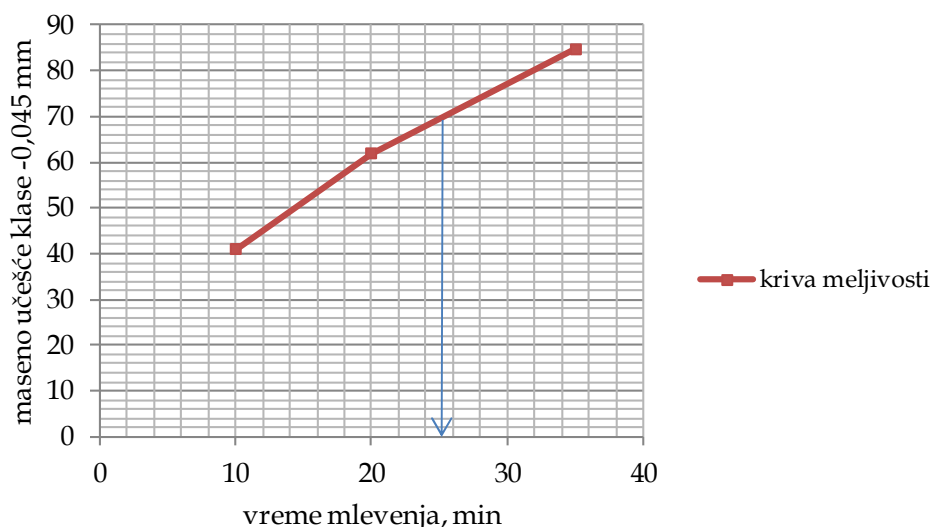
Srednji prečnik zrna (dsr) i gornja granična krupnoća (ggk) uzorka zgure su očitani sa dijagrama (slika 7.1.5.1.) i iznosili su: dsr=2,0 mm, ggk=2,9 mm. Vrednosti  $d_{60}=2,35$  mm i  $d_{10}=0,65$  mm su takođe očitani sa dijagrama pa je koeficijent uniformnosti dobijen računskim putem i iznosio je 3,61 što govori o zguri jednoličnog sastava.

Ovde se može zaključiti da se radilo o krupnozrnomo uzorku zgure sa najvećim masenim učešćem krupnih klasa (+0,5 mm) od čak 93,6 mas%. Maseno učešće sitnih klasa (-0,075 mm) je bilo jako malo i iznosilo je svega 0,19 mas%.

Identično kao za uzorak pepela, i za uzorak zgure je bila neophodna mikronizacija u cilju postizanja finoće od 70% -0,045 mm neophodne za upotrebu u malterima. Urađen je opit meljivosti sa tri reprezentativna uzorka koji su samleveni na 10, 20 i 35 minuta. Na osnovu dobijenih vrednosti za mase proseva iz tri mlevenja, po već opisanoj metodi (tabela 7.1.5.2.), nacrtan je grafik (slika 7.1.5.2.) i utvrđeno potrebno vreme mlevenja od 25 minuta.

**Tabela 7.1.5.2.** Maseno učešće čestica zgure klase krupnoće +0,045 mm i -0,045 mm nakon mlevenja

vreme mlevenja, min	mas% -0,045 mm	mas% +0,045 mm
10	41,0	59,0
20	61,9	38,1
35	84,8	15,2



Slika 7.1.5.2. Grafik opita meljivosti uzorka zgure

Zahtevana raspodela veličine čestica nakon usitnjavanja uzorka zgure na 25 minuta je potvrđena kontrolnom analizom u *Mastersizer Scirocco 2000* analizatoru i prikazana je na slici 7.1.5.3.



Slika 7.1.5.3. Grafik raspodele veličine čestica u uzorku zgure

Kontrolnom proverom raspodele čestica u *Mikrosajzeru* nakon usitnjavanja utvrđeno je da je uzorak zgure sadržao 27,85 mas% klase krupnoće +0,045 mm tako da je sveden na zahtevanu krupnoću od 70% -0,045 mm i može da se koristi za pripremu maltera.

Specifična površina mikroniziranog uzorka zgure je iznosila 2671,21 cm<sup>2</sup>/g, a određena je u laboratorijskim uslovima Blenovom aparaturom pri temperaturi okoline od 20 °C.

### 7.1.6. Rezultati hemijske analize uzorka zgure

Hemijski sastav uzorka zgure sa specifičnom masom je prikazan u tabeli 7.1.6.1.

Tabela 7.1.6.1. Hemijski sastav uzorka zgure

mas%										
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
37,50	0,26	5,04	40,82	11,86	2,42	0,01	0,20	1,12	0,64	nema
REAKCIJA : slabo alkalna, pH 8										

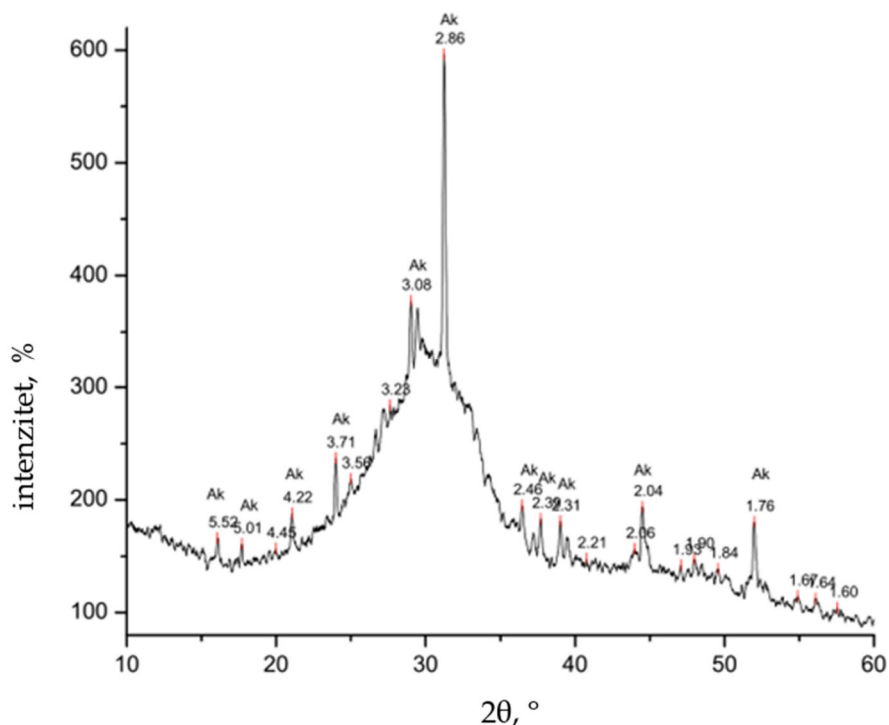
Specifična masa ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) = 2,91

U uzorku zgre sadržaji  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su bili manji nego u pepelu što može da utiče na hemijsku aktivnost. Povećan je bio i sadržaj  $\text{CaO}$  koji je iznosio 40,82 mas%, a udeo  $\text{MgO}$  od 11,86 mas% prelazio je dozvoljenih 5 mas% po Pravilniku [108]. Veća količina  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$  može uticati na nepostojanost zapremine i pojave pukotina [13] u smešama sa cementom, na šta je trebalo obratiti posebnu pažnju u eksperimentalnom radu. Sadržaj alkalija je bio nizak što je povoljno jer njihovo prisustvo nije poželjno u procesu proizvodnje cemenata.

Po sadržaju  $\text{SiO}_2$  i odnosu  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  zgre se kao prividno hemijski inertan materijal svrstava u grupu latentno hidrauličnih materija [13]. Pucolanska aktivnost je potvrđena kroz vrednost pritisne čvrstoće koja je iznosila 4,8 MPa.

### 7.1.7. Rezultati mineraloške karakterizacije uzorka zgre

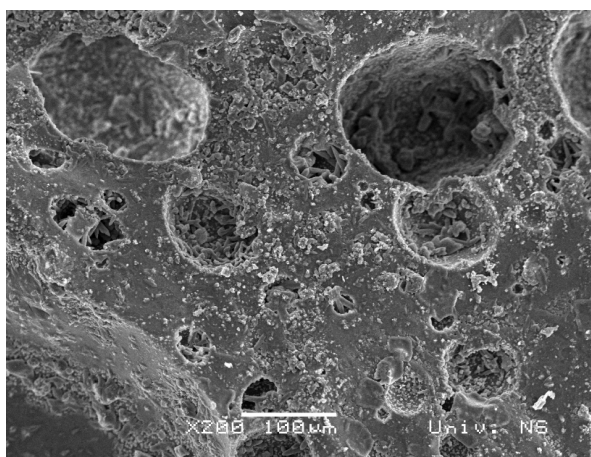
Pored velike količine neiskristalog materijala u uzorku zgre je identifikovana manja količina minerala akermanita. Difraktogram praha je prikazan na **slici 7.1.7.1.**



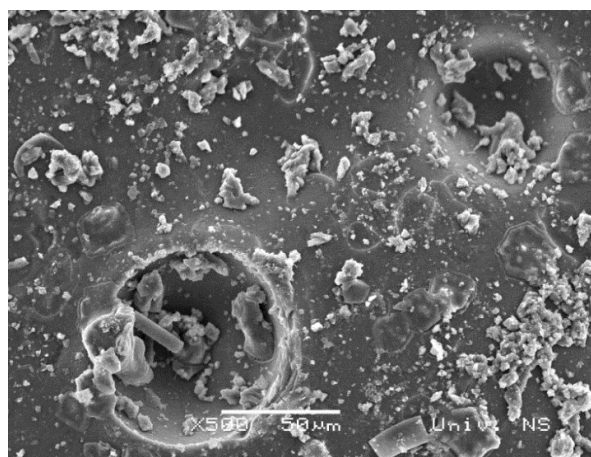
**Slika 7.1.7.1.** Difraktogram praha uzorka zgre

Legenda: Ak-akermanit

Na osnovu SEM snimaka polaznog uzorka zgre prikazanog na **slici 7.1.7.2.** identifikovana je porozna struktura sa otvorenim porama na čijim površinama mogu da se uoče određeni kristali (**slika 7.1.7.2. a** do **e**). Kristali vidljivi na **slici 7.1.7.2. c** i mogli su da se uporede sa kristalima nastalim kao posledica izdvajanja zgre u procesu proizvodnje gvožđa na visokim temperaturama, a prema saznanjima Mingsheng He i saradnika (2018) [51]. Prema dostupnoj literaturi snimljeni kristali su mogli da se svrstaju u kristale akermanita [50, 145]. Hemijski sastav ispitivanog uzorka zgre potvrđen je EDS analizom (**tabela 7.1.7.1.**), a vrednosti su u saglasnosti sa prethodno dobijenim rezultatima silikatne analize gde je zapažen veliki sadržaj kiseonika, kalcijuma i silicijuma.



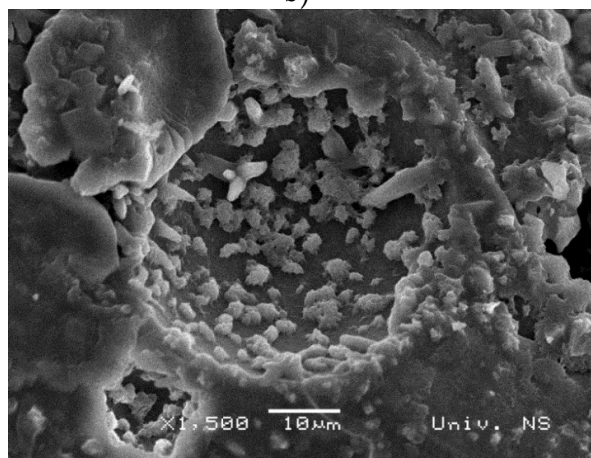
a)



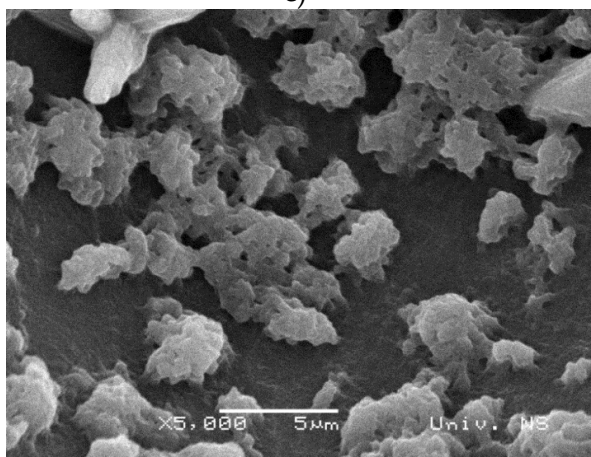
b)



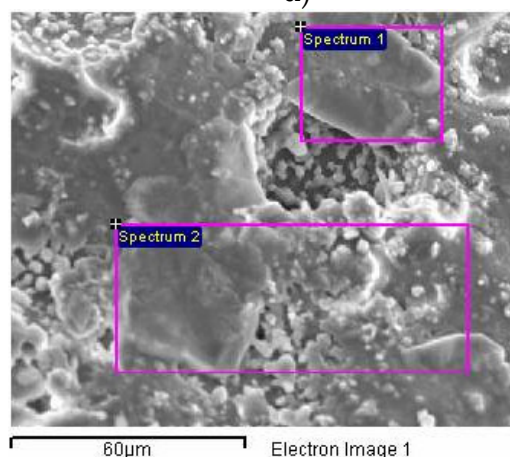
c)



d)

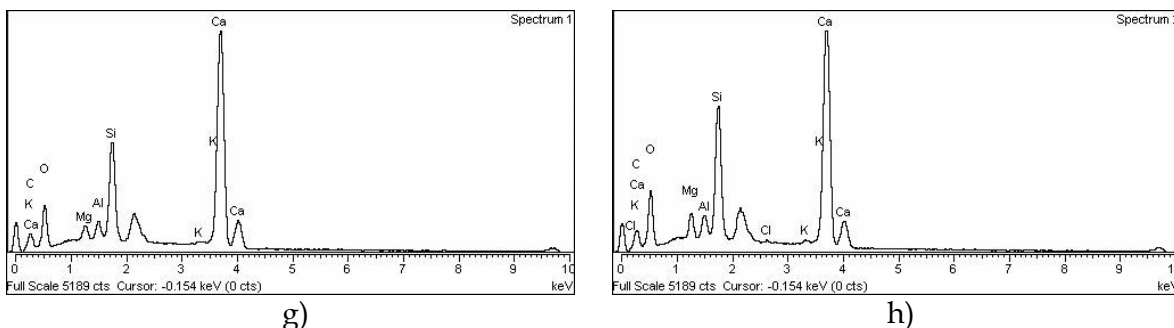


e)



f)





**Slika 7.1.7.2.** SEM/EDS analiza uzorka zgre: SEM snimak; a) uvećanje 200 x, b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 1000 x, d) uvećanje 1500 x e) uvećanje 5000 x f) EDS snimak; g) Spektar 1, površinska analiza; h) Spektar 2, površinska analiza

**Tabela 7.1.7.1.** EDS analiza uzorka zgre, slika 7.1.7.2.

spektri	mas%								
	C	O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	ukupno
spektar 1	13,66	46,66	1,75	1,63	8,32	0,00	0,24	27,74	100,00
spektar 2	21,44	44,53	2,17	1,51	8,50	0,20	0,30	21,36	100,00

### 7.1.8. Rezultati XRF analize uzorka zgre

Rezultati XRF analize su potvrdili prisustvo silicijuma i kalcijuma u najvećem procentu, prikazano u **tabeli 7.1.8.1.** Dobijeni rezultati XRF analize su u skladu sa rezultatima hemijske analize date u **tabeli 7.1.6.1.**

**Tabela 7.1.8.1.** XRF analiza uzorka zgre

element	konc./mas%
Mg	7,893
Al	3,229
Si	24,709
S	0,921
K	0,801
Ca	28,214
Ti	0,078
Mn	0,023
Fe	0,438
Cu	0,004
Sr	0,037

Ovom detaljnom karakterizacijom dobijeni su podaci koji ukazuju na činjenicu da ispitani uzorci pepela i zgre nakon mikronizacije, mogu da se koriste kao dodatak cementu jer po svojim fizičko-hemijskim osobinama ispunjavaju uslove propisane standardima. Ovaj zaključak je bila osnova za naredna, konkretna ispitivanja koja se odnose na mogućnost primene ovih materijala kao dodatka cementnim malterima u procesu samozaceljenja.

### 7.1.9. Rezultati ispitivanja alitnog cementa - CEM I

CEM I oznake PC 42,5R (CEM I 42,5R) je cement bez dodataka i njegov sastav čini portland cementni klinker 95±100 mas%, a gips i mineralna punila 0±5 mas%. Proizveden je u skladu sa standardom i takav se nalazi na tržištu kao rinfuzni cement fabrike cementa Lafarge BFC d.o.o. Beočin [147].

Određen je sadržaj vlage od 0,7 mas%, po već opisanoj metodi, a dobijena vrednost je zanemarljiva za ova istraživanja. Specifična masa CEM I od 3,21 g/cm<sup>3</sup> je uobičajena vrednost za portland cimente. Izmerena pH vrednost je iznosila 13, a specifična površina 3989,61 cm<sup>2</sup>/g, određena u laboratorijskim uslovima Blenovom aparaturom pri temperaturi okoline od 20°C.

### 7.1.10. Rezultati hemijske analize uzorka CEM I

Hemijski sastav uzorka CEM I prikazan je u tabeli 7.1.10.1.

**Tabela 7.1.10.1.** Hemijski sastav uzorka CEM I

mas%										
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
22,10	1,57	4,45	36,16	2,11	3,15	0,10	0,28	0,55	0,65	3,85
REAKCIJA : jako alkalna, pH 13										

Specifična masa (g/cm<sup>3</sup>) = 3,21

Prikazan hemijski sastav je tipičan za CEM I i svi parametri odgovaraju standardu. Sadržaji MgO od 2,11 mas% i SO<sub>3</sub> od 3,15 mas% su manji od maksimalno dozvoljenih. Sadržaj SO<sub>3</sub> je povoljan sa aspekta sulfatne korozije. Gubitak žarenjem od 3,85 mas%, kao i sadržaj alkalija Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O koji su iznosili 0,55 mas%, odnosno 0,65 mas% su izuzetno povoljne vrednosti.

Toplota hidratacije uzorka CEM I iznosila je 28,42 kJ/g.

### 7.1.11. Rezultati mehaničkih karakteristika uzorka CEM I

Prema tehničkom listu, cement oznake CEM I ima veliku početnu čvrstoću na pritisak nakon 2 dana koja se kreće od 32 do 37 MPa, kao i veliku standardnu čvrstoću na pritisak nakon 28 dana čije su vrednosti od 57 do 61 MPa. Početak vremena vezivanja je između 100 i 180 minuta [147]. Ove vrednosti su potvrđene u sadašnjim istraživanjima gde su dobijene vrednosti od 30,63 MPa za pritisnu čvrstoću nakon 2 dana i 59,33 MPa za pritisnu čvrstoću nakon 28 dana. Vreme vezivanja od 86 minuta je bilo dosta kraće u odnosu na vrednost iz tehničkog lista, ali je u skladu sa Pravilnikom o kvalitetu cementa koji propisuje vreme vezivanja preko 60 minuta (tabela 7.1.11.1.) [108].

**Tabela 7.1.11.1.** Mehaničke karakteristike uzorka CEM I

CEM I	tehnički list	sadašnje ispitivanje
čvrstoća na pritisak, 2 dana	32 – 37 MPa	30,63 MPa
čvrstoća na pritisak, 28 dana	57 – 61 MPa	59,33 MPa
početak vremena vezivanja	100 – 180 min	86 min

### 7.1.12. Rezultati XRF analize uzorka CEM I

Rezultati XRF analize potvrdili su prisustvo kalcijuma i silicijuma u najvećem procentu, prikazano u **tabeli 7.1.12.1**. Dobijeni rezultati XRF analize su u skladu sa rezultatima hemijske analize date u **tabeli 7.1.10.1**.

**Tabela 7.1.12.1.** XRF analiza uzorka CEM I

hemijski element	konc./mas%
Mg	2,073
Al	3,512
Si	12,549
P	0,180
S	0,898
K	1,008
Ca	39,556
Ti	0,068
Cr	0,009
Mn	0,418
Fe	0,922
Ni	0,012
Cu	0,006
Zn	0,017
Sr	0,055

Sadržaj vlage u uzorku CEM I, specifična masa, pH vrednost, specifična površina, hemijska analiza, mehaničke karakteristike, XRF analiza, toplota hidratacije i vreme vezivanja je urađeno u *Laboratoriji za pripremu mineralnih sirovina, Laboratoriji za čvrsta goriva, Laboratoriji za geomehaniku Rudarskog instituta u Beogradu i Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu u Novom Sadu*, dok su ostale karakteristike uzorka CEM I preuzete iz tehničkog lista fabrike cementa Lafarge BFC d.o.o. Beočin.

### 7.1.13. Rezultati ispitivanja uzorka belita

Uzorak belita je bio bez vlage, što je i očekivano s obzirom na postupak dobijanja. Specifična površina od 21037,27 cm<sup>2</sup>/g je određena u laboratorijskim uslovima Blenovom aparaturom pri temperaturi okoline od 20°C, a takođe je očekivana jer su komponente koje ulaze u njegov sastav nano dimenzija.

### 7.1.14. Rezultati hemijske analize uzorka belita

Hemijski sastav uzorka novosintetizovanog belita prikazan je u **tabeli 7.1.14.1.**

**Tabela 7.1.14.1.** Hemijski sastav uzorka belita

mas%										
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
48,12	0,10	0,16	18,45	0,56	0,55	0,01	0,06	0,53	0,09	29,69
REAKCIJA : neutralna do slabo alkalna										

Specifična masa (g/cm<sup>3</sup>) = 2,34

Novosintetisani belitni cement proizveden je za potrebe ove doktorske disertacije u *Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu u Novom Sadu* sol-gel metodom (modifikovana sol-gel Pekini sinteza). U pitanju je sinteza na bazi lako dostupnih prekursora kao što su kalcijum-hidroksid i koloidna silica. Nakon sinteze sušenja, mlevenja i termičkog tretmana (800 °C) urađena je karakterizacija i dobijena je dominantna mineralna forma β-belit, a hemijski sastav je potvrdio prisustvo komponenti od kojih je dobijen. Izuzetno visoka vrednost parametra za gubitak žarenjem koja je iznosila 29,69 mas% može da utiče na sniženje hidraulične vrednosti cementa prema literaturnim podacima [91]. Toplota hidratacije belitnog cementa je bila niža od CEM I i iznosila je 27,01 kJ/g.

### 7.1.15. Rezultati XRF analize uzorka belita

Rezultati XRF analize su potvrdili prisustvo kalcijuma i silicijuma u najvećem procentu što je i prikazano u **tabeli 7.1.15.1.** Dobijeni rezultati XRF analize su u skladu sa rezultatima hemijske analize date u **tabeli 7.1.14.1.**

**Tabela 7.1.15.1.** XRF analiza uzorka belita

hemijski element	konc./mas%
Al	0,869
Si	19,816
S	0,019
Ca	30,558
Ti	0,006
Fe	0,100

## 7.2. Rezultati faze II eksperimentalnog rada

Nakon pripreme novih sistema maltera i negovanja u česmenskoj vodi u periodu od 28 dana, uzorci svih sistema su ispitani na mehaničke karakteristike. Sistemi koji su u ovom periodu hidratacije pokazali najbolje vrednosti pritiska i savojne čvrstoće ispitani su i nakon 240 dana negovanja u česmenskoj vodi. U dosadašnjim istraživanjima nije bilo potrebno pratiti geomehaničke karakteristike svih sistema jer su dobijene vrednosti služile kao putokaz za dalja laboratorijska istraživanja efekta samozaceljenja. Mehaničke karakteristike

sistema dobijenih u fazi II za uzorke standardnih prizmi su prikazane u **tabeli 7.2.1**, a za sisteme laboratorijskih prizmi u **tabeli 7.2.2**.

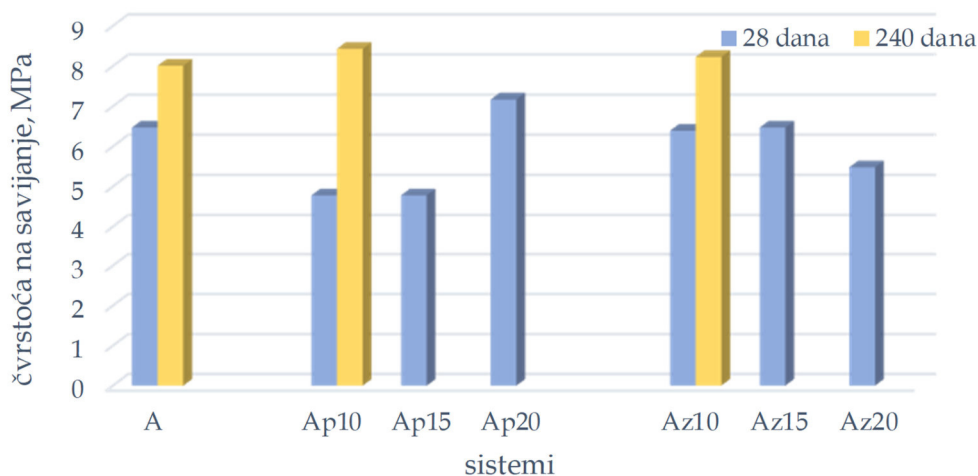
Vrednosti su prikazane i grafički u nastavku (**slike 7.2.1, 7.2.2, 7.2.3 i 7.2.4**).

**Tabela 7.2.1.** Fizičke i mehaničke karakteristike sistema faze II standardnih prizmi

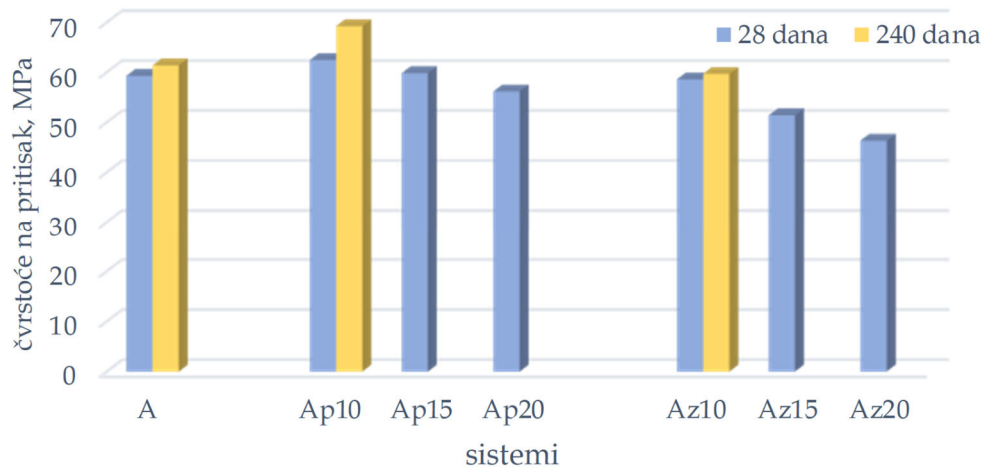
sistemi/čvrstoće	savojna na 28 dana, MPa	pritisna na 28 dana, MPa	savojna na 240 dana, MPa	pritisna na 240 dana, MPa
A	6,47	59,33	8,01	61,42
Ap <sub>10</sub>	4,78	62,5	8,43	69,25
Ap <sub>15</sub>	4,78	59,85	-	-
Ap <sub>20</sub>	7,17	56,20	-	-
Az <sub>10</sub>	6,39	58,61	8,23	59,71
Az <sub>15</sub>	6,47	51,42	-	-
Az <sub>20</sub>	5,48	46,35	-	-

**Tabela 7.2.2.** Mehaničke karakteristike sistema faze II laboratorijskih prizmi

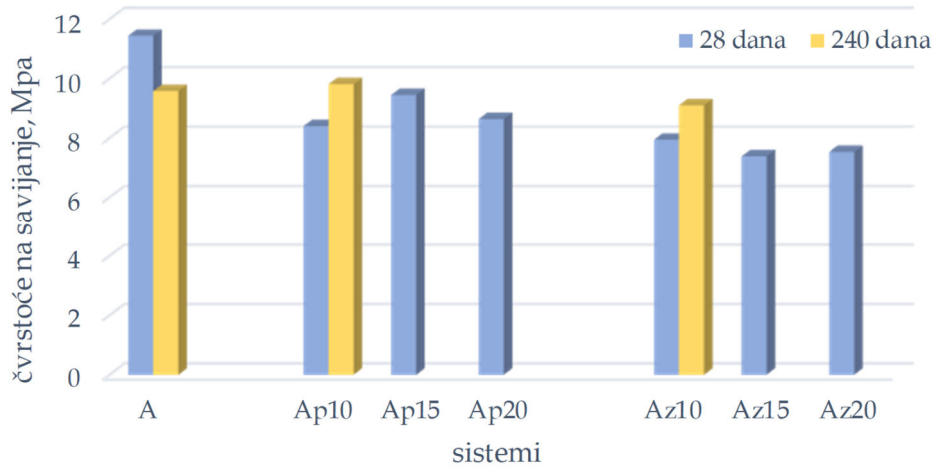
sistemi/čvrstoće	savojna na 28 dana, MPa	pritisna na 28 dana, MPa	savojna na 240 dana, MPa	pritisna na 240 dana, MPa
A	11,44	68,90	9,58	66,29
Ap <sub>10</sub>	8,4	52,45	9,81	61,75
Ap <sub>15</sub>	9,45	46,63	-	-
Ap <sub>20</sub>	8,64	38,98	-	-
Az <sub>10</sub>	7,94	41,08	9,10	53,07
Az <sub>15</sub>	7,38	43,97	-	-
Az <sub>20</sub>	7,53	38,01	-	-



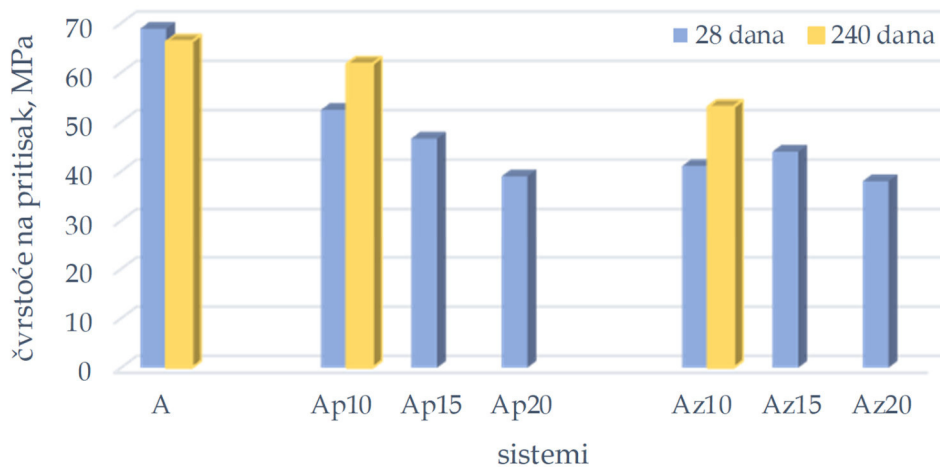
**Slika 7.2.1.** Čvrstoće na savijanje standardnih prizmi faze II



**Slika 7.2.2.** Čvrstoće na pritisak standardnih prizmi faze II



**Slika 7.2.3.** Čvrstoće na savijanje laboratorijskih prizmi faze II



**Slika 7.2.4.** Čvrstoće na pritisak laboratorijskih prizmi faze II

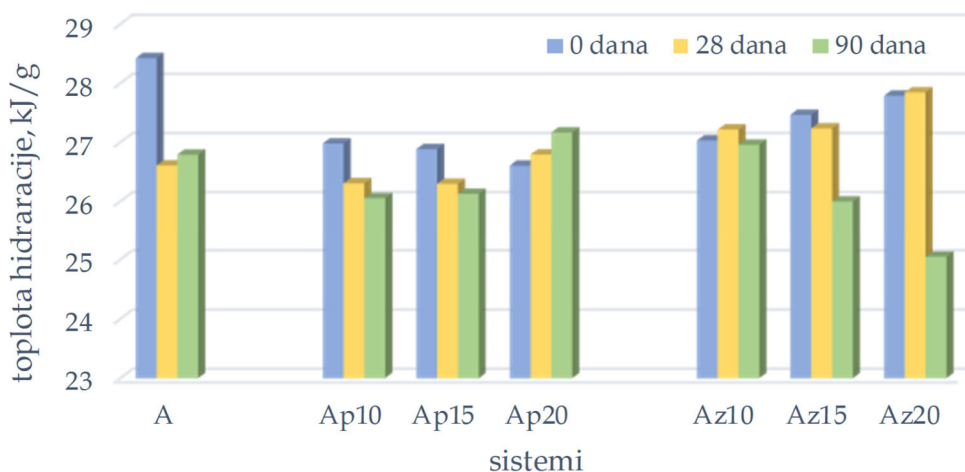
Čvrstoće na pritisak standardnih prizmi nakon 28 dana hidratacije u česmenkoj vodi date u **tabeli 7.2.1.** su se kretale između 46,35 i 62,5 MPa. Iz dijagrama prikazanog na **slici 7.2.2.** se jasno vidi da je sa povećanjem masenog udela mineralnog dodatka u novim sistemima alitnih cementa opadala čvrstoća na pritisak. Vrednosti čvrstoća na pritisak su rasle sa vremenom hidratacije i to je zabeleženo kod svih sistema analogno.

Vrednosti čvrstoće na pritisak kod laboratorijskih prizmi su se kretale od 38,01 MPa za sistem sa 10 mas% zgure do 52,45 MPa za sistem sa 10 mas% pepela, ako izuzmemo čist CEM I koji je imao vrednost od 68,90 MPa. Uporednom analizom dobijenih vrednosti za standardne i laboratorijske prizme može se zaključiti da rezultati pritisne čvrstoće sistema standardnih prizmi u potpunosti prate vrednosti pritisne čvrstoće sistema laboratorijskih prizmi. Dakle, uporedive su. Ovaj zaključak je bio dobar pokazatelj da se u narednim eksperimentima može u potpunosti osloniti na laboratorijske uzorke i uštedu materijala, čime se dalje istraživanje i rukovodilo.

Za sisteme ove faze je određena toplota hidratacije čije su vrednosti prikazane u **tabeli 7.2.3.** i grafički na **slici 7.2.5.**

**Tabela 7.2.3.** Vrednosti toplote hidratacije za sisteme alitnih maltera

sistemi/toplota hidratacije	početna vrednost (0 dana), kJ/g	vrednost nakon 28 dana, kJ/g	vrednost nakon 90 dana, kJ/g
A	28,42	26,60	26,79
Ap <sub>10</sub>	26,98	26,30	26,05
Ap <sub>15</sub>	26,88	26,30	26,12
Ap <sub>20</sub>	26,60	26,79	27,17
Az <sub>10</sub>	27,03	27,21	26,96
Az <sub>15</sub>	27,46	27,23	26,00
Az <sub>20</sub>	27,78	27,84	25,05



**Slika 7.2.5.** Toplota hidratacije alitnih sistema maltera

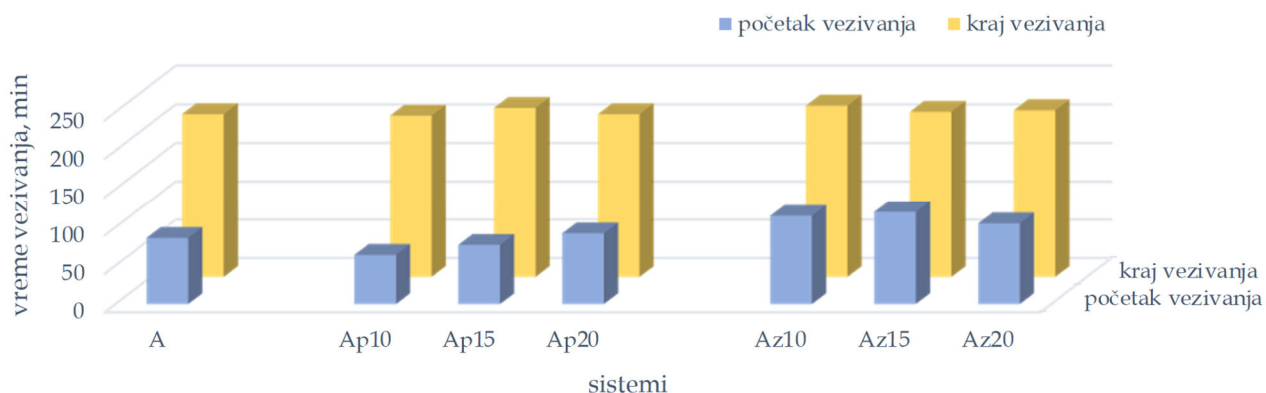
Dobijeni rezultati su pokazali da je vrednost toplote hidratacije čistog CEM I opadala sa vremenom. Kod sistema sa pepelom kao mineralnim dodatkom, početna vrednost toplote hidratacije je opadala sa povećanjem masenog udela ali sa vremenom ovaj trend je imao suprotan efekat. Nakon 90 dana hidratacije u česmenkoj vodi beležio se skok vrednosti

ovog parametra. Kod sistema koji su sadržali zguru kao mineralni dodatak vrednosti su bile slične kao kod sistema sa pepelom, tako da su u početnom periodu vrednosti beležile porast sa povećanjem masenog učešća mineralnog dodatka, dok je nakon 90 dana hidratacije u česmenskoj vodi vrednost toplote hidratacije bila veoma niska.

Vreme vezivanja koje je određeno za sve sisteme alitnih maltera je dato u **tabeli 7.2.4** i na dijagramu **slike 7.2.6**.

**Tabela 7.2.4.** Vreme vezivanja alitnih sistema

sistemi/vreme vezivanja	početak vezivanja, min	kraj vezivanja, min	ukupno vreme vezivanja, min
A	86	212	126
Ap <sub>10</sub>	64	210	146
Ap <sub>15</sub>	77	220	143
Ap <sub>20</sub>	92	212	120
Az <sub>10</sub>	115	223	108
Az <sub>15</sub>	120	215	95
Az <sub>20</sub>	105	217	112



**Slika 7.2.6.** Vreme vezivanja za alitne sisteme maltera

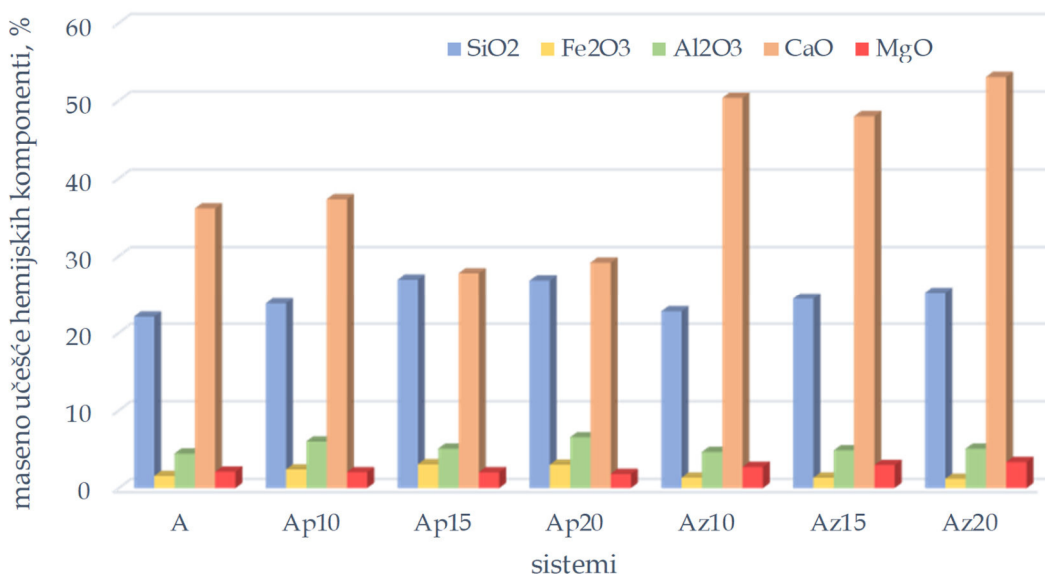
Kod svih sistema je bio zabeležen početak vezivanja iznad 60 minuta, mereno od momenta pravljenja cementne paste, što je upravo vrednost koju propisuje Pravilnik [108]. Iz prikazanih rezultata moglo se zaključiti da se sa povećanjem masenog udela pepela u sistemima maltera produžavalo vreme početka vezivanja u odnosu na čist CEM I, dok se ukupno vreme vezivanja smanjivalo. Kod sistema sa zguram vreme do početka vezivanja se povećavalo u uzorcima koji su sadržali do 15 mas% mineralnog dodatka, a sa daljim povećanjem masenog udela zgure vreme vezivanja se skraćivalo.

Hemijska analiza alitnih sistema maltera je data u **tabeli 7.2.5**, a najvažnijih hemijskih elemenata na **slici 7.2.7**.



Tabela 7.2.5. Hemijski sastav alitnih sistema

sistemi	mas%										
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
A	22,10	1,57	4,45	36,16	2,11	3,15	0,10	0,28	0,55	0,65	3,85
Ap <sub>10</sub>	23,83	2,41	6,01	37,34	2,05	3,06	0,09	0,32	0,80	0,75	3,69
Ap <sub>15</sub>	26,98	3,07	5,08	27,80	2,03	3,23	0,09	0,36	1,41	0,91	3,70
Ap <sub>20</sub>	26,86	3,02	6,54	29,17	1,83	2,86	0,06	0,34	0,59	0,74	3,55
Az <sub>10</sub>	22,80	1,36	4,66	50,37	2,73	3,62	0,09	0,26	0,46	0,82	3,63
Az <sub>15</sub>	24,45	1,34	4,87	48,02	2,97	3,41	0,06	0,26	0,71	0,87	3,45
Az <sub>20</sub>	25,26	1,20	5,08	53,08	3,35	3,22	0,03	0,26	0,47	0,69	3,31



Slika 7.2.7. Maseno učešće najvažnijih hemijskih komponenti po sistemima alitnih maltera

Rezultati hemijske analize su pokazali da je gubitak žarenjem u svim sistemima bio ispod vrednosti koju propisuje Pravilnik [108], a bile su niže i u odnosu na referentni CEM I. Sadržaj SO<sub>3</sub> je bio ispod granične vrednosti za ovu vrstu cementa u svim sistemima tako da ne postoji mogućnost od naknadnog nastanka sulfatne korozije. Sadržaji SiO<sub>2</sub> u sistemima su bili veći u odnosu na čist CEM I, a vrednosti su rasle sa povećanjem masenog učešća mineralnog dodatka. Razlog ovome je visok sadržaj silicijum dioksida u pepelu i zguri kao komponentama koje su ulazile u njihov sastav. Sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bio povećan u sistemima sa pepelom jer je u samom pepelu njegov sadržaj iznosio 11,40 mas%. Sadržaj CaO je bio dosta veći u sistemima sa zgurom, što je poticalo od same zguure u kojoj je bio prisutan sa čak 40,82 mas% što može negativno da utiče na stalnost zapremine ovih sistema cementa. Nije utvrđeno prisustvo hlorida što je od velikog značaja jer prema literaturnim podacima jer hloridi sa vodom stvaraju hlorovodoničnu kiselinu koja deluje agresivno na beton [62]. Pravilnik o kvalitetu cementa propisuje sadržaj masenog udela magnezijum oksida koji ne sme biti veći od 5 mas%, a što ispunjavaju svi sistemi ove faze eksperimenata. Prema tome, kod svih sistema ne postoji opasnost od zakasnele ekspanzije cementa. Ukupan sadržaj alkalija izražen kao Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O je bio prilično visok ali ove vrednosti nisu prelazile granične (<1,5), osim kod sistema sa 15 mas% mineralnog dodatka pepela i zguure. Prisustvo alkalija

u cementu može da dovede do kasnije reakcije sa agregatom u betonu što dovodi do smanjenja čvrstoće konstrukcije [62].

U **tabeli 7.2.6.** su date specifične mase alitnih sistema maltera i njihova pH vrednost.

**Tabela 7.2.6.** Specifične mase i pH vrednost alitnih sistema maltera

sistemi	specifična masa, g/cm <sup>3</sup>	pH vrednost
A	3,21	13
Ap <sub>10</sub>	3,14	13
Ap <sub>15</sub>	3,21	12
Ap <sub>20</sub>	3,13	12
Az <sub>10</sub>	3,15	12
Az <sub>15</sub>	3,35	13
Az <sub>20</sub>	3,15	12

Specifična masa alitnih sistema se kretala od 3,14 do 3,35 g/cm<sup>3</sup>, a to navodi na zaključak da mineralni dodaci koji imaju specifične mase 2,1 g/cm<sup>3</sup> (pepeo) odnosno 2,91 g/cm<sup>3</sup> (zgura) ne utiču na promenu ove vrednosti u cementnim mešavinama. Reakcija je bila jako alkalna za sve sisteme.

Analogno zaključcima ovog dela eksperimentalnog rada za nastavak istraživanja su odabrani sistemi sa najpovoljnijim hemijskim sastavom i najvećim vrednostima čvrstoće na pritisak nakon 28 dana hidratacije, a to su sistemi koji sadrže zamenski 10 mas% mineralnih dodataka (pepela/zgure). Ovi sistemi imaju najkraće vreme vezivanja i povoljnu toplotu hidratacije.

### 7.3. Rezultati faze III eksperimentalnog rada

Uzorci standardnih i laboratorijskih dimenzija belitnih sistema maltera su nakon negovanja u česmenskoj vodi (28 dana hidratacije), ispitani na mehaničke karakteristike. Posle 240 dana negovanja u česmenskoj vodi, na pritisnu i savojnu čvrstoću su ispitane samo laboratorijske prizme.

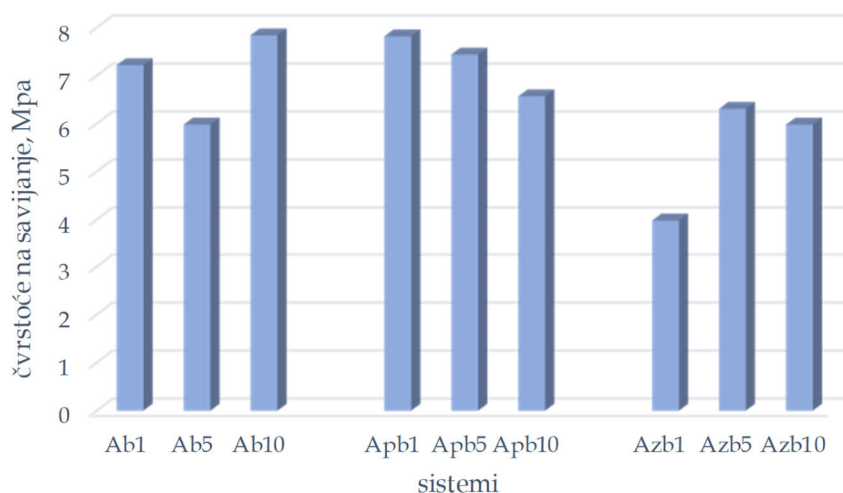
Rezultati su prikazani tabelarno i grafički u nastavku (**tabela 7.3.1.** i **7.3.2.**, **slike 7.3.1.**, **7.3.2.**, **7.3.3.** i **7.3.4.**).

**Tabela 7.3.1.** Fizičke i mehaničke karakteristike sistema faze III standardnih prizmi (sistemi sa belitom)

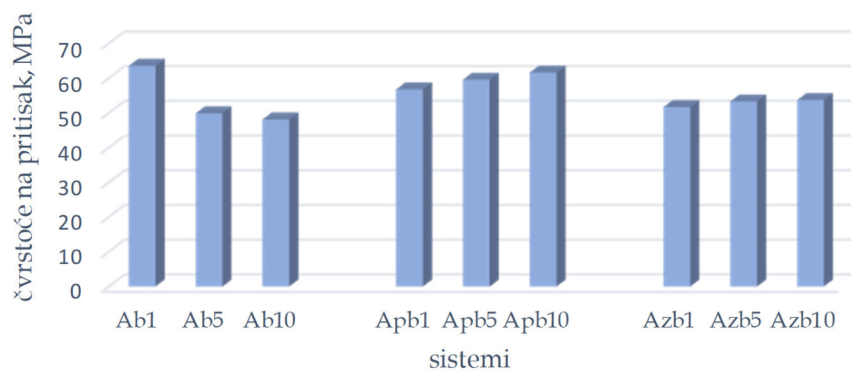
sistemi/čvrstoće	savojna čvrstoća na 28 dana, MPa	pritisna čvrstoća na 28 dana, MPa
Ab <sub>1</sub>	7,22	63,58
Ab <sub>5</sub>	5,98	49,89
Ab <sub>10</sub>	7,84	48,11
Apb <sub>1</sub>	7,82	56,78
Apb <sub>5</sub>	7,44	59,58
Apb <sub>10</sub>	6,57	61,62
Azb <sub>1</sub>	3,98	51,68
Azb <sub>5</sub>	6,31	53,29
Azb <sub>10</sub>	5,98	53,72

**Tabela 7.3.2.** Mehaničke karakteristike sistema faze III laboratorijskih prizmi (sistemi sa belitom)

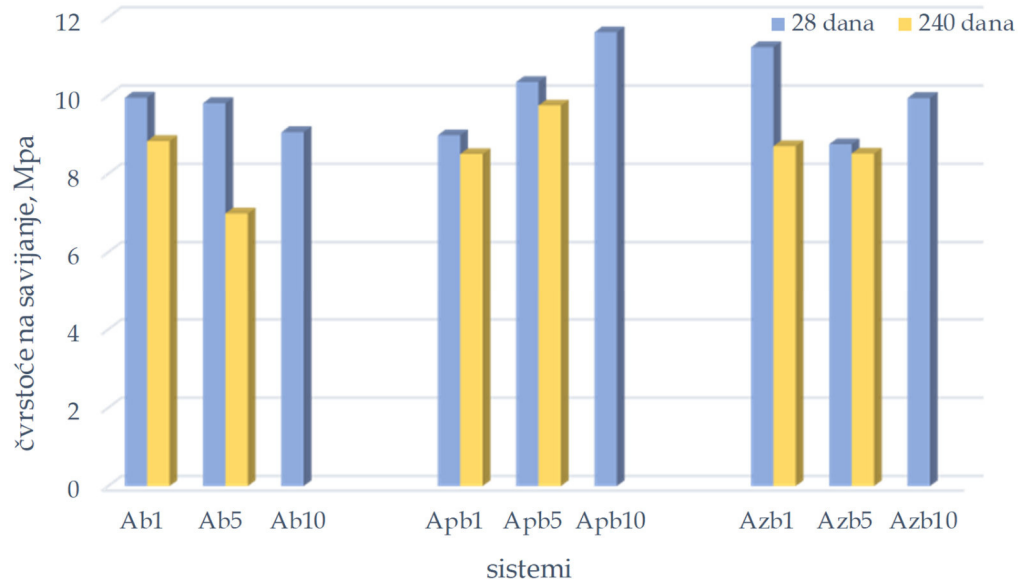
sistemi/čvrstoće	svojna čvrstoća na 28 dana, MPa	pritisna čvrstoća na 28 dana, MPa	svojna čvrstoća na 240 dana, MPa	pritisna čvrstoća na 240 dana, MPa
Ab <sub>1</sub>	9,95	69,60	8,84	56,42
Ab <sub>5</sub>	9,81	66,85	6,99	51,01
Ab <sub>10</sub>	9,07	57,03	-	-
Apb <sub>1</sub>	8,99	73,95	8,51	61,96
Apb <sub>5</sub>	10,35	76,22	9,75	62,34
Apb <sub>10</sub>	11,62	77,10	-	-
Azb <sub>1</sub>	11,24	78,01	8,71	52,94
Azb <sub>5</sub>	8,76	60,69	8,52	57,40
Azb <sub>10</sub>	9,94	58,50	-	-



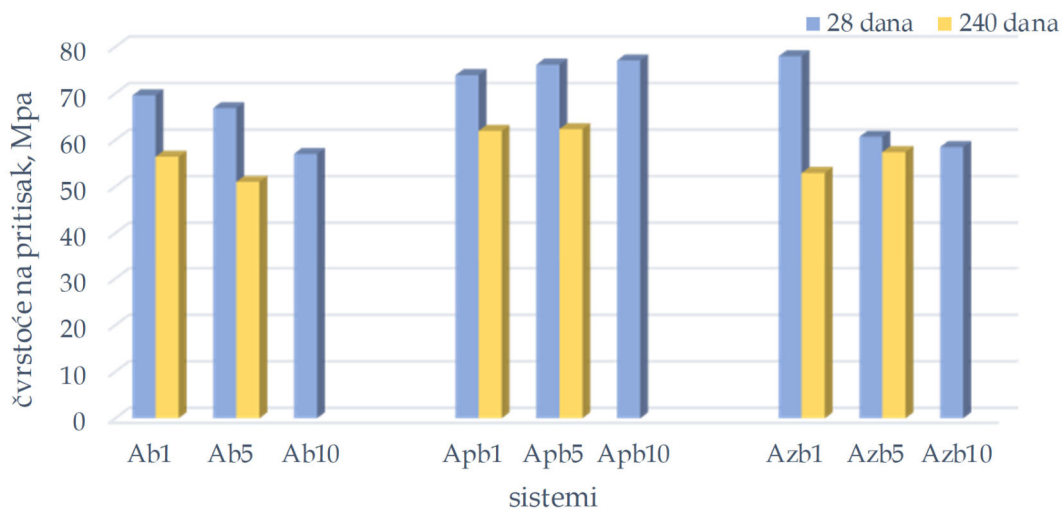
**Slika 7.3.1.** Čvrstoće na savijanje standardnih prizmi faze III nakon 28 dana hidratacije u česmenjskoj vodi



**Slika 7.3.2.** Čvrstoće na pritisak standardnih prizmi faze III nakon 28 dana hidratacije u česmenjskoj vodi



**Slika 7.3.3.** Čvrstoće na savijanje laboratorijskih prizmi faze III



**Slika 7.3.4.** Čvrstoće na pritisak laboratorijskih prizmi faze III

Kada su u pitanju sistemi maltera sa dodatkom belita, vrednosti čvrstoće na pritisak nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi su se kretale od 48,11 do 63,58 MPa za standardne prizme. Uočavao se pad vrednosti pritisnih čvrstoća sa povećanjem masenog udela belita u sistemima bez mineralnih dodataka, dok je kod sistema koji su sadržali i mineralne dodatke zabeleženo povećanje pritisne čvrstoće sa porastom masenog udela belita.

Pritisne čvrstoće laboratorijskih prizmi za sisteme nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi su bile između 57,03 MPa i 78,01 MPa. Vrednosti nakon 240 dana hidratacije u česmenskoj vodi su bile u opsegu od 51,01 MPa do 62,34 MPa.

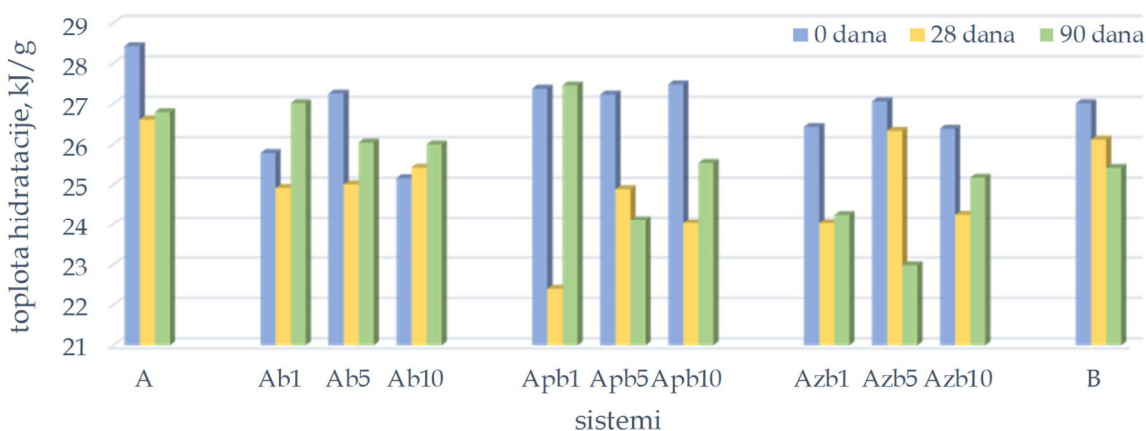
Vrednosti pritisnih čvrstoća standardnih i laboratorijskih prizmi imale su identičan trend što još jednom potvrđuje zaključak iz prethodne faze eksperimenata. Ovaj fenomen je potvrđen kako za vrednosti pritisnih čvrstoća nakon 28 dana hidratacije tako i na osnovu vrednosti nakon 240 dana negovanja u česmenskoj vodi za uzorke laboratorijskih prizmi.

Povećanjem vremena hidratacije maltera sa belitom, uočavalo se smanjenje pritisnih čvrstoća kod svih sistema. Veoma važno je napomenuti da su čvrstoće na pritisak u početku hidratacije bile niske kod belitnih maltera i da se može očekivati da čvrstoće na pritisak alitnih i belitnih maltera budu uporedive tek nakon godinu dana očvršćavanja.

Vrednosti toplote hidratacije dobijene u uređaju kalorimetarske bombe za sisteme sa belitom ove faze su prikazane tabelarno i grafički (**tabela 7.3.3.** i **slika 7.3.5.**).

**Tabela 7.3.3.** Vrednosti toplote hidratacije za belitne sisteme

sistemi/toplota hidratacije	početna vrednost (0 dana), kJ/g	vrednost nakon 28 dana, kJ/g	vrednost nakon 90 dana, kJ/g
A	28,42	26,60	26,79
Ab <sub>1</sub>	25,78	24,91	27,01
Ab <sub>5</sub>	27,25	25,00	26,03
Ab <sub>10</sub>	25,15	25,42	25,99
Apb <sub>1</sub>	27,37	22,40	27,45
Apb <sub>5</sub>	27,22	24,88	24,11
Apb <sub>10</sub>	27,48	24,03	25,53
Azb <sub>1</sub>	26,42	24,02	24,24
Azb <sub>5</sub>	27,05	26,32	22,97
Azb <sub>10</sub>	26,38	24,25	25,17
B	27,01	26,11	25,41



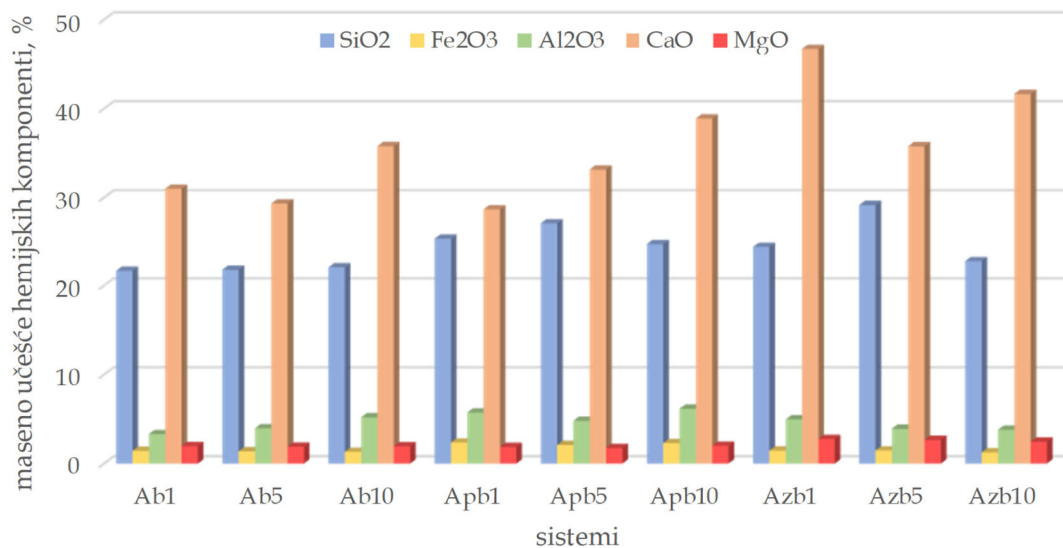
**Slika 7.3.5.** Toplota hidratacije belitnih sistema

Vrednosti toplote hidratacije za sisteme sa belitom su opadale sa vremenom. Na osnovu dijagrama moglo se zaključiti da u sistemima CEM I-belit bez mineralnog dodatka maseni udeo belita nije imao veći uticaj na toplotu hidratacije. Takav trend je bio i kod sistema sa mineralnim dodacima ali samo u početnoj fazi. Za period nakon 28 dana hidratacije sistemi sa 5 mas% belita pokazivali su veće vrednosti u odnosu na sisteme sa 1 i 10 mas% belita dok je za period nakon 90 dana hidratacije situacija obrnuta, pa su vrednosti sa 5 mas% belita imale niže vrednosti toplote hidratacije u odnosu na ostale sisteme.

Hemijski sastav belitnih sistema maltera je dat u **tabeli 7.3.4.**, a najvažnije hemijske komponente na **slici 7.3.6.**

Tabela 7.3.4. Hemijski sastav belitnih sistema maltera

sistemi	mas%										
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	gubitak žarenjem
Ab <sub>1</sub>	21,79	1,45	3,31	31,01	1,97	3,28	0,12	0,26	0,75	0,70	4,39
Ab <sub>5</sub>	21,90	1,38	3,97	29,34	1,91	3,17	0,09	0,26	1,11	0,69	5,25
Ab <sub>10</sub>	22,17	1,33	5,21	35,80	1,95	4,51	0,09	0,28	1,12	0,71	6,63
Apb <sub>1</sub>	25,39	2,37	5,74	28,70	1,87	3,08	0,12	0,32	1,22	0,48	3,96
Apb <sub>5</sub>	27,12	2,09	4,82	33,16	1,75	2,99	0,09	0,28	1,57	0,75	5,07
Apb <sub>10</sub>	24,78	2,30	6,17	38,90	2,01	3,06	0,09	0,30	0,90	0,73	6,52
Azb <sub>1</sub>	24,47	1,47	4,97	46,72	2,77	3,40	0,06	0,26	0,70	1,36	3,97
Azb <sub>5</sub>	29,17	1,48	3,92	35,78	2,67	2,34	0,06	0,26	0,70	0,95	4,92
Azb <sub>10</sub>	22,87	1,27	3,81	41,66	2,47	2,56	0,12	0,26	0,86	0,67	6,22



Slika 7.3.6. Maseno učešće najvažnijih hemijskih komponenti po sistemima belitnih maltera

Dobijeni rezultati hemijske analize belitnih sistema maltera pokazali su da su vrednosti gubitka žarenjem rastle sa povećanjem masenog udela belita tako da u sistemima sa 5 i 10 mas% vrednost nije bila u skladu sa uslovima Pravilnika [108] što može da utiče na sniženje hidraulične vrednosti cementa. Sadržaj SO<sub>3</sub> je bio izvan dozvoljenih vrednosti samo u sistemu sa 10 mas% bez mineralnog dodatka. U sistemima bez mineralnih dodataka vrednost silicijum dioksida su rastle sa povećanjem masenog udela belita, dok je u sistemima sa dodatkom pepela i zgure ova vrednost imala trend porasta do 5 mas%, a sa daljim dodatkom belita vrednost je naglo opadala. Kao u alitnim sistemima tako i u belitnim sistemima sa pepelom zabeležena je veća vrednost sadržaja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja potiče od pepela koji je ulazio u sastav ovih sistema. Vrednosti CaO su bile blago povećane u sistemima sa zguroom u odnosu na ostale sisteme, i to može uticati na stalnost zapremine, dok je vrednost MgO bila u dozvoljenim granicama za sve sisteme. Sadržaj alkalija je bio u visokim vrednostima za sve sisteme, a naročito u sistemu pepela sa 5 mas% belita i sistemu zgure i 1 mas.% belita i ovde može da se očekuje reakcija sa agregatom u betonu. Prisustvo hlorida nije zabeleženo u ovim sistemima.

U **tabeli 7.3.5.** su prikazane dobijene vrednosti za specifične mase i izmerena pH vrednost svih belitnih sistema maltera koji su pripremljeni u ovoj fazi eksperimentalnog rada.

**Tabela 7.3.5.** Specifične mase i pH vrednost belitnih sistema maltera

sistemi	specifična masa, g/cm <sup>3</sup>	pH vrednost
Ab <sub>1</sub>	3,12	12
Ab <sub>5</sub>	3,12	13
Ab <sub>10</sub>	3,20	12
Apb <sub>1</sub>	3,06	13
Apb <sub>5</sub>	3,15	13
Apb <sub>10</sub>	3,02	13
Azb <sub>1</sub>	3,15	13
Azb <sub>5</sub>	3,17	13
Azb <sub>10</sub>	3,12	13

Specifična masa kod svih sistema sa belitom je imala vrednost od 3,02 do 3,20 g/cm<sup>3</sup>. Zamenski dodaci u CEM I u ovoj fazi eksperimentalnog rada nisu uticali mnogo na specifičnu masu novih malternih mešavina. Reakcija je bila jako alkalna za sve sisteme.

## 7.4. Rezultati faze IV eksperimentalnog rada

U toku autogenog zaceljivanja produženom hidratacijom deo uzoraka svih alitnih i belitnih sistema maltera je negovan u česmenskoj, a deo u Dunavskoj vodi. Njihov sastav je dat u **tabelama 6.1.2.1.1.** i **6.1.3.1.** Dunavska voda je odabrana za eksperimentalna ispitivanja na osnovu činjenice da je reka Dunav druga po dužini reka u Evropi, a prema saznanjima iz dostupne literature nije do sada korišćena u istraživanjima.

Voda u kojoj su uzorci negovani je bila česmenska, a korišćena je i za pripremu svih sistema maltera. Za sadašnja istraživanja su potvrđeni samo osnovni parametri, odnosno prisustvo fluorida, hlorida, nitrata i sulfata. Rezultati analize su dati u nastavku (**tabela 7.4.1.**).

**Tabela 7.4.1.** Analiza česmenske vode [150]

parametar	fluoridi	hloridi	nitrati	sulfati
izmerena vrednost, mg/l	0,0835	15,9137	3,5152	19,8292
referentna vrednost, mg/l *	1,2	250	50	250

\* **Legenda:** Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće „Sl. list SRJ”, br. 42/98 i 44/99 i „Sl. glasnik RS”, br. 28/19 [183]

Dunavska voda je ispitana na: pH vrednost, ukupni azot, ukupni fosfor, ukupni organski ugljenik, amonijak, nitrati, nitrite, hloride, HPK, BPK<sub>5</sub>, sulfati, fosfati, rastvoreni kiseonik, fluoride, hrom šestovalentni, kalcijum, magnezijum, mangan, olovo, cink, hrom ukupni, kadmijum, bakar, živu, arsen, gvožđe (**tabela 7.4.2.**).

Tabela 7.4.2. Analiza Dunavske vode [151]

parametar	pH	ukupni azot	ukupni fosfor	ukupni organski ugljenik	amonijak	nitrati	nitriti	HPK	BPK <sub>5</sub>
izmerena vrednost, mg/l	8,47	1,35	0,047	1,89	<0,078	1,317	0,019	8,0	1,2
referentna vrednost, mg/l	6,5-8,5	2,0	0,2	5,0	0,3	3,0	0,03	15	5,0

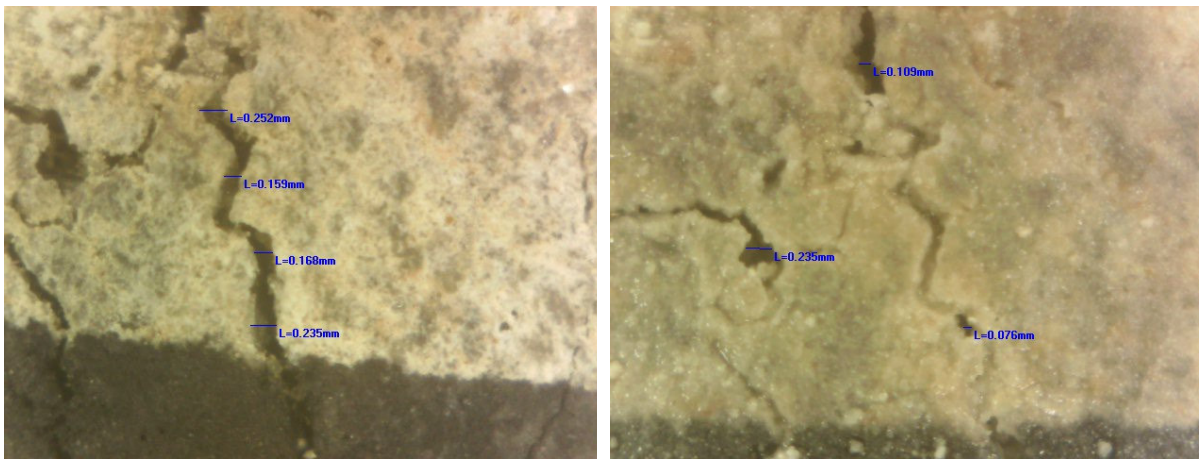
parametar	sulfati	fosfati	rastvoreni kiseonik	fluoridi	hrom šestovalentni	kalcijum	magnezijum
izmerena vrednost, mg/l	37,38	0,044	8,86	<0,5	<0,1	53,0	12,86
referentna vrednost, mg/l	100	0,1	7,0	-	0,1	-	-

parametar	mangan	olovo	cink	hrom ukupni	kadmijum	bakar	živa	arsen	gvožđe
izmerena vrednost, md/l	0,01	<0,01	<0,03	<0,006	0,0009	<0,02	<0,0003	<0,01	0,122
referentna vrednost, mg/l	0,1	0,05	0,7	0,05	0,005	0,022	0,001	0,01	0,5

Analizom česmenske i Dunavske vode koje su korišćene u eksperimentima utvrđeno je prisustvo svih ispitivanih parametara u vrednostima ispod maksimalno dozvoljenih odnosno referentnih vrednosti tako da se ne očekuje njihov negativan uticaj na karakteristike smeše maltera.

Svi mikroskopski snimci promena na pukotinama ispitanih uzoraka u toku autogenog samozaceljenja su zabeleženi prenosnim mikroskopom i prikazani u tabelama od 1.1. do 1.4. datim u Prilogu 1 ove doktorske disertacije, dok je na slici 7.4.1. izdvojen mikroskopski snimak jednog uzorka (CEM I) sa načinom merenja pukotine. Na slikama su vidljive širine pukotina odmah nakon nastanka i u uslovima produžene hidratacije nakon 240 dana u obe vode. Na osnovu srednje vrednosti širine pukotina pre i nakon perioda produžene hidratacije dobijena je efikasnost zaceljenja za sve sisteme i alitnih i belitnih maltera (tabele 7.4.3. do 7.4.6. i slike 7.4.2. do 7.4.5.).





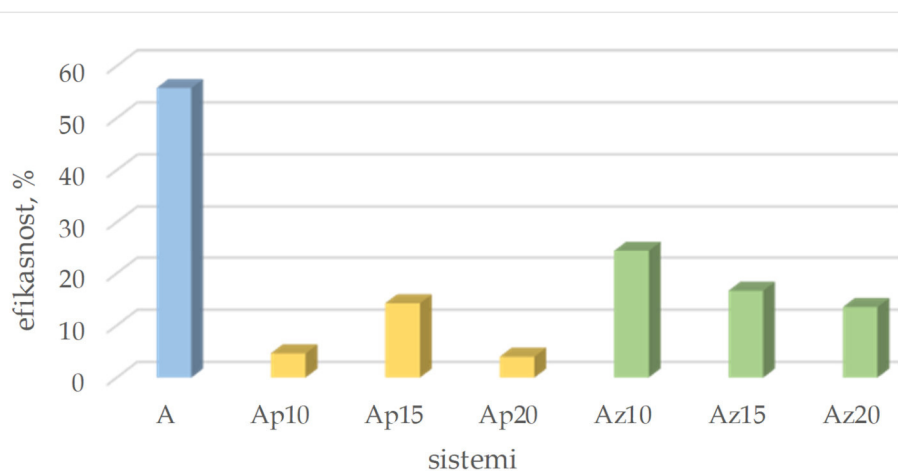
0 dana

240 dana

Slika 7.4.1. Mikroskopski snimci uzorka CEM I sa načinom meranja pukotine

Tabela 7.4.3. Srednja vrednost širine pukotina alitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi i efikasnost zaceljenja

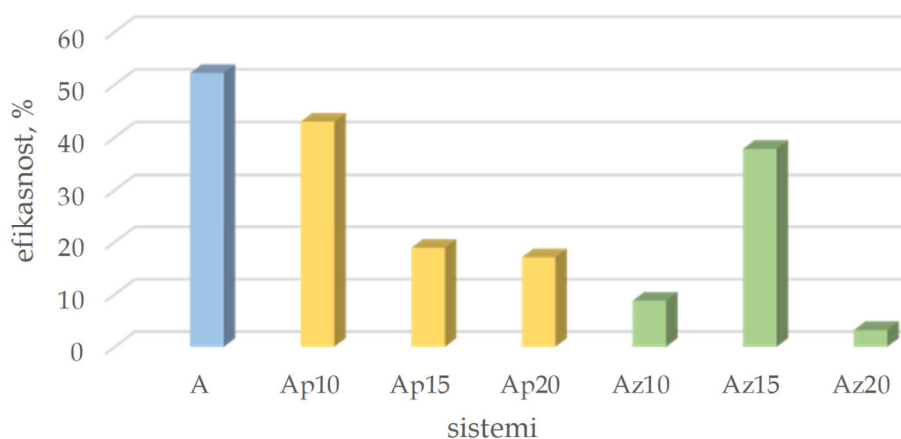
sistemi/zaceljenje	početna širina, mm	širina nakon 240 dana, mm	efikasnost, %
A	0,21	0,09	55,75
Ap <sub>10</sub>	0,537	0,512	4,66
Ap <sub>15</sub>	0,47	0,403	14,26
Ap <sub>20</sub>	0,4	0,38	4,00
Az <sub>10</sub>	0,51	0,38	24,51
Az <sub>15</sub>	0,654	0,545	16,67
Az <sub>20</sub>	0,77	0,67	13,54



Slika 7.4.2. Efikasnost samozaceljenja alitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi

**Tabela 7.4.4.** Srednja vrednost širine pukotina alitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi i efikasnost zaceljenja

sistemi/zaceljenje	početna širina, mm	širina nakon 240 dana, mm	efikasnost, %
A	0,315	0,147	52,21
Ap <sub>10</sub>	0,235	0,134	42,98
Ap <sub>15</sub>	0,397	0,319	18,89
Ap <sub>20</sub>	0,378	0,311	17,06
Az <sub>10</sub>	0,596	0,546	8,76
Az <sub>15</sub>	0,621	0,386	37,84
Az <sub>20</sub>	0,537	0,520	3,17

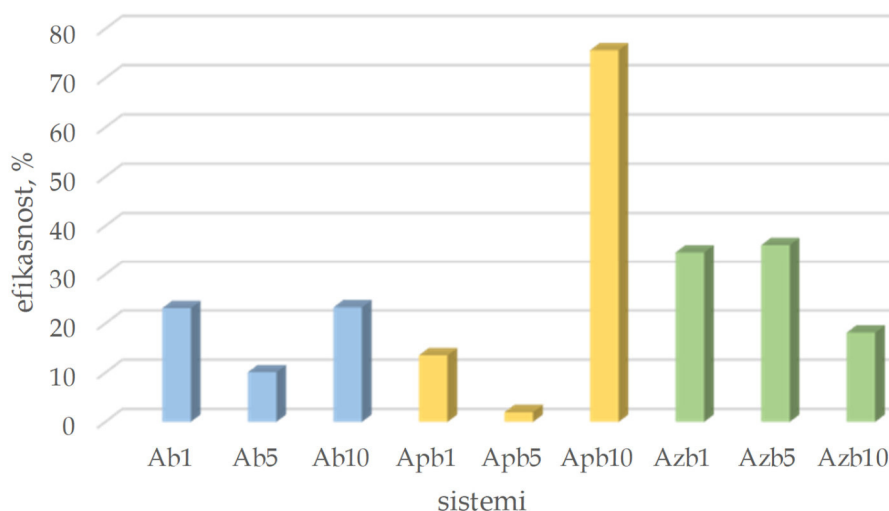


**Slika 7.4.3.** Efikasnost samozaceljenja alitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi

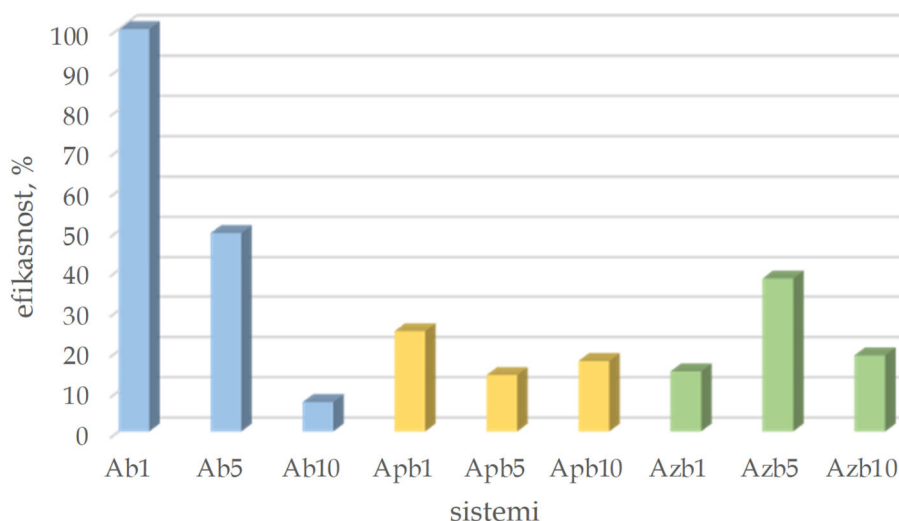
Kod alitnih sistema maltera najveće zaceljenje je bilo u sistemu CEM I i to u obe vode. Sistemi sa 10 mas% i 20 mas% pepela pokazali su bolje zaceljenje u Dunavskoj vodi nego u česmenskoj dok kod sistema sa 15 mas% pepela vrsta vode nije imala uticaj na zaceljenje. Sistemi sa 10 mas% i 20 mas% zgre su bolje zacelili u čemenskoj vodi dok je sistem sa 15 mas% zgre imao veću efikasnost u Dunavskoj vodi. Potvrđeno je po literaturnim podacima da efikasnost zavisi od veličine pukotine, tako da se u sistemima gde su bile manje početne pukotine beleži bolja efikasnost. [161]. Kod sistema koji je po sastavu CEM I bez mineralnih dodataka, u pojedinim delovima pukotine zaceljenje je bilo potpuno, a to se odnosi na početnu širinu pukotina do 0,315 mm negovanih u Dunavskoj vodi i pukotinu širine 0,21 mm kod negovanja uzorka u česmenskoj vodi. Prema literaturnim podacima za ovaj fenomen su zaslužne nehidrirane čestice cementa [49, 161].

**Tabela 7.4.5.** Srednja vrednost širine pukotina belitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi i efikasnost zaceljenja

sistemi/zaceljenje	početna širina, mm	širina nakon 240 dana, mm	efikasnost, %
Ab <sub>1</sub>	0,453	0,349	23,10
Ab <sub>5</sub>	0,394	0,352	10,07
Ab <sub>10</sub>	0,361	0,277	23,27
Apb <sub>1</sub>	0,516	0,447	13,51
Apb <sub>5</sub>	0,822	0,806	1,95
Apb <sub>10</sub>	0,229	0,109	75,66
Azb <sub>1</sub>	0,347	0,227	34,60
Azb <sub>5</sub>	0,374	0,243	36,10
Azb <sub>10</sub>	0,246	0,201	18,13

**Slika 7.4.4.** Efikasnost samozaceljenja belitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi**Tabela 7.4.6.** Srednja vrednost širine pukotina belitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi i efikasnost zaceljenja

sistemi/zaceljenje	početna širina, mm	širina nakon 240 dana, mm	efikasnost, %
Ab <sub>1</sub>	0,479	0,00	100,00
Ab <sub>5</sub>	0,118	0,059	49,42
Ab <sub>10</sub>	0,609	0,566	7,27
Apb <sub>1</sub>	0,151	0,112	24,85
Apb <sub>5</sub>	0,428	0,365	13,98
Apb <sub>10</sub>	0,903	0,743	17,44
Azb <sub>1</sub>	0,679	0,578	14,87
Azb <sub>5</sub>	0,456	0,283	37,92
Azb <sub>10</sub>	0,204	0,165	18,85



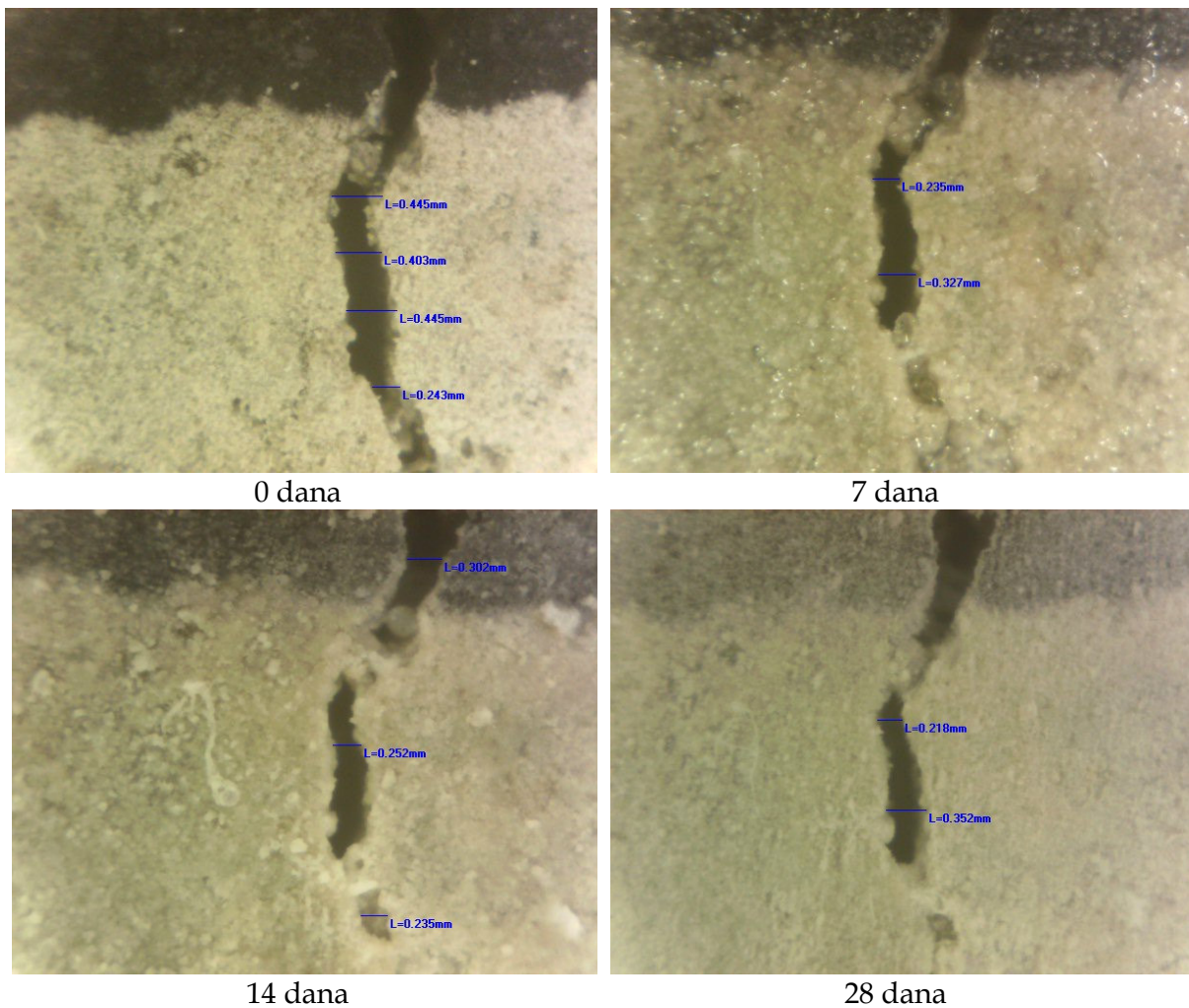
**Slika 7.4.5.** Efikasnost samozaceljenja belitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi

Na osnovu dobijenih vrednosti (**tabele 7.4.5. i 7.4.6.**) moglo se zaključiti da je efikasnost zaceljenja belitnih sistema maltera sa zgurom bila ista i u Dunavskoj i u česmenskoj vodi. Pukotine širine od 0,204 mm do 0,679 mm su zacelile do 37,92 %. Svi belitni sistemi sa dodatkom pepela u Dunavskoj vodi imali su efekat zaceljenja koji nije zavisio od masenog udela belita, dok se u česmenskoj vodi izdvojio sistem sa 10 mas% belita u kome je zabeleženo potpuno zaceljenje pukotine širine do 0,09 mm. Belitni sistemi bez mineralnog dodatka imali su bolju efikasnost u Dunavskoj vodi, gde je pukotina širine 0,479 mm potpuno popunjena.

## 7.5. Rezultati V faze eksperimentalnog rada

Za eksperiment zamozaceljenja delovanjem 10 mas% suspenzije belita izdvojeni su svi sistemi koji su u svom sastavu sadržali belit da bi se pratila efikasnost u odnosu na maseni udeo belita. Sastav sistema je prikazan u **tabeli 6.1.3.1.** S obzirom da se maseno učešće belita u sistemima maltera kretalo do 10 mas% tako je i za suspenziju odabrana ista koncentracija od 10 mas%.

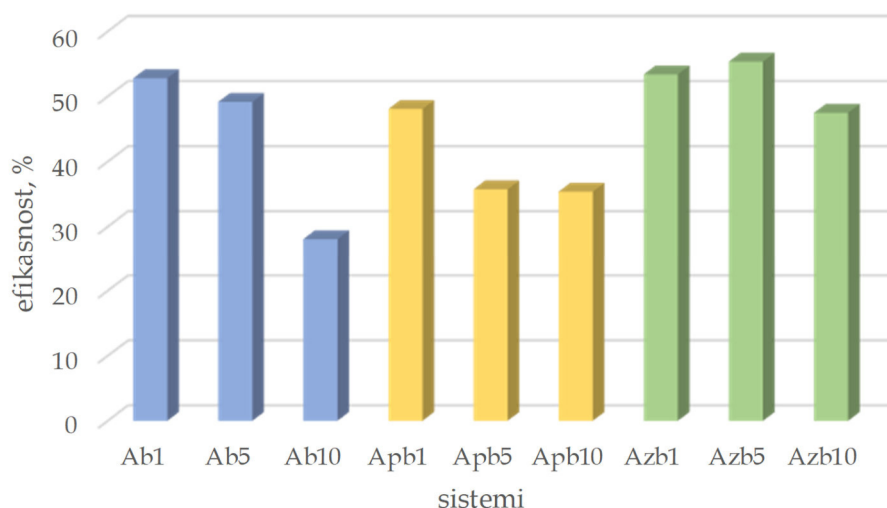
Samozaceljenje pukotina dejstvom 10 mas% suspenzije belita je praćeno prenosnim mikroskopom nakon 7, 14 i 28 dana od postavke eksperimenta. Kontrolno su pukotine snimljene i nakon 150 dana jer se po literaturnim podacima belitna komponenta maltera odlikuje sporom brzinom reakcije [76]. Svi mikroskopski snimci su dati u **tabelama 2.1. i 2.2. Priloga 2** doktorske disertacije, dok je na **slici 7.5.1.** izdvojen mikroskopski snimak jednog uzorka (Ab<sub>1</sub>) sa načinom merenja pukotine. U **tabeli 7.5.1.** su prikazane srednje vrednosti širine pukotina i efikasnost po sistemima standardnih prizmi. Vrednosti su date i grafički na **slici 7.5.2.**



**Slika 7.5.1.** Mikroskopski snimci uzorka Ab<sub>1</sub> sa načinom meranja pukotine

**Tabela 7.5.1.** Srednja vrednost širine pukotina sistema standardnih prizmi tokom delovanja suspenzije belita i efikasnost zaceljenja

sistemi/zaceljenje	početna širina, mm	širina nakon 7 dana, mm	širina nakon 14 dana, mm	širina nakon 28 dana, mm	širina nakon 150 dana, mm	efikasnost, %
Ab <sub>1</sub>	0,445	0,327	0,252	0,21		52,81
Ab <sub>5</sub>	0,478	0,394	0,294	0,285	0,243	49,16
Ab <sub>10</sub>	0,21	0,16	0,16	0,159	0,151	28,10
Apb <sub>1</sub>	0,21	0,126	0,109			48,10
Apb <sub>5</sub>	0,235	0,193	0,151	0,151		35,74
Apb <sub>10</sub>	0,26	0,227	0,176	0,168		35,38
Azb <sub>1</sub>	0,487	0,336	0,294	0,227		53,39
Azb <sub>5</sub>	0,168	0,067	0,092	0,084	0,075	55,36
Azb <sub>10</sub>	0,16	0,117	0,092	0,117	0,084	47,50



**Slika 7.5.2.** Efikasnost samozaceljenja delovanjem suspenzije belita na pukotine standardnih prizmi

Na osnovu vrednosti koje su zabeležene prenosnim mikroskopom, efikasnost zaceljenja standardnih prizmi u suspenziji belita se kretala od 28,10 % do 55,36 %, a moglo se zaključiti da je najbolji učinak suspenzije je ostvaren na sistemima koji su sadržali zguru kao mineralni dodatak gde je početna širina pukotina od 0,168 mm smanjena na 0,075 mm nakon 150 dana negovanja u suspenziji. Nakon 150 dana negovanja u suspenziji uočene su promene i na sistemima bez mineralnog dodatka ali sa 5 i 10 mas% belita. U sistemima koji su sadržali pepeo kao mineralni dodatak uočene su najmanje promene odnosno najmanja je efikasnost zaceljenja. Ovim istraživanjem je dobijeno da su pukotine širine do 0,45 mm zacelile preko 50 % u sistemima sa zgurom kao mineralnim dodatkom i u sistemima bez mineralnog dodatka. Dobijene rezultate potvrđuju i rezultati drugih istraživača, tako npr. Choi i saradnici (2017) koji su u svojim istraživanjima koristili suspenziju bakterija su ostvarili efikasnost čak do 80 % za pukotine početnih širina koje su se kretale između 0,52 mm i 1,1 mm [159].

Za razliku od standardnih prizmi kod kojih su pukotine bile dubinske i prodirale kroz uzorak, kod laboratorijskih prizmi je dizajn pukotina bio površinski, bez destrukcije unutrašnjosti uzorka, tako da kod većine uzoraka dubina nije prelazila 0,5 mm. Iz tog razloga je i očekivan dobijeni rezultat zaceljenja koji je potpun u svim sistemima.

## 7.6. Rezultati VI faze eksperimentalnog rada

Za bio-indukovano zaceljenje pukotina suspenzijom bakterijske kulture u ovoj fazi eksperimentalnog rada, odabrani su sistemi maltera prethodnih faza istraživanja (**tabela 7.6.1.**), a zaceljenje je praćeno snimanjem prenosnim mikroskopom nakon 7, 14 i 28 dana negovanja u posebnim uslovima, **tabela 7.6.2.** Odabrani uzorci su tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja negovani na pet načina kao što je dato u **tabeli 7.6.2.**

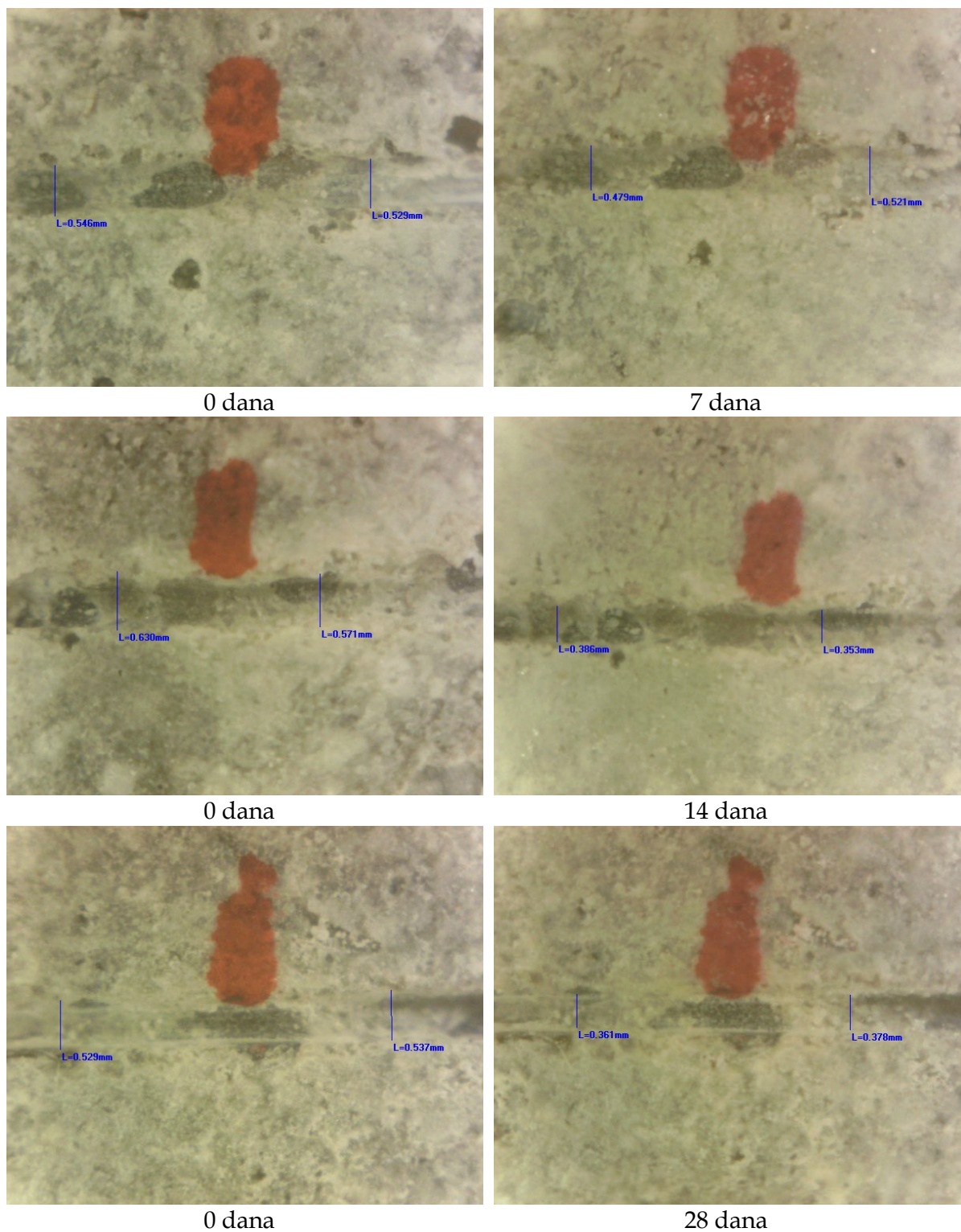
**Tabela 7.6.1.** Sastavi odabranih sistema maltera i njihove oznake

sistem/oznaka	sastav
I	CEM I
II	CEM I sa zamenskih 10 mas% pepela
III	CEM I sa zamenskih 10 mas% zgure
IV	CEM I sa zamenskih 10 mas% belita
V	CEM I sa zamenskih 10 mas% pepela i 10 mas% belita
VI	CEM I sa zamenskih 10 mas% zgure i 10 mas% belita
VII	belit

**Tabela 7.6.2.** Načini negovanja odabranih sistema maltera

način negovanja/oznaka	bakterijska suspenzija	hranljiva podloga	sterilna demineralizovana voda	Dunavska voda
prvi	X	X	X	
drugi		X	X	
treći			X	
četvrti				X
peti	X	X		X

Mikroskopski snimci odabranih sistema maltera sa označenim veličinama pukotina su dati u **tabelama 3.1. – 3.7. Priloga 3**, dok je na **slici 7.6.1.** izdvojen mikroskopski snimak jednog uzorka (CEM I) sa načinom merenja pukotine. Srednje vrednosti širine pukotina su prikazane kroz efikasnost, tabelarno (**tabele od 7.6.3. do 7.6.9.**) i grafički (**slike od 7.6.2. do 7.6.8.**) po sistemima i načinu negovanja iz **tabele 7.6.2.**

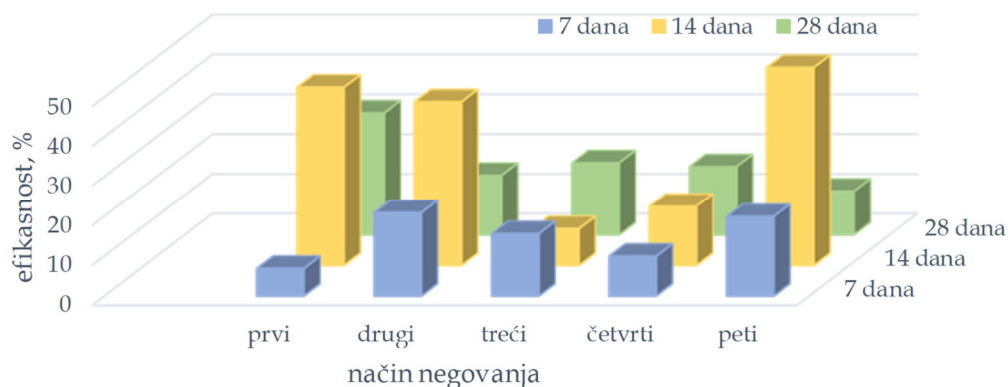


**Slika 7.6.1.** Mikroskopski snimci uzorka CEM I sa načinom meranja pukotine



**Tabela 7.6.3.** Srednja vrednost širine pukotina I sistema (CEM I) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,538	0,512	0,487	0,533	0,504
širina nakon 7 dana, mm	0,500	0,403	0,411	0,479	0,403
efikasnost, %	<b>6,89</b>	<b>20,88</b>	<b>15,61</b>	<b>9,97</b>	<b>19,92</b>
početna širina, mm	0,601	0,651	0,651	0,479	0,609
širina nakon 14 dana, mm	0,330	0,387	0,588	0,407	0,306
efikasnost, %	<b>44,80</b>	<b>41,14</b>	<b>9,16</b>	<b>14,84</b>	<b>49,76</b>
početna širina, mm	0,533	0,513	0,630	0,798	0,756
širina nakon 28 dana, mm	0,370	0,433	0,513	0,663	0,672
efikasnost, %	<b>30,68</b>	<b>15,03</b>	<b>18,17</b>	<b>17,20</b>	<b>11,00</b>

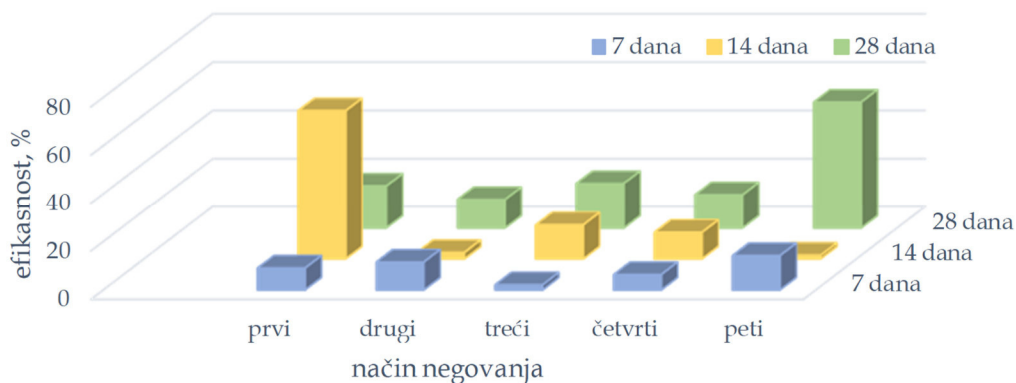


**Slika 7.6.2.** Efikasnost zaceljenja I sistema (CEM I) po danima i načinu negovanja

U I sistemu koji je po svom sastavu bio čist CEM I najbolje zaceljenje bakterijama je zabeleženo nakon 14 dana kako u sterilnoj demineralizovanoj vodi, tako i u Dunavskoj vodi (prvi i peti način negovanja, **tabela 6.6.2**). Pukotine širine 0,601 mm su zacelile 44,80 %, a zaceljenje od 49,76 % je zabeleženo kod pukotine širine 0,609 mm. Nešto manje zaceljenje pokazale su vrednosti nakon 28 dana negovanja u istim uslovima, a najmanje je zaceljenje bilo nakon 7 dana (prvi način negovanja) iako bakterije svoj maksimum precipitacije uspostave nakon 7 dana. U uslovima trećeg i četvrtog načina negovanja zapažene su promene koje mogu da se objasne procesom autogenog zaceljenja.

**Tabela 7.6.4.** Srednja vrednost širine pukotina II sistema (CEM I sa 10 mas% pepela) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,617	0,554	0,420	0,651	0,609
širina nakon 7 dana, mm	0,563	0,491	0,411	0,609	0,516
efikasnost, %	<b>9,07</b>	<b>11,54</b>	<b>2,14</b>	<b>6,38</b>	<b>14,20</b>
početna širina, mm	0,714	0,466	0,520	0,546	0,462
širina nakon 14 dana, mm	0,273	0,454	0,449	0,483	0,454
efikasnost, %	<b>61,69</b>	<b>2,69</b>	<b>14,07</b>	<b>11,00</b>	<b>1,53</b>
početna širina, mm	0,638	0,550	0,391	0,483	0,708
širina nakon 28 dana, mm	0,521	0,483	0,319	0,416	0,336
efikasnost, %	<b>17,63</b>	<b>12,04</b>	<b>18,68</b>	<b>13,98</b>	<b>52,45</b>

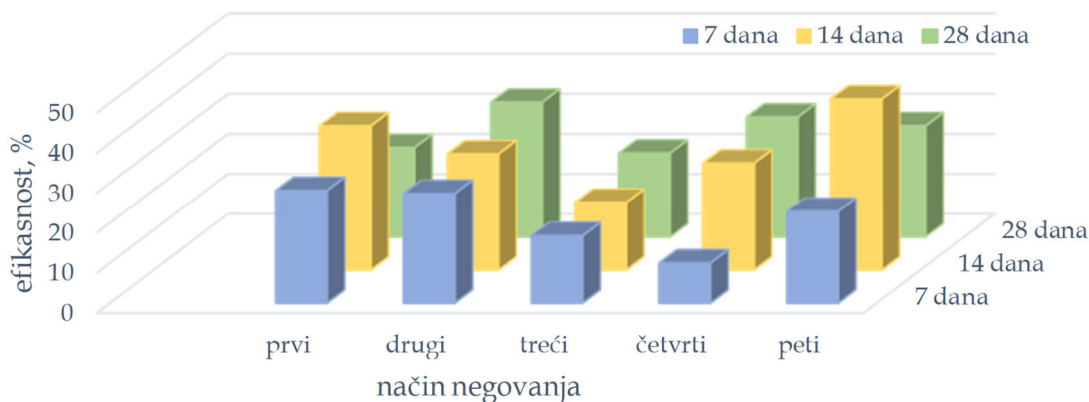


**Slika 7.6.3.** Efikasnost zaceljenja II sistema (CEM I sa 10 mas% pepela) po danima i načinu negovanja

U II sistemu, koji je u svom sastavu imao CEM I sa 10 mas% pepela, najbolje zaceljenje je ostvareno nakon 14 dana negovanja sa bakterijskom kulturom u sterilnoj demineralizovanoj vodi gde je došlo do zaceljenja pukotine širine od 0,714 mm sa 61,69 %. Dok je najmanje zaceljenje od 1,53 % ostvareno takođe nakon 14 dana, pri načinu negovanja sa bakterijskom kulturom u Dunavskoj vodi. Kao i u prethodnom sistemu najmanje zaceljenje je zabeleženo nakon 7 dana, a nešto veće nakon 28 dana u uslovima sa hranljivom podlogom i bakterijskom kulturom. U uslovima sterilne demineralizovane i Dunavske vode bez bakterijske kulture uočen je početak autogenog zaceljenja. Uslovi negovanja su prikazani u **tabeli 7.6.2.**

**Tabela 7.6.5.** Srednja vrednost širine pukotina III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,504	0,466	0,567	0,567	0,569
širina nakon 7 dana, mm	0,361	0,336	0,466	0,508	0,445
efikasnost, %	<b>28,12</b>	<b>27,37</b>	<b>16,75</b>	<b>9,96</b>	<b>22,88</b>
početna širina, mm	0,542	0,659	0,638	0,487	0,588
širina nakon 14 dana, mm	0,347	0,468	0,529	0,357	0,330
efikasnost, %	<b>32,02</b>	<b>29,04</b>	<b>16,90</b>	<b>26,73</b>	<b>42,74</b>
početna širina, mm	0,447	0,722	0,517	0,571	0,506
širina nakon 28 dana, mm	0,346	0,483	0,407	0,399	0,357
efikasnost, %	<b>22,39</b>	<b>33,68</b>	<b>20,99</b>	<b>29,99</b>	<b>27,80</b>

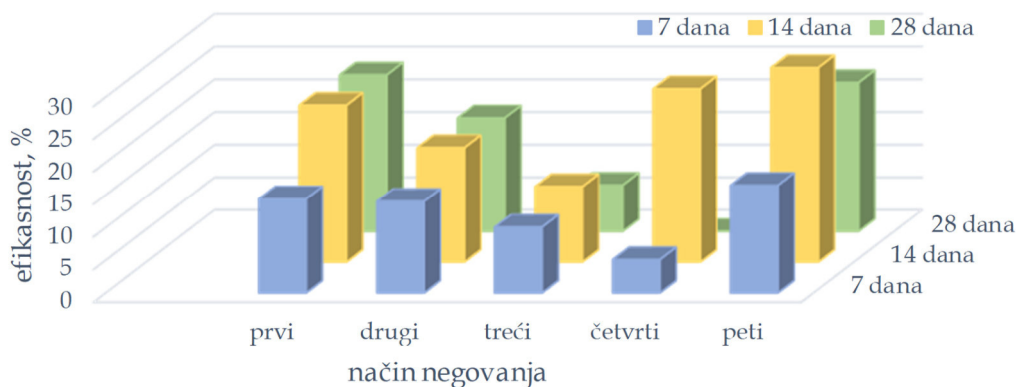


**Slika 7.6.4.** Efikasnost zaceljenja III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) po danima i načinu negovanja

Kod III sistema koji je u svom sastavu imao CEM I sa 10 mas% zgure, takođe su zabeležene najbolje vrednosti zaceljenja nakon 14 dana u uslovima sa hranljivom podlogom i bakterijskom kulturom i u sterilnoj demineralizovanoj i u Dunavskoj vodi, a efikasnost je iznosila 32,02 % odnosno 42,74 %. Zaceljenja nakon 7 i 28 dana pri istom načinu negovanja su se kretala između 22,39 % i 28,12 %. Ovde je zabeleženo i zaceljenje u načinima negovanja bez bakterijske kulture u sterilnoj demineralizovanoj vodi koje je iznosilo 20,99 % i u Dunavskoj vodi od 29,99 % pri početnim širinama pukotina od 0,517 mm odnosno 0,571 mm. Autogeno zaceljenje je takođe uočeno u ovom sistemu pri načinu negovanja bez hranljive podloge i bakterijske kulture. Uslovi negovanja su dati u **tabeli 7.6.2.**

**Tabela 7.6.6.** Srednja vrednost širine pukotina IV sistema (CEM I sa 10 mas% belita) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,532	0,659	0,534	0,496	0,663
širina nakon 7 dana, mm	0,456	0,567	0,483	0,471	0,554
efikasnost, %	<b>14,41</b>	<b>14,03</b>	<b>10,06</b>	<b>5,10</b>	<b>16,50</b>
početna širina, mm	0,580	0,591	0,609	0,680	0,607
širina nakon 14 dana, mm	0,441	0,476	0,538	0,500	0,420
efikasnost, %	<b>24,04</b>	<b>17,56</b>	<b>11,59</b>	<b>26,54</b>	<b>29,78</b>
početna širina, mm	0,512	0,651	0,479	0,643	0,479
širina nakon 28 dana, mm	0,391	0,538	0,445	0,643	0,368
efikasnost, %	<b>23,96</b>	<b>17,39</b>	<b>7,10</b>	<b>0,00</b>	<b>22,79</b>

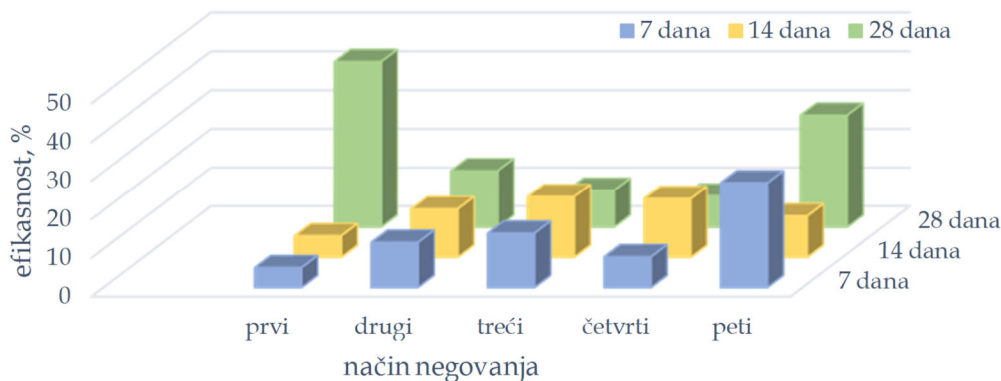


**Slika 7.6.5.** Efikasnost zaceljenja IV sistema (CEM I sa 10 mas% belita) po danima i načinu negovanja

U IV sistemu koji je u svom sastavu imao CEM I i 10 mas% belita bez mineralnog dodatka, zaceljenje je bilo skoro ujednačeno za način negovanja u prisustvu bakterijske kulture za period od 14 i 28 dana i u Dunavskoj i u sterilnoj demineralizovanoj vodi. Način negovanja za period od 7 dana nije imao uticaj na efikasnost zaceljenja. Efikasnost autogenog zaceljenja u Dunavskoj vodi je bila primetna samo u periodu do 14 dana negovanja.

**Tabela 7.6.7.** Srednja vrednost širine pukotina V sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% pepela) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,865	0,504	0,617	0,516	0,513
širina nakon 7 dana, mm	0,819	0,445	0,529	0,475	0,374
efikasnost, %	<b>5,12</b>	<b>11,65</b>	<b>14,01</b>	<b>7,93</b>	<b>27,12</b>
početna širina, mm	0,613	0,466	0,512	0,622	0,586
širina nakon 14 dana, mm	0,579	0,407	0,433	0,529	0,523
efikasnost, %	<b>5,55</b>	<b>12,52</b>	<b>15,71</b>	<b>15,20</b>	<b>10,70</b>
početna širina, mm	0,542	0,710	0,512	0,458	0,531
širina nakon 28 dana, mm	0,314	0,609	0,462	0,420	0,372
efikasnost, %	<b>42,80</b>	<b>14,63</b>	<b>9,56</b>	<b>8,10</b>	<b>28,97</b>

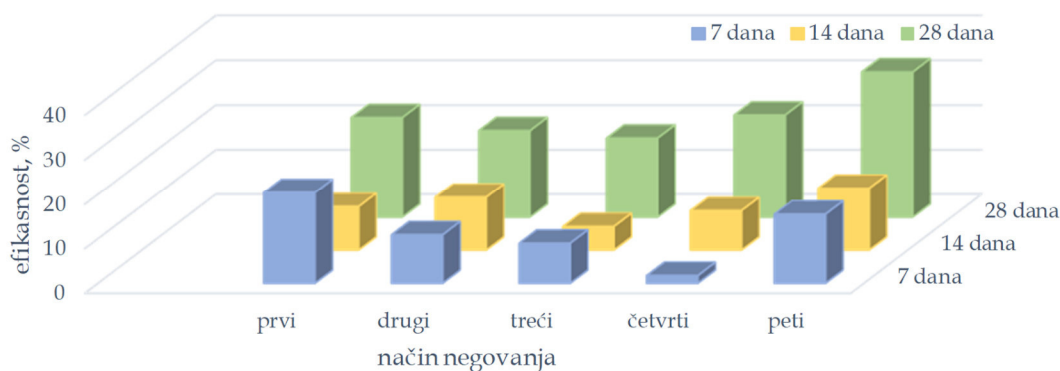


**Slika 7.6.6.** Efikasnost zaceljenja V sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% pepela) po danima i načinu negovanja

Kod V sistema koji je u svom sastavu sadržao CEM I, 10 mas% belita i 10 mas% pepela efekat zaceljenja od 42.80 % je ostvaren nakon 28 dana pri negovanju u prisustvu bakterijske kulture i hranljive podloge sa sterilnom demineralizovanom vodom. Efikasnost zaceljenja sa bakterijskom kulturom u Dunavskoj vodi je bila nešto manja ali je ostvarena već u prvih 7 dana negovanja kada je dostigla vrednost od 27,12 %, nakon 14 dana efikasnost je neznatno opala da bi za 28 dana ponovo dostigla vrednost od 28,97 %. Autogeno zaceljenje je i u ovom sistemu prisutno.

**Tabela 7.6.8.** Srednja vrednost širine pukotina VI sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% zgure) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,739	0,508	0,475	0,483	0,716
širina nakon 7 dana, mm	0,588	0,453	0,432	0,475	0,595
efikasnost, %	<b>20,43</b>	<b>10,89</b>	<b>8,99</b>	<b>1,75</b>	<b>15,51</b>
početna širina, mm	0,514	0,491	0,470	0,618	0,501
širina nakon 14 dana, mm	0,460	0,433	0,445	0,563	0,431
efikasnost, %	<b>9,83</b>	<b>11,93</b>	<b>5,32</b>	<b>8,90</b>	<b>13,98</b>
početna širina, mm	0,682	0,621	0,672	0,529	0,596
širina nakon 28 dana, mm	0,531	0,500	0,546	0,408	0,401
efikasnost, %	<b>22,38</b>	<b>19,48</b>	<b>17,81</b>	<b>22,96</b>	<b>32,58</b>

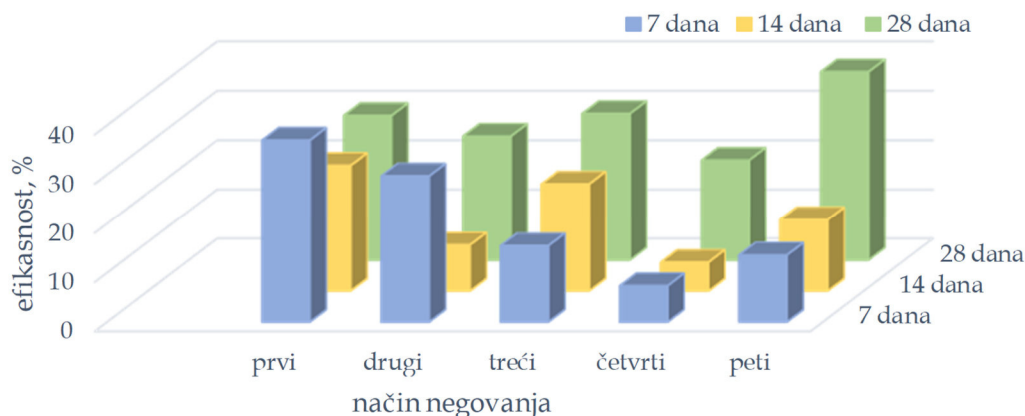


**Slika 7.6.7.** Efikasnost zaceljenja VI sistema (CEM I sa 10 mas% belita i 10 mas% zgure) po danima i načinu negovanja

VI sistem je u sastavu sadržao 10 mas% zgure i 10 mas% belita u CEM I, a efikasnost ovog sistema zaceljenja u Dunavskoj vodi u prisustvu bakterija je bila veća nego u uslovu negovanja bakterijama u sterilnoj demineralizovanoj vodi za period od 28 dana. Autogeno zaceljenje je bilo veće u odnosu na sistem sa pepelom, CEM I i belitom.

**Tabela 7.6.9.** Srednja vrednost širine pukotina VII sistema (belit) i efikasnost zaceljenja u zavisnosti od načina negovanja

zaceljenje	način negovanja (tabela 7.6.2)				
	prvi	drugi	treći	četvrti	peti
početna širina, mm	0,789	0,596	0,451	0,567	0,546
širina nakon 7 dana, mm	0,403	0,418	0,379	0,525	0,472
efikasnost, %	<b>36,98</b>	<b>29,72</b>	<b>15,48</b>	<b>7,36</b>	<b>13,60</b>
početna širina, mm	0,647	0,529	0,730	0,508	0,550
širina nakon 14 dana, mm	0,442	0,475	0,571	0,479	0,471
efikasnost, %	<b>25,56</b>	<b>9,35</b>	<b>21,78</b>	<b>5,83</b>	<b>14,52</b>
početna širina, mm	0,563	0,599	0,514	0,739	0,617
širina nakon 28 dana, mm	0,399	0,439	0,365	0,598	0,366
efikasnost, %	<b>29,38</b>	<b>25,19</b>	<b>29,79</b>	<b>20,35</b>	<b>38,24</b>

**Slika 7.6.8.** Efikasnost zaceljenja VII sistema (belit) po danima i načinu negovanja

VII i poslednji sistem, sistem čistog belita, je pokazao najbolje zaceljenje u svim načinima negovanja, a naročito sa dužim vremenom u kontrolisanim uslovima. Prema dostupnim podacima pojedine modifikacije belita su aktivne na temperaturama višim od sobne (preko 20 °C), a uticaj imaju i vlaga i primese [85]. Najveće zaceljenje je bilo u uslovima sa bakterijama i to nakon 7 dana negovanja u sterilnoj demineralizovanoj vodi sa efikasnošću od 36,98 % i početnom širinom pukotina od 0,789 mm. U Dunavskoj vodi sa bakterijskom kulturom došlo je do zaceljenja pukotine širine 0,617 mm za 38,24 %. Nakon 28 dana negovanja uspešno su zacelile pukotine i bez bakterija u sterilnoj demineralizovanoj vodi do 29,79 %, a u Dunavskoj do 20,35 % sa širinama početnih pukotina od 0,514 mm odnosno 0,739 mm. Ova pojava može da se objasni kroz proces autogenog zaceljenja za koji su zaslužna neizreagovana zrna belita i spora brzina reakcije belitne faze.

## 7.7. Karakterizacija uzoraka najuspešnijih rezultata

Nakon analize efikasnosti svih sistema (tabele od 7.6.3. do 7.6.9.) i svih slika iz Priloga 3 može se zaključiti da su III sistem (CEM I sa 10 mas% zgure) i VII (belit) sistem imali najbolju efikasnost u prisustvu bakterijske kulture i hranjive podloge (prvi i peti način negovanja, tabela 7.6.2.) nakon 7 dana.

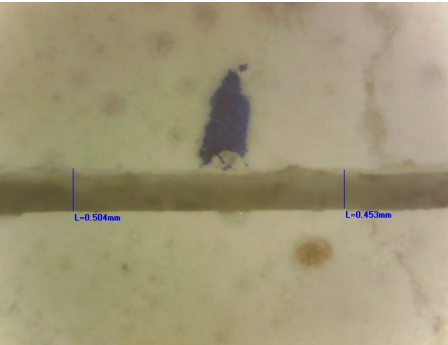
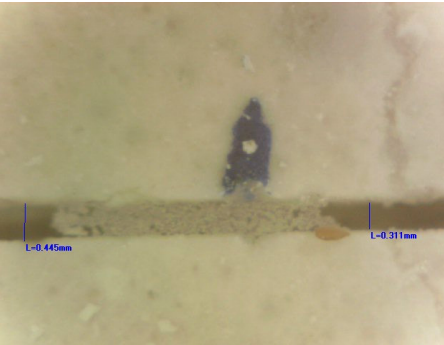
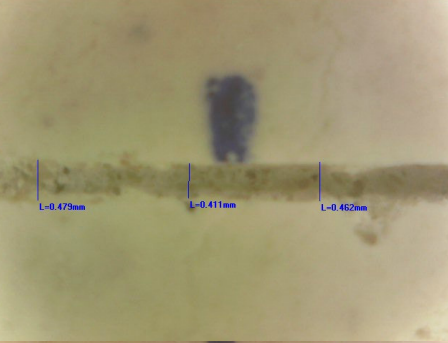
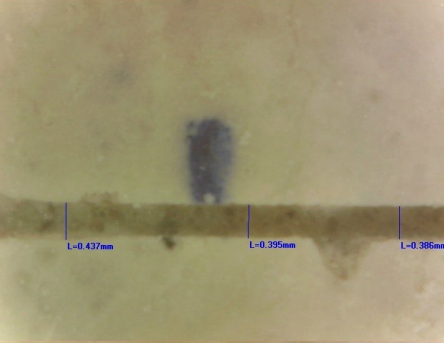
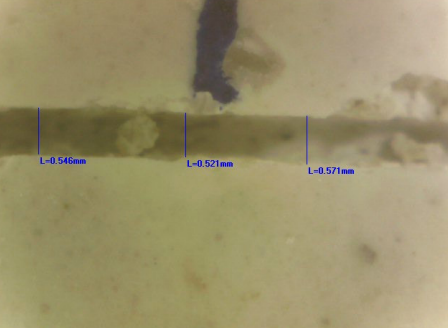
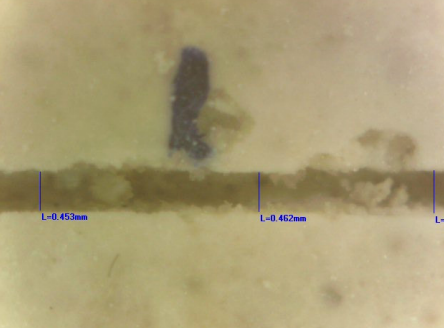
Za dokazivanje uspešnosti eksperimenata, odabrani su uzorci ovih sistema iz uslova bakterijske kulture sa hranjivom podlogom u sterilnoj demineralizovanoj (prvi način negovanja iz tabele 7.6.2.), bakterijske kulture sa hranjivom podlogom u Dunavskoj vodi (peti način negovanja iz tabele 7.6.2.), kao i uslov sterilne demineralizovane vode bez bakterijske kulture (treći način negovanja iz tabele 7.6.2.). U tabeli 7.7.1. i 7.7.2, datim u nastavku, su izdvojene slike odabranih uzoraka III i VII sistema sa njihovim sastavom i načinom negovanja.

**Tabela 7.7.1.** Odabrani uzorci III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure)

oznaka uzorka	način negovanja	izgled pre negovanja	izgled nakon 7 dana negovanja
3.1	suspenzija bakterija, hranjiva podloga, sterilna demineralizovana voda		
3.3	sterilna demineralizovana voda		
3.5	suspenzija bakterija, hranjiva podloga, Dunavska voda		



Tabela 7.7.2. Odabrani uzorci VII sistema (belit)

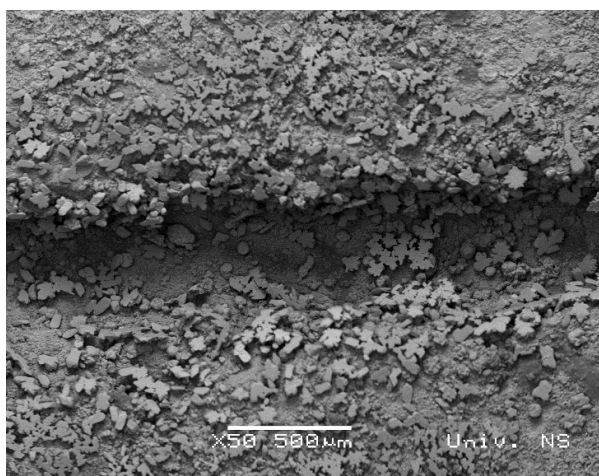
oznaka uzorka	način negovanja	izgled pre negovanja	izgled nakon 7 dana negovanja
7.1	suspenzija bakterija, hranljiva podloga, sterilna demineralizovana voda		
7.3	sterilna demineralizovana voda		
7.5	suspenzija bakterija, hranljiva podloga, Dunavska voda		

Na odabranim uzorcima III i VII sistema je urađena detaljna karakterizacija koja je podrazumevala utvrđivanje morfologije jedinjenja bio-indukovanog zaceljenja bakterijama u pukotinama primenom SEM, XRF i FTIR analiza, a čiji su rezultati dati u nastavku.

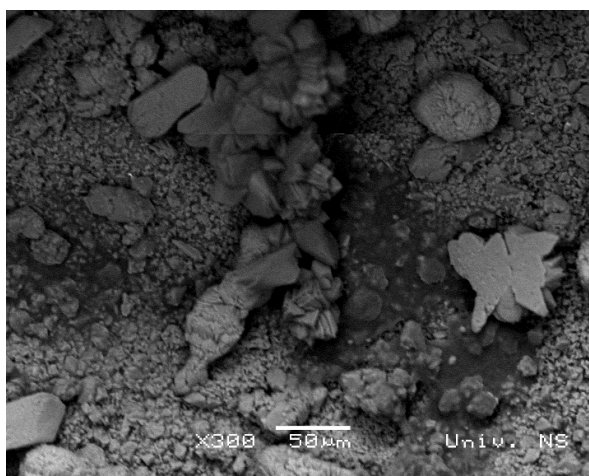
### 7.7.1. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) oznake 3.1

#### 7.7.1.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 3.1

Na **slici 7.7.1.1.1.** su SEM mikrografije sa EDS analizom (**tabela 7.7.1.1.1.**) odabranog uzorka III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) oznake 3.1 negovanog u uslovima sterilne demineralizovane vode u prisustvu bakterijske kulture i hranljive podloge.



a)



b)



c)



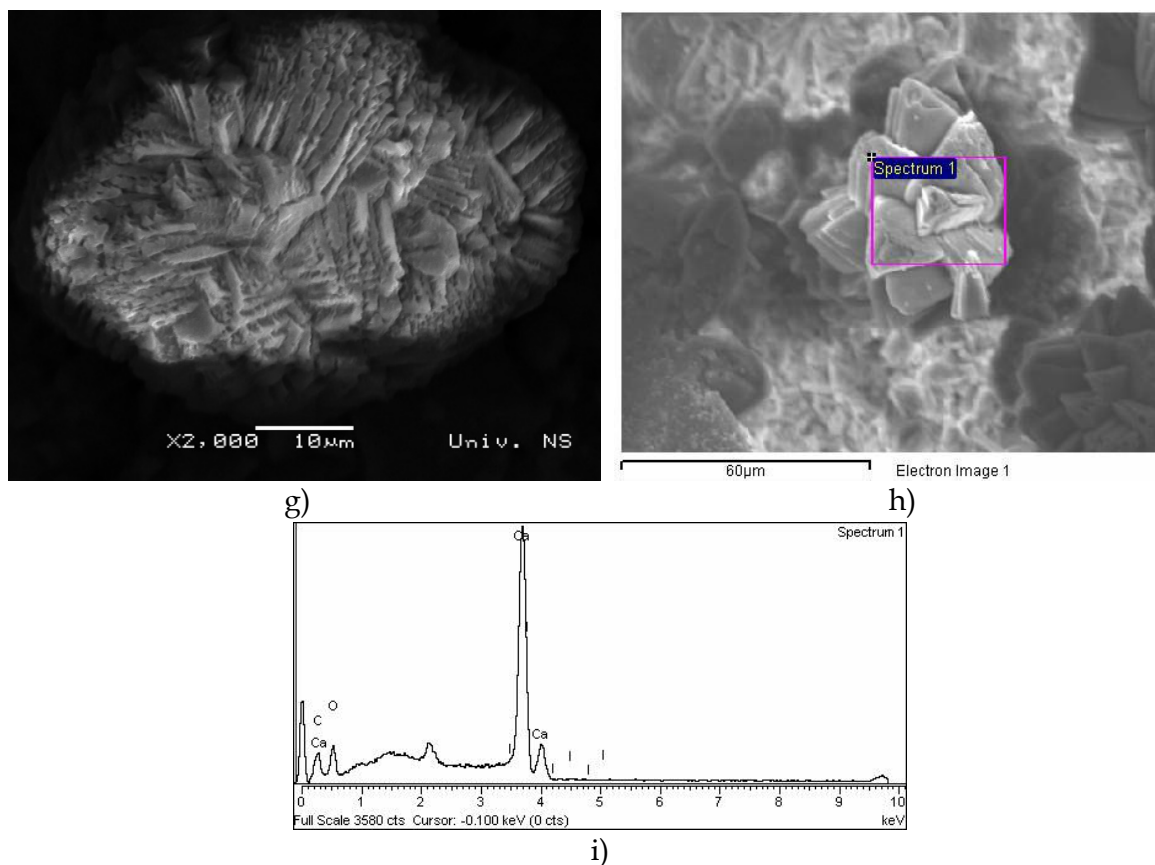
d)



e)



f)



**Slika 7.7.1.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.1: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) uvećanje 300 x, c) uvećanje 800 x, d), e) i f) uvećanje 1000 x, g) uvećanje 2000 x, h) EDS snimak; i) Spektar 1, površinska analiza

**Tabela 7.7.1.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 3.1, **slika 7.7.1.1.1.**

spektri	mas%				ukupno
	C	O	Ca	I	
spektar 1	17,43	45,31	36,35	0,90	100,00

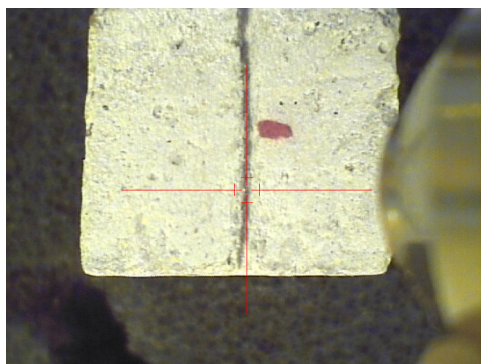
Kao posledica aktivnosti bakterijske kulture *S. pasteurii* DSM 33, novonastali kristali su prekrivali površinu pukotine uzorka što znači da je proces zaceljenja započeo, a promene su bile vidljive i na manjim uvećanjima od 50 x (**slika 7.7.1.1.1. a**). Na **slici 7.7.1.1.1. b** mogu da se vide različite morfologije kristala, od naslaganih nalik lamelarnim romboedrima **slika 7.7.1.1.1. d e** i **f** do gustih i kompaktnih lamelarnih kristalnih klastera **slika 7.7.1.1.1. g**. Dobijeni rezultati SEM snimcima su uporedivi sa dostupnom literaturom srodnih istraživanja [56, 164, 176], a EDS analizom je potvrđen sastav novoformiranih kristala tako da se mogu svrstati u kalcijum karbonate kojim je pukotina počela da se popunjava.

### 7.7.1.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 3.1

Rezultati XRF analize određeni na uzorku oznake 3.1 u pukotini potvrđuju prisustvo kalcijuma u najvećem procentu, vrednosti su date u **tabeli 7.7.1.2.1**, a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 3.1 u toku merenja na **slici 7.7.1.2.1**.

Tabela 7.7.1.2.1. XRF analiza uzorka oznake 3.1

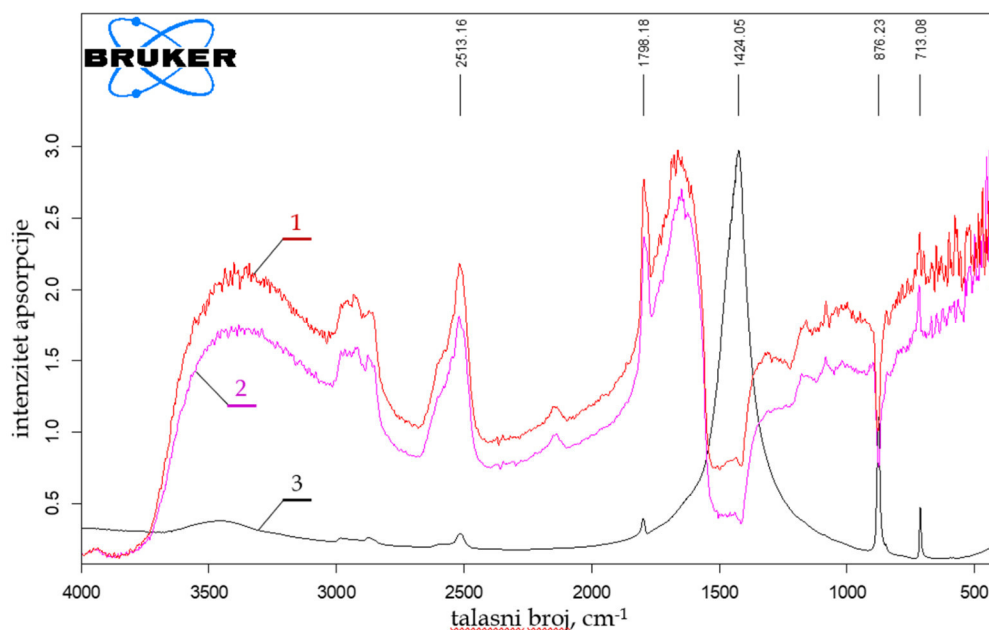
hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	0,581
S	0,054
Ca	24,564
Fe	0,107
Cu	0,008
Zn	0,011
Sr	0,041



Slika 7.7.1.2.1. Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.1

### 7.7.1.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.1

FTIR spektar uzorka oznake 3.1 je dat na slici 7.7.1.3.1. u nastavku.



Slika 7.7.1.3.1. FTIR spektar uzorka oznake 3.1

Legenda: spektar 1 – u pukotini, spektar 2– pored pukotine i spektar 3– kalcit (referentna vrednost)

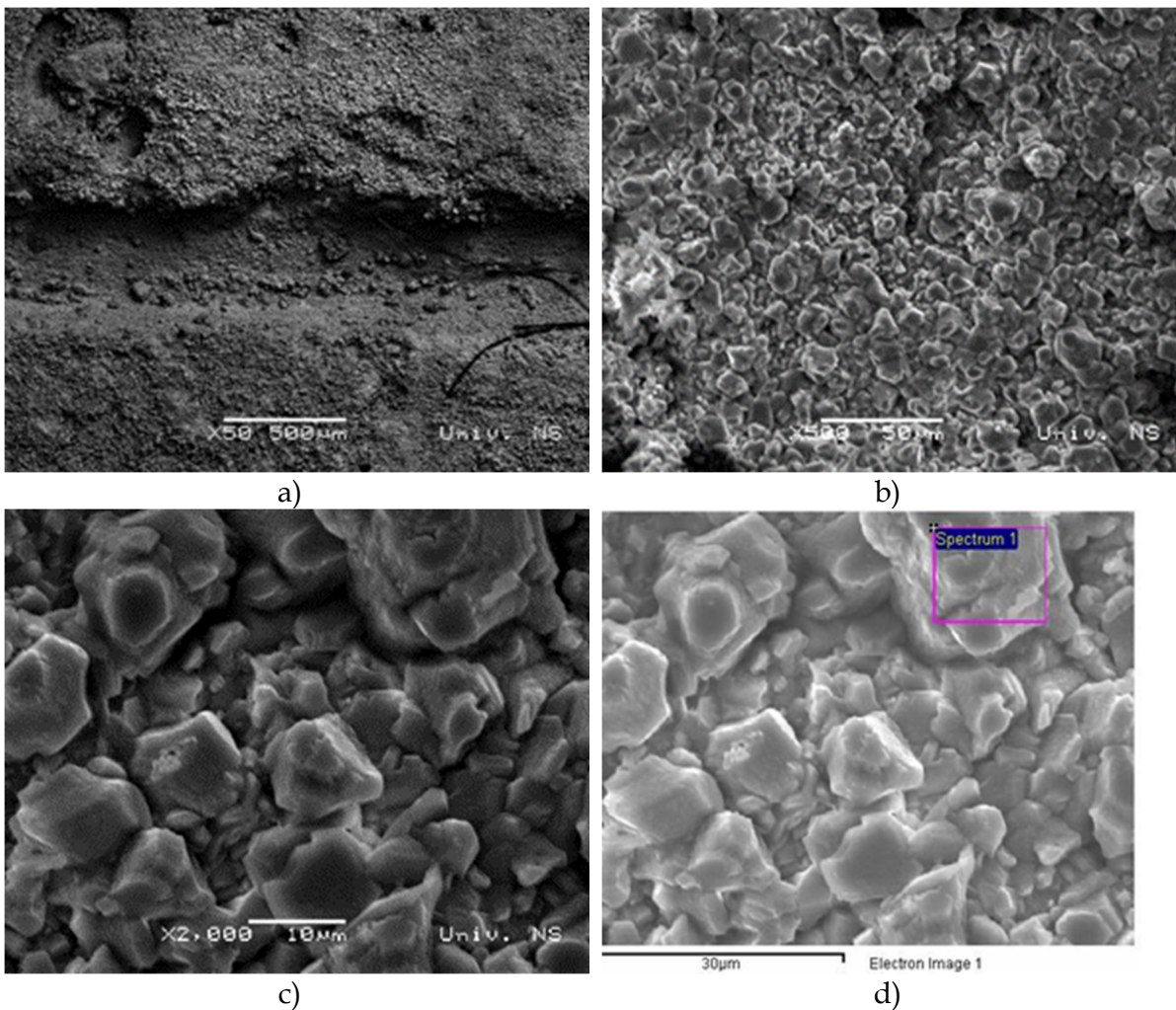
Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzoraka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Poređenjem spektra

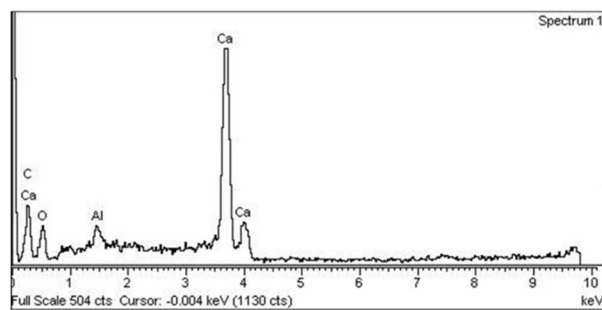
uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može se uočiti da spektar sniman u pukotini (spektar 1) ima veće količine kalcita u odnosu na spektar sniman pored pukotine, a to se vidi na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Ovim je potvrđeno da je pukotina počela da se zaceljuje.

### 7.7.2. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgre) oznake 3.3

#### 7.7.2.1. Rezultati SEM analize uzorka oznake 3.3

SEM mikrografije sa EDS analizom odabranog uzorka III sistema (CEM I sa 10 mas% zgre) oznake 3.3, negovanog u uslovima sterilne demineralizovane vode bez bakterijske kulture su prikazane na [slici 7.7.2.1.1.](#) i u [tabeli 7.7.2.1.1.](#)





e)

**Slika 7.7.2.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.3: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 2000 x, d) EDS snimak; e) Spektar 1, površinska analiza

**Tabela 7.7.2.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 3.3, **slika 7.7.2.1.1.**

spektri	mas%				ukupno
	C	O	Al	Ca	
spektar 1	31,52	40,47	1,30	26,72	100,00

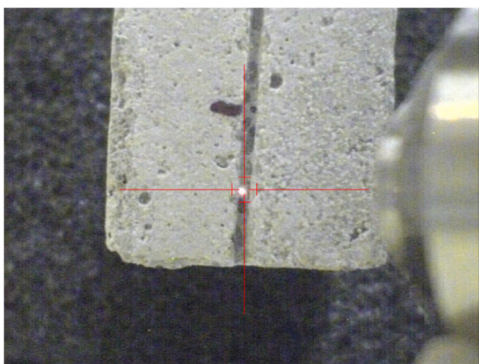
Sa **slike 7.7.2.1.1 a)** može da se uoči da u pukotini uzorka negovanog u uslovima sterilne demineralizovane vode bez bakterijske kulture nije došlo do formiranja kristala kalcijum karbonata. Izvesno je da se pri većim uvećanjima od 500 x (**slika 6.7.4 b)**) uočava kompaktna površina sa nejasnim kristalnim formama koje mogu da se objasne fenomenom autogenog zaceljenja i reakcijom zaostalih neizreagovanih zrna maltera u ovoj fazi hidratacije i kristalizacije što potvrđuju i rezultati EDS analize u kojoj je evidentirano prisustvo kiseonika, ugljenika i kalcijuma. Izgled površine uzorka je uporediv sa već objavljenim studijama iz ove oblasti istraživanja [159].

### 7.7.2.2. Rezultati XRF analiza za uzorak 3.3

Rezultati XRF analize određeni na uzorku oznake 3.3 potvrđuju prisustvo kalcijuma u većem mas% u pukotini u odnosu na druge elemente. Vrednosti su date u **tabeli 7.7.2.2.1**, a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 3.3 u toku merenja na **slici 7.7.2.2.1**.

**Tabela 7.7.2.2.1.** XRF analiza uzorka oznake 3.3

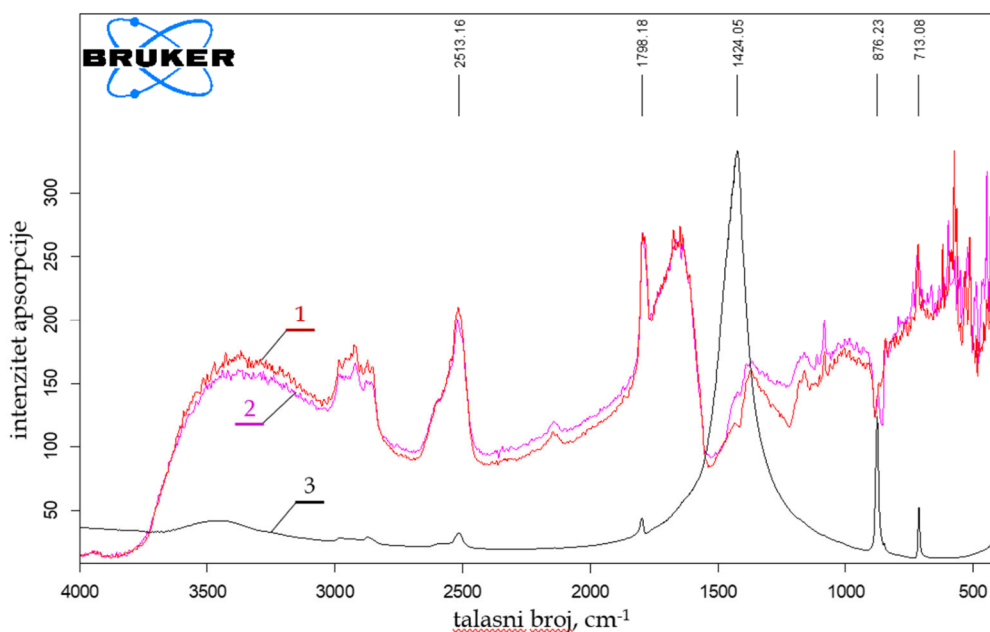
hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	1,778
K	0,789
Ca	29,896
Fe	0,270
Cu	0,010
Zn	0,013
Rb	2,339
Sr	0,039



**Slika 7.7.2.2.1.** Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.3

### 7.7.2.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.3

FTIR spektar uzorka oznake 3.3 je dat na **slici 7.7.2.3.1.**



**Slika 7.7.2.3.1.** FTIR spektar uzorka oznake 3.3

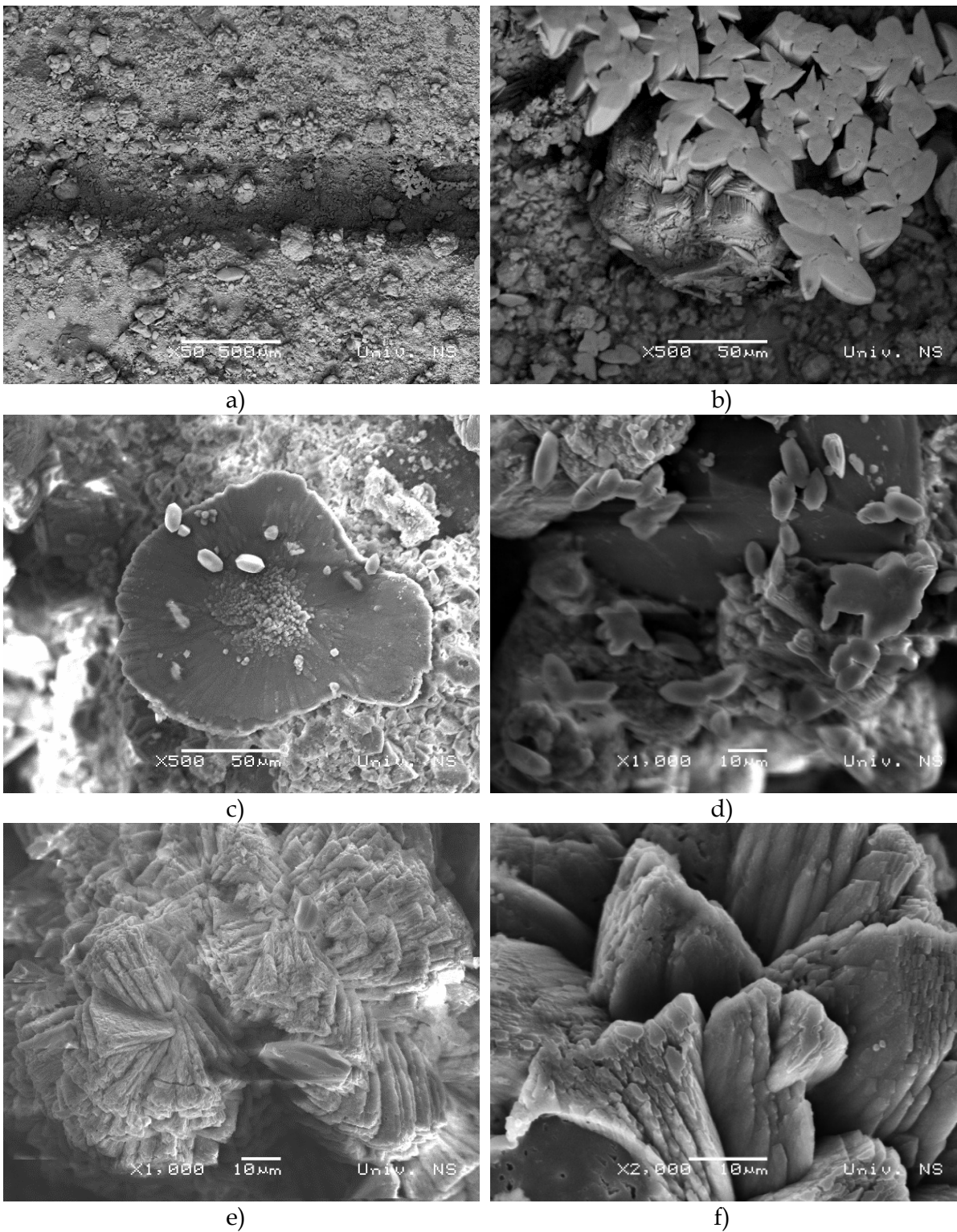
*Legenda:* spektar 1- u pukotini, spektar 2- pored pukotine i spektar 3- kalcit (referentna vrednost)

Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzoraka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Prilikom snimanja uzorka došlo je do inverzije pikova na 1426 i 876  $\text{cm}^{-1}$  što se dešava prilikom snimanja u DRIFT modu FTIR analize, da pik bude obrnut u odnosu na druge pikove. Poređenjem spektra uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može se uočiti da spektri imaju približno iste količine kalcita na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Zabeleženi pikovi su nižeg intenziteta apsorpcije od referentnog kalcita. Ovim je potvrđeno da u pukotini nije došlo do zaceljenja.

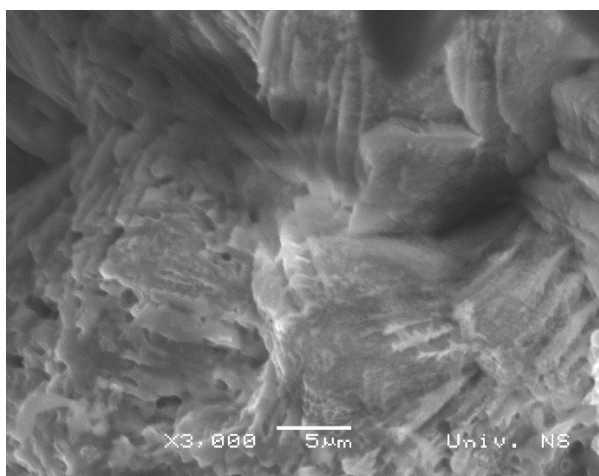
### 7.7.3. Uzorak III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) oznake 3.5

#### 7.7.3.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 3.5

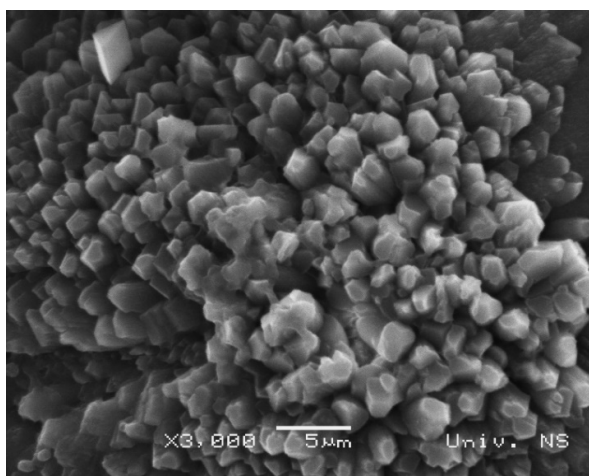
Na **slici 7.7.3.1.1.** su SEM mikrografije sa EDS analizom (**tabele 7.7.3.1.1. i 7.7.3.1.2.**) odabranog uzorka III sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) oznake 3.5 negovanog u uslovima Dunavske vode u prisustvu bakterijske kulture i hranjive podloge.



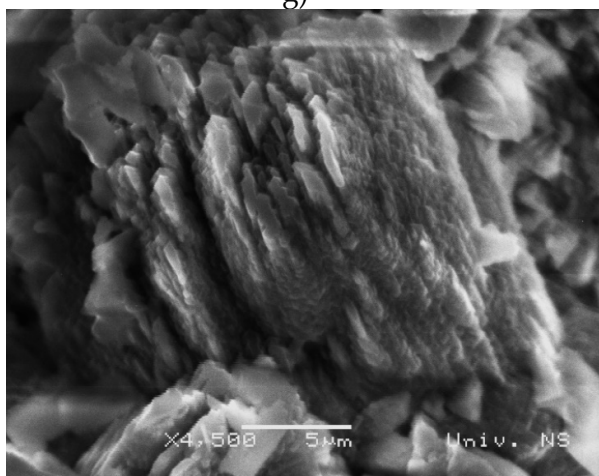




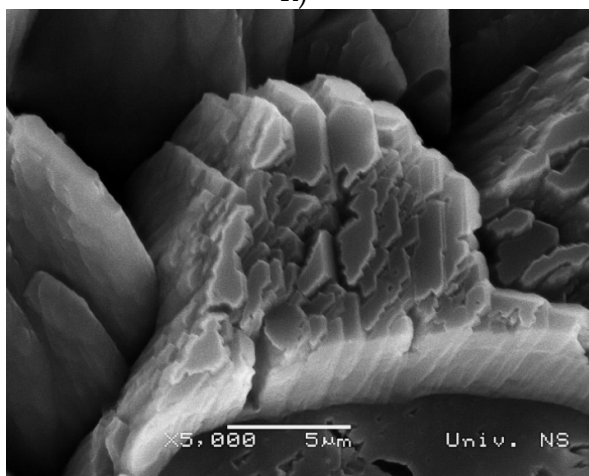
g)



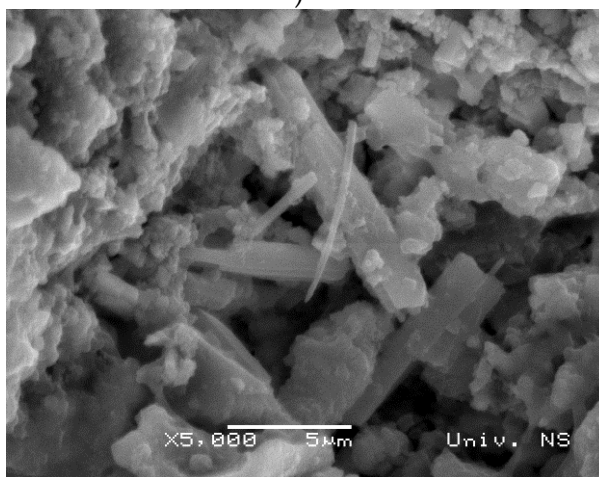
h)



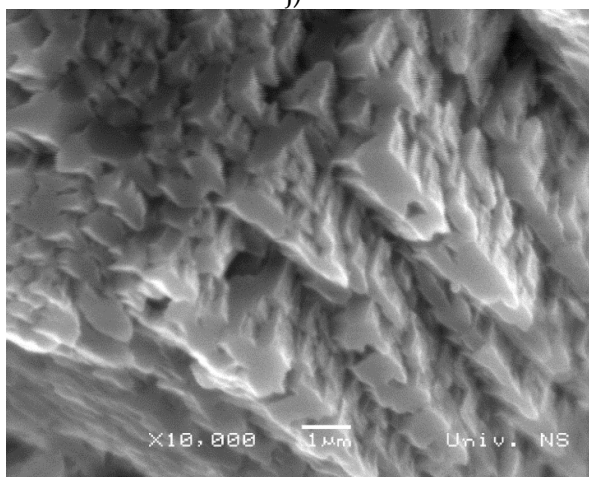
i)



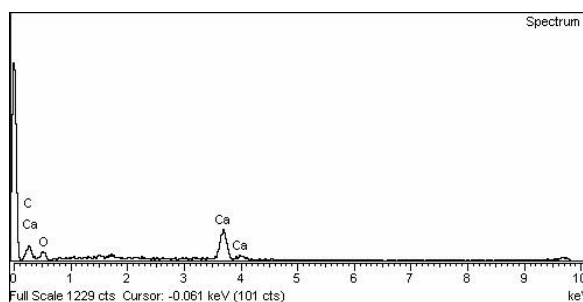
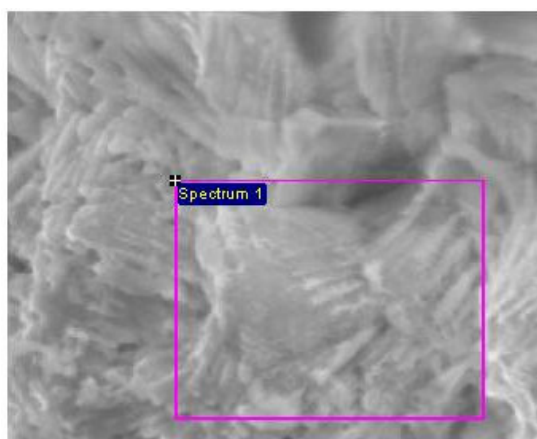
j)



k)

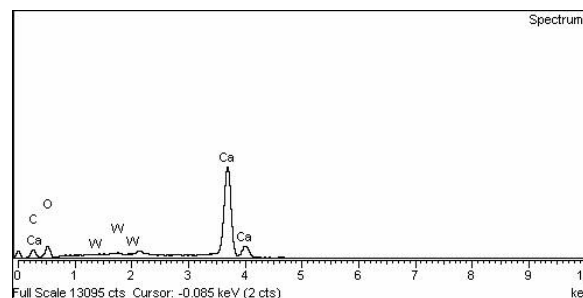
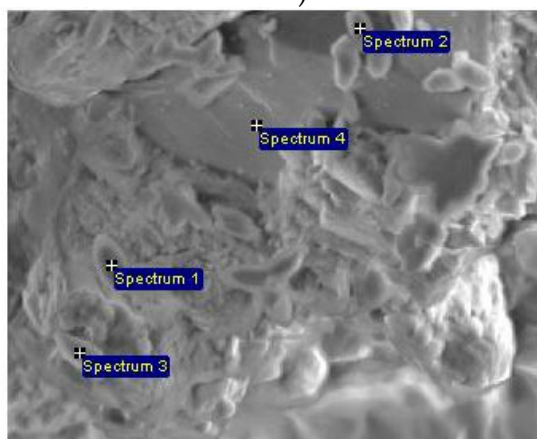


l)



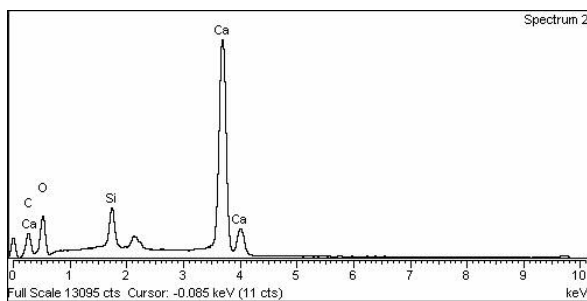
m)

n)

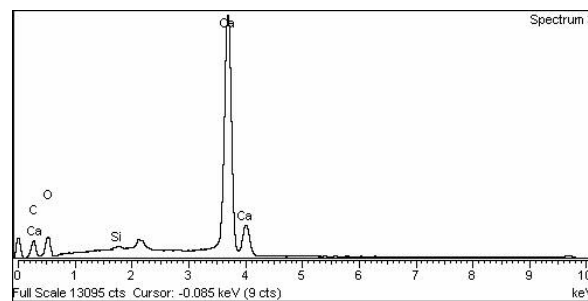


o)

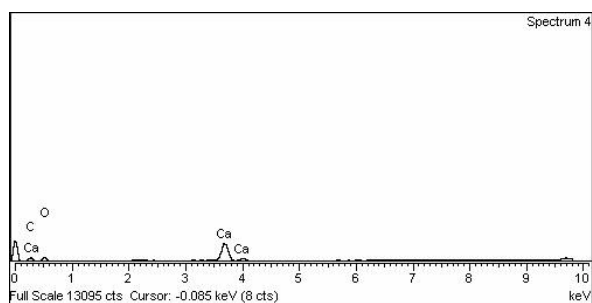
p)



r)



s)



t)

**Slika 7.7.3.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 3.5: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) i c) uvećanje 500 x, d) i e) uvećanje 1000 x, f) uvećanje 2000 x, g) i h) uvećanje 3000 x, i) uvećanje 4500 x, j) i k) uvećanje 5000 x, l) uvećanje 10000 x, m) EDS snimak; n) Spektar 1, površinska analiza, o) EDS snimak p), r) s) i t) Spektar 1 do 4 tačkasta analiza

**Tabela 7.7.3.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 3.5, **slika 7.7.3.1.1. m)**

spektri	mas%			
	C	O	Ca	ukupno
spektar 1	35,58	46,18	18,24	100,00

**Tabela 7.7.3.1.2.** EDS analiza uzorka oznake 3.5, **slika 7.7.3.1.1. o)**

spektri	mas%				
	C	O	Si	Ca	ukupno
spektar 1	18,02	45,51		35,77	100,00
spektar 2	19,12	48,49	3,44	28,95	100,00
spektar 3	15,57	41,86	0,35	42,22	100,00
spektar 4	24,98	48,34		26,69	100,00

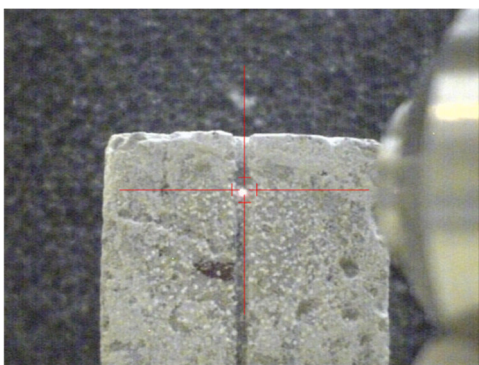
Na **slici 7.7.3.1.1. a)** se vidi da je došlo do precipitacije kristala kalcijum karbonata koji su počeli da popunjavaju pukotinu za šta je zaslužna aktivnost bakterijske kulture. Dejstvo *S. pasteurii* DSM 33 na formiranje kalcijum karbonata je već potvrđeno kod uzorka 3.1 ali je očigledno da je Dunavska voda uticala na razvoj njegove specifične polikristalne teksture sa različitim morfologijama (**slika 7.7.3.1.1. b)** i **c)**). Kalcit se javlja kao sferulit sa zaobljenim površinama (**slika 7.7.3.1.1. b)**) i kao rozeta (**slika 7.7.3.1.1. c)**). Pri većim uvećanjima od 1000 x i 2000 x (**slika 7.7.3.1.1. e)** i **f)**) kristali su kompaktni, naslagani nalik romboedrima sa gustim lamelarnim kristalnim klasterima, dok su pri uvećanjima od 10000 x (**slika 7.7.3.1.1. l)**) kristali vidljivi kao upakovani kompleks trigonalnih ploča. Zabeleženi SEM snimci su uporedivi sa dostupnom literaturom srodnih istraživanja [10, 56, 164, 176]. EDS analizom je potvrđen sastav kristala tako da se može svrstati u kalcijum karbonate kojim je pukotina počela da se popunjava.

### 7.7.3.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 3.5

Rezultati XRF analize su određeni na uzorku oznake 3.5 u pukotini i potvrđuju prisustvo kalcijuma u najvećem procentu kao i kod prethodnih uzoraka, dati su u **tabeli 7.7.3.2.1**, a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 3.5 u toku merenja je vidljiv na **slici 7.7.3.2.1**.

Tabela 7.7.3.2.1. XRF analiza uzorka oznake 3.5

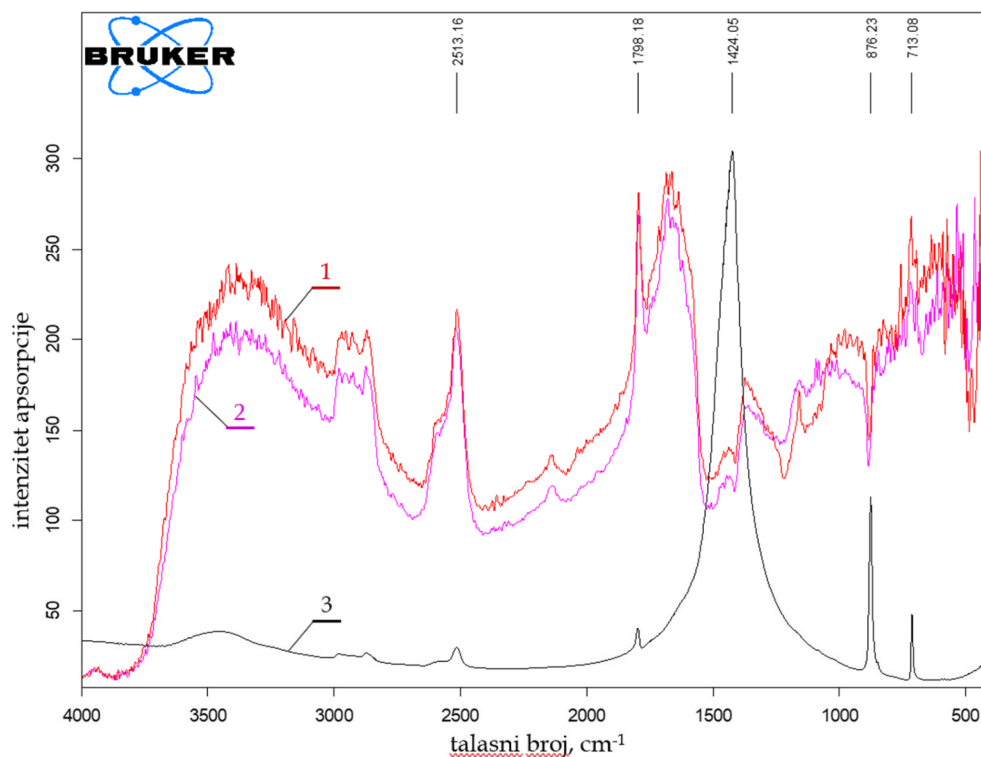
hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	2,660
S	0,062
Ca	30,138
Fe	0,123
Zn	0,019
Sr	0,044



Slika 7.7.3.2.1. Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 3.5

### 7.7.3.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 3.5

FTIR spektar uzorka oznake 3.5 je dat na [slici 7.7.3.3.1.](#)



Slika 7.7.3.3.1. FTIR spektar uzorka oznake 3.5

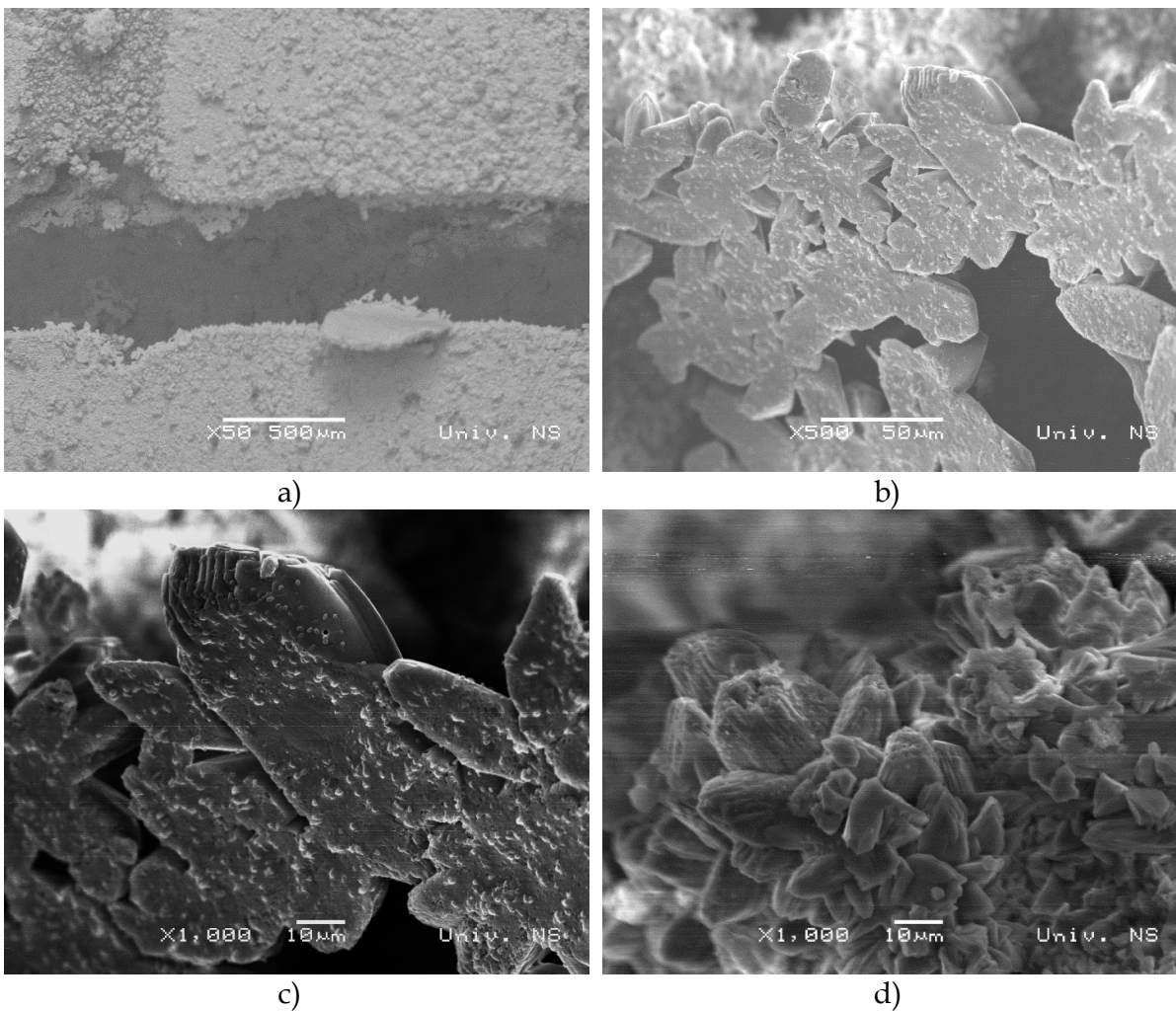
Legenda: spektar 1- u pukotini, spektar 2- pored pukotine i spektar 3- kalcit (referentna vrednost)

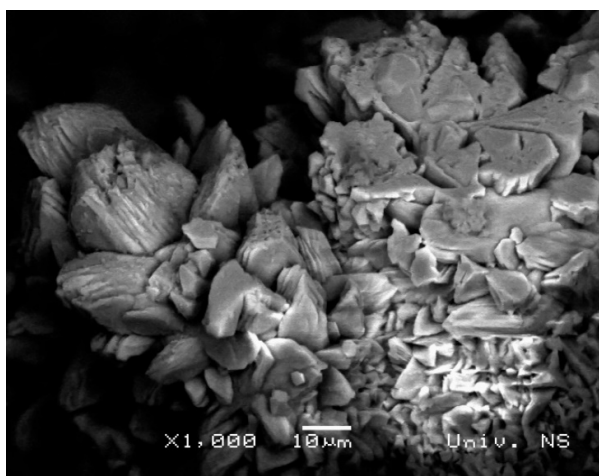
Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzoraka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Prilikom snimanja uzorka došlo je do inverzije pikova na 1426 i 876  $\text{cm}^{-1}$  što se dešava prilikom snimanja u DRIFT modu FTIR analize, da pik bude obrnut u odnosu na druge pikove. Poređenjem spektra uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može se uočiti da spektar sniman u pukotini (spektar 1) ima veće količine kalcita u odnosu na spektar sniman pored pukotine, a to se vidi na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Ovim je potvrđeno da je pukotina počela da se zaceljuje.

#### 7.7.4. Uzorak VII sistema (belit) oznake 7.1

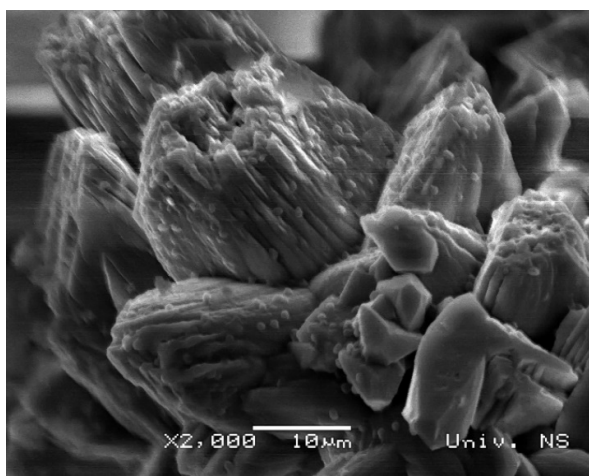
##### 7.7.4.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.1

Na [slici 7.7.4.1.1.](#) su SEM mikrografije sa EDS analizom ([tabela 7.7.4.1.1.](#)) odabranog uzorka VII sistema (belit) oznake 7.1 negovanog u uslovima sterilne demineralizovane vode u prisustvu bakterijske kulture i hranljive podloge.

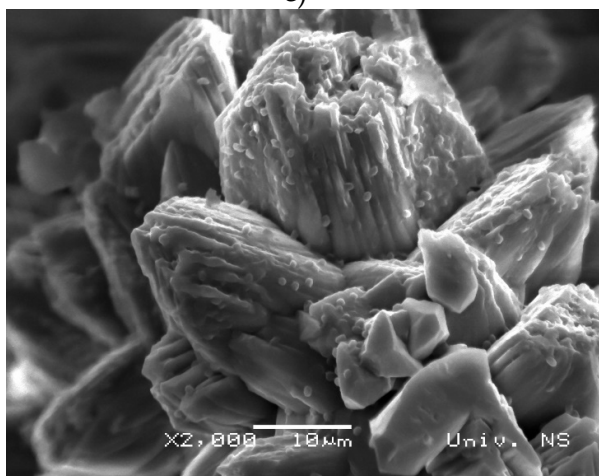




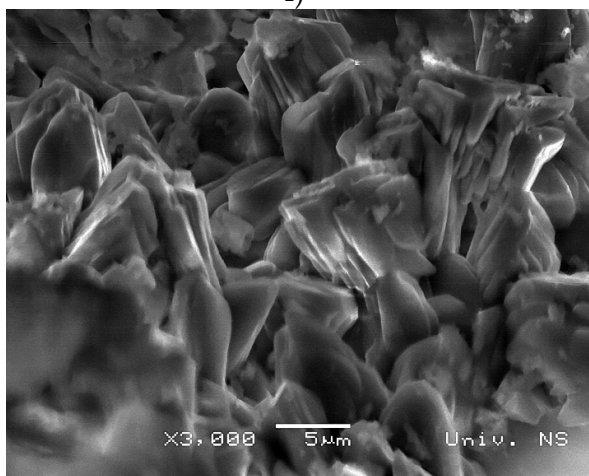
e)



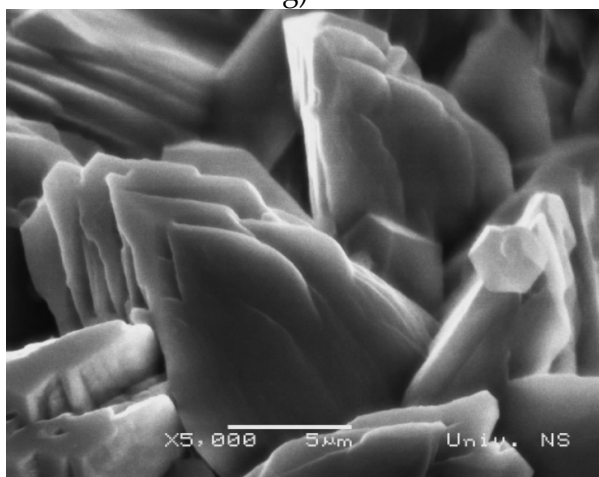
f)



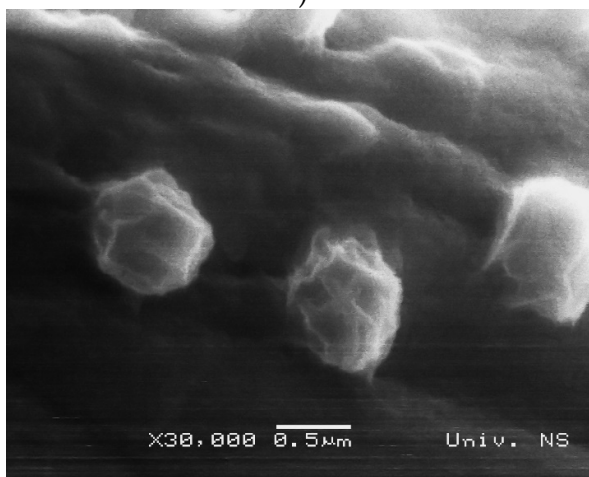
g)



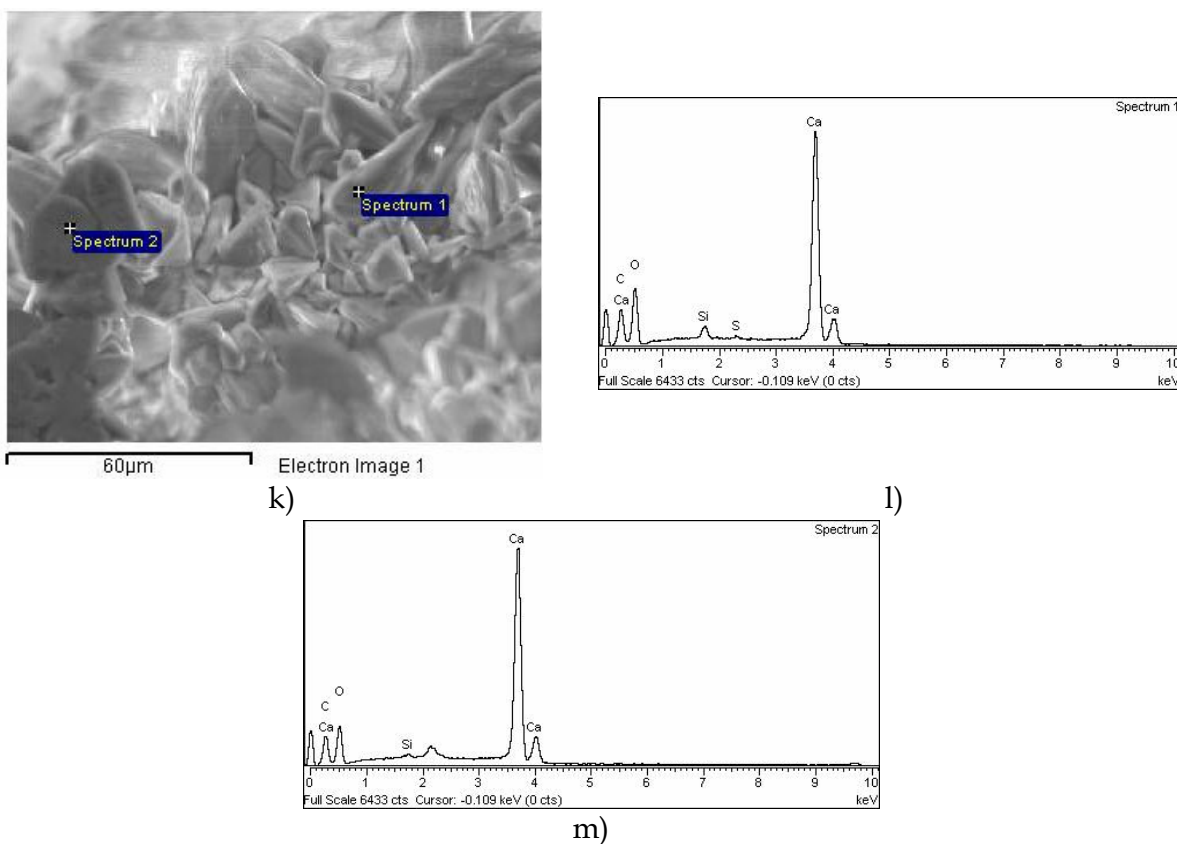
h)



i)



j)



**Slika 7.7.4.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.1: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) uvećanje 500 x, c), d) i e) uvećanje 1000 x, f) i g) uvećanje 2000 x, h) uvećanje 3000 x, i) uvećanje 5000 x, j) uvećanje 30000 x, k) EDS snimak; l) i m) Spektar 1 i 2 tačkasta analiza

**Tabela 7.7.4.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 7.1, **slika 7.7.4.1.1.**

spektri	mas%					ukupno
	C	O	Si	S	Ca	
spektar 1	21,55	53,33	0,94	0,20	23,98	100,00
spektar 2	20,78	49,28	0,24		29,70	100,0

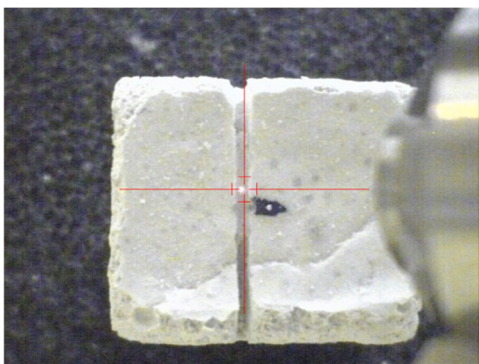
Komponente koje ulaze u sastav maltera kao i načini negovanja mogu uticati na izgled kristalnih formi što je potvrđeno SEM snimcima odabranog uzorka VII sistema. Za razliku od sistema alitnog maltera formiranje kristala kalcijum karbonata u sistemu belita, kao posledica dejstva bakterijske kulture, započinje od ivice pukotine ka sredini (**slika 7.7.4.1.1. a**)). Dakle, morfologija zarastanja je usko povezana sa sastavom ispitanog uzorka. I ovde novonastali kristali imaju različitu morfologiju. Kristali se uglavnom javljaju kao trigonalne prizme (**slika 7.7.4.1.1. i**) i aglomerirani romboedri na čijim su spoljašnjim stranicama uočavaju mnogobrojni novi produkti kristalizacije (**slika 7.7.4.1.1. f**) i **g**)), neuporedivo manjih dimenzija, za čiji je dalji rast potrebno duže vreme negovanja u kontrolisanim uslovima. Izgled kristala se poklapa sa dostupnom srodnom literaturom [56, 164, 176]. EDS analizom je potvrđeno da kalcijum karbonat čini sastav kristalnih formi unutar uzorka kojim je pukotina počela da se popunjava.

### 7.7.4.2. Rezultati XRF analize ua uzorak oznake 7.1

Rezultati XRF analize određeni na uzorku oznake 7.1 u pukotini su dati u **tabeli 7.7.4.2.1**, a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 7.1 u toku merenja na **slici 7.7.4.2.1**. Vrednosti potvrđuju prisustvo kalcijuma u najvećem procentu kao i kod prethodnih uzoraka.

**Tabela 7.7.4.2.1.** XRF analiza uzorka oznake 7.1

hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	0,541
S	0,100
Ca	44,620
Fe	0,023
Zn	0,029
Sr	0,015

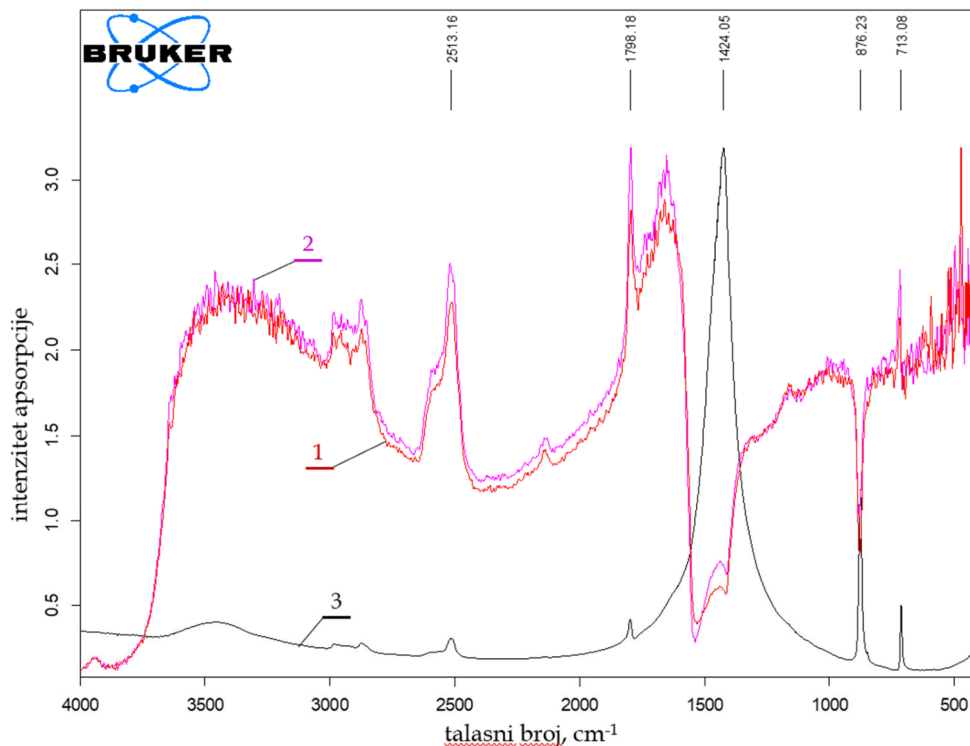


**Slika 7.7.4.2.1.** Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.1



### 7.7.4.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak 7.1.

FTIR spektar uzorka oznake 7.1 je dat na **slici 7.7.4.3.1.** u nastavku.



**Slika 7.7.4.3.1.** FTIR spektar uzorka oznake 7.1

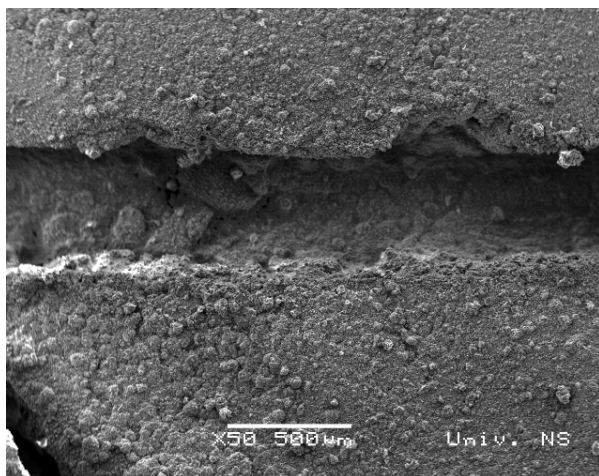
*Legenda: spektar 1 – u pukotini, spektar 2– pored pukotine i spektar 3– kalcit (referentna vrednost)*

Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzorka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Prilikom snimanja uzorka došlo je do inverzije pikova na 1426 i 876  $\text{cm}^{-1}$  što se dešava prilikom snimanja u DRIFT modu FTIR analize, da pik bude obrnut u odnosu na druge pikove. Poređenjem spektra uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može se uočiti da spektar sniman u pukotini (spektar 1) ima nešto manje količine kalcita u odnosu na spektar sniman pored pukotine, a to se vidi na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ , ali su intenziteti apsorpcije poredivi sa referentnim kalcitom. Na osnovu ovih zaključaka može da se potvrdi da je pukotina počela da se zaceljuje.

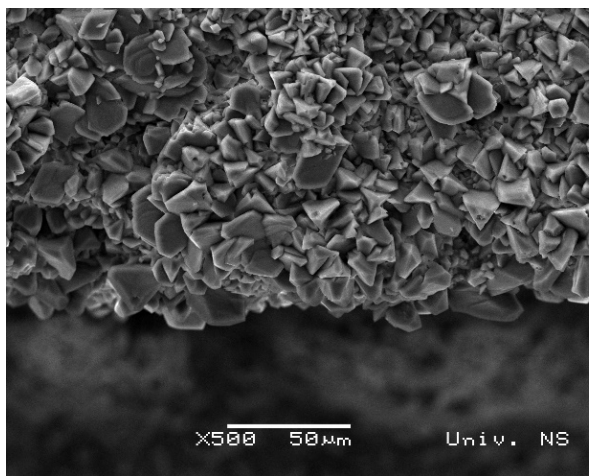
### 7.7.5. Uzorak VII sistema (belit) oznake 7.3

#### 7.7.5.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.3

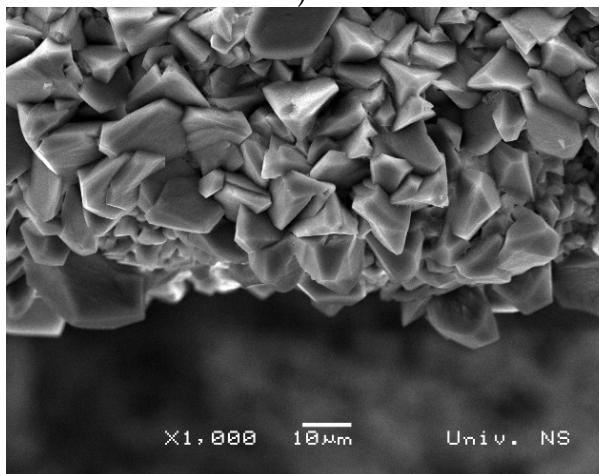
Na **slici 7.7.5.1.1.** su SEM mikrografije sa EDS analizom (**tabela 7.7.5.1.1.**) odabranog uzorka VII sistema (belit) oznake 7.3 negovanog u uslovima sterilne demineralizovane vode bez bakterijske kulture i hranljive podloge.



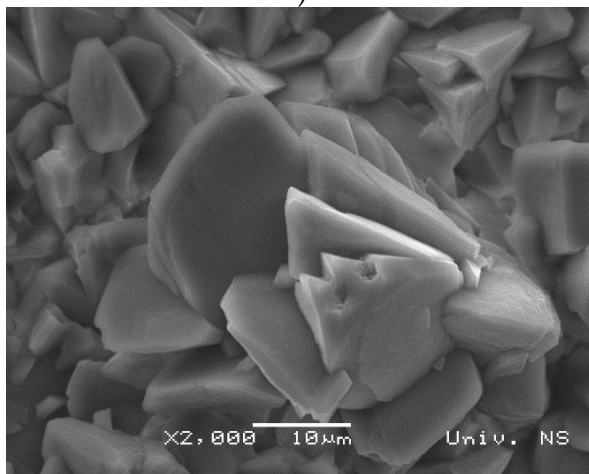
a)



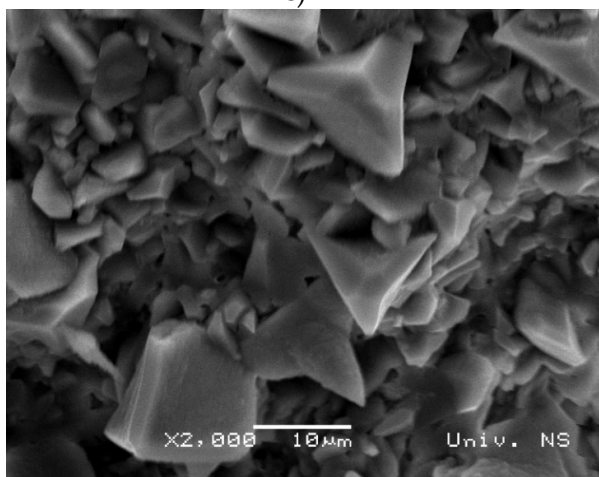
b)



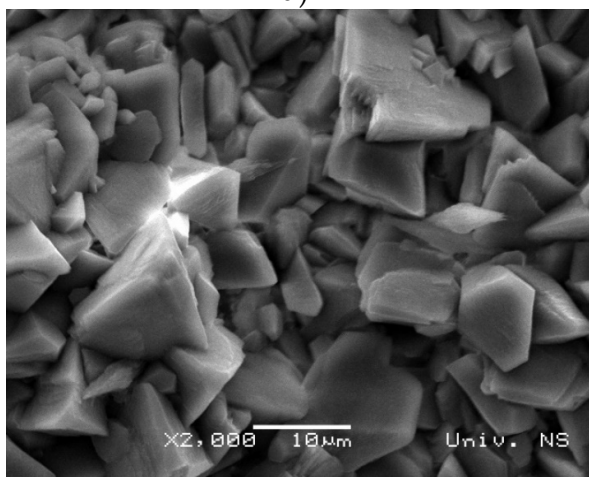
c)



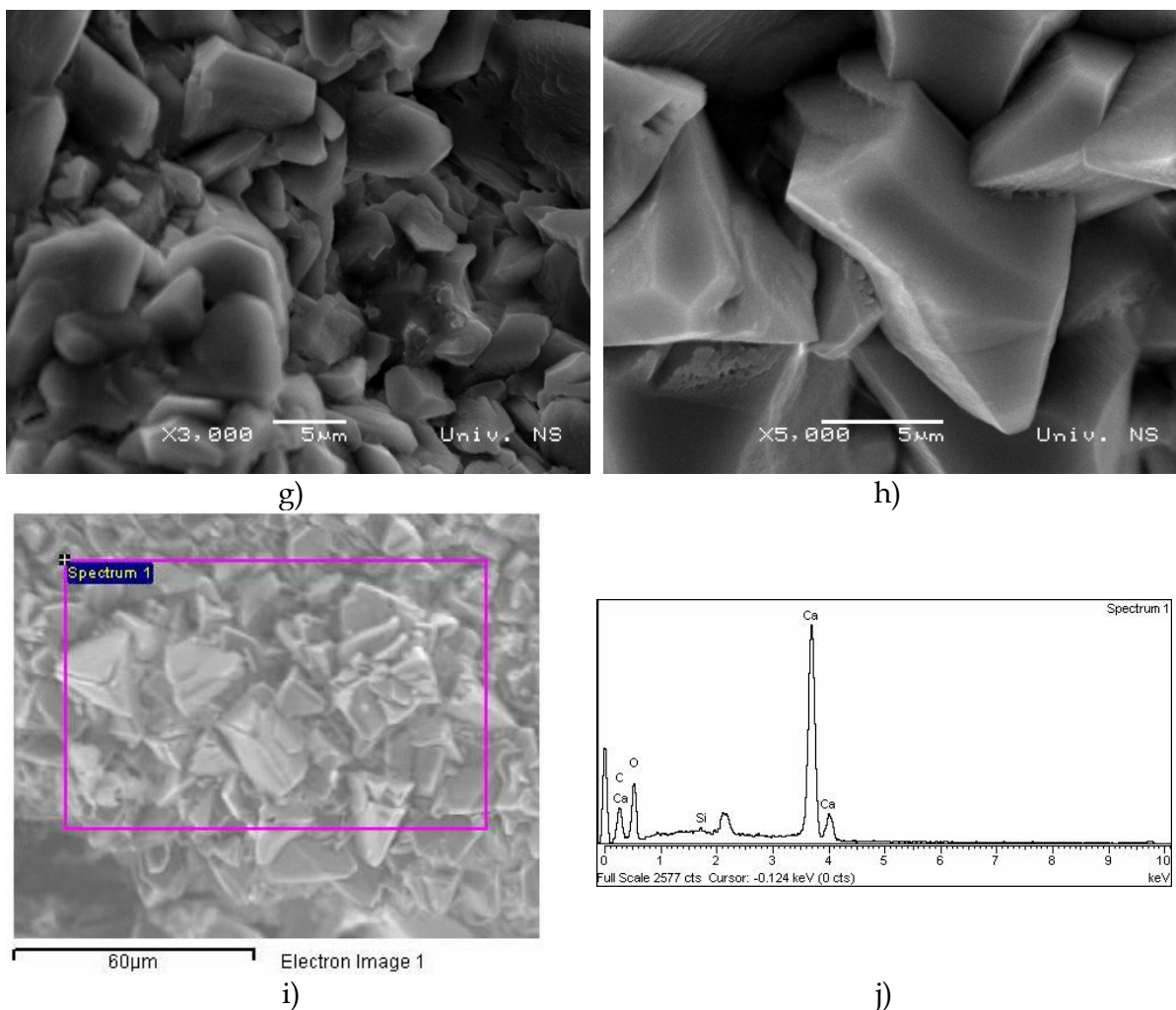
d)



e)



f)



**Slika 7.7.5.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.3: SEM snimak; a) uvećanje 50 x, b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 1000 x, d), e) i f) uvećanje 2000 x, g) uvećanje 3000 x, h) uvećanje 5000 x, i) EDS snimak; j) Spektar 1 površinska analiza

**Tabela 7.7.5.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 7.3, **slika 7.7.5.1.1.**

spektri	mas%				
	C	O	Si	Ca	ukupno
spektar 1	19,59	54,97	0,26	25,17	100,00

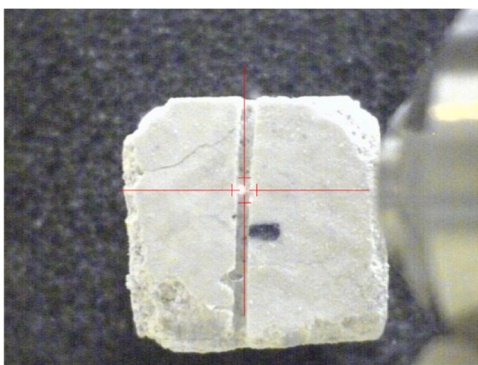
Sa **slike 7.7.5.1.1. a)** se vidi da nije došlo do formiranja kristala kalcijum karbonata unutar pukotine uzorka. Novoformirani kristali koji su vidljivi pri većim uvećanjima na **slici 7.7.5.1.1. c), d), e) i f)** su oblika trigonalnih prizmi, grozdasto i kompakno raspoređeni duž ivice pukotine. Kako je po literaturnim podacima belitu neophodno duže vreme očvršćavanja [76], po izgledu ovih kristala može se zaključiti da se radi o autogenom zaceljenju i da je kristalizacija u ranoj fazi, a stepen formiranja kristalnih formi upravo zavisi od brzine kristalizacije. Izgled kristala je uporediv sa objavljenim studijama iz ove oblasti [56, 164, 176]. EDS analizom je potvrđeno prisustvo kiseonika, ugljenika i kalcijuma što se može svrstati u kalcijum karbonate.

### 7.7.5.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 7.3

Rezultati XRF analize određeni na uzorku oznake 7.3 u pukotini potvrđuju prisustvo kalcijuma u većem mas% u odnosu na ostale elemente. Dobijene vrednosti su date u **tabeli 7.7.5.2.1**, a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 7.3 u toku merenja na **slici 7.7.5.2.1**.

**Tabela 7.7.5.2.1.** XRF analiza uzorka oznake 7.3

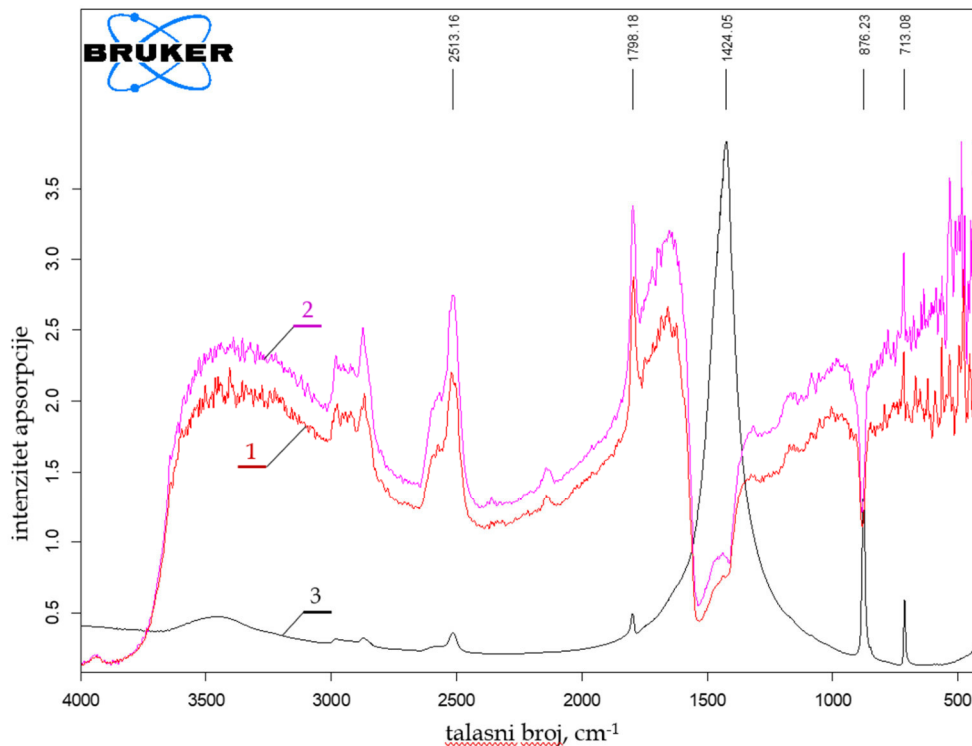
hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	1,065
S	0,026
Ca	31,784
Fe	0,019
Zn	0,004
Sr	0,023



**Slika 7.7.5.2.1.** Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.3

### 7.7.5.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 7.3

FTIR spektar uzorka oznake 7.3 je dat na [slici 7.7.5.3.1.](#) u nastavku.



**Slika 7.7.5.3.1.** FTIR spektar uzorka oznake 7.3

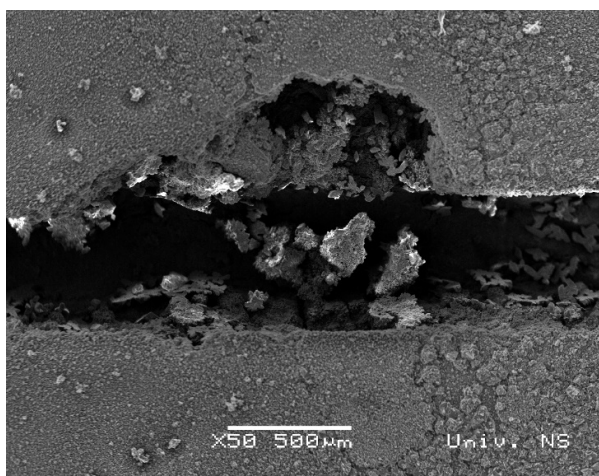
*Legenda:* spektar 1 – u pukotini, spektar 2 – pored pukotine i spektar 3 – kalcit (referentna vrednost)

Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzorka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Prilikom snimanja uzorka došlo je do inverzije pikova na 1426 i 876  $\text{cm}^{-1}$  što se dešava prilikom snimanja u DRIFT modu FTIR analize, da pik bude obrnut u odnosu na druge pikove. Poređenjem spektra uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može da se uoči da spektar sniman u pukotini (spektar 1) ima manje količine kalcita u odnosu na spektar sniman pored pukotine, a to se vidi na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Ovim je potvrđeno da u pukotini nije došlo do zaceljenja.

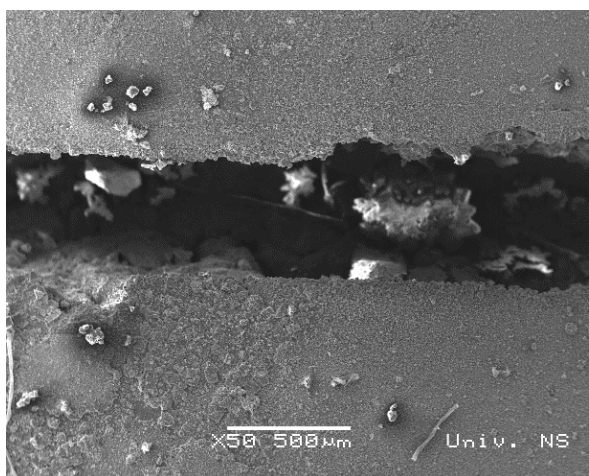
## 7.7.6. Uzorak VII sistema (belit) oznake oznake 7.5

### 7.7.6.1. Rezultati SEM analize za uzorak oznake 7.5

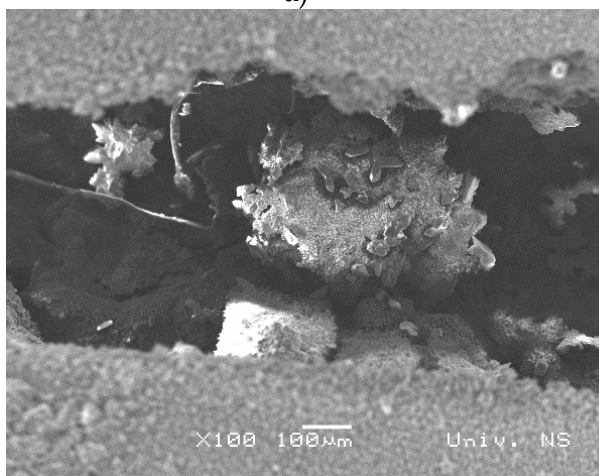
Na [slici 7.7.6.1.1.](#) su SEM mikrografije sa EDS analizom ([tabele 7.7.6.1.1.](#) i [7.7.6.1.2.](#)) odabranog uzorka VII sistema (belit) oznake 7.5 negovanog u uslovima Dunavske vode sa bakterijskom kulturom i hranljivom podlogom.



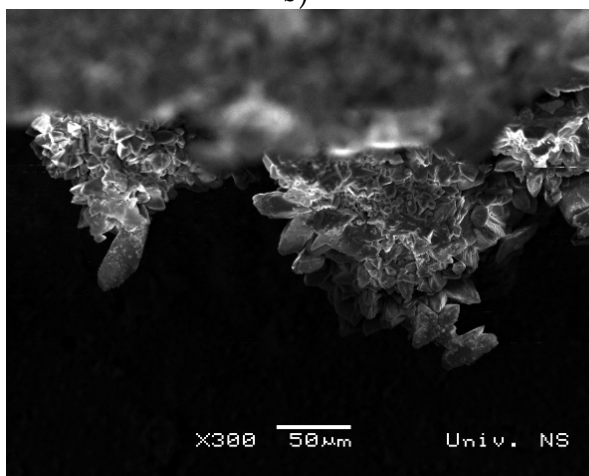
a)



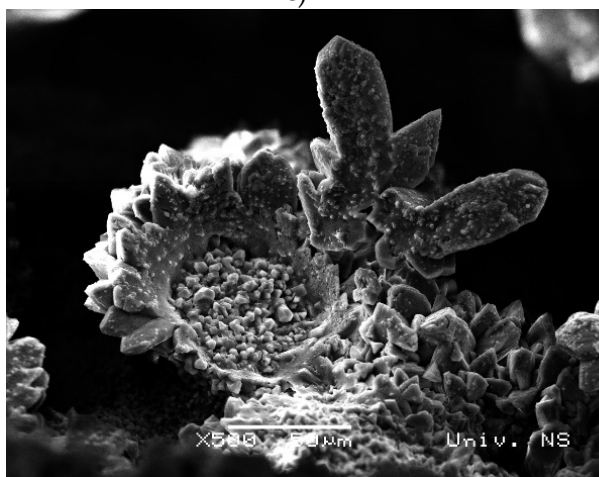
b)



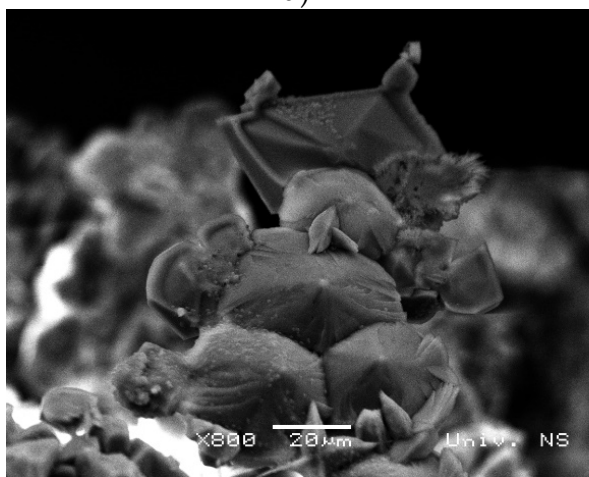
c)



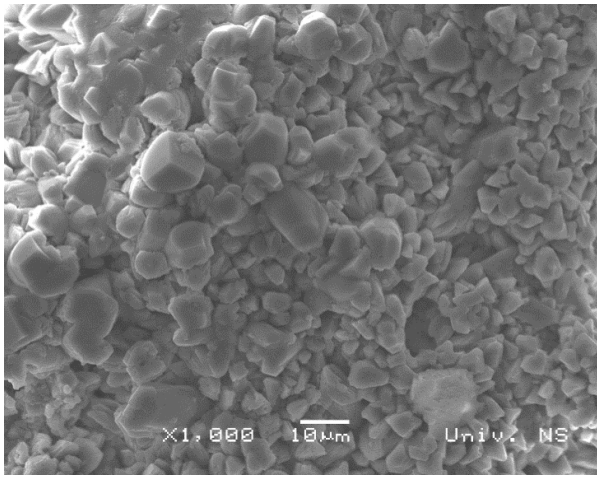
d)



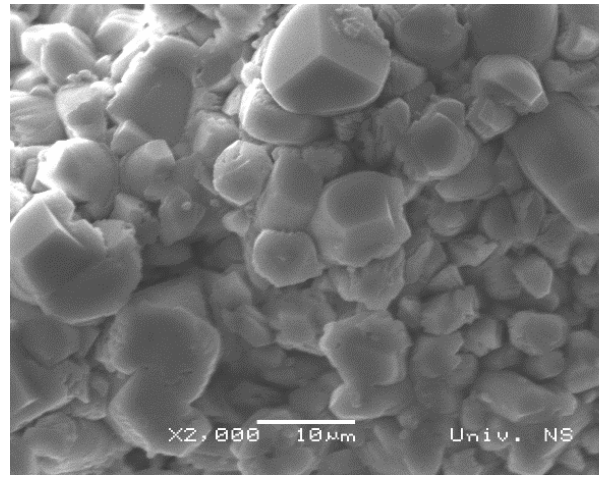
e)



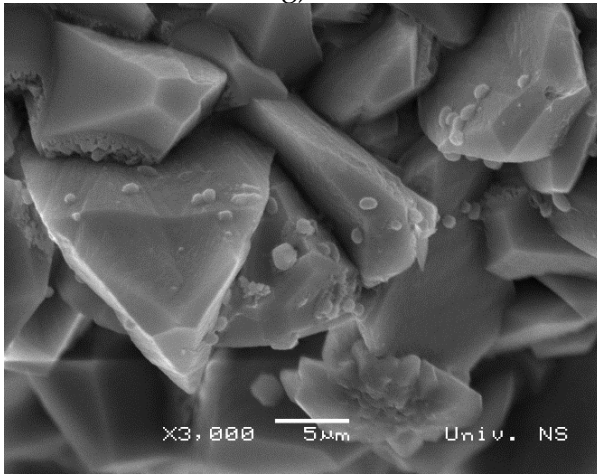
f)



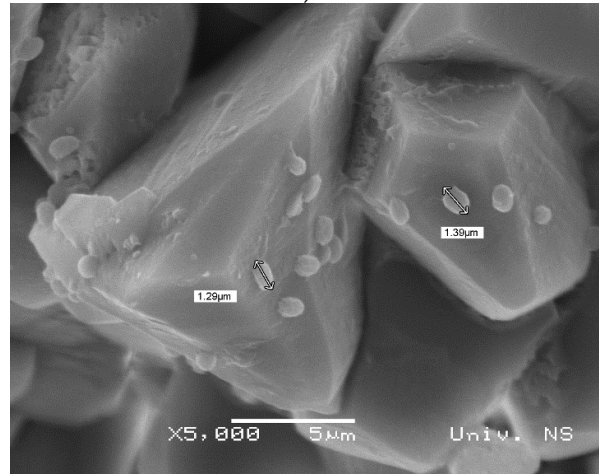
g)



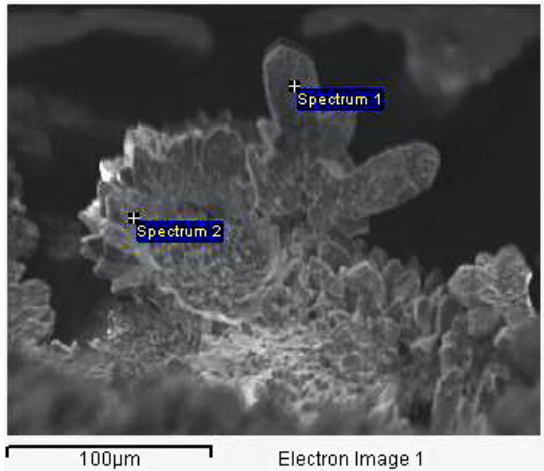
h)



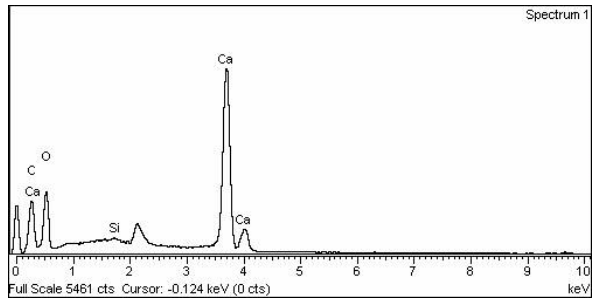
i)



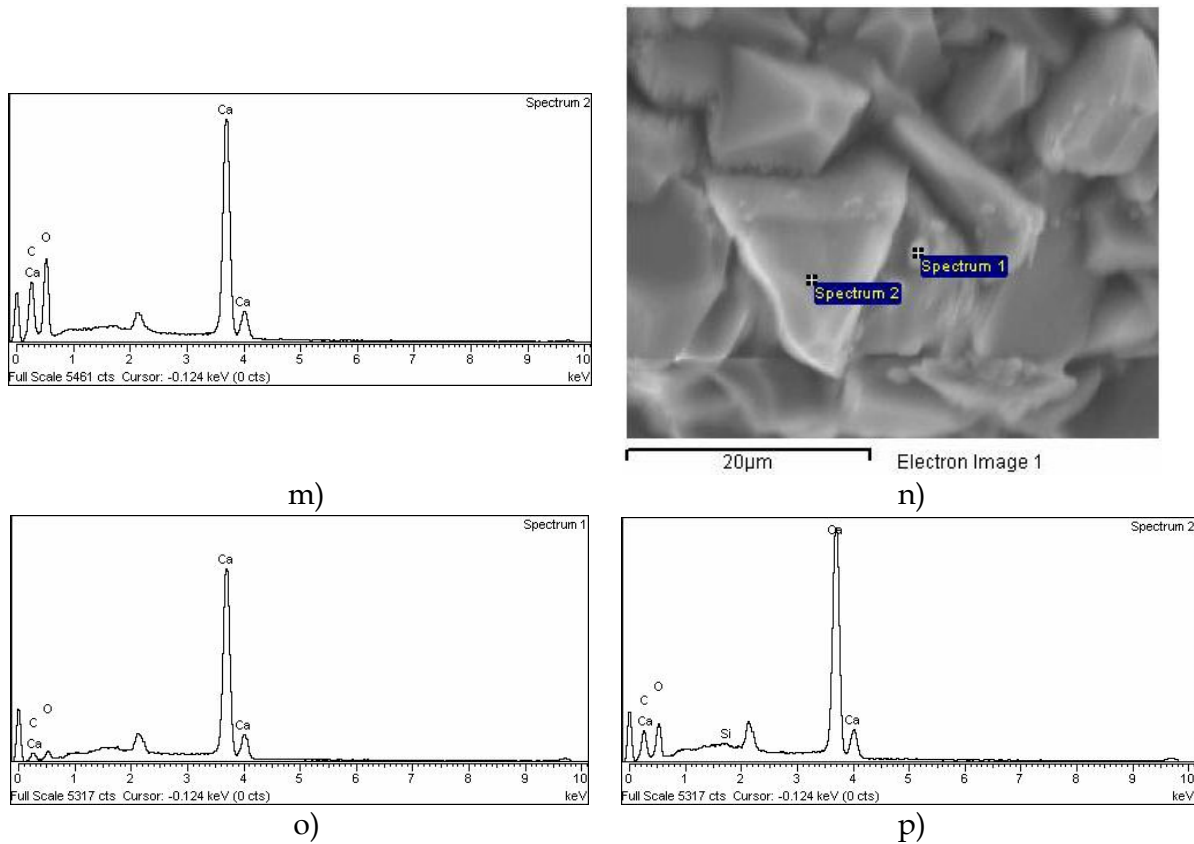
j)



k)



l)



**Slika 7.7.6.1.1.** SEM/EDS analiza uzorka oznake 7.5: SEM snimak; a) i b) uvećanje 50 x, c) uvećanje 100 x, d) uvećanje 300 x, e) uvećanje 500 x, f) uvećanje 800 x, g) uvećanje 1000 x, h) uvećanje 2000 x, i) uvećanje 3000 x, j) uvećanje 5000 x, k) EDS snimak; l) Spektar 1 tačkasta analiza, m) Spektar 2 tačkasta analiza, n) EDS snimak; o) Spektar 1 tačkasta analiza, p) Spektar 2 tačkasta analiza

**Tabela 7.7.6.1.1.** EDS analiza uzorka oznake 7.3, **slika 7.7.6.1.1. l) i m)**

spektri	mas%				ukupno
	C	O	Si	Ca	
spektar 1	27,10	52,20	0,22	20,48	100,00
spektar 2	24,67	55,11		20,22	100,00

**Tabela 7.7.6.1.2.** EDS analiza uzorka oznake 7.3, **slika 7.7.6.1.1. o) i p)**

spektri	mas%				ukupno
	C	O	Si	Ca	
spektar 1	11,51	33,51		54,99	100,00
spektar 2	20,18	46,63	0,30	32,89	100,00

Specifična morfologija  $\text{CaCO}_3$  vidljiva na SEM snimcima uzorka 7.5 je posledica uticaja bakterijske kulture *S. pasteurii* DSM 33 u uslovima Dunavske vode. Kao rezultat njihovog uzajamnog dejstva jasno izraženi kristali su počeli da popunjavaju pukotinu.

Pri uvećanjima od 500 x i 800 x (**slika 7.7.6.1.1. e) i f)** primećuje se polikristalna tekstura sa mnogobrojnim morfologijama gde se kalcit javlja kao heksagonalni kristal sa pravilnim ivicama i kao konusni kompleks (**slika 7.7.6.1.1. f)**). Izgled rozete formirane od mnoštva



kristala nalik romboedrima dopunjuju kristali malih dimenzija kao novi produkti kristalizacije za čiji je dalji rast neophodno duže vreme negovanja (slika 7.7.6.1.1. e)).

SEM snimci pokazuju potpuno drugačiju polimorfnu morfologiju (u odnosu na uzorak 7.1.) nalik trigonalnim prizmama jasno definisanih kontura takođe prekrivene kristalima malih dimenzija (slika 7.7.6.1.1. i) i j)) i sferičnim kristalnim klasterima nalik poliedrima (slika 7.7.6.1.1. g) i h)).

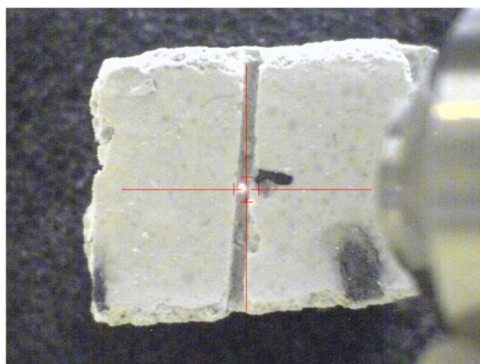
Zabeleženi SEM snimci su uporedivi sa dostupnom literaturom srodnih istraživanja [10, 56, 164, 176]. EDS analizom je potvrđen sastav kristala tako da se može svrstati u kalcijum karbonate kojim je pukotina počela da se popunjava

### 7.7.6.2. Rezultati XRF analize za uzorak oznake 7.5

Rezultati XRF analize određeni na uzorku oznake 7.5 u pukotini su dati u tabeli 7.7.6.2.1., a prikaz pozicije snimanja uzorka oznake 7.5 u toku merenja na slici 7.7.6.2.1. Vrednosti potvrđuju prisustvo kalcijuma u najvećem procentu kao i kod prethodnih uzoraka.

Tabela 7.7.6.2.1. XRF analiza uzorka oznake 7.5

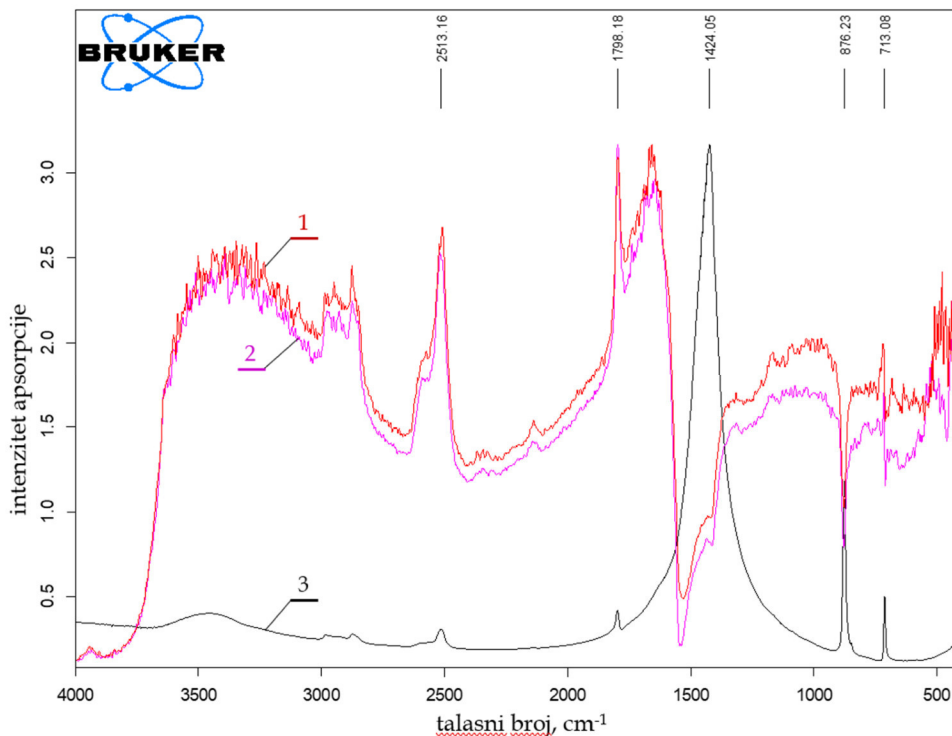
hemijski element	konc./mas% (u pukotini)
Si	0.002
S	0.013
Ca	22.143
Fe	0.012
Zn	0.012
Sr	0.011



Slika 7.7.6.2.1. Prikaz pozicije snimanja u samoj pukotini uzorka oznake 7.5

### 7.7.6.3. Rezultati infracrvene spektroskopije (FTIR) za uzorak oznake 7.5

FTIR spektar uzorka oznake 7.5 je dat na slici 7.7.6.3.1.



**Slika 7.7.6.3.1.** FTIR spektar uzorka oznake 7.5

*Legenda: spektar 1- u pukotini, spektar 2- pored pukotine i spektar 3- kalcit (referentna vrednost)*

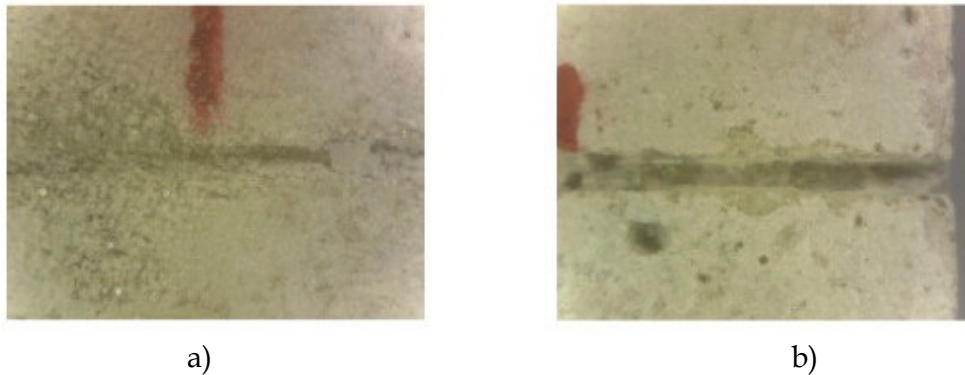
Na osnovu FTIR analize i poređenjem spektra uzorka snimanih u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) sa spektrom kalcita (spektar 3) iz baze podataka, uočava se njegovo prisustvo zbog maksimuma na 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Prilikom snimanja uzorka došlo je do inverzije pikova na 1426 i 876  $\text{cm}^{-1}$  što se dešava prilikom snimanja u DRIFT modu FTIR analize, da pik bude obrnut u odnosu na druge pikove. Poređenjem spektra uzorka u pukotini (spektar 1) i pored pukotine (spektar 2) može se uočiti da spektar sniman u pukotini (spektar 1) ima veće količine kalcita u odnosu na spektar sniman pored pukotine, a to se vidi na osnovu intenziteta pikova kalcita na maksimumima 1798, 1426, 876 i 713  $\text{cm}^{-1}$ . Ovim je potvrđeno da je pukotina počela da se zaceljuje.

## 7.8. Rezultati faze VII

Za klasifikaciju slika u ovoj fazi doktorske disertacije korišćen je programski paket ResNet50 u okviru Matlab2023A. Odabrane su sve slike iz VI faze eksperimentalnog dela i to iz III sistema maltera koji u svom sastavu sadrži CEM I sa 10 mas% zgure, snimljene nakon perioda lečenja bakterijama u sterilnoj demineralizovanoj i Dunavskoj vodi. Ovaj sistem je pored VII sistema (belit) najuspešniji u pogledu dobijenih rezultata zaceljivanja.

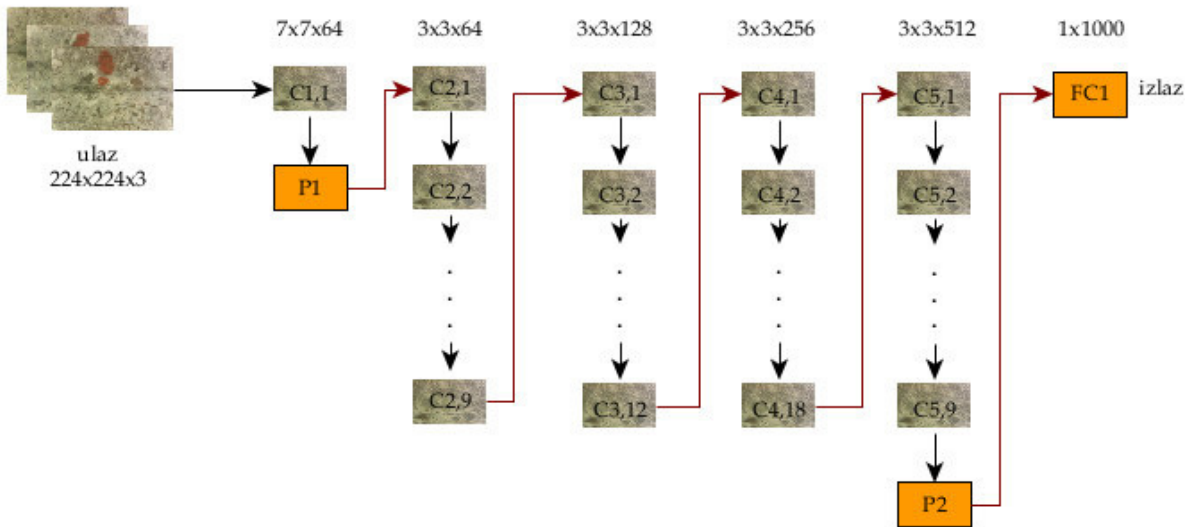
Mikroskopske slike koje pokazuju bio-indukovano zaceljenje u uslovima sa bakterijskom kulturom u sterilnoj demineralizovanoj vodi i u vodi Dunava su vizuelno veoma slične i mogu se svrstati u isti skup podataka (klasa 1). Za drugi skup podataka (klasa 2) odabrane su slike snimljenih uzoraka maltera sa sterilnom demineralizovanom vodom bez hranljivih materija i bakterijske kulture.

Svaka klasa je imala po 102 ulazne slike. Nakon unosa ulaznih podataka u mrežu, program je izdvojio po jednu sliku iz svake klase kao što je prikazano na **slici 7.8.1**.



**Slika 7.8.1.** Tipična slika uzorka: a) iz klase sa bakterijama (klasa 1) i b) iz klase bez bakterija (klasa 2)

Konvoluciona neuronska mreža je imala 177 čvorova sa 192 veze razvrstane u: ulazni sloj, konvolucione slojeve, slojeve sažimanja, ReLu, potpuno povezani sloj i izlazni sloj. Na **slici 7.8.2** je šema pojednostavljene arhitekture konvolucione neuronske mreže od 50 slojeva ResNet-a na kojoj se vide konvolucioni slojevi (C1,1, C2,1, ... C5,9), slojevi sažimanja (P1 i P2) i potpuno povezani sloj (FC1), dok je u **tabeli 7.8.1** data detaljna arhitektura mreže raščlanjena po slojevima.



**Slika 7.8.2.** Pojednostavljena arhitektura konvolucione neuronske mreže 50-slojnog ResNet-a

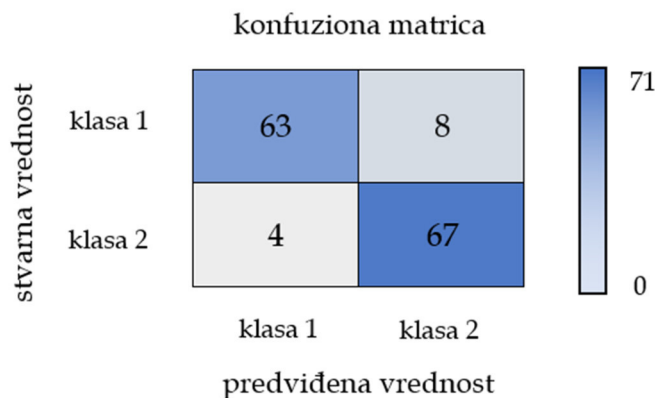
Tabela 7.8.1. Arhitektura dobijene mreže

	naziv	tip sloja	aktivacija
1	input_1	ulaz (slike)	224x224x3
2	conv1	konvolucija	7x7, 64
3	bn_conv1	normalizacija podskupa	
4	activation_1_relu	ReLU	
5	max_pooling2d_1	maksimalno sažimanje	
6	res2a_branch2a	konvolucija	
7	bn2a_branch2a	normalizacija podskupa	
8	activation_2_relu	ReLU	
...			
12	res2a_branch2c	konvolucija	3 x $\begin{cases} 1 \times 1, 64 \\ 3 \times 3, 64 \\ 1 \times 1, 256 \end{cases}$
13	bn2a_branch2c	normalizacija podskupa	
14	res2a_branch1	konvolucija	
15	bn2a_branch1	normalizacija podskupa	
16	add_1	dodatni sloj	
17	activation_4_relu	ReLU	
...			
44	res3a_branch2c	konvolucija	4 x $\begin{cases} 1 \times 1, 128 \\ 3 \times 3, 128 \\ 1 \times 1, 512 \end{cases}$
45	bn3a_branch2c	normalizacija podskupa	
46	res3a_branch1	konvolucija	
47	bn3a_branch1	normalizacija podskupa	
48	add_4	dodatni sloj	
49	activation_13_relu	ReLU	
...			
86	res4a_branch2c	konvolucija	6 x $\begin{cases} 1 \times 1, 256 \\ 3 \times 3, 256 \\ 1 \times 1, 1024 \end{cases}$
87	bn4a_branch2c	normalizacija podskupa	
88	res4a_branch1	konvolucija	
89	bn4a_branch1	normalizacija podskupa	
90	add_8	dodatni sloj	
91	activation_25_relu	ReLU	
...			
148	res5a_branch2c	konvolucija	3 x $\begin{cases} 1 \times 1, 512 \\ 3 \times 3, 512 \\ 1 \times 1, 2048 \end{cases}$
149	bn5a_branch2c	normalizacija podskupa	
150	res5a_branch1	konvolucija	
151	bn5a_branch1	normalizacija podskupa	
152	add_14	dodatni sloj	
153	activation_43_relu	ReLU	
...			
172	add_16	dodatni sloj	
173	activation_49_relu	ReLU	
174	avg_pool	globalno sažimnje usrednjavanjem	
175	fc1000	potpuno povezani sloj	1x1000
176	fc1000_softmax	funkcija softmax	
177	classificationLayer_fc1000	izlazna klasifikacija	1x1

Za trening mreže program je odabrao 62 ulazne slike (30 %), a za test 142 (70 %). Prva kovlucionarna matrica sa brojem slika koja je dobijena testom je:

59	12
11	60

Nakon ponovne obrade podataka kroz mrežu dobijena je generisana matrica ([slika 7.8.3.](#)) prikazana sa tačnošću u odnosu na broj slika iz testa:



**Slika 7.8.3.** Generisana matrica

Dobijena je konačna tačnost klasifikacije korišćenjem ovog modela dubokog učenja koja je iznosila 91,55%.

Za validaciju rezultata klasifikacije odabran je novi skup podataka sa po 18 slika za svaku klasu. Nakon validacije, u klasi 1 je lažno razvrstana jedna ulazna slika (5,5 %) dok su u klasi 2 lažno razvrstane dve ulazne slike (11 %).

Na skupu podataka za validaciju predložene metodologije potvrđen je uspeh klasifikacije računskim putem, na osnovu jednačina (3) do (6), a rezultati su dati u [tabeli 7.8.2.](#)

**Tabela 7.8.2.** Pokazatelji za svaku klasu i tačnost

pokazatelj	preciznost	odziv	F1 - mera	tačnost
klasa 1	0,94029	0,88732	0,91303	0,91549
klasa 2	0,89333	0,94366	0,91781	

Tačnost klasifikacije slika dobijena navedenom programskom tehnikom je potvrđena i računskim putem, a ista takođe iznosi 91,55%.

## 8. INTEGRALNA DISKUSIJA

Za definisanje toka eksperimentalnih istraživanja ove doktorske disertacije korišćene su dostupne aktuelne, relevantne naučne publikacije vodećih svetskih časopisa iz oblasti zaceljenja pukotina u cementnim malterima, upotrebe sekundarnih sirovina industrijskih procesa, pre svega pepela iz termoelektrana i zgure visokih peći iz procesa dobijanja gvožđa, a poseban osvrt je dat primeni metodologije dubokog učenja, odnosno tehnike zasnovane na konvolucionim neuronskim mrežama.

Eksperimentalna istraživanja su podeljena u sedam sledljivih faza:

✚ U **prvoj fazi** su korišćene sledeće sirovinske komponente za eksperimenatni deo: alitni cement oznake CEM I iz cementare Lafarge BFC d.o.o. Beočin, članice Holcim Grupe, elektrofilterski pepeo (pepeo) iz EPS AD Ogranak Termoelektrane i kopovi Kostolac, granulirana zgura visoke peći (zgura) iz HBIS GROUP Serbia Iron & Steel d.o.o. Beograd i novosintetizovani belit (belit). Zatim je izvršena detaljna karakterizacija uzorka pepela i zgure koja je podrazumevala utvrđivanje fizičko-hemijskih, mineraloških, mikrostrukturnih i mehaničkih osobina sirovina, dok je karakterizacija uzoraka alitnog (CEM I) i belitnog cementa svedena na primenu osnovnih metoda koje potvrđuju njihove karakteristike.

Dobijeni rezultati ukazali su da ispitani uzorci pepela i zgure nakon mikronizacije, mogu da se koriste kao dodatak cementu jer po svojim fizičko-hemijskim osobinama ispunjavaju uslove propisane standardima.

✚ U **drugoj fazi** su pripremljeni novi sistemi alitnih cementnih maltera koji su sadržali usvojeno optimalno maseno učešće mineralnih dodataka (pepela/zgure) od 10, 15 i 20 mas% kao zamena dela CEM I. Kontrolno je pripremljen malter bez dodataka (CEM I). Ukupno sedam sistema čiji je sastav prikazan u **tabeli 6.1.2.1.1**. Pripremljeni uzorci su bili standardnih (40x40x160 mm) i laboratorijskih (10x10x60 mm) dimenzija. Sistemi su nakon 28 dana hidratacije ispitani na pritisnu i savojnu čvrstoću. Vrednosti koje su dobijene pokazuju da sa porastom masenog udela mineralnog dodatka, malterima opada vrednost čvrstoća. Veće vrednosti čvrstoća na pritisak su dobijene u sistemima sa pepelom kao dodatkom CEM I u odnosu na sisteme sa CEM I i zgurum. Sistemi koji su imali najveće vrednosti čvrstoća na pritisak nakon 28 dana su bili odabrani za dalja ispitivanja, a to su sistemi sa CEM I i 10 mas% mineralnog dodatka. Odabrani sistem CEM I sa dodatkom pepela je imao vrednost čvrstoće od 62,5 MPa, a sistem CEM I sa dodatkom zgure 58,61 MPa. U poređnom analizom podataka dobijenih za čvrstoće standardnih i laboratorijskih prizmi zaključilo se da imaju isti trend tako da se u narednim eksperimentima moglo u potpunosti osloniti na laboratorijske uzorke i uštedu materijala.

Na uzorcima sistema standardnih prizmi pripremljenim u ovoj fazi eksperimenata, napravljen je dizajn pukotina nakon 2 dana hidratacije u česmenskoj vodi, a njihova hidratacija je nastavljena u česmenskoj vodi do 28 dana, nakon čega je eksperiment nastavljen pod drugim uslovima hidratacije koji su opisani u narednim fazama.

✚ U **trećoj fazi** su pripremljeni novi sistemi belitnih maltera na osnovu odabranih sistema alitnih maltera. Novi sistemi belitnih maltera su u svom sastavu imali maseno učešće mineralnih dodataka (pepeo/zgura) od 10 mas% i 1, 5 i 10 mas% novosintetizovanog belita. Ukupno deset sistema čiji je sastav dat u **tabeli 6.1.3.1**. Učešće kako mineralnih dodataka tako i belita nije prelazilo 10 mas%, jer je istraživanje imalo za cilj poboljšanje

uslova i efekta zaceljenja dodatkom novih materijala (belita) kako se nebi narušile osnovne karakteristike maltera. Svi sistemi standardnih prizmi su ispitani na čvrstoće na pritisak nakon 28 dana, dok su laboratorijske prizme ispitane i nakon 240 dana hidratacije u česmenskoj vodi. Vrednosti čvrstoća na pritisak pokazale su trend porasta sa povećanjem masenog udela belita za sve sisteme sa mineralnim dodacima, tako da se za dalja istraživanja usvojilo maseno učešće belita od 10 mas%. Dodatak belita u odabrane sisteme alitnih maltera sa mineralnim dodacima snizio je vrednosti čvrstoća na pritisak u ispitanoj periodu očvršćavanja u odnosu na alitne sisteme koji su takođe sadržali mineralne dodatke. Vrednost čvrstoće na pritisak u sistemu maltera sa CEM I, 10 mas% pepela i 10 mas % belita iznosila je 61,62 MPa, dok je sistem sa CEM I, 10 mas% zgure i 10 mas% belita imao vrednost čvrstoće na pritisak od 53,72 MPa nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi. Kod sistema bez mineralnog dodatka (CEM I i belit) vrednost čvrstoće na pritisak je opala sa povećanjem masenog udela belita (do 10 mas%).

Za razliku od alitnih sistema koji su imali veće početne čvrstoće, na uzorcima belitnih sistema je napravljen dizajn pukotina nakon 28 dana hidratacije u česmenskoj vodi, kao sigurnost od destrukcije uzoraka, a njihova hidratacija je nastavljena kroz eksperimente pod drugim uslovima koji su opisani u narednim fazama.

✚ U **četvrtoj fazi** eksperimenata pratilo se autogeno zaceljenje pukotina svih standardnih prizmi alitnih i belitnih sistema, kroz produženu hidrataciju od 240 dana u uslovima negovanja u česmenskoj i Dunavskoj vodi. Sastav sistema je prikazan u **tabelama 6.1.2.1.1.** i **6.1.3.1.** Poseban doprinos eksperimentalnim istraživanjima ove doktorske disertacije daje uticaj Dunavske vode na samozaceljenje pojedinih sistema maltera u uslovima produžene hidratacije. Promene su praćene snimanjem prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom, a srednje vrednosti širine pukotina pre i nakon perioda produžene hidratacije sa efikasnošću zaceljenja za sve sisteme i alitnih i belitnih maltera su date u **tabelama** od **7.4.3.** do **7.4.6.**

Kod alitnih sistema maltera najveće zaceljenje je bilo u sistemu CEM I i to u uslovima negovanja u obe vode, gde je u pojedinim delovima pukotine zaceljenje bilo potpuno. To se odnosilo na srednje vrednosti početnih širina pukotina od 0,315 mm koje su negovane u Dunavskoj vodi i 0,21 mm kod uzorka negovanih u česmenskoj vodi. Sistem CEM I sa 10 mas% kao i sistem CEM I sa 20 mas% pepela pokazali su bolje srednje vrednosti zaceljenja u uslovima hidratacije u Dunavskoj vodi nego u česmenskoj. Na ovim uzorcima su početne širine pukotine od 0,235 mm zacelile 42,98 % odnosno pukotine širine od 0,378 mm 17,06 % (posmatrano za srednje vrednosti). Sistem CEM I sa zgurom bolju efikasnost ostvario je sa 15 mas% u uslovima Dunavske vode gde je početna srednja širina pukotine od 0,621 mm zacelila 37,84 %.

Efikasnost zaceljenja svih belitnih sistema maltera sa zgurom je približno bila ista i u uslovima negovanja u Dunavskoj i u česmenskoj vodi. U Dunavskoj vodi je ostvarena efikasnost od 37,92 % za srednju vrednost početne širine pukotine od 0,456 mm dok je u česmenskoj vodi efikasnost od 36,60% ostvarena za srednju vrednost početne širine pukotine od 0,347 mm. Svi belitni sistemi sa dodatkom pepela u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi imali su efekat zaceljenja koji nije zavisio od masenog udela belita, dok se u uslovima negovanja u česmenskoj vodi izdvojio sistem sa 10 mas% belita u kome je zabeleženo potpuno zaceljenje pukotina početne širine do 0,09 mm. Belitni sistemi bez mineralnog dodatka imao je bolju efikasnost u Dunavskoj vodi, gde je početna širina pukotine od 0,479 mm potpuno popunjena (posmatrano za srednje vrednosti).

✚ U **petoj fazi** eksperimenata pratilo se zamozaceljenje pukotina delovanjem suspenzije (10 mas% belita u destilovanoj vodi) nakon 7, 14 i 28 dana od postavke eksperimenata, a kontrolno i nakon 150 dana. Odabrani su sistemi standardnih i laboratorijskih prizmi koji u svom sastavu imaju belit, **tabela 6.1.3.1**. Promene su praćene prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom, a srednje vrednosti širine pukotina i efikasnost po sistemima su prikazane u **tabeli 7.5.1**.

Najbolji učinak suspenzija (10 mas% belita u destilovanoj vodi) je ostvarila na sistemima standardnih prizmi koji sadrže CEM I, belit i zguru kao mineralni dodatak gde je početna širina pukotina od 0,168 mm smanjena na 0,075 mm odnosno za 55,36 % nakon 150 dana negovanja. U sistemima koji sadrže CEM I, belit i pepeo kao mineralni dodatak uočene su najmanje promene nakon 150 dana, odnosno najmanja je efikasnost zaceljenja koja se kreće od 35,38 % do 48,1 % pri početnim pukotinama širine od 0,21 mm do 0,26 mm. Sistemi bez mineralnog dodatka (CEM I i belit) ostvarili su efikasnost zaceljenja od 28,1 % do 52,81 % pri početnim širinama pukotina 0,21 mm do 0,445 mm (posmatrano za srednje vrednosti). Povećanjem masenog udela belita opadala je efikasnost kod sistema CEM I, belit sa pepelom i kod sistema bez mineralnog dodatka (CEM I i belit).

Za razliku od standardnih prizmi kod kojih su pukotine bile dubinske i prodirale kroz uzorak, kod laboratorijskih prizmi je dizajn pukotina bio površinski, bez destrukcije unutrašnjosti uzorka, tako da kod većine uzoraka dubina pukotine nije prelazila 0,5 mm. Iz tog razloga je i očekivan dobijeni rezultat zaceljenja koji je potpun u svim sistemima.

✚ U **šestoj fazi** eksperimentalnog rada koja je ujedno i najkompleksnija jer se pratilo bio-indukovano zaceljenje spoljašnjom aplikacijom suspenzije bakterije *S. pasteurii* DSM 33 u kontrolisanim uslovima na pet različitih načina. Za ovu grupu eksperimenata odabrano je ukupno sedam sistema čiji je sastav sa načinom negovanja prikazan u **tabelama 7.6.1** i **7.6.2**. Uzorci su bili laboratorijskih dimenzija zbog lakše manipulacije, a promene su praćene prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom nakon 7, 14 i 28 dana negovanja. Precipitacija kalcijum karbonata bakterijskom kulturom je ostvarena u prvih 7 dana, a ostale zabeležene promene se mogu pripisati dejstvu autogenog zaceljenja koje pospešuju kontrolisani uslovi temperature, vlage, vremena i sastava maltera. Srednje vrednosti promena na pukotinama prikazane su tabelarno (**tabele 7.6.3** do **7.6.9**).

U slučaju sistema sa pepelom (drugi i peti sistem, CEM I sa i bez belita, **tabele 7.6.4** i **7.6.7**), dodatkom belitne komponente je smanjena efikasnost zaceljenja nakon 7 dana pri načinu negovanja sa bakterijskom kulturom u sterilnoj demineralizovanoj vodi, dok se u uslovima sa Dunavskom vodom i bakterijskom kulturom efikasnost povećavala. U sistemu sa zgurom (treći i šesti sistem, CEM I sa i bez belita, **tabele 7.6.5** i **7.6.8**), dodatak belita je smanjio efikasnost zaceljenja nakon 7 dana u uslovima negovanja i sa sterilnom demineralizovanim vodom i sa Dunavskom vodom u prisustvu bakterijske kulture.

Rezultati su pokazali da su sistemi na bazi čistog CEM I, i sistemi koji u svom sastavu sadrže CEM I, pepeo i belit (**tabele 7.6.3**, **7.6.4** i **7.6.7**) imali najmanji efekat zaceljenja nakon 7 dana negovanja u uslovima sa bakterijskom kulturom i sterilnom demineralizovanim vodom koji se kretao od 5,12 % do 9,07 %. Dok je efekat zaceljenja prilično bio ujednačen za sve ispitane sisteme nakon 7 dana u uslovima Dunavske vode i bakterijske kulture i kretao se od 13,60 % do 27,12 %.

U ovoj fazi eksperimenata najveći efekat zacejenja je pokazao treći (CEM I sa zgurom) i sedmi (čist belit) sistem, **tabele 7.6.5** i **7.6.9**, koji je ostvaren nakon 7 dana negovanja sa bakterijskom kulturom i u Dunavskoj i u sterilnoj demineralizovanoj vodi. Srednja širina



početnih pukotima kod trećeg sistema je iznosila 0,504 mm pri čemu je efikasnost bila 28,12 % dok je kod sedmog sistema (**tabela 7.6.9.**) srednja širina početnih pukotina bila većih dimenzija i do 0,789 mm, pri čemu je ostvarena efikasnost od skoro 37 % u prvih 7 dana u uslovima sa bakterijskom kulturom i sterilnom demineralizovanom vodom. Kod ovih sistema se u uslovima sa bakterijskom kulturom i Dunavskom vodom nakon 7 dana negovanja ostvarila efikasnost zaceljenja od 22,88 % (za treći sistem) i 13,60 % (za sedmi sistem).

Sva zaceljenja do 7 dana mogu da se svrstaju u zaceljenja dejstvom bakterijske kulture. Kod trećeg i sedmog sistema (**tabele 7.6.5. i 7.6.9.**) je evidentno da su zaceljenju doprinela i autogena svojstva maltera koja su u kontrolisanim uslovima dovela do popunjavanja pukotine u svim uslovima od 20,35 % do 33,68% nakon 28 dana. Za ova dva sistema na kojima su zabeležene najveće vrednosti efikasnosti zaceljenja, urađene su XRF, FTIR i SEM analize koje su potvrdile uspešnost postavljenih eksperimenata. Ovim analizama je dokazano prisustvo kalcijum karbonata kao osnovnog jedinjenja kojim je pukotina počela da se popunjava. Značajan uticaj na specifičnu morfologiju kristala formiranih u uslovima produžene hidratacije je imala Dunavska voda, dokazano elektronskom mikroskopijom, **slike 7.7.2.1.1. i 7.7.5.1.1.**

✚ U **sedmoj fazi** doktorske disertacije je nakon završenih istraživanja bio-indukovanog zaceljenja izvršena je klasifikacija svih snimljenih slika trećeg sistema (CEM I sa 10 mas% zgure) koji je pored VII sistema (belit), sistem sa najuspešnijim rezultatima. Klasifikacija slika je izvršena metodologijom konvolucionih neuronskih mreža u programskom jeziku MATLAB 2023A i podprogramu ResNet 50. Konačna tačnost klasifikacije korišćenjem ovog modela dubokog učenja je iznosila 91,55% što je osim programom potvrđeno i računskim putem.

## 9. ZAKLJUČAK

✚ U poređnom analizom tri načina zaceljenja (autogeno-produženom hidratacijom, potapanjem u suspenziju lekovitog agensa, bio-indukovano-spoljašnjom aplikacijom suspenzije *S. pasteurii* DSM 33) koji su sprovedeni ovom doktorskom disertacijom može se zaključiti da je potpuno zaceljenje moguće ostvariti u uslovima produžene hidratacije nakon 240 dana za alitni sistem CEM I bez mineralnog dodatka za pukotine početne širine od 0,315 mm u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi i za pukotine širine 0,21 mm u uslovima negovanja u česmenskoj vodi. Takođe, sistem CEM I sa 1 mas% belita bez mineralnog dodatka ostvario je potpuno zaceljenje početnih pukotina širine 0,407 mm u uslovima negovanja u Dunavskoj vodi. Sistemi sa pepelom kao mineralnim dodatkom i 10 mas% belita u ovom posmatranom periodu mogu da dovedu do potpunog zaceljenja manjih pukotina širine od 0,09 mm do 0,1 mm u uslovima negovanja u česmenskoj vodi, dok kod sistema sa zgurom (alitni i belitni) nije zabeleženo potpuno zaceljenje, ali su manje efikasnosti zaceljenja evidentne kod analiziranih belitnih sistema u uslovima negovanja u česmenskoj vodi. Shodno sadašnjim rezultatima naredna istraživanja bi mogla da budu usmerena na duži vremenski period negovanja (više od 240 dana) pri kontrolisanim uslovima i manjim širinama početnih pukotina.

✚ U uslovima negovanja potapanjem u suspenziju lekovitog agensa (10 mas% belita u destilovanoj vodi) potpuno zaceljenje u periodu od 150 dana je moguće kod površinskih pukotina čije dubine ne prelaze 0,5 mm, što je dokazano kroz paralelne eksperimente na uzorcima standardnih i laboratorijskih dimenzija. Na uzorcima laboratorijskih dimenzija suspenzija lekovitog agensa (10 mas% belita u destilovanoj vodi) je ostvarila efekat zaceljenja kod svih sistema prilično ujednačeno, što navodi na zaključak da sastav maltera ne utiče na dejstvo suspenzije u procesu zaceljenja kod površinskih pukotina. Isto tako, suspenzija se u ovim istraživanjima pokazala kao najdelotvornija metoda zaceljivanja površinskih pukotina u malteru u odnosu na autogeno zaceljivanje produženom hidratacijom i u česmenskoj i Dunavskoj vodi, a i u odnosu na bio-indukovano zaceljenje bakterijskom kulturom.

✚ Bio-indukovano zaceljenje spoljašnjom aplikacijom suspenzije bakterijske kulture je u ovim istraživanjima dalo najbolje rezultate nakon 7 dana negovanja u kontrolisanim uslovima za sistem sa CEM I i 10 mas% zgure bez belita i za sistem čistog belita.

✚ Kontrolisani uslovi vlage od 70 % i temperature od 30 °C doprineli su ostvarenju autogenog zaceljenja u sistemu CEM I sa 10 mas% zgure bez belita nakon 28 dana negovanja, a koje je iznosilo 33,68 % što je znatno veća efikasnost u odnosu na uslove produžene hidratacije gde je ostvarena efikasnost zaceljenja od 24,51 % u uslovima negovanja u česmenskoj vodi. Kontrolisani uslovi vlage i temperature takođe su ostvarili autogeno zaceljenje u svim uslovima u sistemu čistog belita čija je efikasnost iznosila 29,79 %.

✚ Primena XRF, FTIR i SEM i EDS analiza je dokazala uspešnost sadašnjih eksperimenata i prisustvo kalcijum karbonata u pukotinama kao jedinjenja kojim je pukotina počela da se popunjava. Specifičnoj morfologiji kristala kalcijum karbonata je svakako doprinelo negovanje u Dunavskoj vodi.

✚ Nakon završenih laboratorijskih eksperimenata i zabeleženih mnogobrojnih slika promena na pukotinama koje su snimane prenosnim digitalnim svetlosnim mikroskopom,

a kao poseban vid istraživanja, uspešno je izvršena klasifikacija slika metodologijom konvolucionih neuronskih mreža u programskom jeziku MATLAB 2023A i podprogramu ResNet 50. Odabrane su sve slike sistema CEM I i 10 mas% zgure, nakon bio-indukovanog zaceljenja bakterijama u trajanju od 7, 14 i 28 dana. Na osnovu dobijenih podataka konvolucione neuronske mreže može se zaključiti da je model pogodan za klasifikaciju slika promena na pukotinama uzoraka maltera jer je dobijena konačna tačnost klasifikacije od 91,55 %. Ova vrsta analitičke podrške u procesu zarastanja pukotina može značajno pomoći inženjerima u radu jer daje korisne podatke koji direktno smanjuju troškove naknadnog istraživanja, uštede materijala i vremena, a sve u cilju što boljeg rešavanja problema.

Uzimajući u obzir sve dobijene rezultate kao i dostupne publikacije može se zaključiti da prikazana istraživanja imaju izuzetan multidisciplinarni karakter oslanjajući se na nauku o materijalima, biotehnologiju, mineralne i reciklažne tehnologije, matematičko modelovanje. Poseban doprinos ove doktorske disertacije ogleda se u činjenici da je proces samozaceljenja praćen u prisustvu bakterijske kulture na cementnim malterima sa mineralnim dodacima. Naime, u dostupnoj naučnoj literaturi istraživači su se uglavnom bavili ili uticajem mineralnih dodataka na proces samozaceljenja, ili uticajem bakterijskih kultura na standardnim cementnim malterima i betonima. Takođe, značajnu novinu predstavlja i negovanje maltera u suspenziji novosintetizovanog belita, a naročito negovanje tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja u Dunavskoj vodi, što je značajan korak u prelasku naučnih rezultata sa laboratorijskog nivoa na realne sisteme. Ovo se posebno ističe sa stanovišta mikrobioloških istraživanja jer se eksperimenti vezani za bio-indukovano samozaceljenje uglavnom sprovode u sterilnim uslovima. Na kraju, iako veštačke neuronske mreže imaju široku primenu u mnogim oblastima društvenih i tehničkih nauka još uvek su u fazi razvoja u oblasti primene praćenja efikasnosti bio-indukovanog zaceljenja cementnih maltera.

## 10. Literatura

- [1] Abubakr M., Rady M., Badran K., Mahfouz S. Y., Application of deep learning in damage classification of reinforced concrete bridges, *Ain Shams Engineering Journal*, 2023, 102297.
- [2] Acar I., Characterization and Utilization Potential of Class F Fly Ashes, a Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Turkey, 2013.
- [3] Althoey F., Amin M. N., Khan K., Usman M. M., Khan M. A., Javed M. F., Sabri M. M. S., Alrowais R., Maglad A. M., Machine learning based computational approach for crack width detection of self-healing concrete, *Case Studies in Construction Materials*, 17, 2022, e01610.
- [4] Andrić Lj. D., Trumić M. Ž., Usitnjavanje mlevenjem, mikronizacija, mehanička i mehanohemijska aktivacija minerala, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, ISBN:978-86-6305-013-6, 2013, 202.
- [5] Andrić Lj., Liskuni – priprema i primena, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, ISBN:86-82867-19-2, 2006, 209.
- [6] Azooz K. H., Improving productivity based on the movement of materials inside a grinding cement mill, *Kufa Journal of Engineering* vol. 10, no. 4, 2019, 1-15.
- [7] Bašić A.D., Didulica K., Razvoj održivih veziva na bazi lokalno dostupnih materijala, Građevinski fakultet Zagreb, 2020.
- [8] Bayati M., Saadabadi L. A., Efficiency of bacteria based self-healing method in alkali-activated slag (AAS) mortars, *Journal of Building Engineering*, vol. 42, 2021, 102492.
- [9] Belie N. D., Gruyaert E., Al-Tabbaa A., Antonaci P., Baera C., Bajare D., Darquennes A., Davies R., Ferrara L., Jefferson T., Litina C., Miljević B., Otlewska A., Ranogajec J., Roig-Flores M., Paine K., Lukowski P., Serna P., Tulliani J.-M., Vucetic S., Wang J., Jonkers H. M., A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures, *Advanced Materials Interfaces*, 5, 2018, 1800074.
- [10] Blue C. R., Giuffre A., Mergelsberg S., Han N., De Yoreo J.J., Dove P. M., Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO<sub>3</sub> polymorphs, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, 2017, 179-196.
- [11] Boukendakdji O., Kadri E. H., Kenai S., Effects of Granulated Blast Furnace Slag and Superplasticizer Type on the Fresh Properties and Compressive Strength of Self-Compacting Concrete, *Cement and Concrete Composites*, 34, 2012, 583-590.
- [12] Britanski standard BS 3892 Part 1 PFA, BS 3892 Part 2 PFA
- [13] Bušatlić I., Bušatlić N., Merdić .N, Haračić N., Osnove hemije i tehnologije Portland cementa, Zenica, ISBN 978-9958-17-168-0, 2020, 385.
- [14] Čalić N. Priprema mineralnih sirovina, pripremni i pomoćni procesi, Rudarski fakultet Prijedor, Univerzitet u Banjoj Luci, ISBN 978-99955-681-2-2, 2012, 272.
- [15] Čalić N., Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1990, 496.

- [16] Cardellicchio A., Ruggieri S., Nettis A., Renò V., Uva G., Physical interpretation of machine learning-based recognition of defects for the risk management of existing bridge heritage, *Engineering Failure Analysis*, 149, 2023, 107237.
- [17] Chahal N., Siddique R., Permeation properties of concrete made with fly ash and silica fume: Influence of ureolytic bacteria, *Construction and Building Materials*, 49, 2013, 161–174.
- [18] Chahal N., Siddique R., Rajor A., Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete, *Construction and Building Materials*, 28, 2012, 351–356.
- [19] Chen F., Xuan C., Lu Q., Xiao L., Yang J., Hu Y., Zhang G., Wang Y., Zhao F., Hao G., Jiang W., A review on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials *Defence Technology*, 19, 2023, 163e195.
- [20] Choi S.-G., Wang K., Wen Z., Chu J., Mortar crack repair using microbial induced calcite precipitation method, *Cement and Concrete Composites*, 83, 2017, 209–221.
- [21] Choi Y. C., Prediction of Self-Healing Potential of Cementitious Materials Incorporating Crystalline Admixture by Isothermal Calorimetry Byoungsun Park, *International Journal of Concrete, Structures and Materials*, 2019, 1–14.
- [22] Ćirović V. R., Istraživanje mogućnosti primene veštačke inteligencije u predviđanju performansi kočnog sistema motornih vozila, doktorska disertacija, Mašinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- [23] Čjepa D., New Materials for a New Building Culture, Book of abstract, 2<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Production and Processing 20<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup> October 2022, Novi Sad, Serbia, 103.
- [24] Cosgun C., Machine learning for the prediction of evaluation of existing reinforced concrete structures performance against earthquakes, *Structures*, 50, 2023, 1994–2003.
- [25] Cuesta A., Ayuela A., Aranda M. A.G., Belite cements and their activation, *Cement and Concrete Research*, 140, 2021, 106319.
- [26] Dabović M. M., Tartalja I. I., Duboke konvolucijske neuronske mreže – koncepti i aktuelna istraživanja, Zbornik 61. Konferencije za elektroniku, telekomunikacije, računarstvo, automatiku i nuklearnu tehniku, ETRAN 2017, Kladovo, 05. do 08. juna 2017, ISBN 978-86-7466-692-0, str. VI.1.1-6.
- [27] De Waal H., Barns K., Monama J., From base metals and back – IsaMills and their advantages in African base metal operations, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference*, 2013, 55-64.
- [28] Despotović I., Uticaj različitih mineralnih dodataka na osobine samougrađujućih betona, doktorska teza, Univerzitet u Nišu, Građevinsko arhitektonski fakultet, 2014.
- [29] Despotović Ž., Pavlović A., Ivanić D., Arsovski V., Povećanje efikasnosti sistema vibracionog odvajanja šljake od kotlovske pepela na termoelektranama, *ResearchGate*, 2016.
- [30] Deušić S., Mašine i uređaji u pripremi mineralnih sirovina, skripta sa predavanja, Rudarsko geološki fakultet Beograd, 2000.

- [31] Dilberović I., Prepoznavanje slika pomoću konvolucijske neuronske mreže, završni rad, Zagreb, Visoko učilište algebra, 2020.
- [32] Dojnov I., Klasifikator crteža, maturalni rad iz primene računara, Računarska gimnazija, Beograd, 2022.
- [33] Dokumentacija Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu
- [34] Dokumentacija Univerzitetskog centra za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu (Departman za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematički fakultet).
- [35] Elsen J., Mertens G., Snellings R., Portland Cement and other Calcareous Hydraulic Binders History, Production and Mineralogy, ResearchGate, European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, DOI 10.1180/EMU-notes. 9.11, 2011.
- [36] Evropski standard EN-450-1
- [37] Fečko P., Kušnierova M., Raclavska H., Čablik V., Lyčkova B., Fly ash, Faculty of Mining and Geology - Ostrava, VŠB – Technical University of Ostrava, Czech Republik, ISBN 80-248-0836-6, 2005.
- [38] Forster A. M., An assessment of the relationship between the water vapour permeability and hydraulicity of lime based mortars with particular reference to building conservation materials science, doctoral thesis, Heriot-Watt University, Scotland, United Kindom, 2002.
- [39] Gao X. Tang Z. Xie Y. Zhang H. Gui W., A layered working condition perception integrating handcrafted with deep features for froth flotation, Minerals Engineering, 170, 2021, 107059.
- [40] Giergiczny Z., Fly ash and slag, Cement and Concrete Research, 124, 2019, 105826.
- [41] Giraud M., Vaudez S., Gatamel C., Nos J., Gervais T., Bernard-Granger G., Berthiaux H., Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular bond number; extension to ground powder mixtures, Powder Technology, 379, 2021, 26-37.
- [42] Goden A. M., Principles of Mineral Dressing, first edition, McGraw Hill Book Company, London, 1939, prevod na srpski, Lešić Đ., Principi pripreme mineralnih sirovina za dalju preradu, Izdavačko štamparsko preduzeće Saveta za energetiku i ekstraktivnu industriju Vlade FNRJ, 1950.
- [43] Gosselin C., Scrivener K.L., Feldman S.B., Hydration of roman cements used for architectural restoration, ResearchGate, 2012.
- [44] Grbović M., Magdalinović N., Procesna oprema drobljenja i mlevenja mineralnih sirovina, Bor, 1980.
- [45] Grubišić I., Samozaceljivanje betona autogenim i autonomnim postupkom s naglaskom na metodu bakterija, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, 2020.
- [46] Grujić M., Optimizacija i matematičko modeliranje procesa usitnjavanja i flotacijske koncentracije, Tehnički fakultet u Boru, 1991.
- [47] Gruskovnjak A., Hydration mechanisms of activated blast furnace slag, Inauguraldissertation der Philosophisch-aturwissenschaftlichen Fakultät, der Universität Bern, 2006.

- [48] Gupta A., Yan D., Stirred mills – ultrafine grinding, CHAPTER 10, Mineral processing design and operations (second edition) an introduction, Science Direct, ISBN 9780444635891, 2016, 287-316.
- [49] Guzlina S., Sakale G., Self-healing concrete with crystalline admixture – a review, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 660, 2019, 012057.
- [50] Han Z., Feng P., Gao C., Shen Y., Shuai C., Peng S., Microstructure, mechanical properties and in vitro bioactivity of akermanite scaffolds fabricated by laser sintering, Bio-Medical Materials and Engineering 24, 2014, 2073–208.
- [51] He M., Li B., Zhou W., Chen H., Liu M., Zou L., Preparation and Characteristics of Steel Slag Ceramics from Converter Slag, ResearchGate, 2018, 13-20.
- [52] Hermansson A., Standardization and optimization of index for 28 day strength for cement made from standard clinker, thesis, ResearchGate, DOI: 10.13140/RG.2.2.18178.91849, 2020.
- [53] Hewlett P. C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, fourth edition, Elsevier, ISBN 9780750662567, reprinted 2006.
- [54] Hewlett P. C., Liska M., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, fifth edition, Elsevier, ISBN 978-0-08-100773-0, 2019.
- [55] Hrininh K., Hordeichuk R., Gubenia O., Comparative analysis of equipment and research the superfine grinding process of titanium dioxide and quinacridone red suspensions in the bead mill, Ukrainian Journal of Food Science. vol. 6, Issue 1, 2018, 82-94.
- [56] Hsu C. M., Huang Y. H., Nimje V. R., Lee W. C., Chen H. J., Kuo Y. H., Huang C. H., Chen C. C., Chen C. Y., Comparative Study on the Sand Bioconsolidation through Calcium Carbonate Precipitation by *Sporosarcina pasteurii* and *Bacillus subtilis*, Crystals, 8, 2018, 189.
- [57] Huang H., Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials, Cement and Concrete Research, 60, 2014, 68–82.
- [58] Huang X., Sresakoolchai J., Qin X., Ho Y. F., Kaewunruen S., Self-Healing Performance Assessment of Bacterial-Based Concrete Using Machine Learning Approaches, Materials, 15, 2022, 4436.
- [59] Hughes D. C., Sugden D.B., Jaglin D., Mucha D., Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby, Construction and Building Materials, 22, 2008, 1446–1455.
- [60] Hughes D., Swann S., Gardner A., Roman Cement, Part One: Its Origins and Properties, Journal of Architectural Conservation, vol. 13, no. 1, 2007, 21-36.
- [61] Hughes D.C., Jaglin D., Kozłowski R., Mucha D., Roman cements – Belite cements calcined at low temperature, Cement and Concrete Research, 39, 2009, 77–89.
- [62] Ilić I., Mogućnost primene mikroniziranog i klasiranog elektrofilterskog pepela kao aditiva za proizvodnju građevinskih materijala, magistarska teza, Rudarsko–geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2009.
- [63] Ilić M., Cheeseman C., Sollars C., Knight J., Mineraloški i mikrostrukturni sastav sinterovanog letećeg pepela, Naučnotehnički pregled, vol. LI, no.1, 2001, 57-61.

- [64] Jelić A., Mehanička i termička svojstva sintetisanih nanokompozitnih materijala na bazi halozita i kalcijum – silikata, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2022.
- [65] Jevtić D., Uticaj termohigrometrijskih parametara sredine na neka svojstva svežeg i očvrsllog betona u funkciji primene superplastifikatora, čistog Portland cementa i cementa sa dodatkom zgre, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Građevinski fakultet, 1995.
- [66] Jovanović I., Model inteligentnog sistema adaptivnog upravljanja procesom prerade rude, doktorska disertacija, Rudarsko–geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [67] Jovanović M., Adamović D., Lazić V., Ratković N., Mašinski materijali, Mašinski Fakultet u Kragujevcu, Univerzitet u Kragujevcu, ISBN 86-80581-55-0, 2003.
- [68] Jovanović N., Sinteza Portland cementnog klinkera sa elektrofilterskim pepelom termoelektrane „Nikola Tesla” kao sirovinskom komponentom, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, magistrarska teza, 2008.
- [69] Justnes H., Engelsen C. J., Environmentally Sound Management of Hazardous and Industrial wastes in Cement Kilns-Waste as Alternative Raw Materials, Sintef Building and Infrastructure water and Environment, Sinef Report, ISBN 978-82-14-03453-1, 2007.
- [70] Karličić N. V., Svojstva pepela iz termoelektrana značajna za odlaganje i primenu, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, 2018.
- [71] Khoshnoud P., Abu-Zahra N., Effect of Cenosphere Fly Ash on the Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Rigid PVC Foam Composites, Journal of Research Updates in Polymer Science, vol. 4, no. 1, 2015, 1-14.
- [72] Knežević D., Primena pepela iz termoelektrana u proizvodnji cementa, Rudarski institut, Beograd, 1995.
- [73] Knežević D., Priprema mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2001.
- [74] Knežević M., Zejak R., Neuronske mreže-primjena za izradu prognoznog modela eksperimentalnog istraživanja za vitke armirano-betonske stubove, Materijali i konstrukcije, vol. 51, no. 1, 2008, 41-56, originalni naučni rad, UDK: 624.971.012.35.072.31:519.876.3.001.575 = 861.
- [75] Kostović M., Praktikum, Priprema mineralnih sirovina, predavanja i vežbe, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 2004.
- [76] Kotsay G., Jaskulski R., Belite cement as an ecological alternative to Portland cement – a review, Materials Structures Technology, vol. 2, no. 1, 2019, 70-76.
- [77] Kozłowski R., Hughes D., Weber J., Roman cements - key materials of the built heritage of the nineteenth century, This paper was published in book: Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures, M. Boştenaru Dan, R. Přikryl, Á. Török (Eds.), Springer, 2010.
- [78] Kumara M., Xionga X., Wana Z., Suna Y., Tsanga D. C.W., Guptab J., Gaoc B., Caod X., Tange J., Ok Y. S., Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials, Bioresource Technology, 312, 2020, 123.
- [79] Lešić Đ., Marković S., Priprema mialnih sirovina, Građevinska knjiga, Beograd, 1968.



- [80] Li G., Liu S., Niu M., Liu Q., Yang X., Deng M., Effect of granulated blast furnace slag on the self-healing capability of mortar incorporating crystalline admixture, construction and building materials, 239, 2020, 117818.
- [81] Li V. C., Yang E., Self-Healing in Concrete Materials, S. van der Zwaag (ed.), Self-Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science, ISBN 978-1-4020-6250-6 (e-book) 2007, 161–193.
- [82] Liao Y., Wei X., Li G., Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations, Construction and Building Materials, 25, 2011, 1572–1579.
- [83] Liu S., Han W., Li Q. Hydration Properties of Ground Granulated Blast-Furnace Slag (GGBS) Under Different Hydration Environments, Materials Science (Medžiagotyra), ISSN 1392–1320, vol. 23, no. 1, 2017.
- [84] Lu F., Liang Y., Wang X., Gao T., Chen Q., Liu Y., Zhou Y., Yuan Y., Liu Y., Prediction of amorphous forming ability based on artificial neural network and convolutional neural network, Computational Materials Science, 210, 2022, 111464.
- [85] Lukin K., Razvoj aditiva za pripravu mlaznih betona, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [86] Mahmud A. K., Al-Jabbar L. A., Salman M. M., Bacteria Based Self-Healing Concrete: A Review, 2 nd online Scientific conference for Graduate Engineering Students June 2021, Journal of Engineering and Sustainable Development, 2021, 3-43 – 3-56.
- [87] Maksimović M., Mehanika tla, četvrto izdanje, AGM knjiga Beograd, ISBN: 978-86-86363-07-7, 519.
- [88] Maksimović M., Tehnološke operacije, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2007.
- [89] Mangalathua S., Hwangb S. H., Choic E., Jeonb J. S., Rapid seismic damage evaluation of bridge portfolios using machine learning techniques, Engineering Structures, 201, 2019, 109785.
- [90] Matoš I., Klasifikacija prometnih znakova korištenjem konvolucijskih neuronskih mreža, diplomski rad, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2020.
- [91] Matusinović, T., Inženjerstvo mineralnih veziva (interna skripta), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
- [92] Mauludin L. M., Oucif C., Modeling of Self-Healing Concrete: A Review, Journal of Applied Computational Mechanics, vol. 5, no. 3, 2019, 526-539.
- [93] Menendez G., Bonavetti V., Irassar E.F., Strength Development of Ternary Blended Cement with Limestone Filler and Blast-Furnace Slag, Cement and Concrete Composites, 25, 2003, 61–67.
- [94] Mills D., Agarwal V. K., Pneumatic Conveying Systems, Design, Selection and Troubleshooting with Particular Reference to Pulverised Fuel Ash, 2 nd edition, ISBN 978-3-8343-3127-4, 2009.
- [95] Mirbod M., Shoar M., Intelligent Concrete Surface Cracks Detection using Computer Vision, Pattern Recognition, and Artificial Neural Networks, Procedia Computer Science, 217, 2023, 52–61.

- [96] Mors R. M., Jonkers H. M., Bacteria-Based Self-Healing Concrete – Introduction, Second International Conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites, 11-13 April 2012, Amsterdam, The Netherlands, 2012.
- [97] Mučenski V., Peško I., Trivunić M., Dražić J., Čirović G., Optimizacija neuronske mreže za procenu potrebnih količina betona i armature u višespratnim objektima, Građevinski materijali i konstrukcije, vol. 55, no. 2, 2012, 27-46, originalni naučni rad UDK: 004.032.26:691.32 = 861.
- [98] Munkhbayar B., Nine Md. J., Jeoun J., Bat-Erdene M., Chung H., Jeong H., Influence of dry and wet ball milling on dispersion characteristics of the multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution with and without surfactant, Powder Technology, vol. 234, 2013, 132-140.
- [99] Na S.-H., Experimental investigation on self-healing performance of cementitious composite incorporating fly ash and ground granulated blast furnace slag, Division of Architecture, Civil and Environmental Engineering Muroran Institute of Technology, 2013.
- [100] Nakhaei F., Rahimi S., Fathi M., Prediction of Sulfur Removal from Iron Concentrate Using Column Flotation Froth Features: Comparison of k-Means Clustering, Regression, Backpropagation Neural Network, and Convolutional Neural Network, Minerals, 12, 2022, 1434.
- [101] Negrojević V. J., Uticaj mlevenja i klasiranja na karakteristike elektrofilterskog pepela i metalurške šljake za proizvodnju građevinskih materijala, magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, UDK 622.7:624(043.2), 2016.
- [102] Nikolić N., Analiza performansi tehnika klasifikacije mrežnog saobraćaja baziranih na dubokom učenju, magistarski rad, Univerzitet Crne Gore, Elektrotehnički fakultet Podgorica, 2022.
- [103] Nikolić N., Modelovanje mikrofiltracije kultivacionih tečnosti primenom koncepta veštačkih neuronskih mreža, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Novom Sadu, 2020.
- [104] Parker, J. A certain Cement or Terras to Be Used in Aquatic and Other Buildings and Stucco Work. British Patent 2120, 27 July 1796.
- [105] Petrović A., Utjecaj troske visoke peći na hidrataciju Portland cementa i razvoj mehaničkih svojstava cementnih mortova, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
- [106] Petrović M., Osnovi veštačkih neuronskih mreža i značaj njihove primene, Zbornik radova Građevinskog fakulteta, Subotica, no. 20, 2011, 47-55.
- [107] Piras C. C., Fernandez-Prieto S., De Borggraeve W. M., Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives, Nanoscale Adv., 1, 2019, 937-947.
- [108] Pravilnik o kvalitetu cementa („Sl. glasnik RS”, br. 34/2013 i 44/2014)
- [109] Raab B., Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerzements, doctor rerum naturalium, Naturwissenschaftlich Fakultät III, (Agrar-, Geowissenschaften, Mathematik und Informatik), der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010.

- [110] Repić M., Ralević N., Primena konvolucionih neuralnih mreža kod prepoznavanja slika u osiguranju, Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka, Novi Sad, UDK: 517.98.
- [111] Rocha D., Spiller E., Taylor P., Prediction of product size distribution of a vertical stirred mill based on breakage kinetics, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mechanical and Materials Engineering vol. 11, no. 11, 2017, 1740-1744.
- [112] Roy R., Bacteria-based self-healing mortar with bio-plastic healing agents, Kth Royal Institute of Technology School of Architecture And The Built Environment, 2020, 176.
- [113] Ryua J.-S., Otsuki N., Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique, Cement and Concrete Research, 32, 2002, 159-164.
- [114] Sachit T.S., Mohan N., Aluminum based hybrid nano composites: a review on reinforcement, mechanical and tribological characteristics, International Journal of Advanced Research, vol. 4, no.11, 2016, 167-175.
- [115] Sagripanti J.-L., Bonifacino A., Comparative Sporidicidal Effects of Liquid Chemical Agents, Applied and Environmental Microbiology, vol. 62, no. 2, 1996, 545-551.
- [116] Samolov A. D., Primena neuronskih mreža za predikciju vrednosti specifičnih aktivnosti  $^7\text{Be}$  i  $^{137}\text{Cs}$  u uzorcima vazduha, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2014.
- [117] Sanjuán M. Á., Argiz C., Fineness of Coal Fly Ash for Use in Cement and Concrete, Fuels, 2, 2021, 471-486.
- [118] Savić A. R., Istraživanje svojstava svežeg i očvrstlog samozbijajućeg betona sa mineralnim dodacima na bazi industrijskih nusprodukata, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Građevinski fakultet, 2015.
- [119] Scholer A., Lothenbach B., Winnefeld F., Zajac M., Hydration of Quaternary Portland Cement Blends Containing Blast-Furnace Slag, Siliceous Fly Ash and Limestone Powder, Cement and Concrete Composites, 55, 2015, 374-382.
- [120] Schraut K., Kargl F., Adam C., Ivashko O., In situ synchrotron XRD measurements during solidification of a melt in the CaO-SiO<sub>2</sub> system using an aerodynamic levitation system, Journal of Physics: Condensed Matter, 33, 2021, 264003.
- [121] Ševo I., Specijalizovana neuronska mreža za klasifikaciju i segmentaciju aero-snimaka, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, 2020.
- [122] Shang K., Applying Image Recognition to Insurance, Society of Actuaries Research Expanding Boundaries Pool: Schaumburg, IL, USA, 2018.
- [123] Siqueira B., Lehto H., Astholm M., Keikkala V., Grinding test for iron ore tertiary grinding circuit, Technical contribution to the 45<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, to 16<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro and to 3<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, part of the ABM Week, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2015, 832-841.
- [124] Sitotaw Y. W., Habtu N. G., Gebreyohannes A. Y., Nunes S. P., Van Gerven T., Ball milling as an important pretreatment technique in lignocellulose biorefineries: a review, Biomass Conversion and Biorefinery, doi.10.1007/s13399-021-01800-7, 2021.

- [125] Šolajic M., Iskazne neuronske mreže za aproksimaciju kombinatornih kola na osnovu uzorka ulaza i izlaza, master rad, Univerzitet u Beogradu, Matematički fakultet, 2017.
- [126] Šovljanski O., Mikrobiološka precipitacija karbonata –od odabira induktora do ispitivanja bioprocenih parametara, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2021.
- [127] Šovljanski O., Tomić A., Markov S., Relationship between Bacterial Contribution and Self-Healing Effect of Cement-Based Materials, *Microorganisms*, 10, 2022, 1399.
- [128] Standard EPA 3052:1996 i EPA Metoda 6010C:2007
- [129] Standard SRPS B.C1.001:1976
- [130] Standard SRPS B.C1.018
- [131] Standard SRPS EN 15935:2021
- [132] Standard SRPS EN 196-1:2017
- [133] Standard SRPS EN 196-3:2017
- [134] Standard SRPS EN 196-5:2012
- [135] Standard SRPS EN 196-6:2019
- [136] Standard SRPS EN ISO 17892-3:2016
- [137] Standard: SRPS EN ISO 17892-4:2017
- [138] Suleiman A. R., Zhang L. V., Nehdi M. L., Quantifying Crack Self-Healing in Concrete with Superabsorbent Polymers under Varying Temperature and Relative Humidity, *Sustainability*, 13, 2021, 13999.
- [139] Sumadi S. R., Diah A. B. M., Hamir R., Capability of GGBS Concrete Exposed to Sea, Malaysian Science and Technology Congress, Symposium A; Agriculture, Biology, Marine, Medicine, Social Science, Basic Sciences, Kuala Lumpur, 25-27 October, 1999, 33-37.
- [140] Suresh D., Nagaraju K., Ground Granulated Blast Slag (GGBS) in Concrete – A Review, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, vo. 12, Issue 4, Ver. VI, Jul. - Aug., 2015, 76-82.
- [141] Sutherland R. J. M., *Historic Concrete: Background to Appraisal*, Thomas Telford, 2001.
- [142] Tan Y., Liu Y., Zhang Z., Hofmann M., Grover L., Comparing three methods for the synthesis of pure  $\beta$ -dicalcium silicate, *ResearchGate*, DOI: 10.1109/ICBBE.2010.5515290, 2010.
- [143] Tan Y., Yong L., Qing Z., Birdi G., Grover L. M., Synthesis of Pure Dicalcium Silicate Powder by the Pechini Method and Characterization of Hydrated Cement, *ResearchGate, Materials Science Forum*, 787, 2014, 387-394.
- [144] Tantawy M. A., Shatat M. R., El-Roudi A. M., Taher M. A., Abd-El-Hamed M., Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime, *Hindawi Publishing Corporation, International Scholarly Research Notices*, doi.org/10.1155/2014/873215, 2014, 873215.

- [145] Tavangarian F., Zolko C. A., Sadeghzade S., Fayed M., Davami K., Fabrication, Mechanical Properties and In-Vitro Behavior of Akermanite Bioceramic, *Materials*, 13, 2020, 4887.
- [146] Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, ISBN 0-12-683900-X, 1990.
- [147] Tehnička dokumentacija cementare Lafarge BFC d.o.o., Beočin.
- [148] Tehnička dokumentacija iz HBIS GROUP Serbia Iron & Steel d.o.o. Beograd
- [149] Tehnička dokumentacija Katedre za materijale i tehnologije spajanja na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu
- [150] Tehnička dokumentacija Rudarskog instituta doo, Beograd
- [151] Tehnička dokumentacija EPS AD Ogranak Termoelektrane i kopovi Kostolac
- [152] Termkhajornkit P., Nawa T., Yamashiro Y., Saito T., Self-healing ability of fly ash-cement systems, *Cement and Concrete Composites*, 31, 2009, 195–203.
- [153] Terzić A., Pavlović Lj., Stojanović J., Radojević Z., Correlation Between Microstructure, Phase Composition and Mechanical Properties of Thermo-Insulation Bonding Agents Based on Waste Material, *Architecture and Civil Engineering*, vol. 10, no. 3, 2012, 245–258.
- [154] Tomanec R., *Metode ispitivanja mineralnih sirovina u pripremi mineralnih sirovina*, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, ISBN 86-7352-013-4, 2000.
- [155] Tomanec R., Stefanovic M., Čablík V., Lignitic Fly Ash Byproducts from TPP Kostolac-B, Serbia and Its Usage, *Inżynieria Mineralna*, Lipiec, Grudzień, july – december, Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 2013, 91-97.
- [156] Trifunović P., Zeković M., Đukanović N., *Rudarski materijali*, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, ISBN86-7352-043-6,1999.
- [157] Tufegdžić V., *Građevinski materijali, poznavanje i ispitivanje*, Naučna knjiga, 1966, 595.
- [158] Van Breugel K., Is there a market for self-healing cement-based materials, *Proceedings of the First International Conference on Self-Healing Materials*, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 2007.
- [159] Van der Bergh J. M., Miljević B., Šovljanski O., Vučetić S., Markov S., Ranogajec J., Bras A., Preliminary approach to bio-based surface healing of structural repair cement mortars, *Construction and Building Materials*, 248, 2020, 118557.
- [160] Van der Bergh J. M., Miljević B., Vučetić S., Šovljanski O., Markov S., Riley M., Ranogajec J., Bras A., Comparison of Microbially Induced Healing Solutions for Crack Repairs of Cement-Based Infrastructure, *Sustainability*, 13, 2021, 4287.
- [161] Van Tittelboom K., De Belie N., Self-Healing in Cementitious Materials – A Review, *Materials*, 6, 2013, 2182-2217.
- [162] Varešković M., *Određivanje topline hidratacije cementa CEM I uz dodatak građevinske opeke i aditiva "AQUAREX directa"*, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
- [163] Vijatović Petrović M. M., *Uticao dopanata na strukturu i svojstva barijum-titanatne keramike i filmova dobijenih iz organometalnih kompleksa*, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, 2010.

- [164] Vučetić S., Čjepa D., Miljević B., Van der Bergh J. M., Šovljanski O., Tomić A., Nikolić E., Markov S., Hiršenberger H., Ranogajec J., Bio-stimulated surface healing of historical and compatible conservation mortars, *Materials*, 16, 2023, 642.
- [165] Vučetić S., Miljević B., Šovljanski O., Van der Bergh J. M., Markov S., Hirsensberger H., Tzoutzouli Malešević M., Ranogajec J., Functional mortars for conservation of cultural heritage structures, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 949, 2020, 012091.
- [166] Vučetić S., Ranogajec J., Metodologija ispitivanja istorijskih maltera, Tehnološki fakultet Novi Sad, ISBN 978-86-6253-156-8, 2022, 148.
- [167] Vuksanović D., Uvod u metalurgiju i materijale, skripta, Podgorica, 2018.
- [168] Vuletić V., Ugalj, karakteristike, priprema, korišćenje, Beograd, ISBN 86-82799-07-3, 2004.
- [169] Weber J., Gadermayr N., Bayer K., Hughes D., Kozlowski R., Stillhammerova M., Ullrich D., Vyskocilova R., Roman Cement Mortars in Europe's Architectural Heritage of the 19th Century, *Journal of ASTM International*, vol. 4, no. 8, 2007, 1-15.
- [170] Xie N., Cui N., Development of Durable „Green” Concrete Exposed to Deicing Chemicals via Synergistic Use of Locally Available Recycled Materials and Multi-Scale Modifiers, Western Transportation Institute, Montana State University, 2018.
- [171] Yang S., Aldakheel F., Caggiano A., Wriggers P., Koenders E., A Review on Cementitious Self-Healing and the Potential of Phase-Field Methods for Modeling Crack-Closing and Fracture Recovery, *Materials*, 13, 2020, 5265.
- [172] Yongxiang L., Hamid R. K., A Digital Twin Model of Three-Dimensional Shading for Simulation of the Ironmaking Process, *Machines* 2022, 10, 1122.
- [173] Yuan X., Zhong J., Zhu Y., Chen G., Dagli C., Post-earthquake regional structural damage evaluation based on artificial neural networks considering variant structural properties, *Structures*, 52, 2023, 971–982.
- [174] Zariaea M., Jahedsaravania A., Massinaeib M., Flotation froth image classification using convolutional neural networks *Minerals Engineering*, 155, 2020, 106443.
- [175] Žarković D. B., Jonska hromatografija – razvoj metode za analizu i kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira, doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [176] Zhang L. V., Suleiman A. R., Allaf M. M., Marani A., Tuyan M., Nehdi M. L., Crack self-healing in alkali-activated slag composites incorporating immobilized bacteria, *Construction and Building Materials*, 326, 2022, 126842.
- [177] Zhang W., Zheng Q., Ashour A., Han B., Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review, *Composites Part B*, 189, 2020, 107892.
- [178] Zhuang X., Zhou S., The Prediction of Self-Healing Capacity of Bacteria-Based Concrete Using Machine Learning Approaches, *Computers, Materials and Continua*, vol. 59, no. 1, 2019, 57-77.
- [179] Zhutovsky S., Nayman S., Modeling of crack-healing by hydration products of residual cement in concrete, *Construction and Building Materials*, 340, 2022, 127682.
- [180] Živković R., Enciklopedija tehničkih znanja, Sveska VII, Tehnika rudarstva, izdanje tehničke knjige izdavačkog preduzeća narodne tehnike, Beograd, 1952.

[181] Životić M. M., Stojiljković D. D., Jovović A. M., Čudić V. V., Mogućnost korišćenja pepela i šljake sa deponije termoelektrane „ Nikola Tesla” kao otpada sa upotrebom vrednošću, Hemijska industrija, vol. 66, no. 3, 2012, 403–412.

[182] Степанчук а. М., Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук, УДК:621.762(07.5.8), 2006.

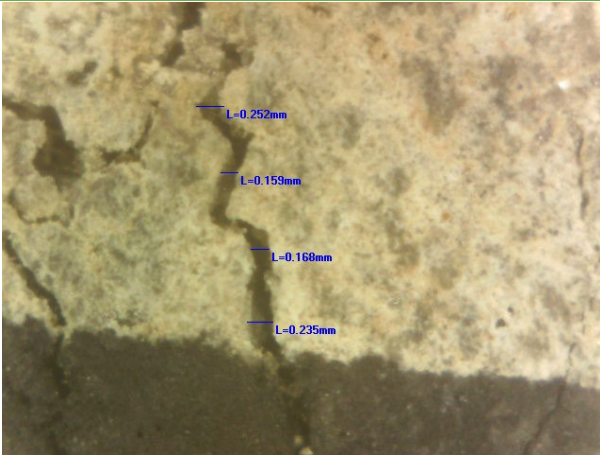
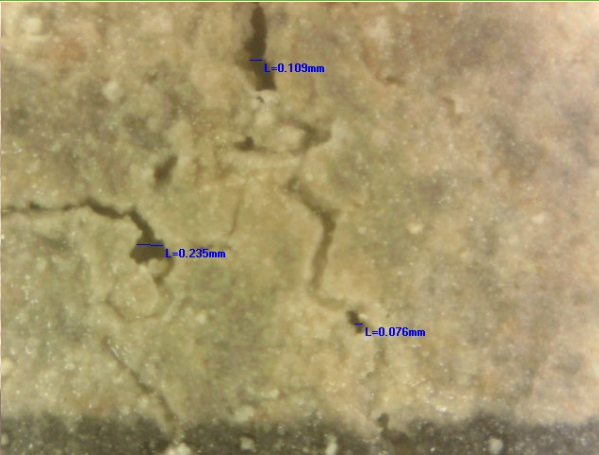
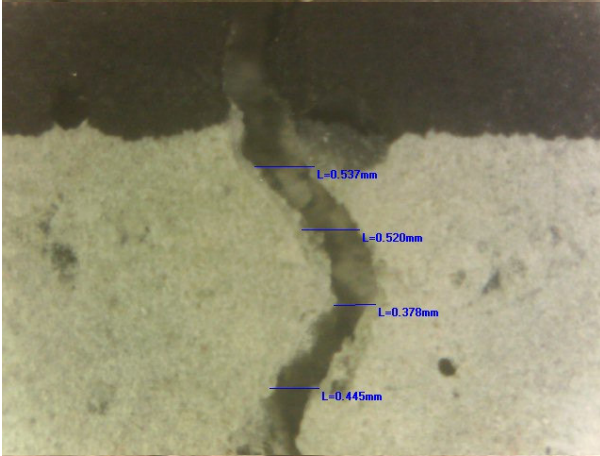
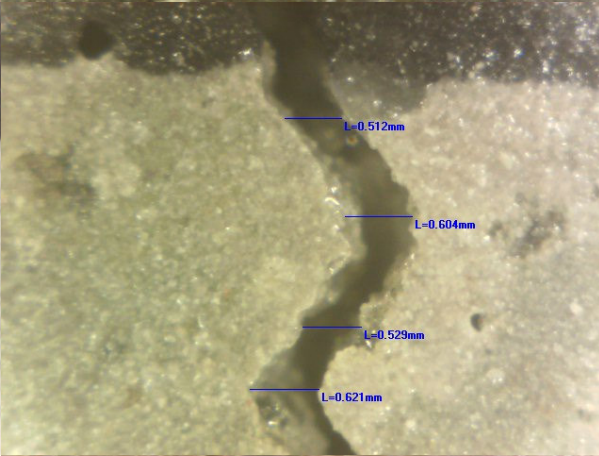
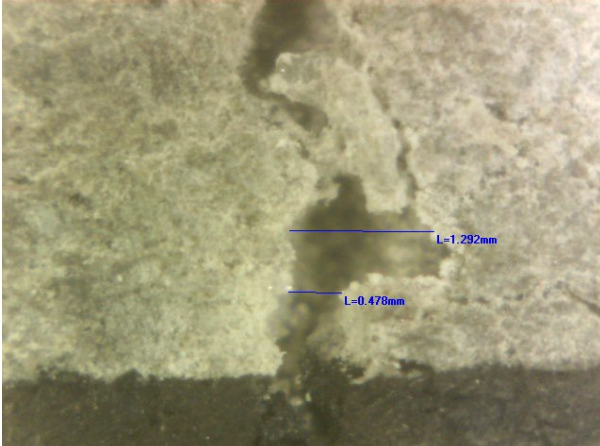
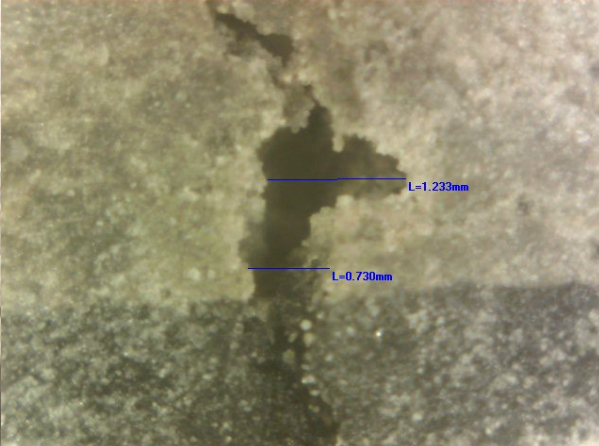
[183] Zakonska regulativa - Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće „Sl. list SRJ”, br. 42/98 i 44/99 i „Sl. glasnik RS”, br. 28/19.

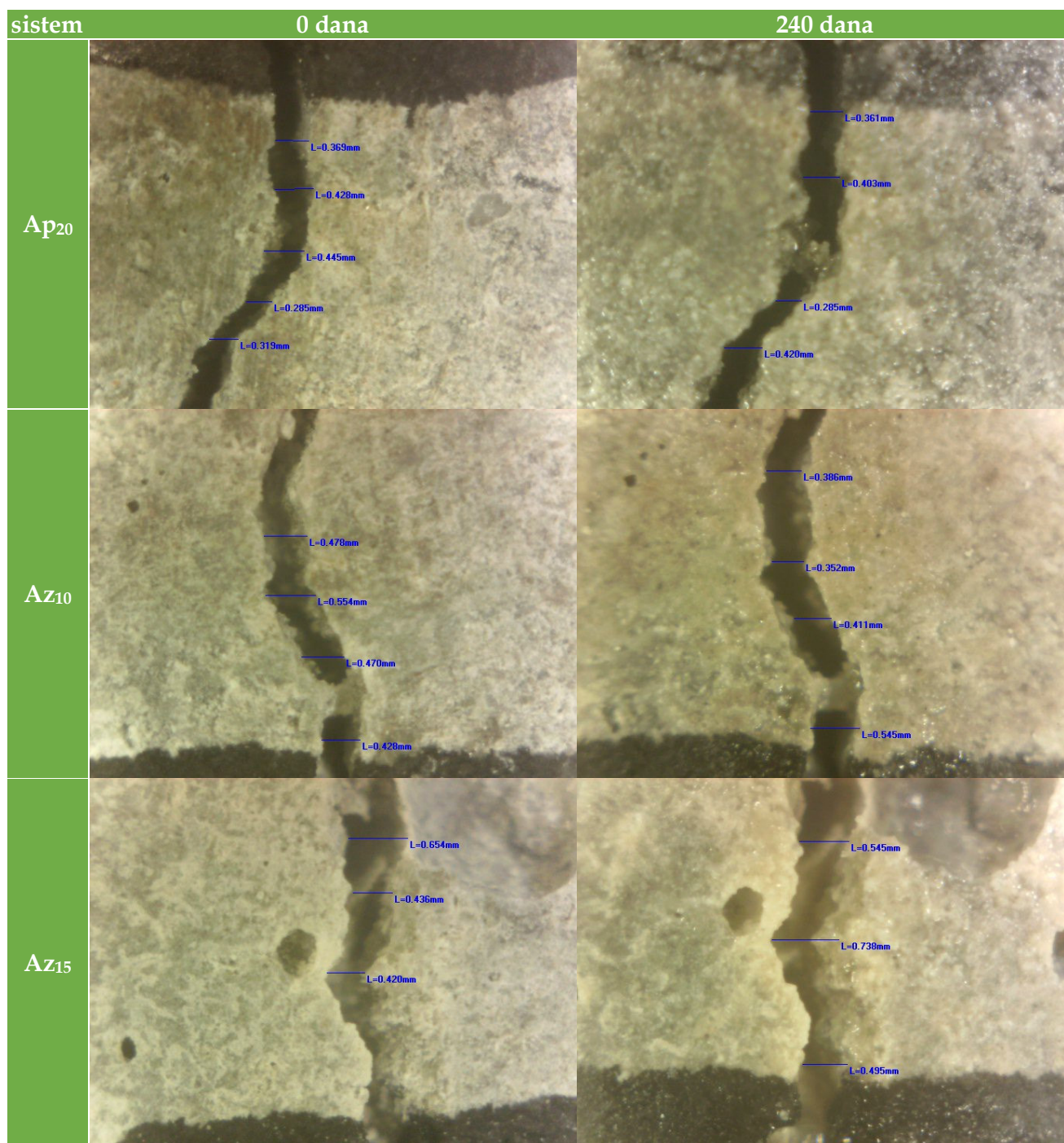
# PRILOZI

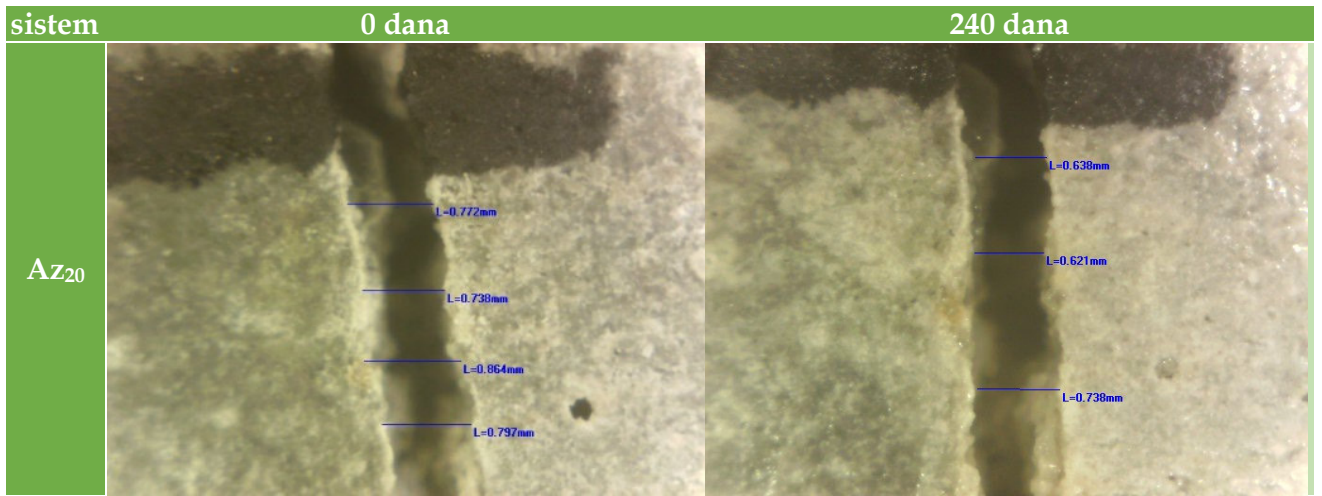


## PRILOG 1

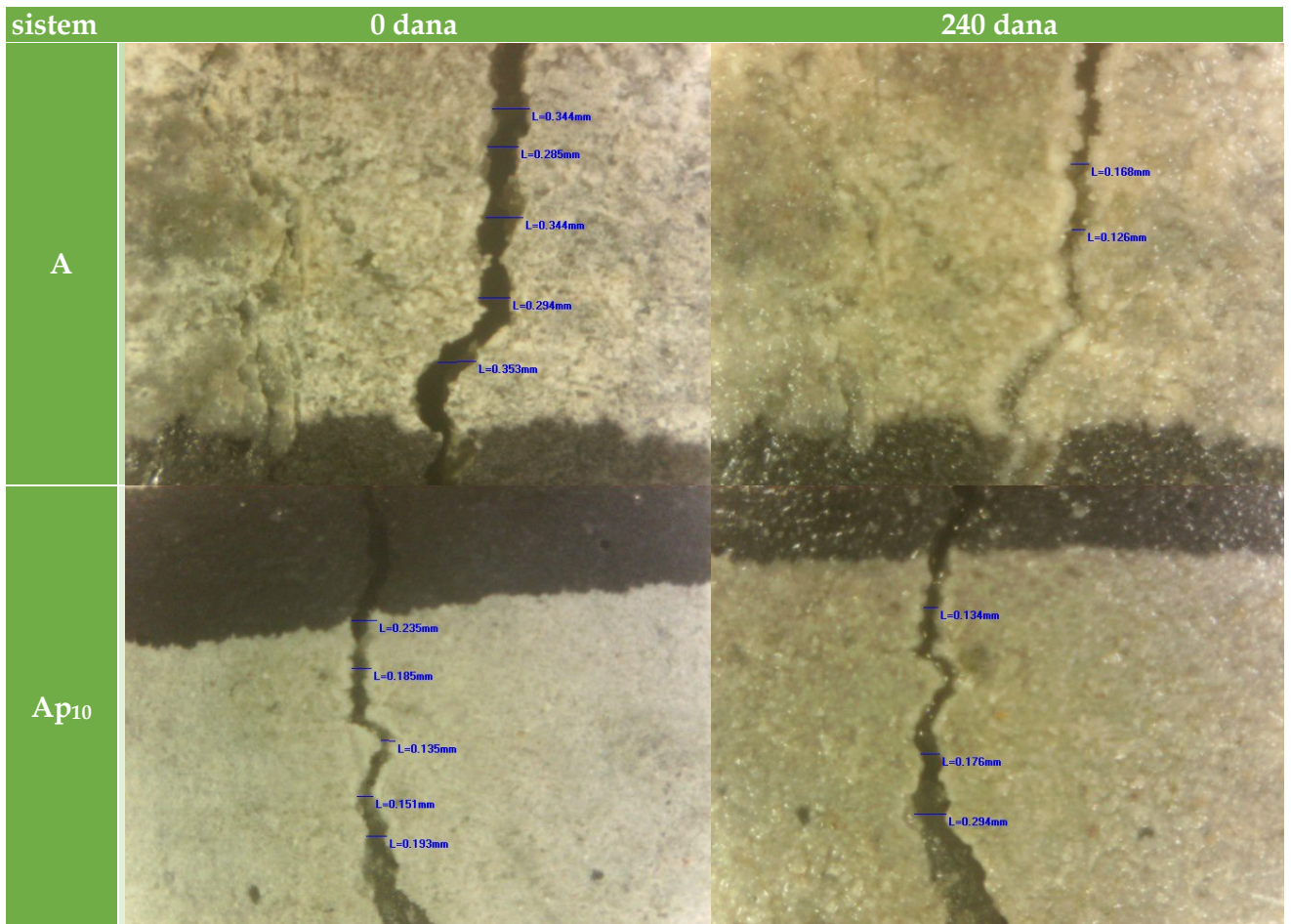
**Tabela 1.1.** Mikroskopski snimci uzorka alitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi sa načinom meranja pukotine

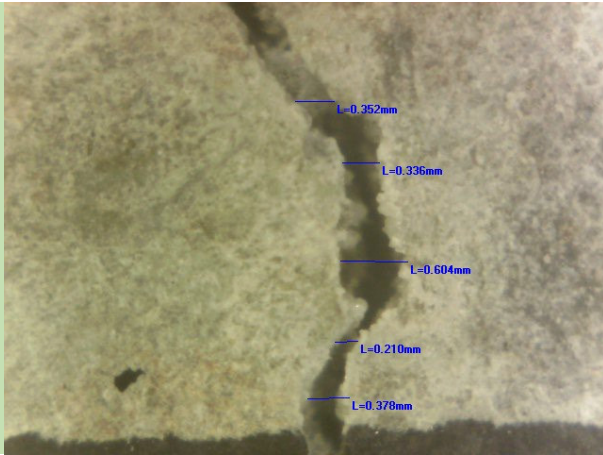
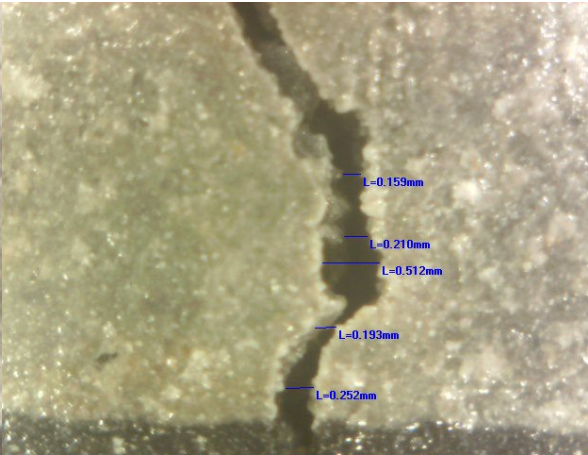
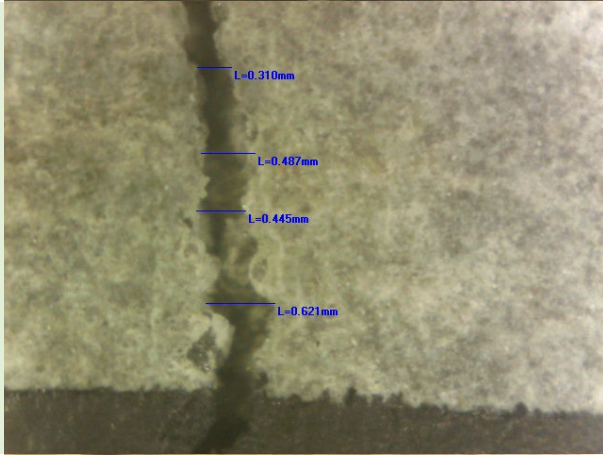
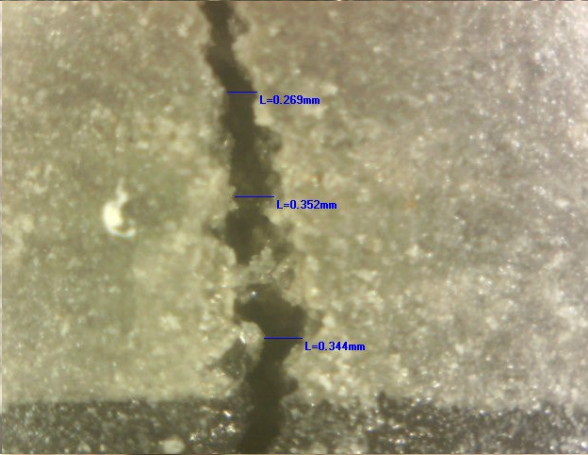
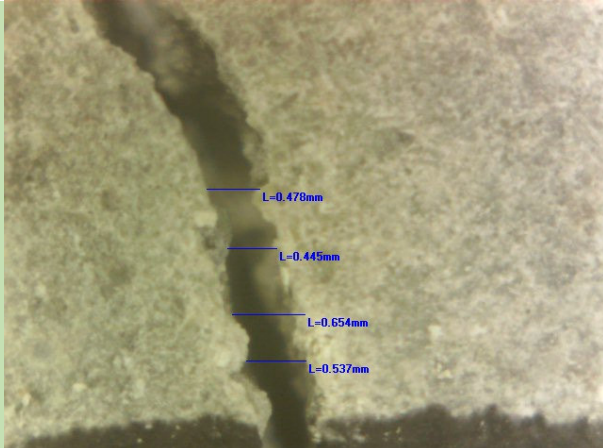
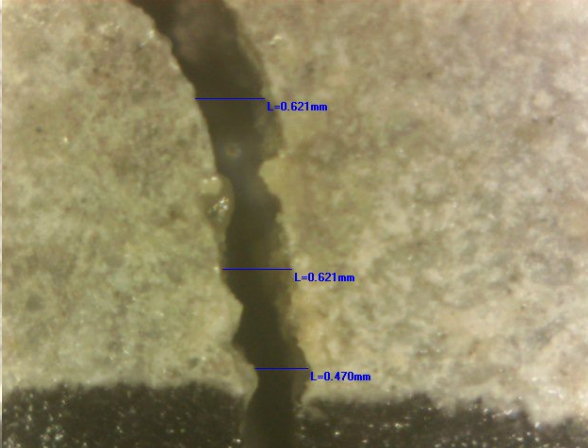
sistem	0 dana	240 dana
A		
Ap <sub>10</sub>		
Ap <sub>15</sub>		

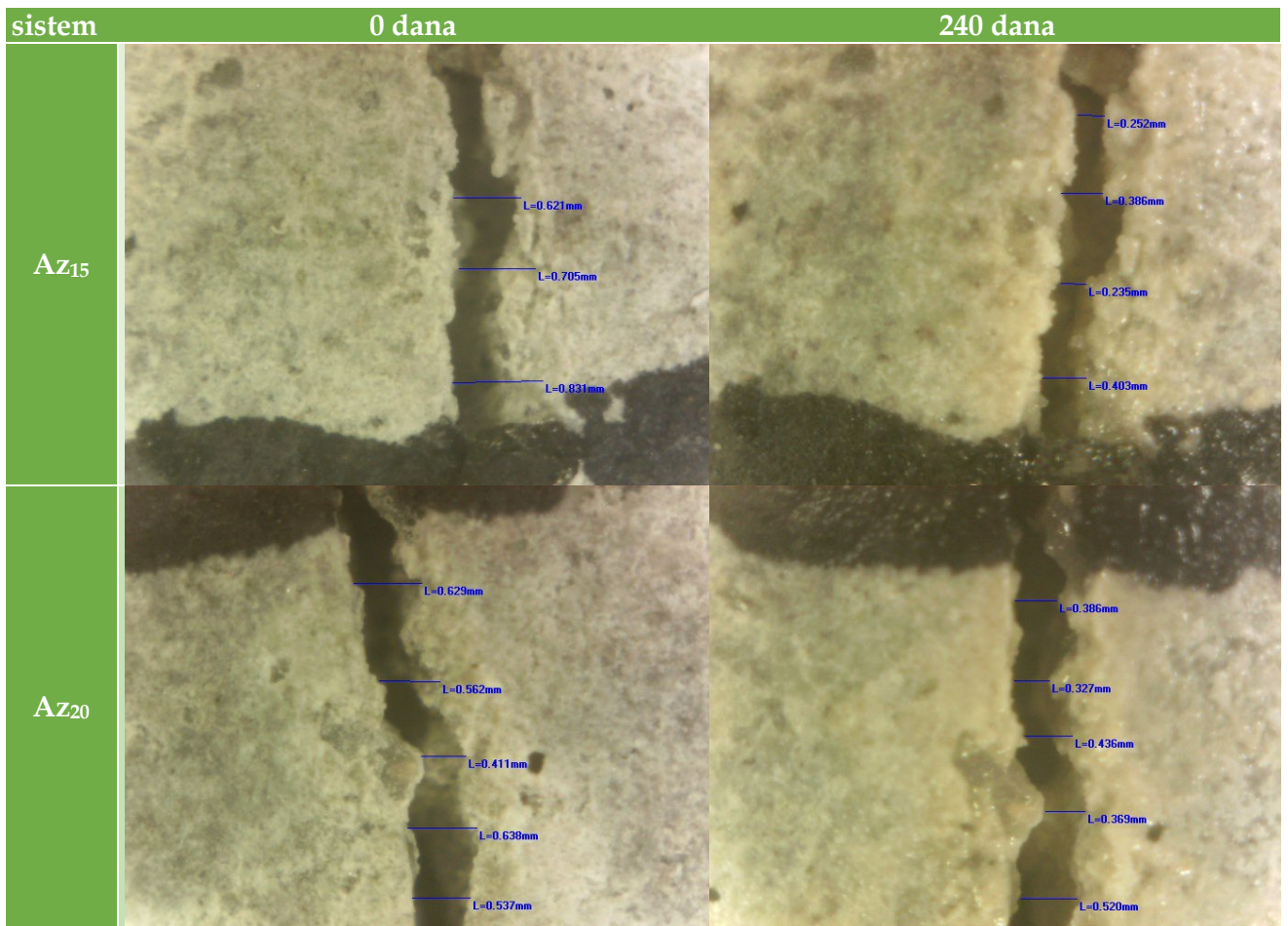




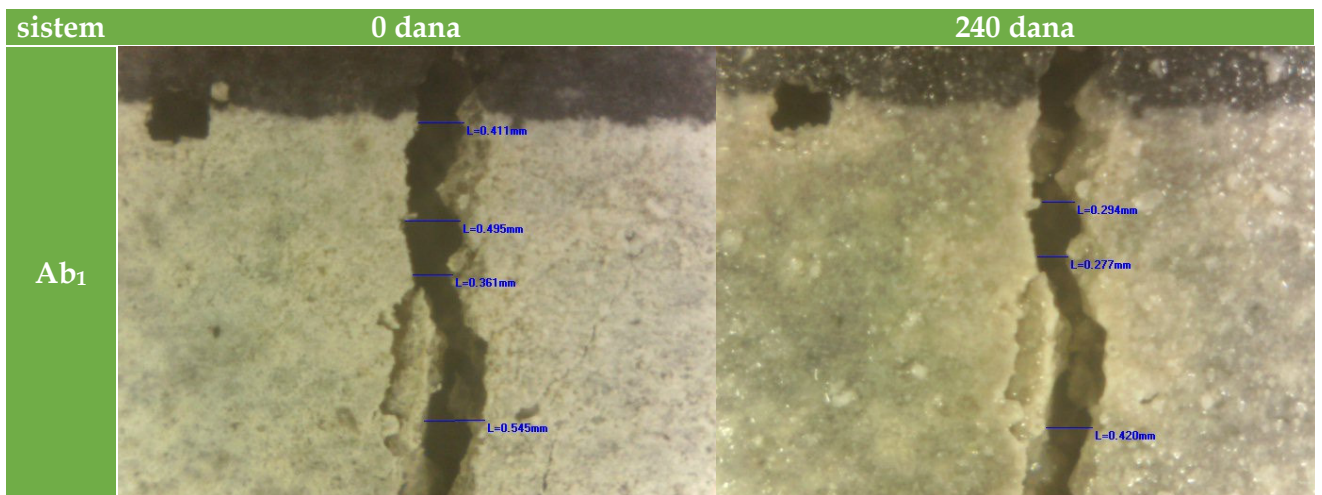
**Tabela 1.2.** Mikroskopski snimci uzorka alitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi sa načinom meranja pukotine



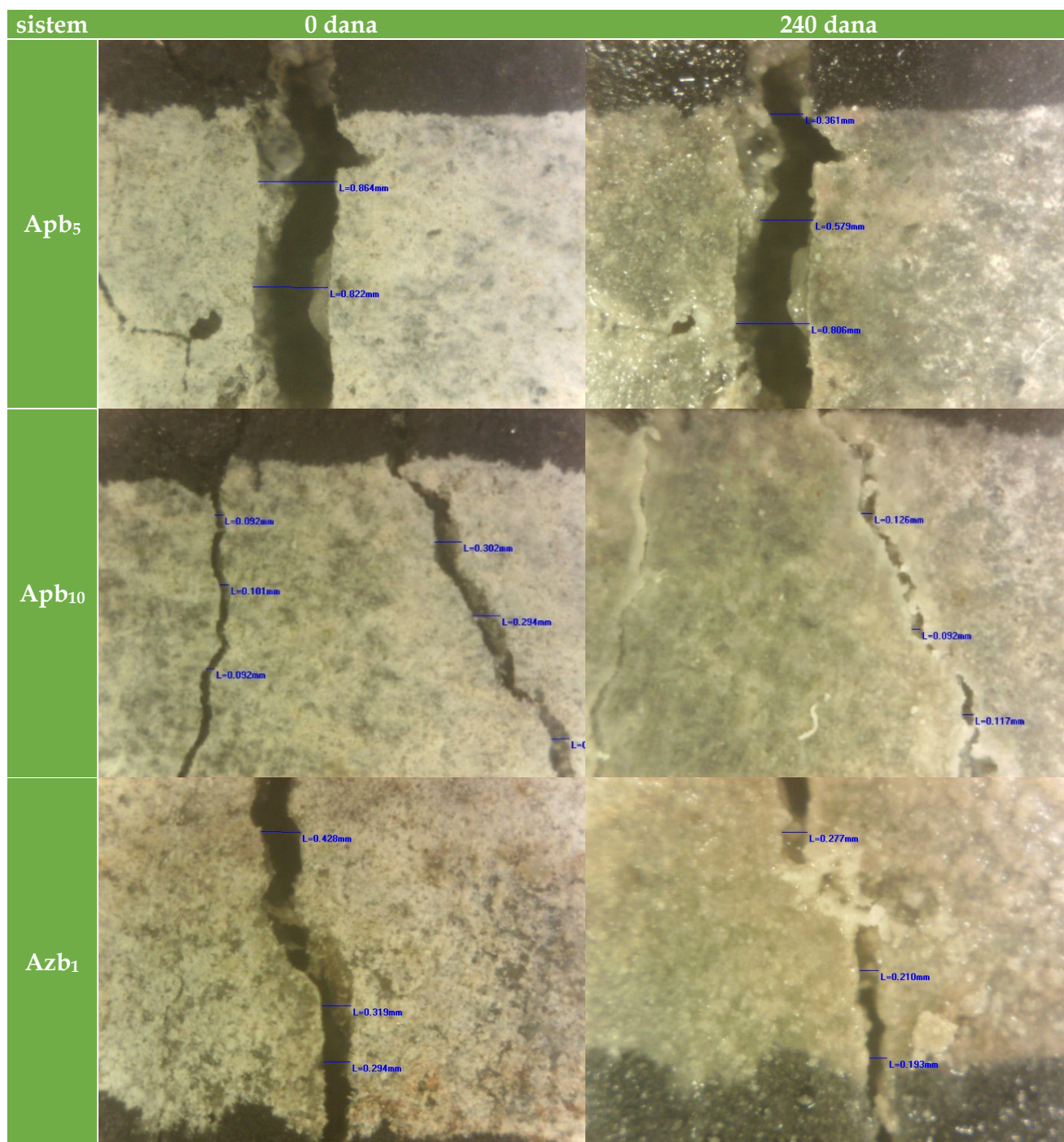
sistem	0 dana	240 dana
Ap <sub>15</sub>		
Ap <sub>20</sub>		
Az <sub>10</sub>		

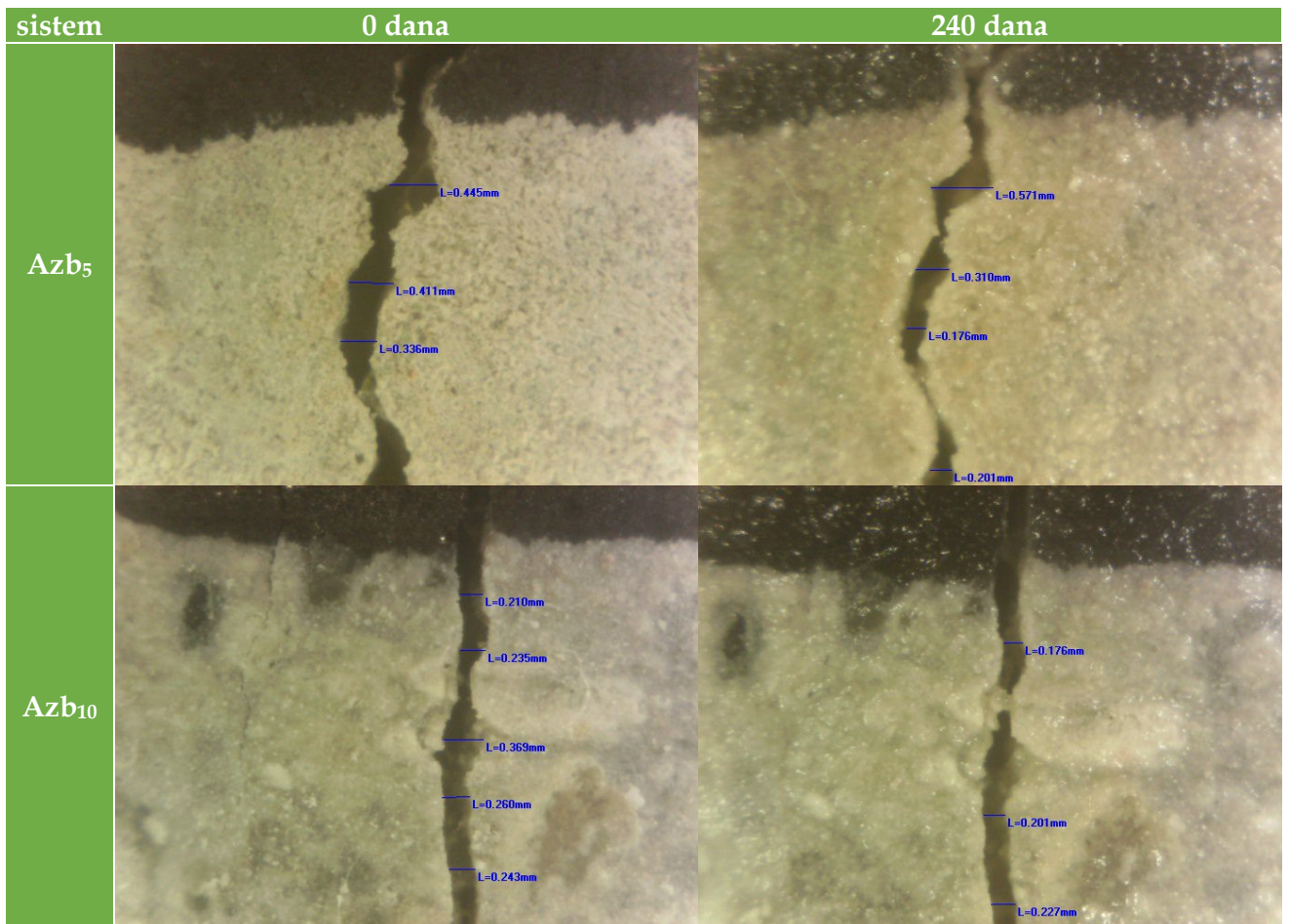


**Tabela 1.3.** Mikroskopski snimci uzorka belitnih sistema maltera negovanih u česmenskoj vodi sa načinom meranja pukotine

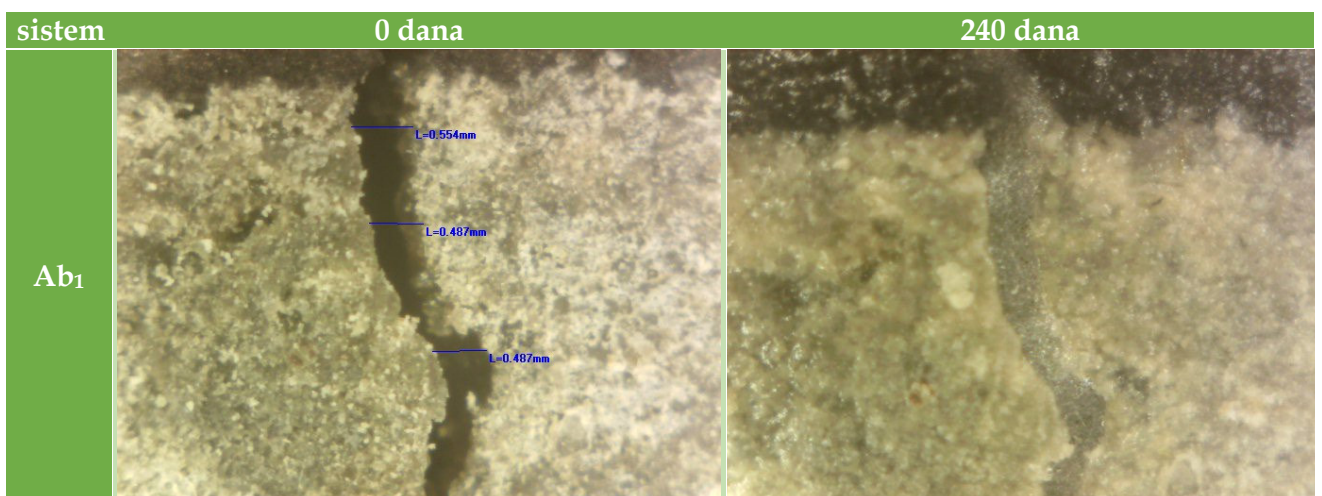


sistem	0 dana	240 dana
Ab <sub>5</sub>		
Ab <sub>10</sub>		
Apb <sub>1</sub>		



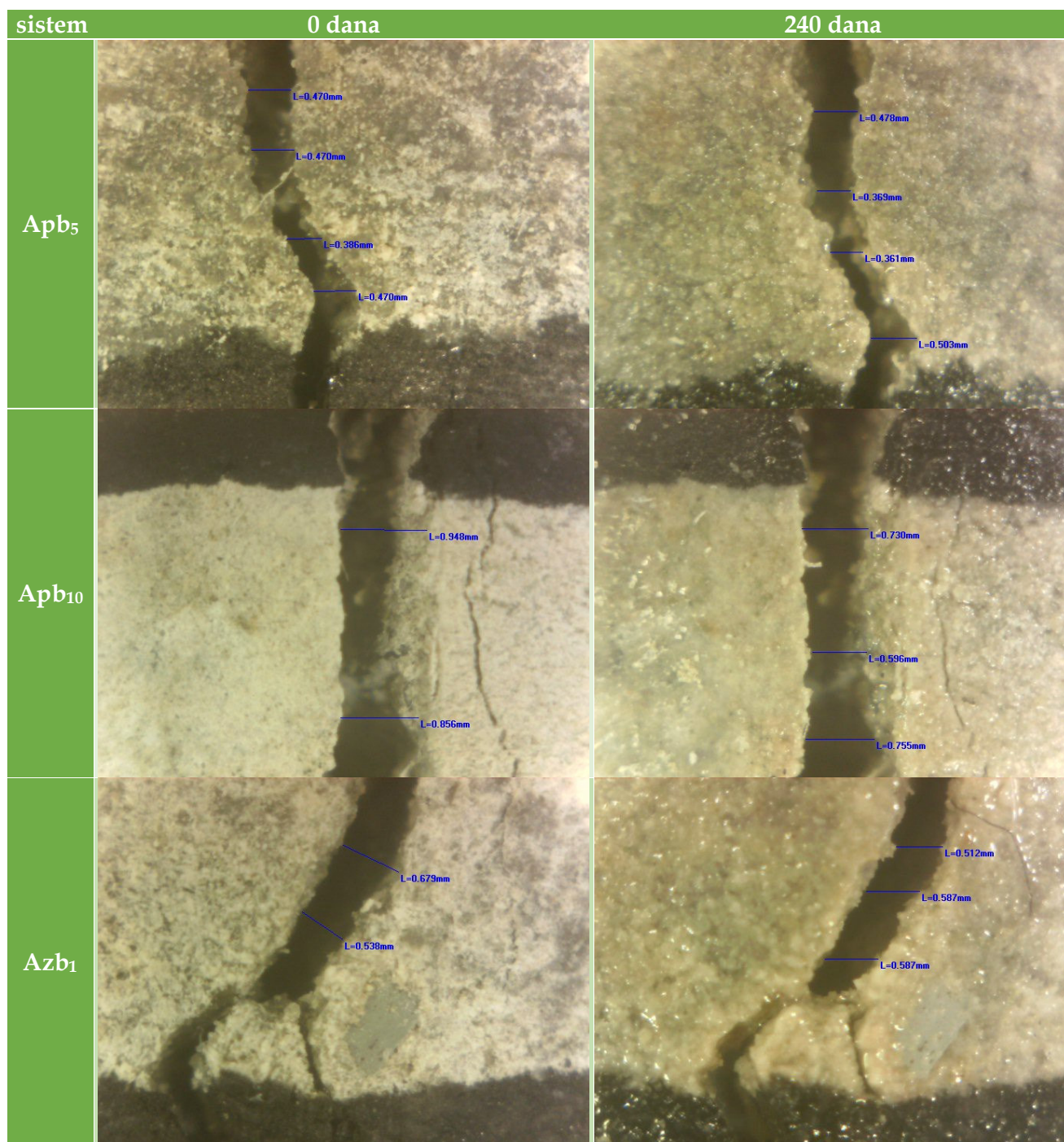


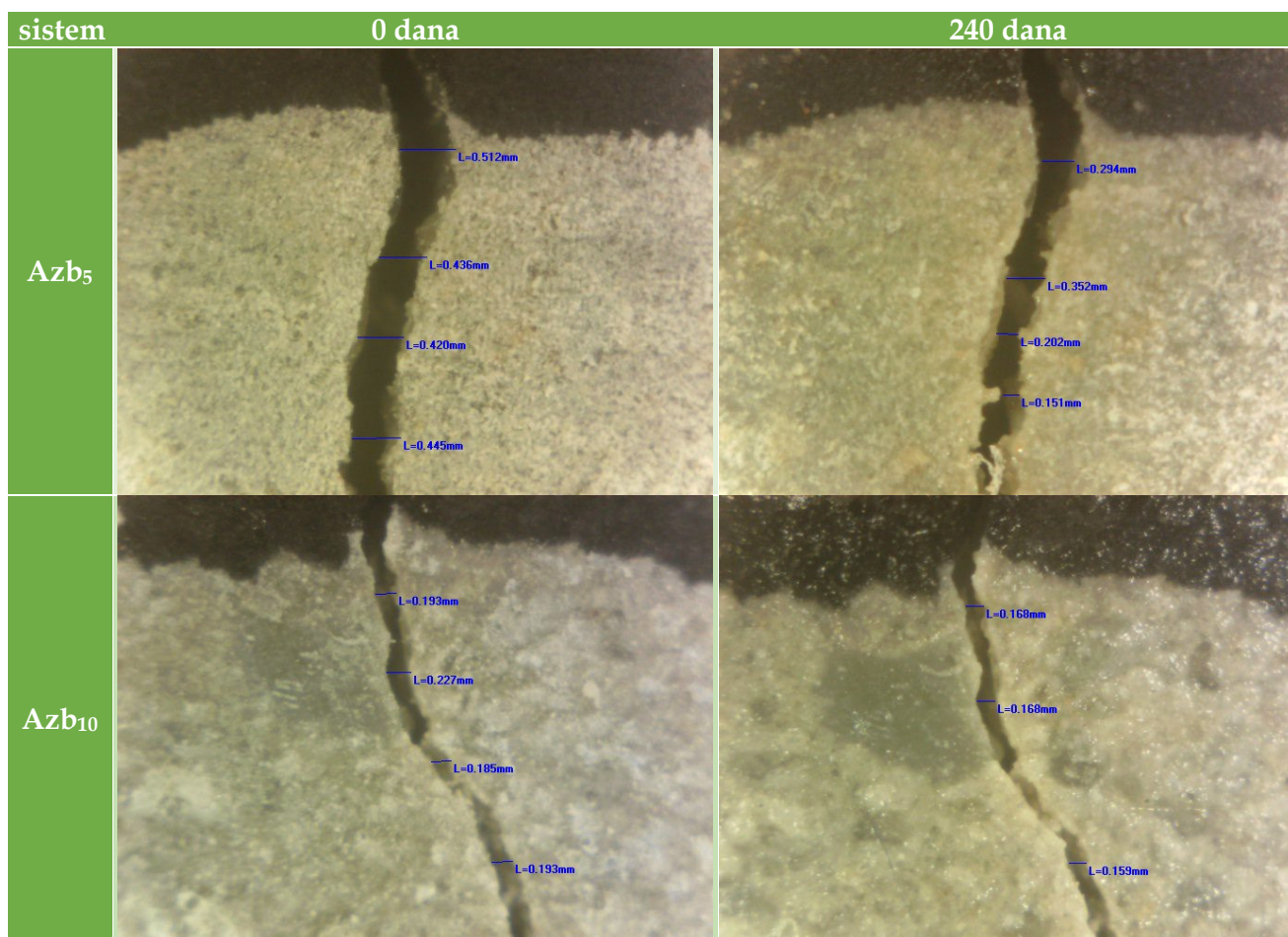
**Tabela 1.4.** Mikroskopski snimci uzorka belitnih sistema maltera negovanih u Dunavskoj vodi sa načinom meranja pukotine





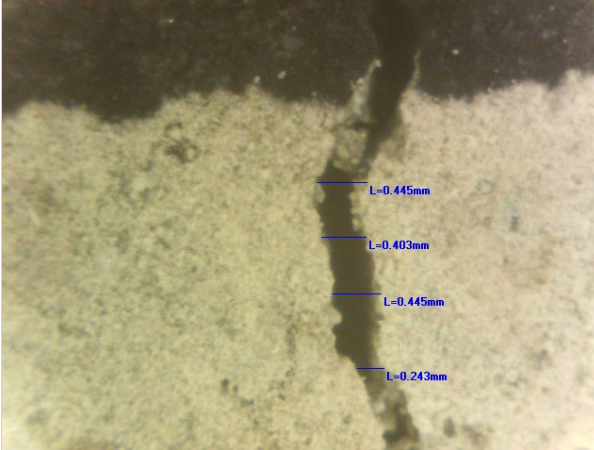
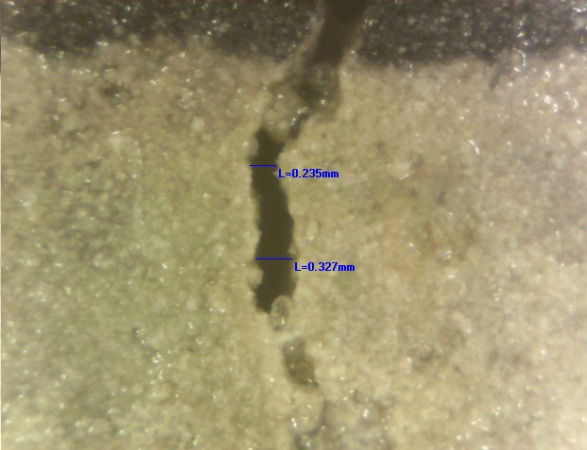
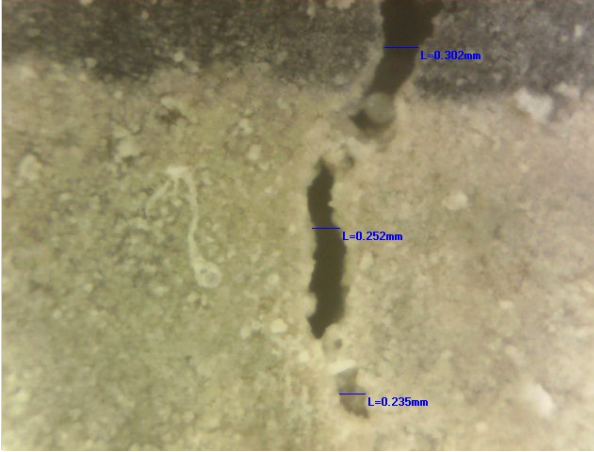
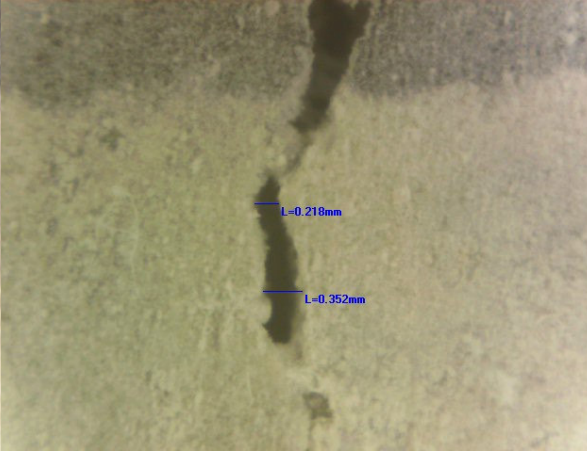
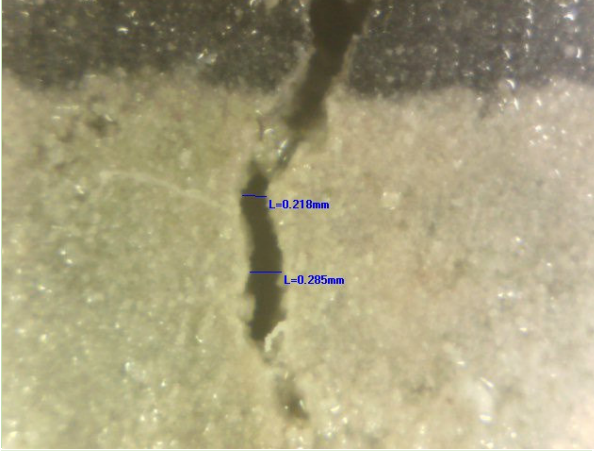
sistem	0 dana	240 dana
Ab <sub>5</sub>		
Ab <sub>10</sub>		
Apb <sub>1</sub>		

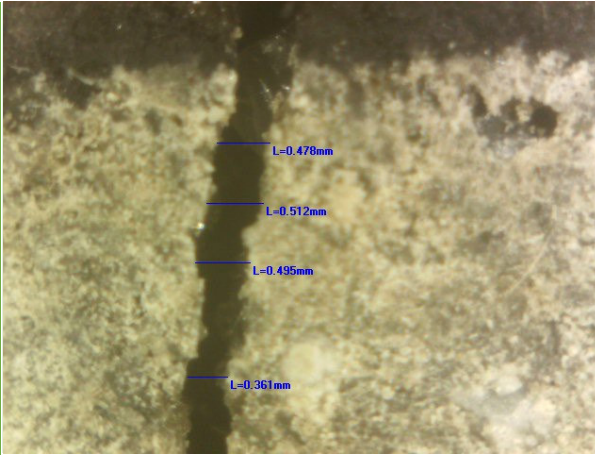
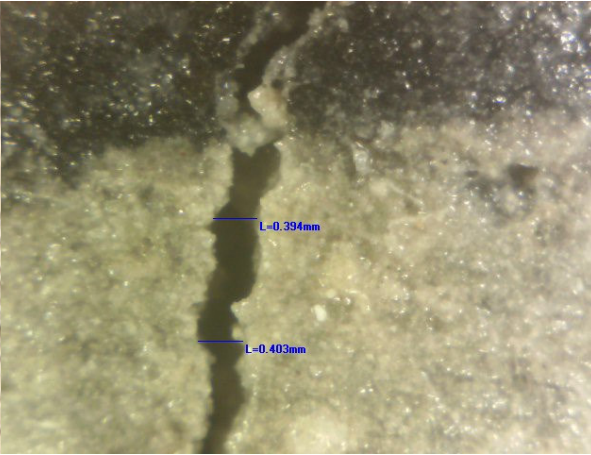
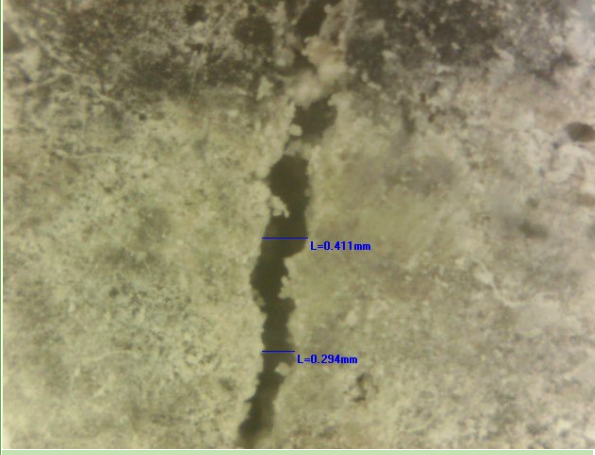
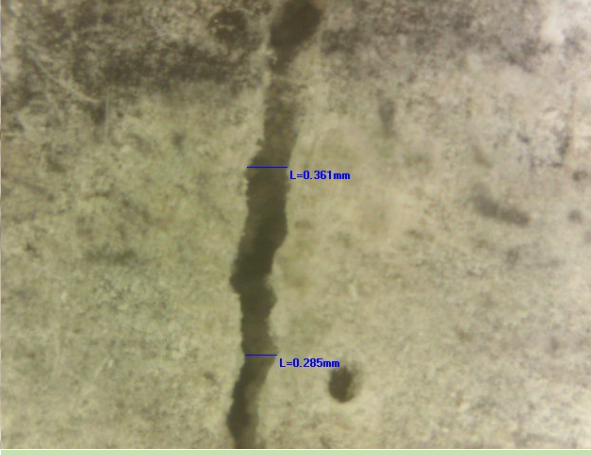
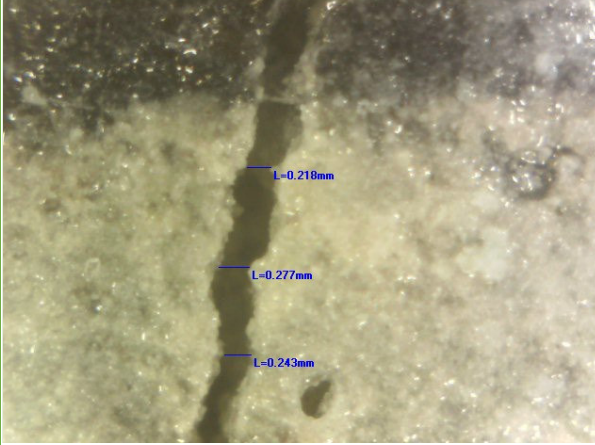


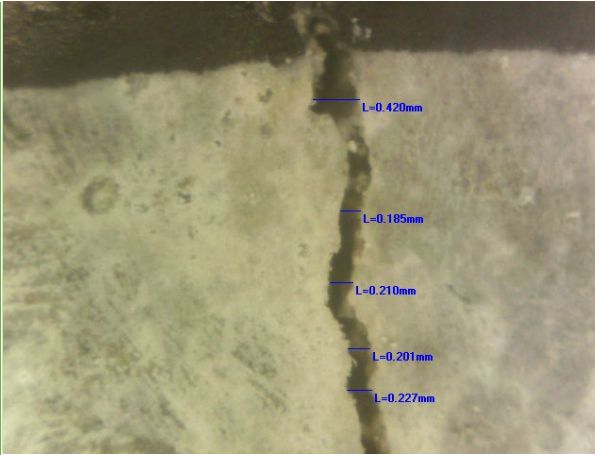
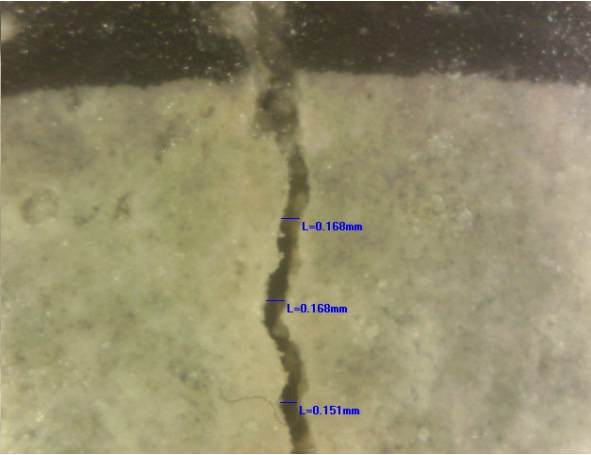
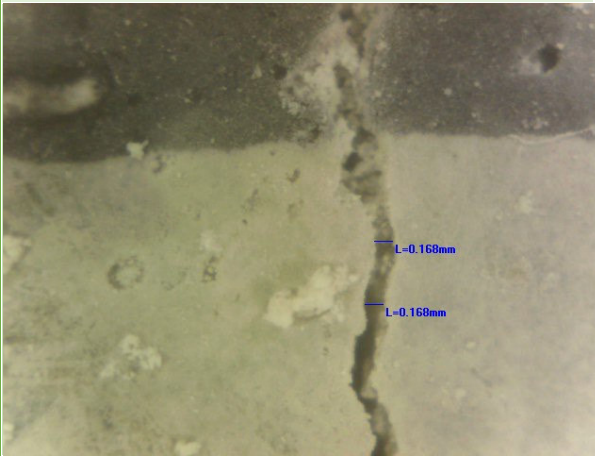
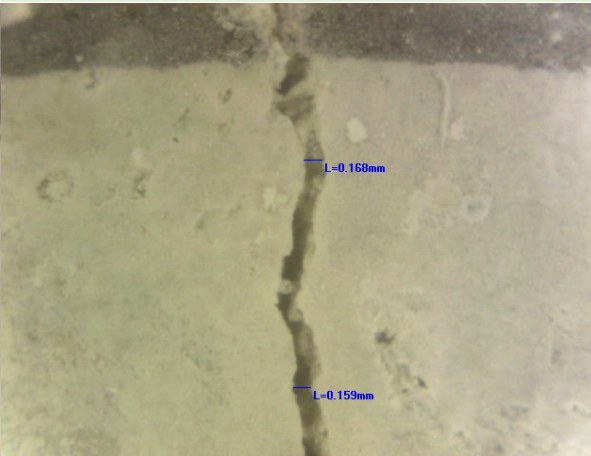
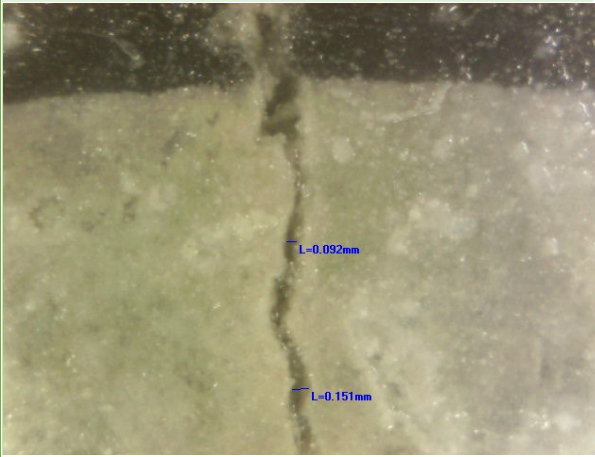
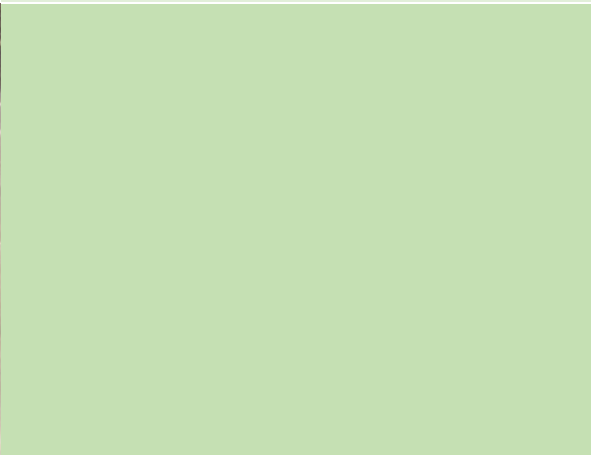


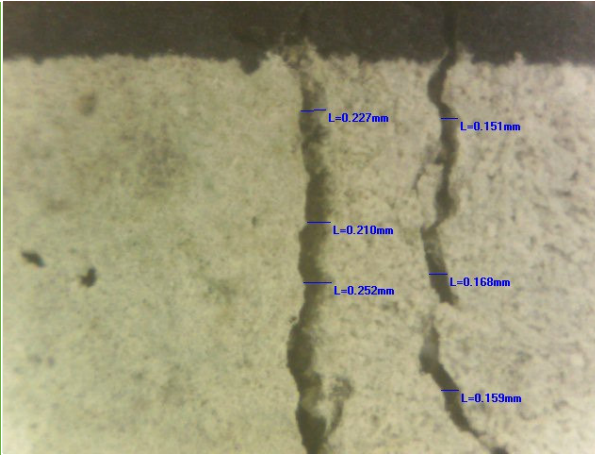
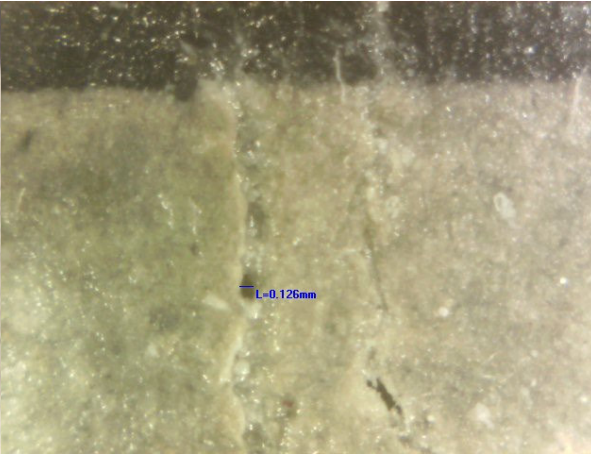
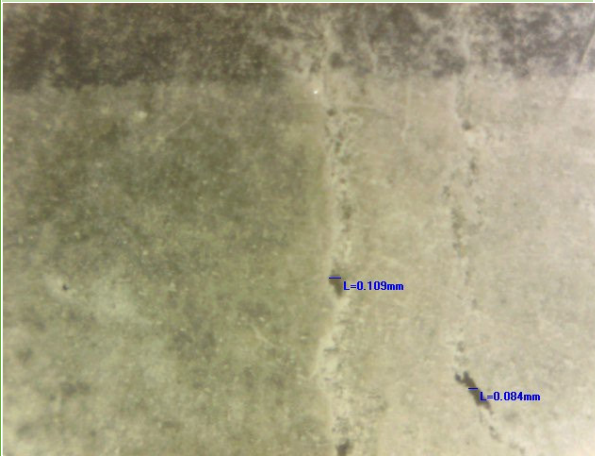
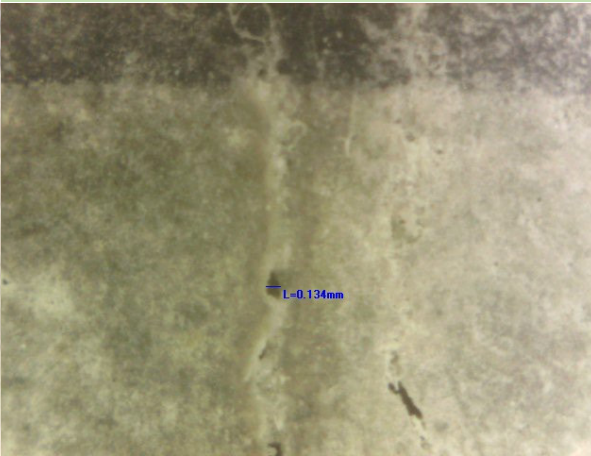
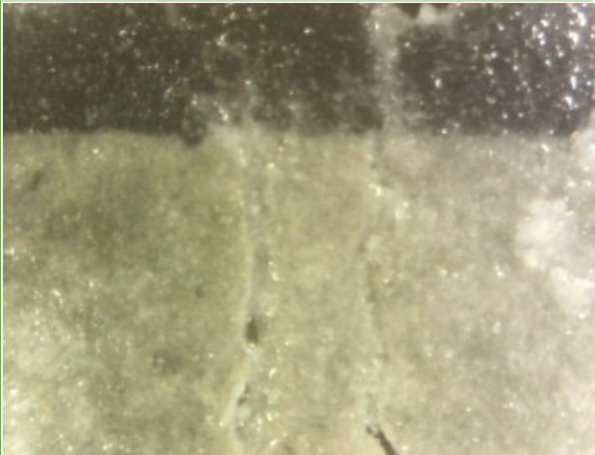
## PRILOG 2

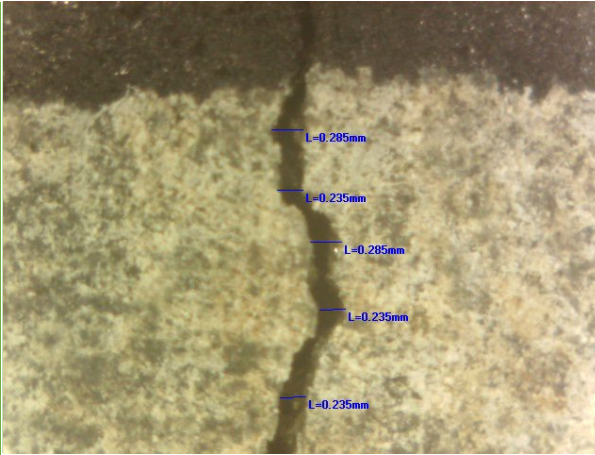
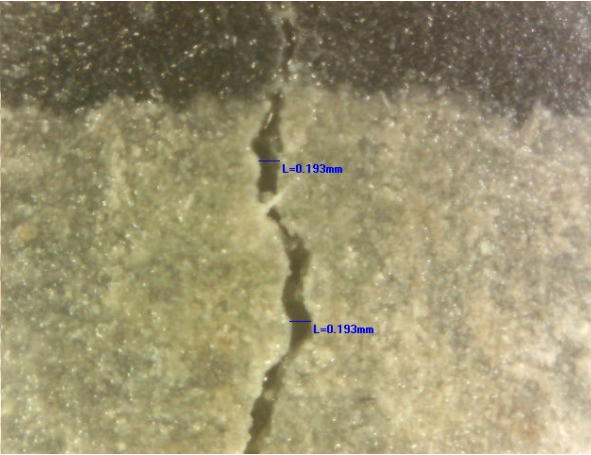
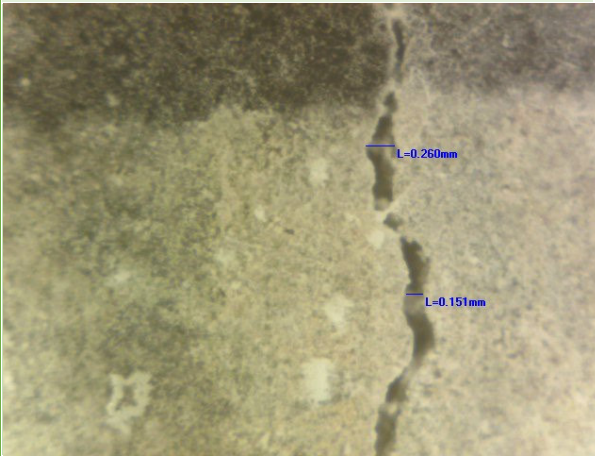
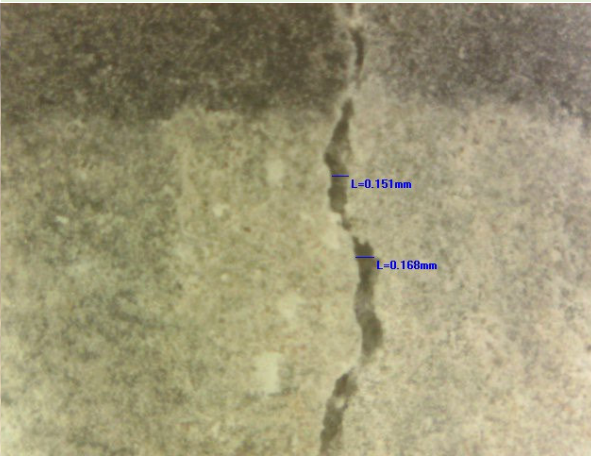
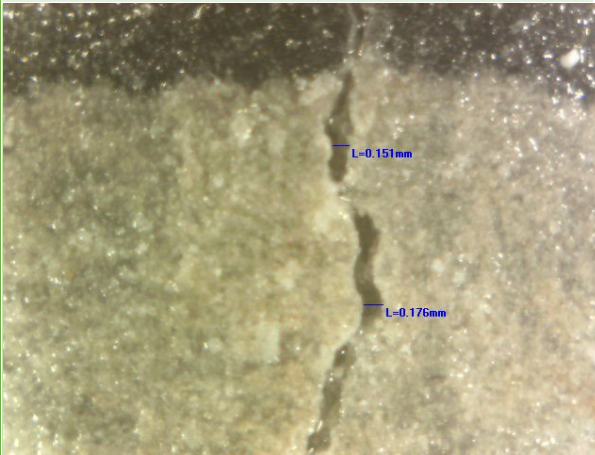
**Tabela 2.1.** Mikroskopski snimci uzorka odabranih sistema maltera standardnih prizmi tokom delovanja suspenzije belita sa načinom meranja pukotine

sistem	dani		
Ab <sub>1</sub>	 0 dana	 7 dana	
	 14 dana	 28 dana	
	 150 dana		

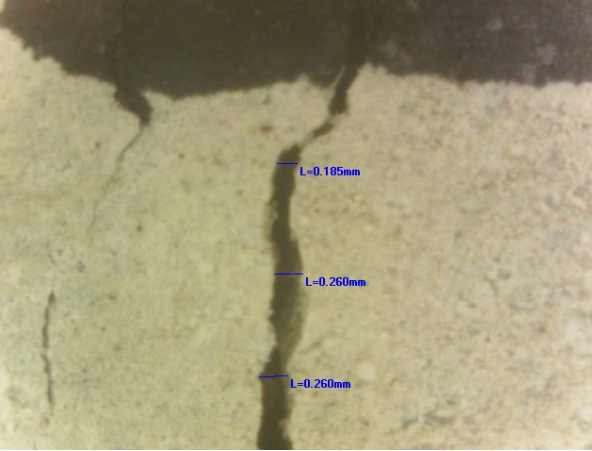
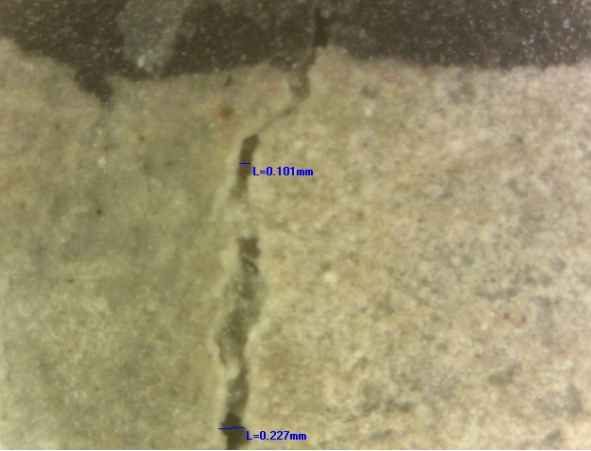
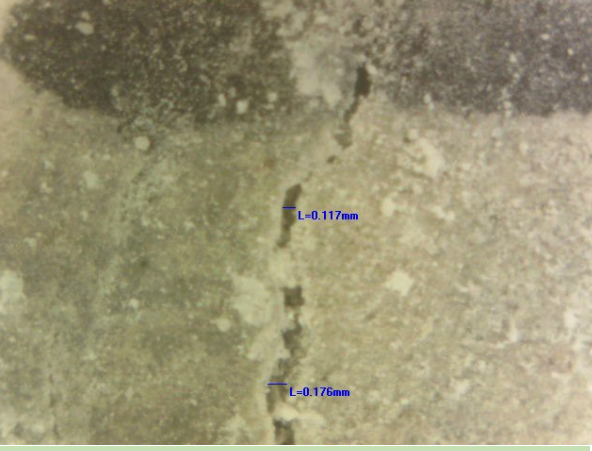
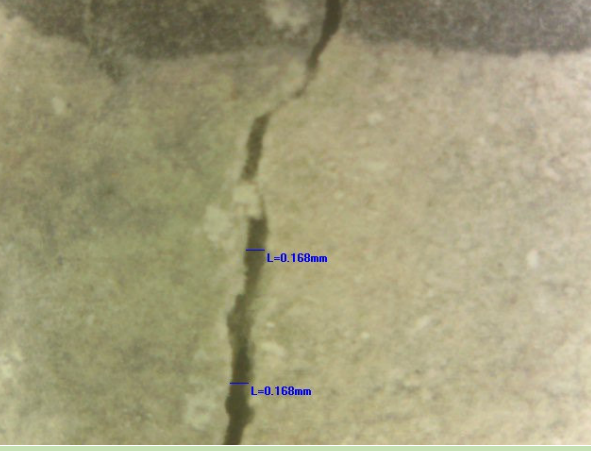
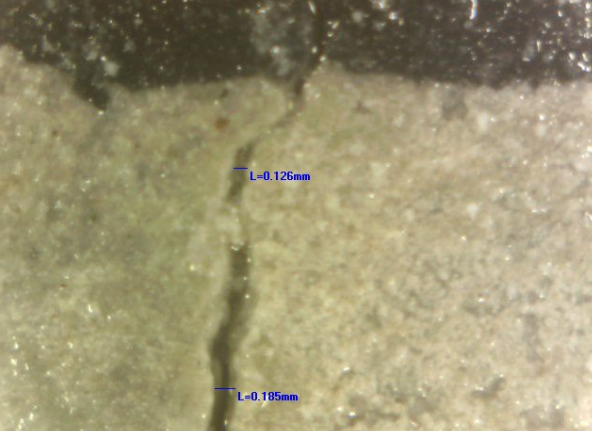
sistem	dani	
Ab <sub>5</sub>		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
		
	<b>14 dana</b>	<b>28 dana</b>
		
	<b>150 dana</b>	

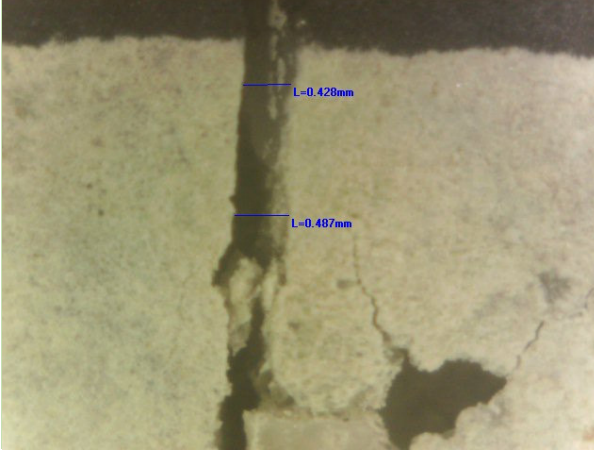
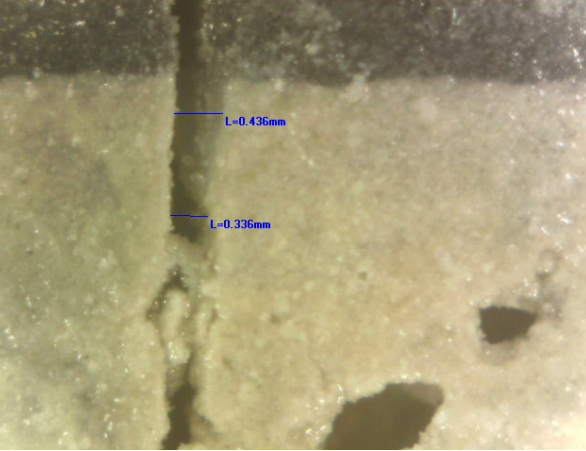
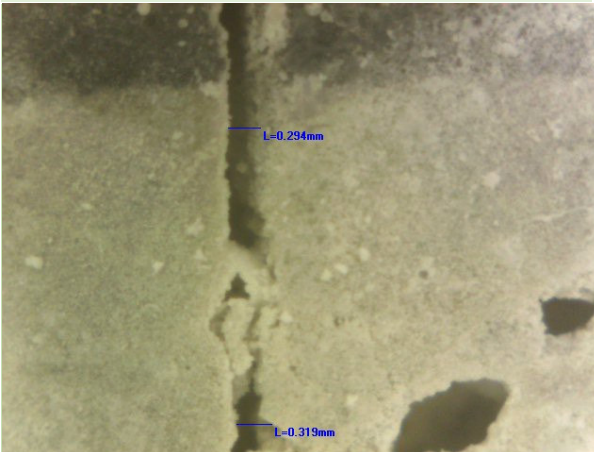
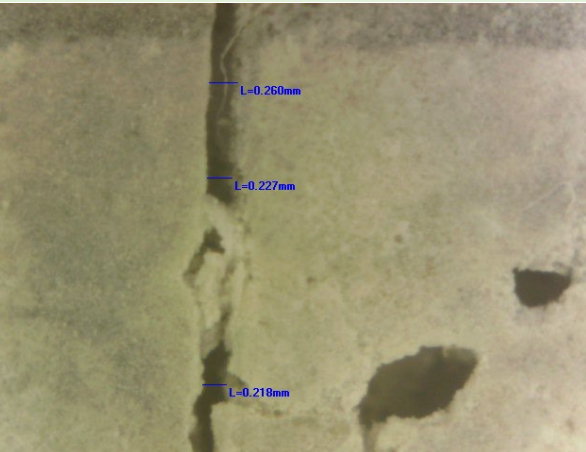
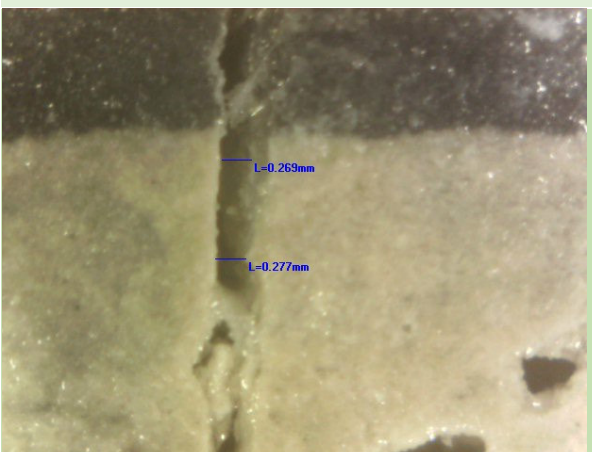
sistem	dani	
Ab <sub>10</sub>		
	<p data-bbox="565 632 662 667">0 dana</p> 	<p data-bbox="1154 632 1252 667">7 dana</p> 
	<p data-bbox="557 1119 670 1155">14 dana</p> 	<p data-bbox="1146 1119 1260 1155">28 dana</p> 
	<p data-bbox="548 1608 678 1644">150 dana</p>	

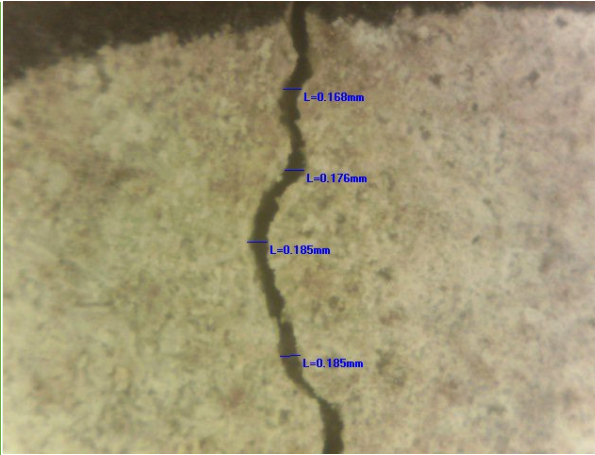
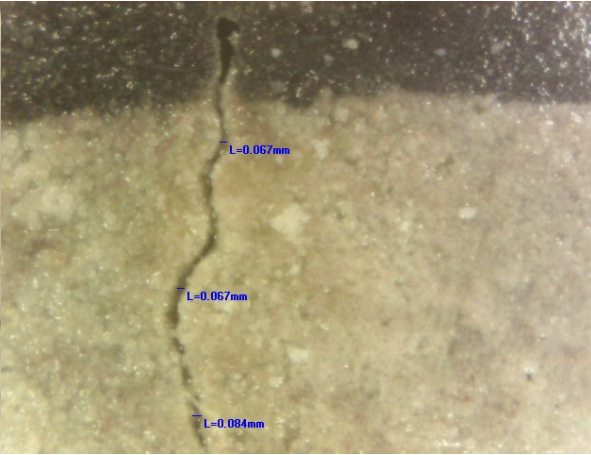
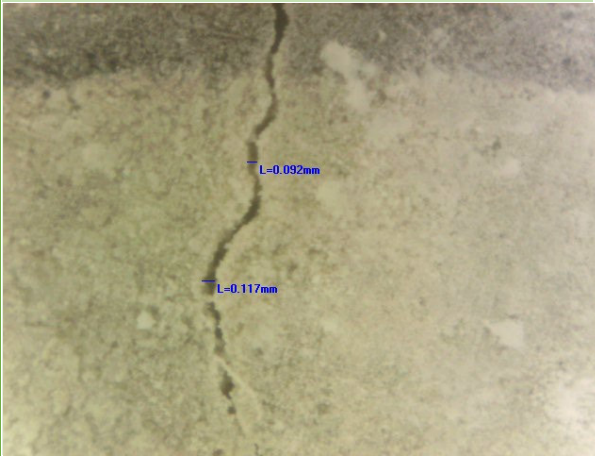
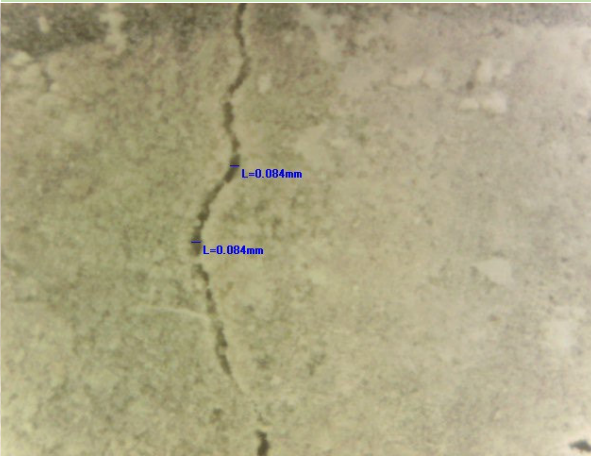
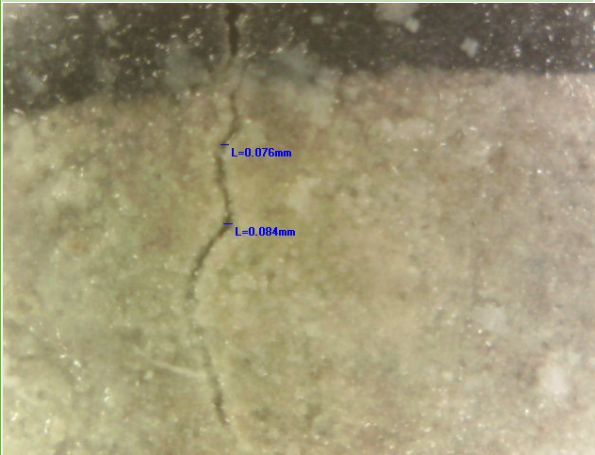
sistem	dani	
Apb <sub>1</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

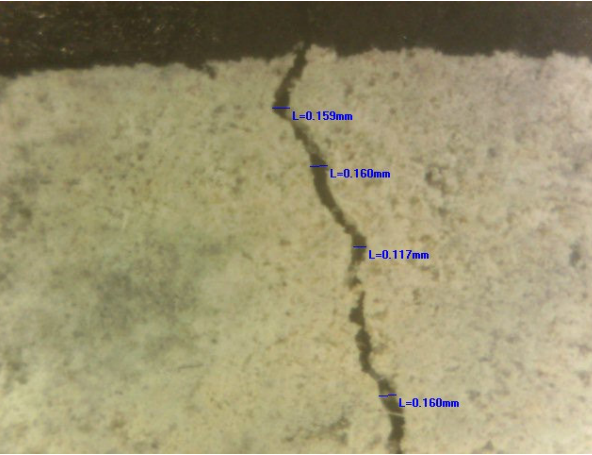
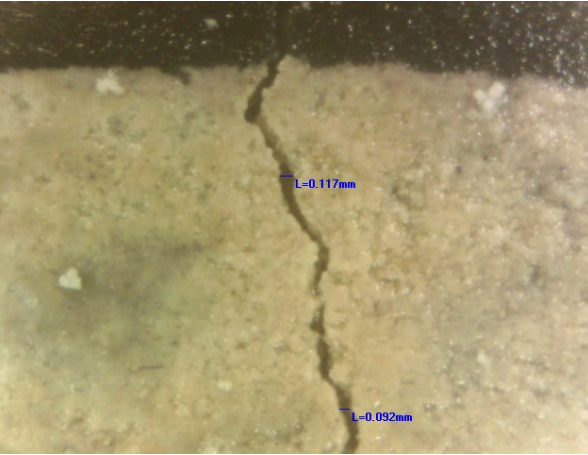
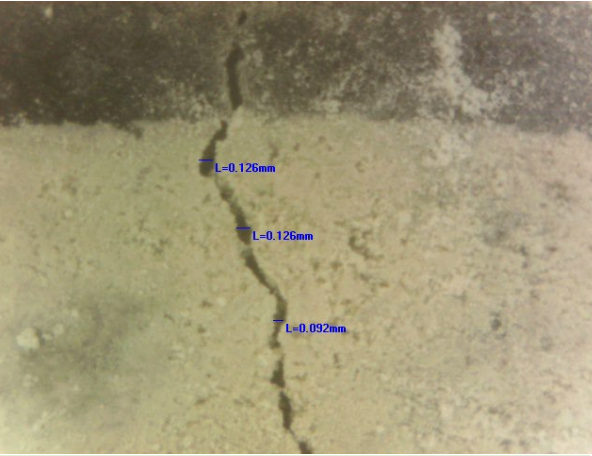
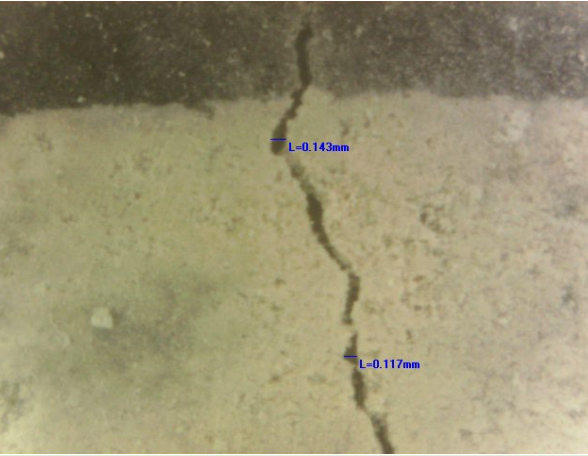
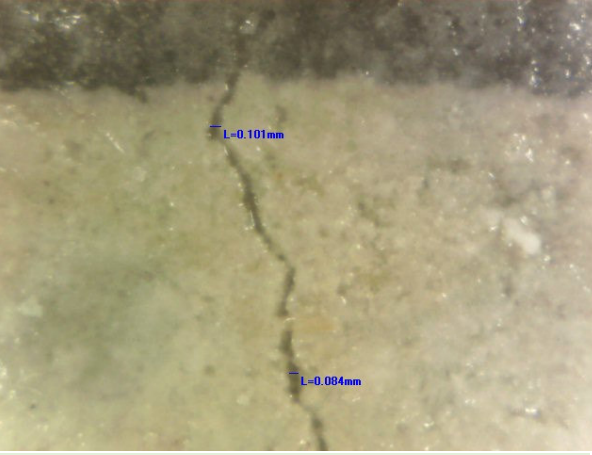
sistem	dani	
Apb <sub>5</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
	150 dana	



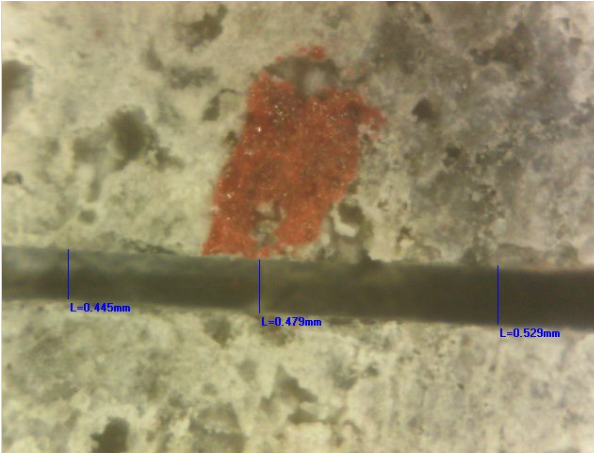
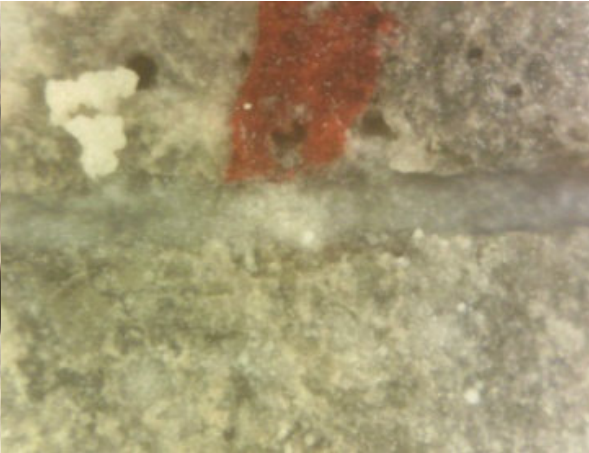

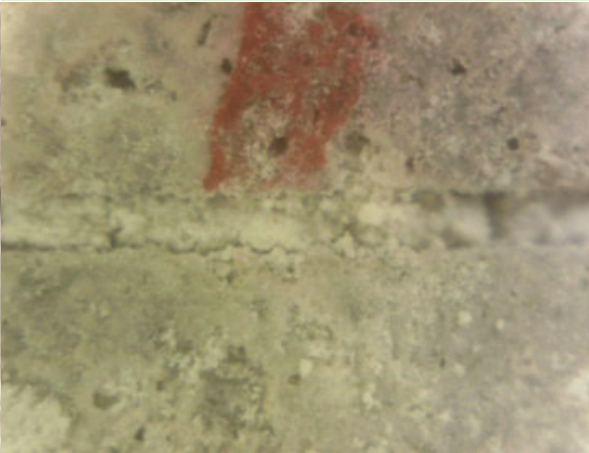
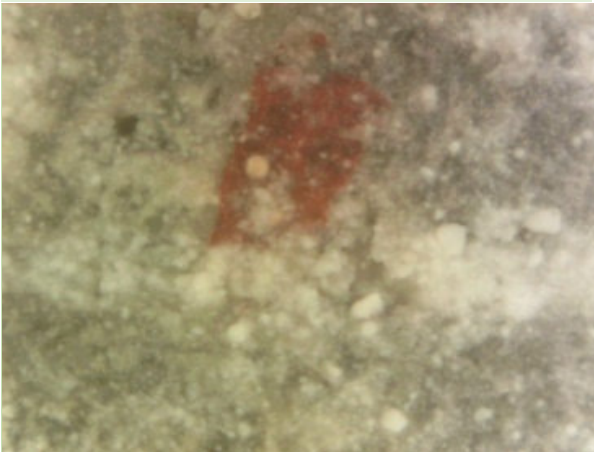
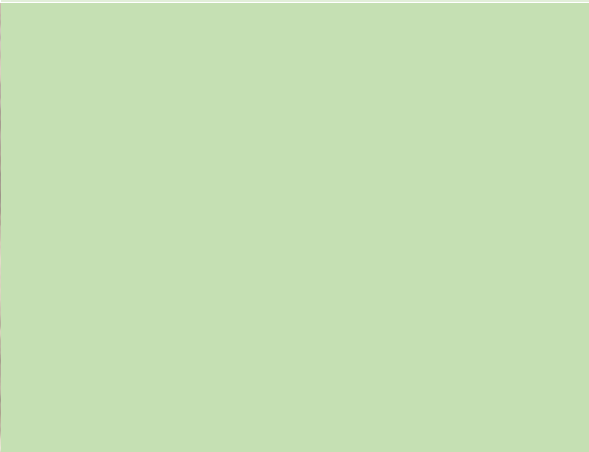
sistem	dani	
Apb <sub>10</sub>	 <p>Micrograph showing a vertical crack in a concrete surface at 0 days. Three measurement points are marked with blue lines and text: L=0.185mm, L=0.260mm, and L=0.260mm.</p>	 <p>Micrograph showing a vertical crack in a concrete surface at 7 days. Two measurement points are marked with blue lines and text: L=0.101mm and L=0.227mm.</p>
	0 dana	7 dana
	 <p>Micrograph showing a vertical crack in a concrete surface at 14 days. Two measurement points are marked with blue lines and text: L=0.117mm and L=0.176mm.</p>	 <p>Micrograph showing a vertical crack in a concrete surface at 28 days. Two measurement points are marked with blue lines and text: L=0.168mm and L=0.168mm.</p>
	14 dana	28 dana
	 <p>Micrograph showing a vertical crack in a concrete surface at 150 days. Two measurement points are marked with blue lines and text: L=0.126mm and L=0.185mm.</p>	
150 dana		

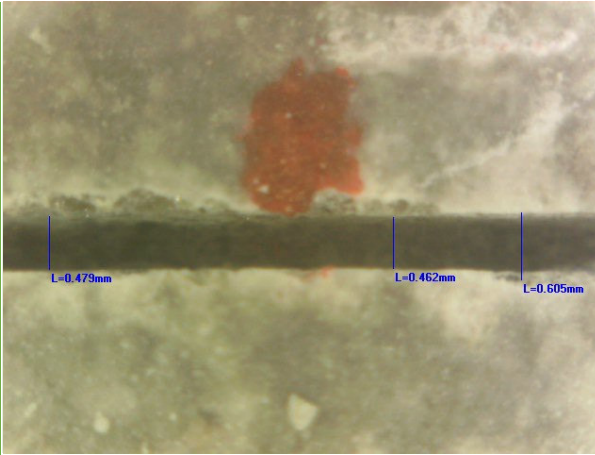
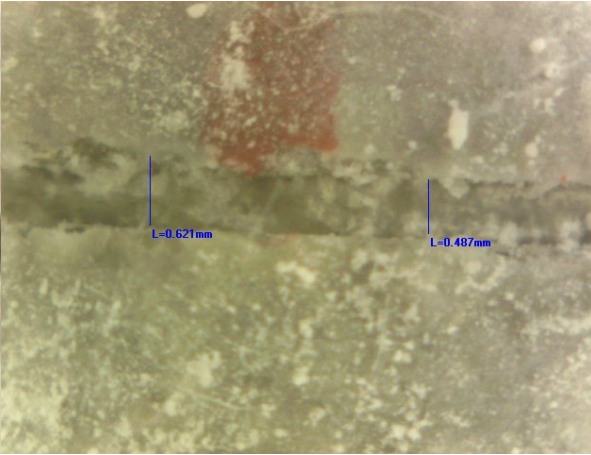
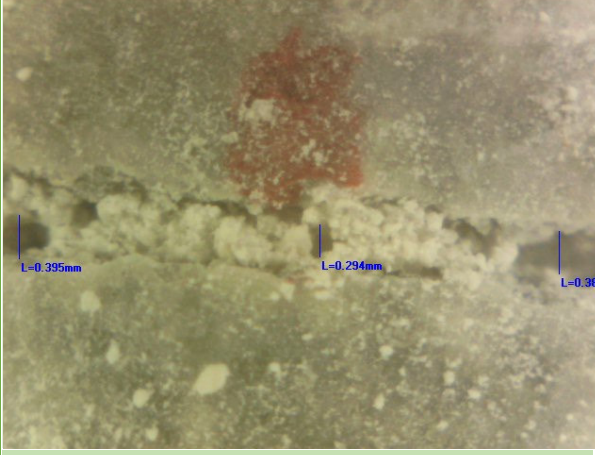
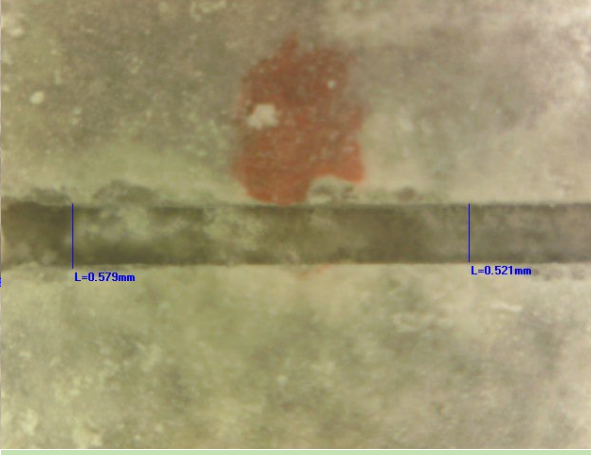
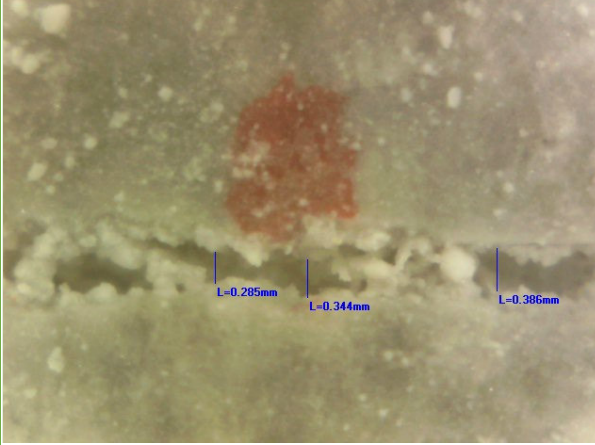
sistem	dani		
Azb <sub>1</sub>	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>	
	 <p>14 dana</p>	 <p>28 dana</p>	
	 <p>150 dana</p>		

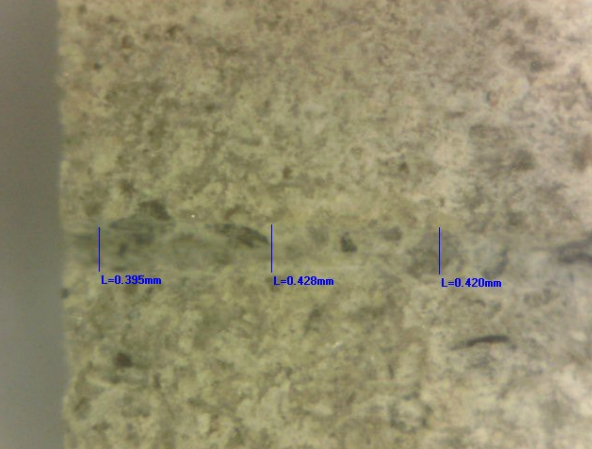





sistem	dani	
Azb <sub>5</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
	150 dana	

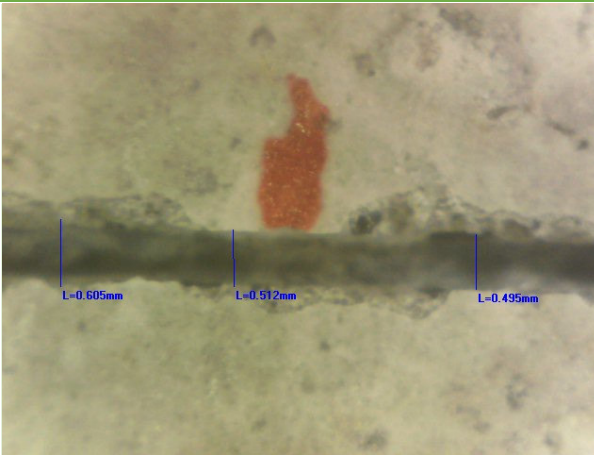
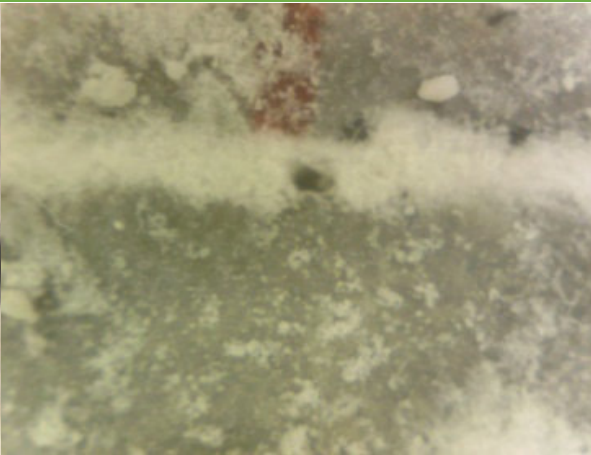



sistem	dani	
Azb <sub>10</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

**Tabela 2.2.** Mikroskopski snimci uzorka odabranih sistema maltera laboratorijskih prizmi tokom delovanja suspenzije belita sa načinom meranja pukotine

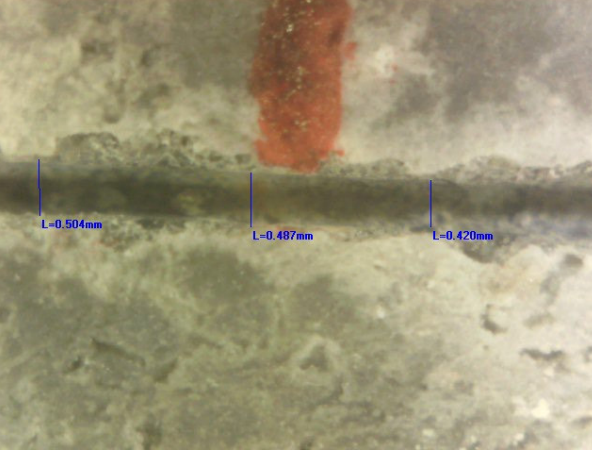
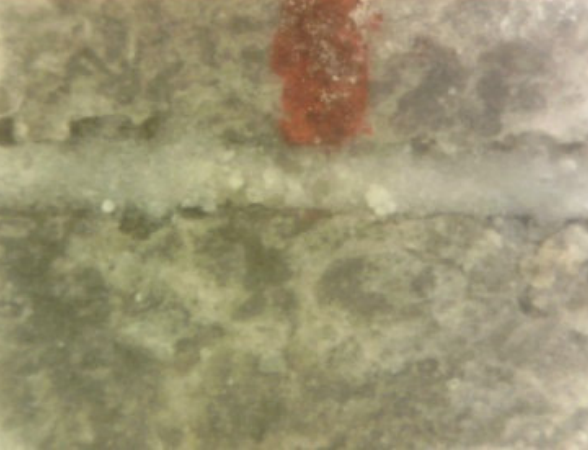
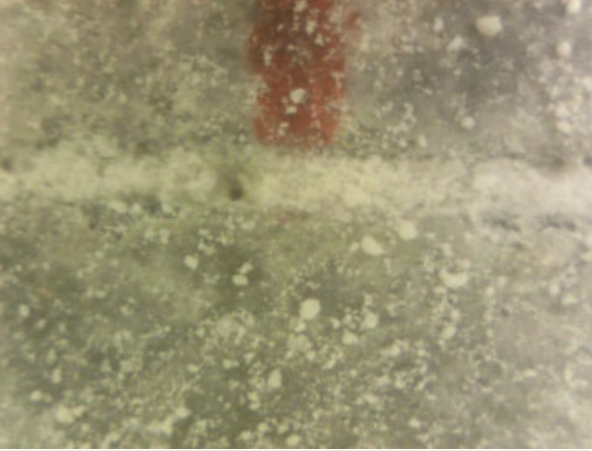


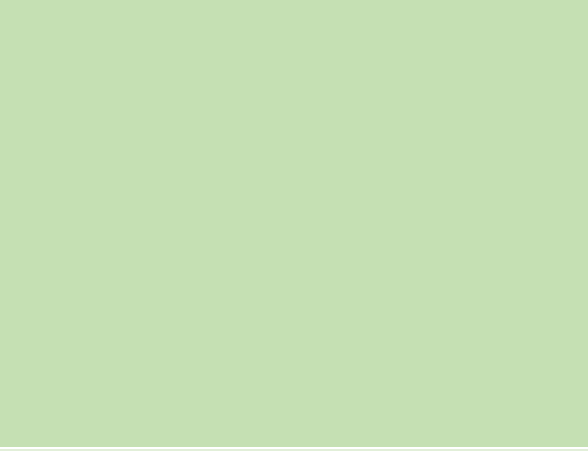
sistem	dani	
Ab <sub>1</sub>	 0 dana	 7 dana
	 14 dana	 28 dana
	 150 dana	 150 dana

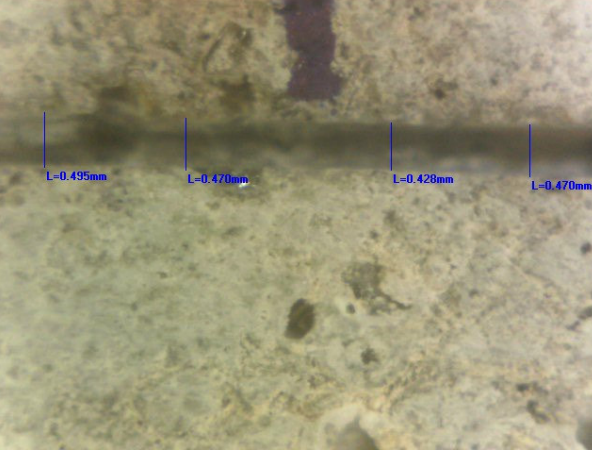





sistem	dani	
		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
Ab <sub>5</sub>		
	<b>14 dana</b>	<b>28 dana</b>
		
	<b>150 dana</b>	

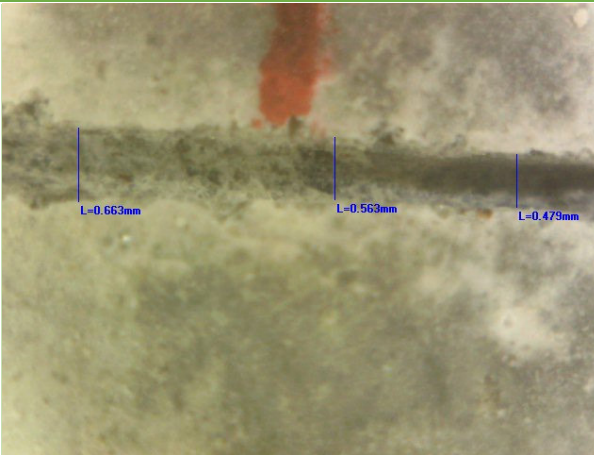

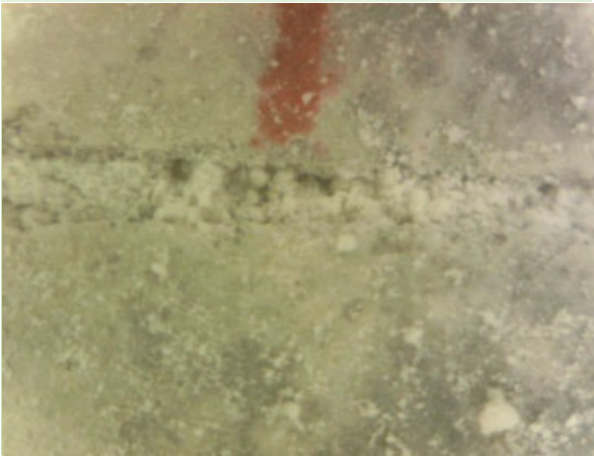


sistem	dani	
Ab <sub>10</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

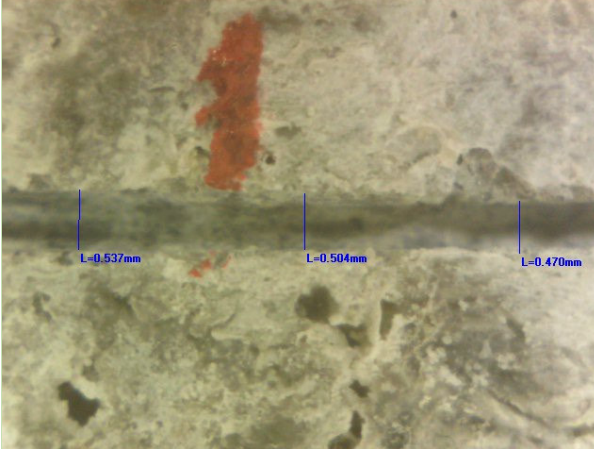




sistem	dani		
Apb <sub>1</sub>	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>	
	 <p>14 dana</p>	 <p>28 dana</p>	
	 <p>150 dana</p>		

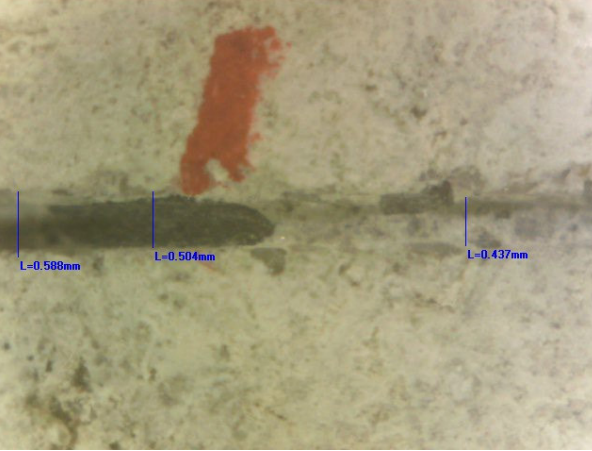
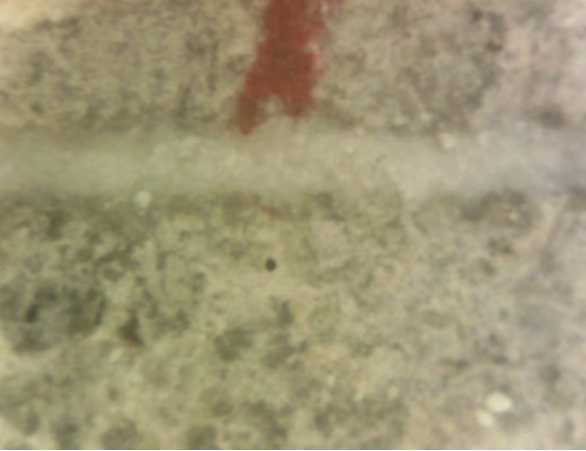





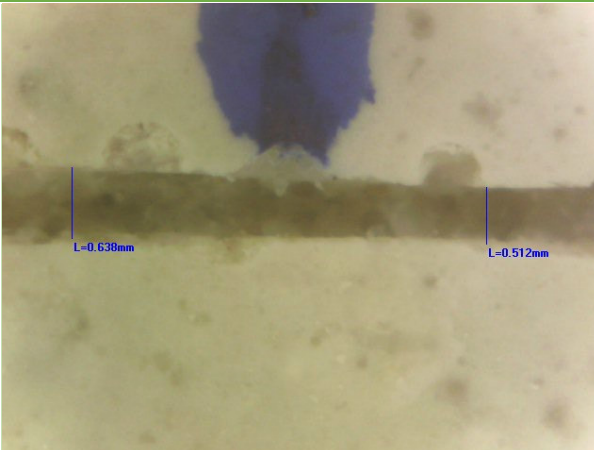
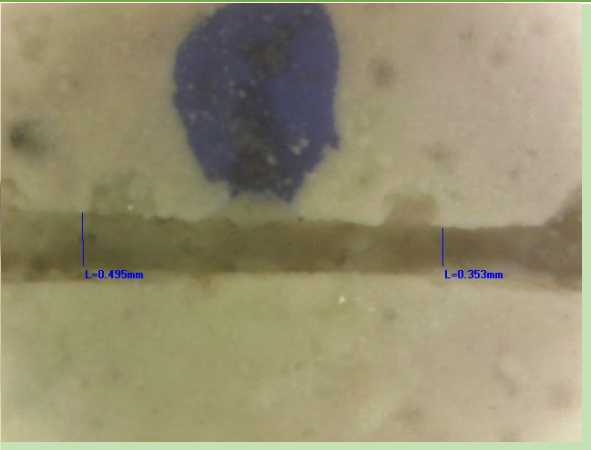
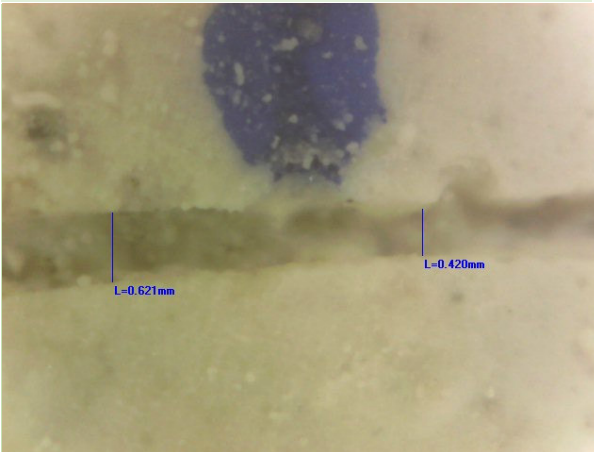
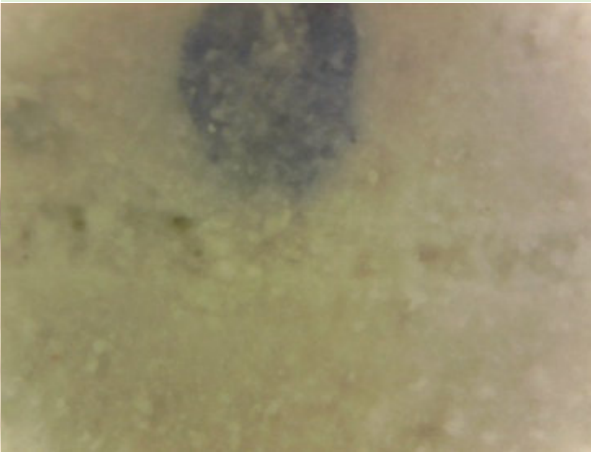
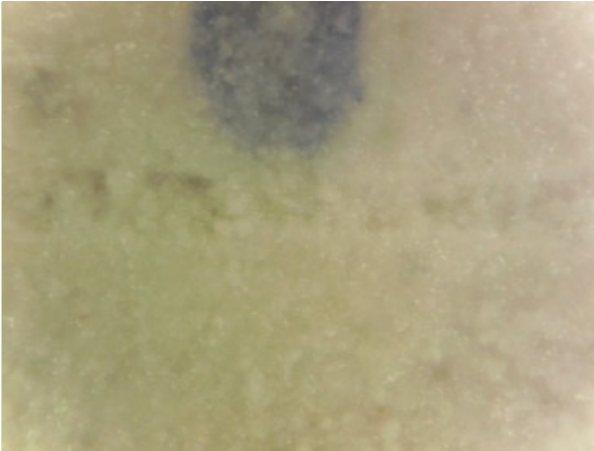

sistem	dani	
Apb <sub>5</sub>	 <p data-bbox="354 401 418 422">L=0.504mm</p> <p data-bbox="565 411 630 432">L=0.487mm</p> <p data-bbox="743 411 808 432">L=0.420mm</p>	
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

sistem	dani	
Apb <sub>10</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

sistem	dani		
Azb <sub>1</sub>	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>	
	 <p>14 dana</p>	 <p>28 dana</p>	
	 <p>150 dana</p>		

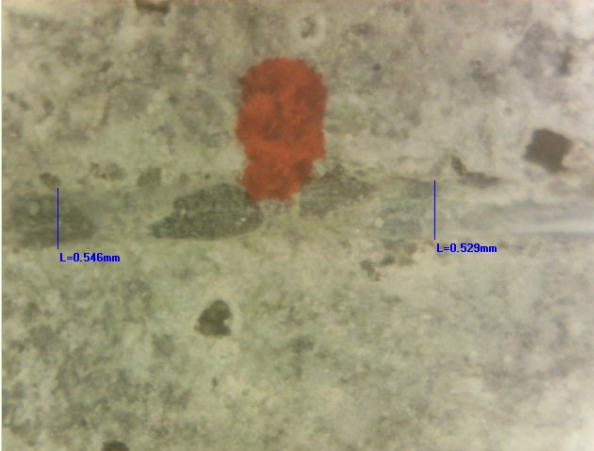
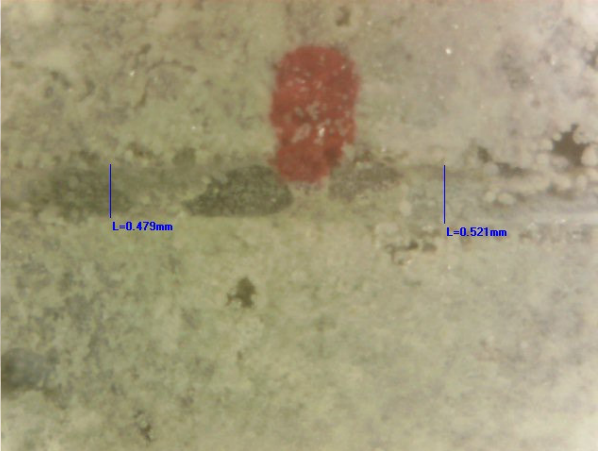
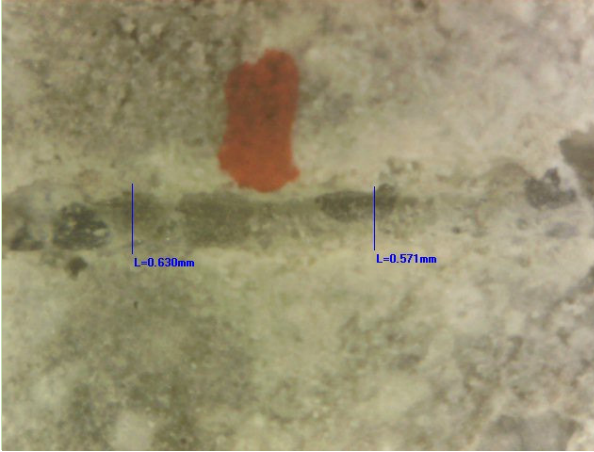
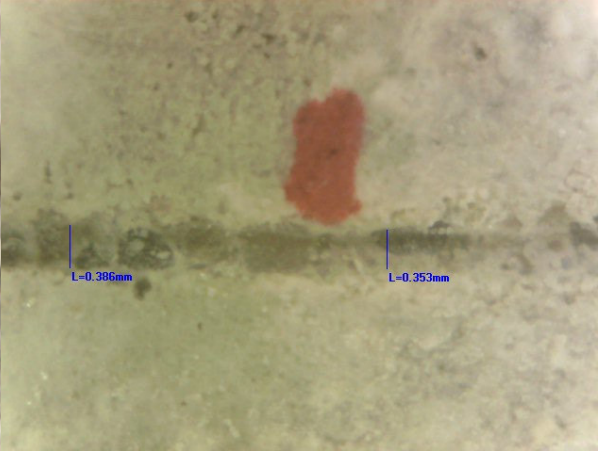
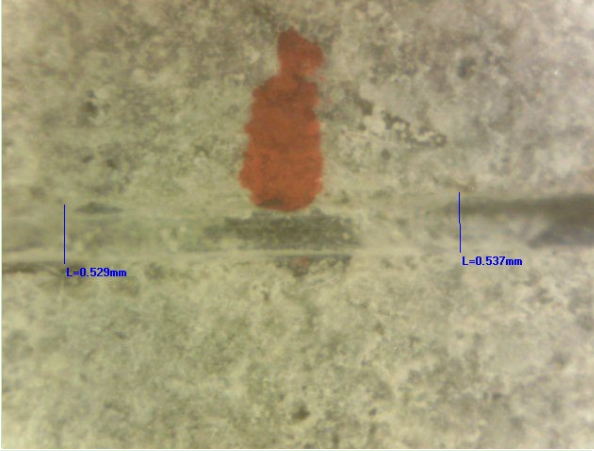
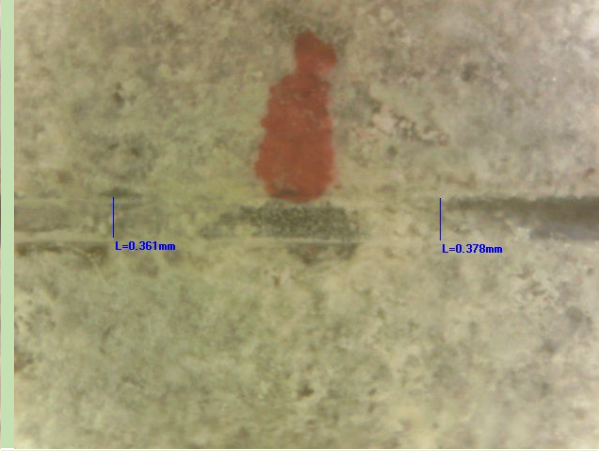
sistem	dani		
Az <sub>b5</sub>	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>	
	 <p>14 dana</p>	 <p>28 dana</p>	
	 <p>150 dana</p>		

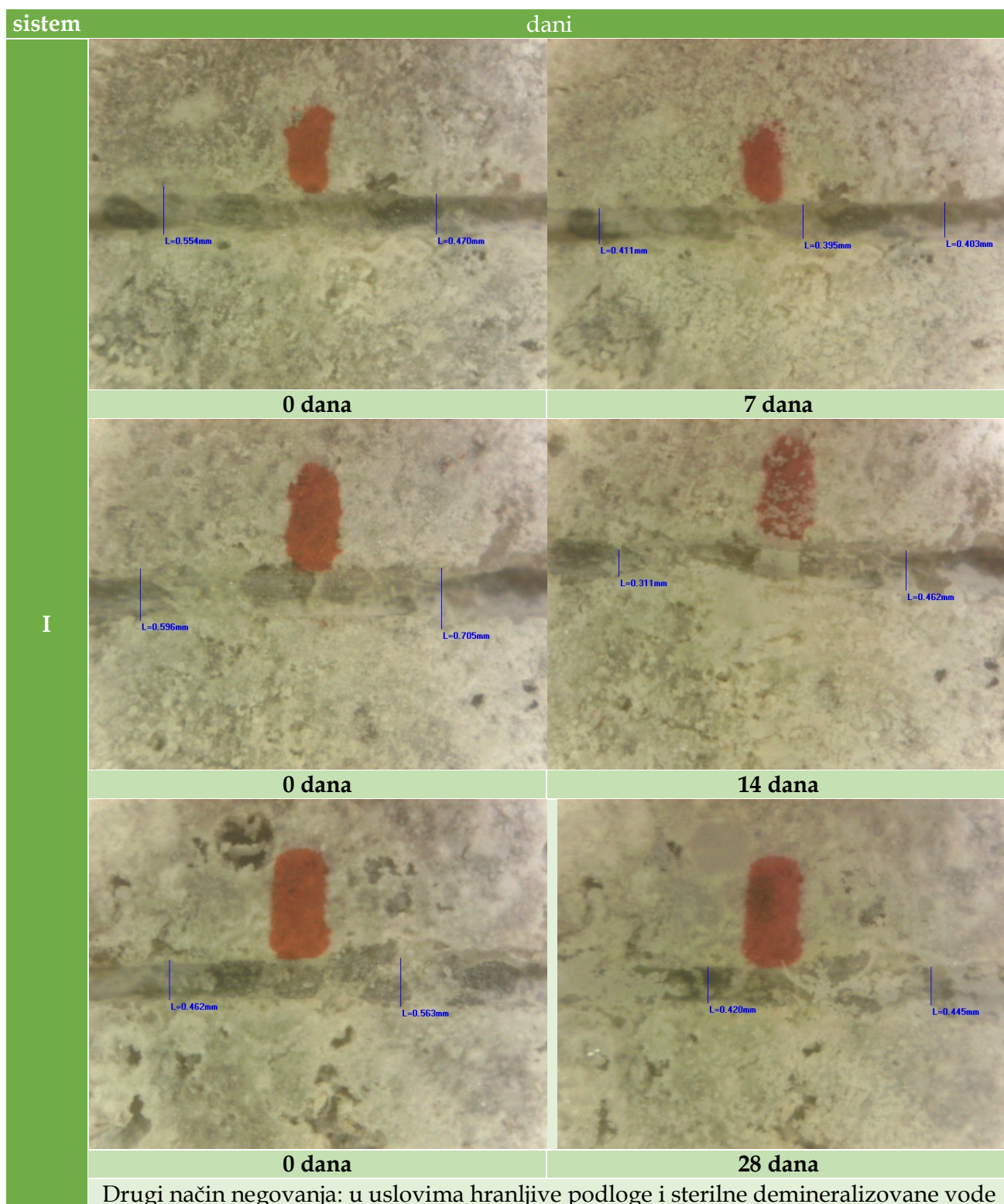
sistem	dani	
Azb <sub>10</sub>		
	0 dana	7 dana
		
	14 dana	28 dana
		
150 dana		

sistem	dani	
B	 <p>L=0.638mm      L=0.512mm</p>	 <p>L=0.495mm      L=0.353mm</p>
	<p>0 dana</p>	<p>7 dana</p>
	 <p>L=0.621mm      L=0.420mm</p>	
	<p>14 dana</p>	<p>28 dana</p>
	 <p>150 dana</p>	

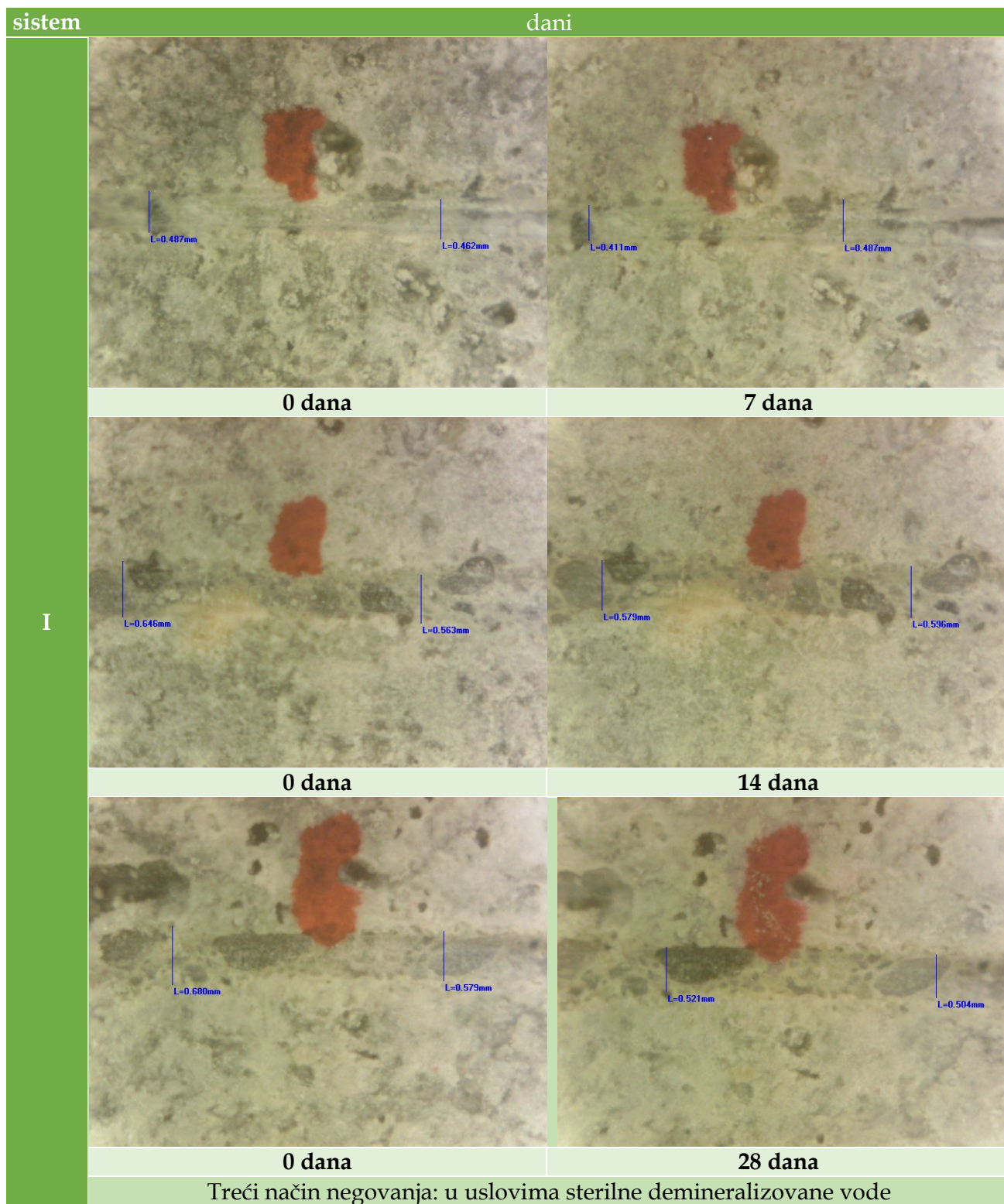
## PRILOG 3

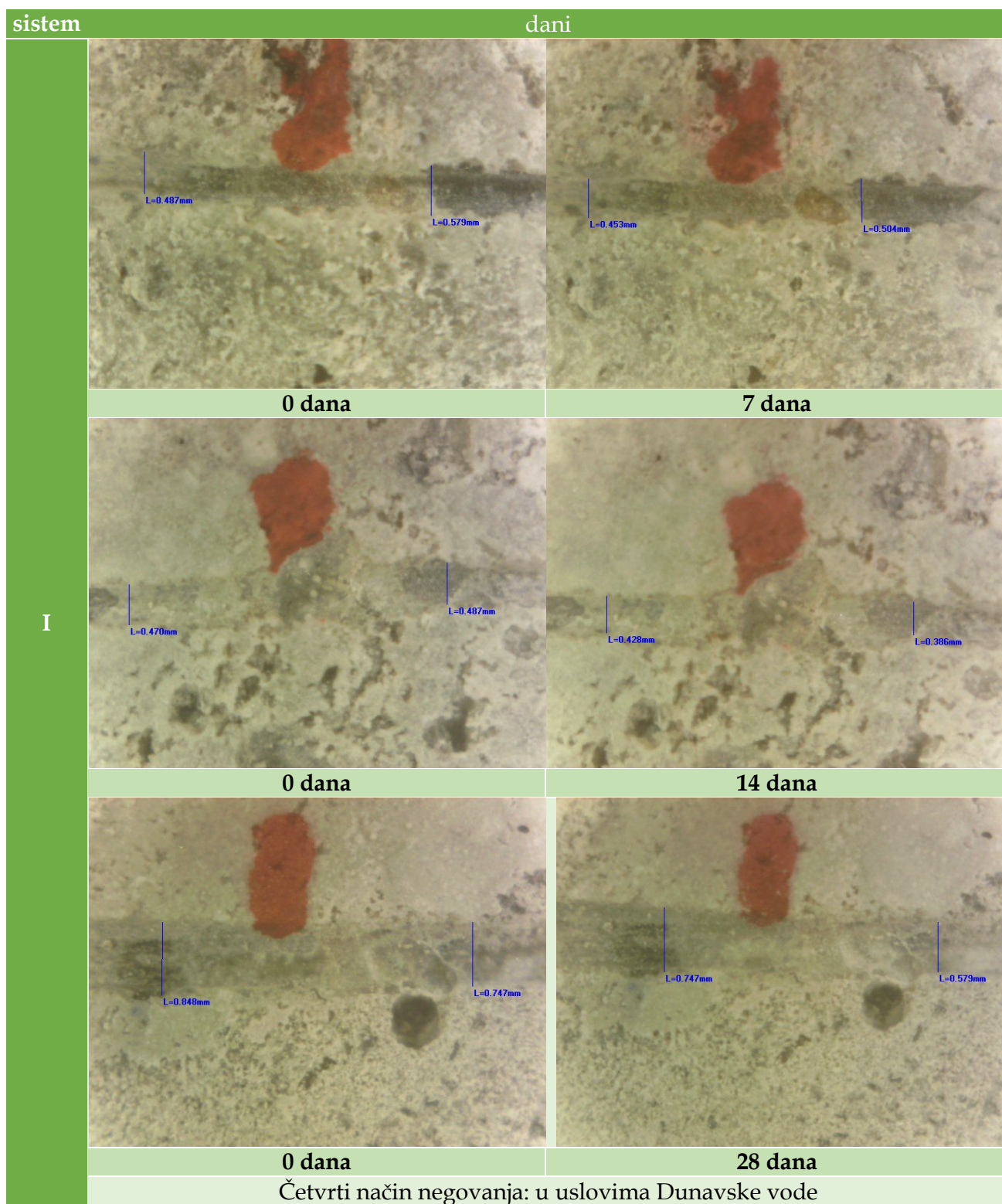
**Tabela 3.1.** Mikroskopski snimci uzorka I sistema (CEM I) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

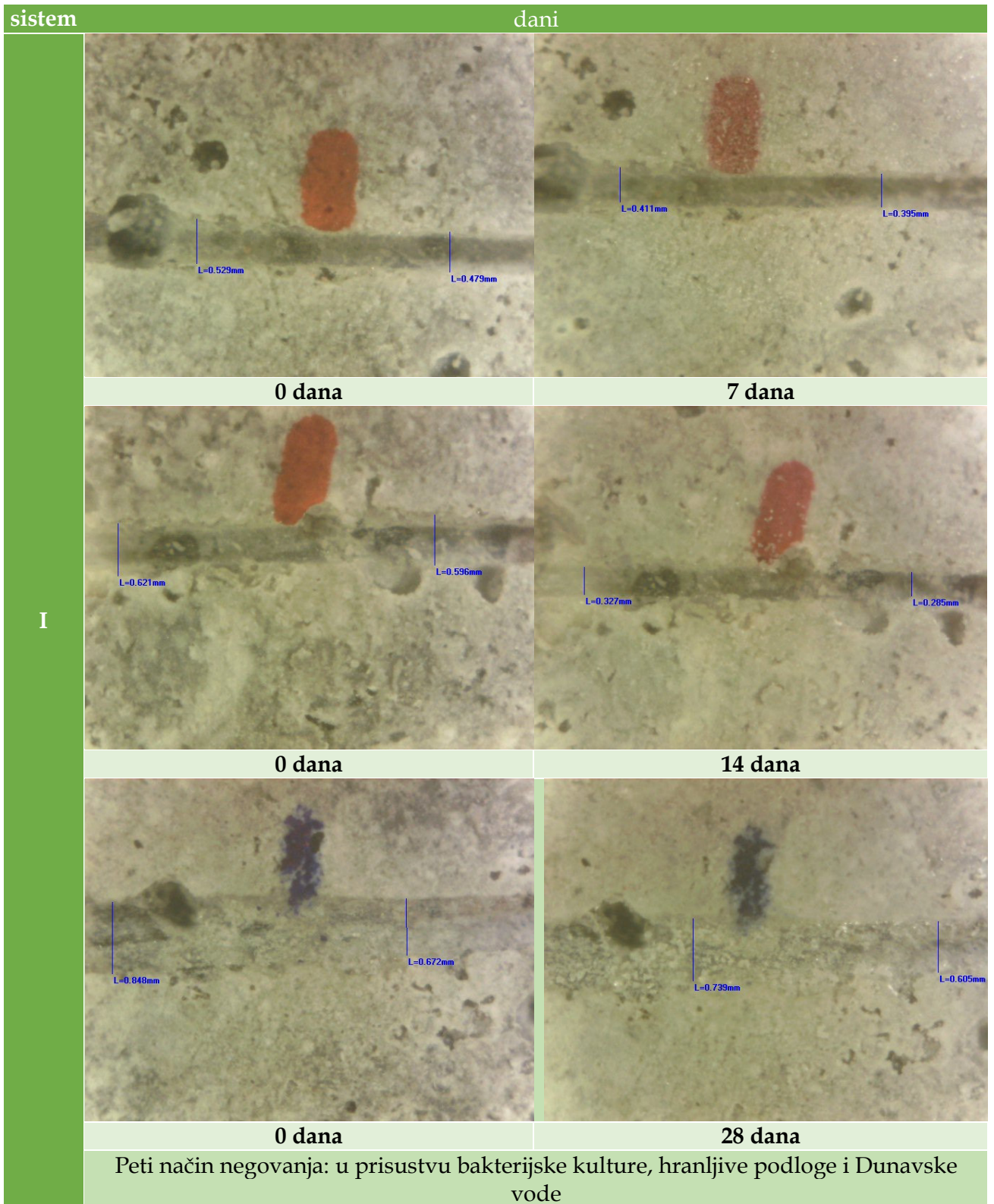
sistem	dani	
I	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>14 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>28 dana</p>
	Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode	



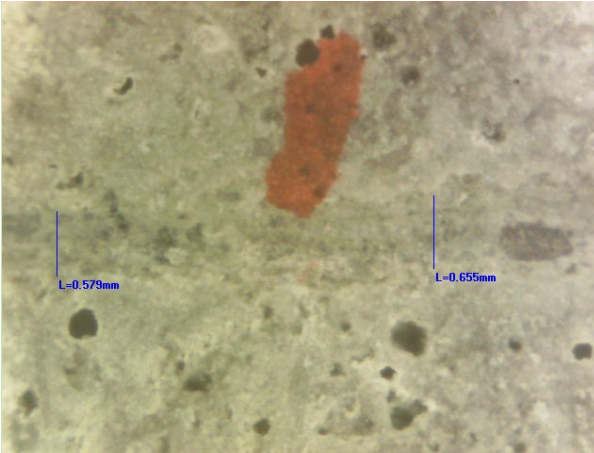
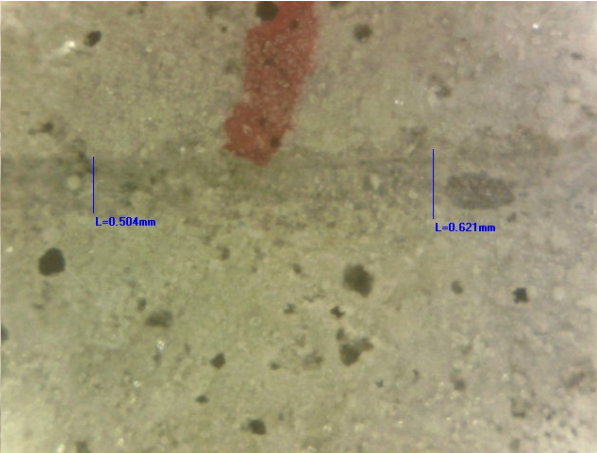
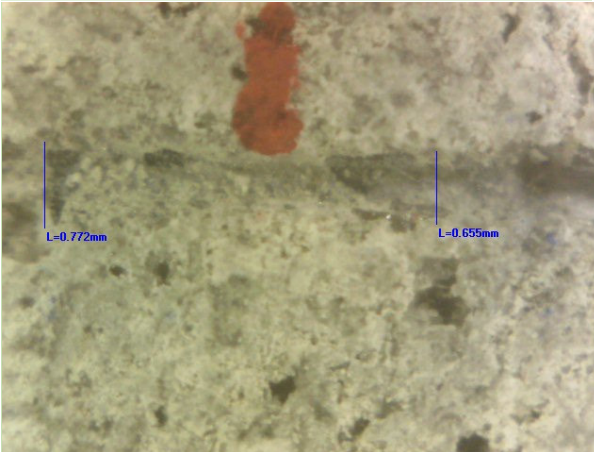
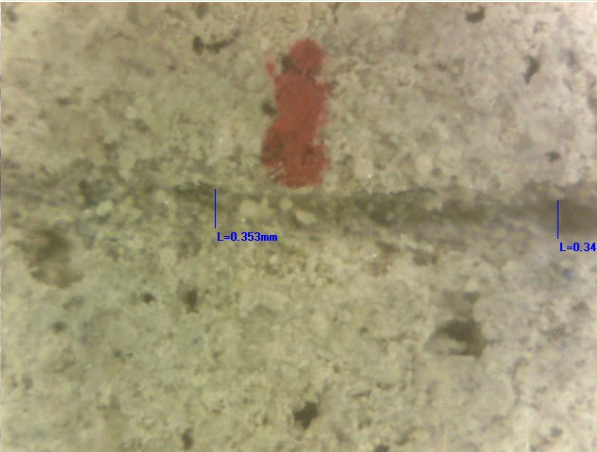
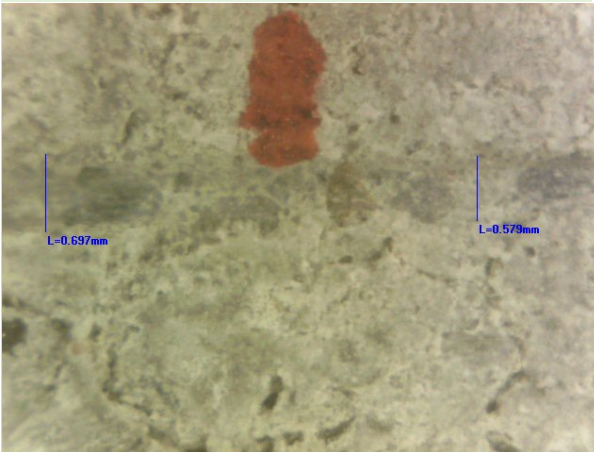
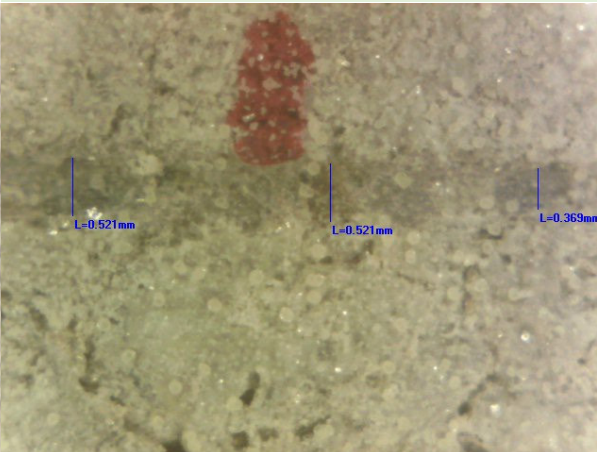


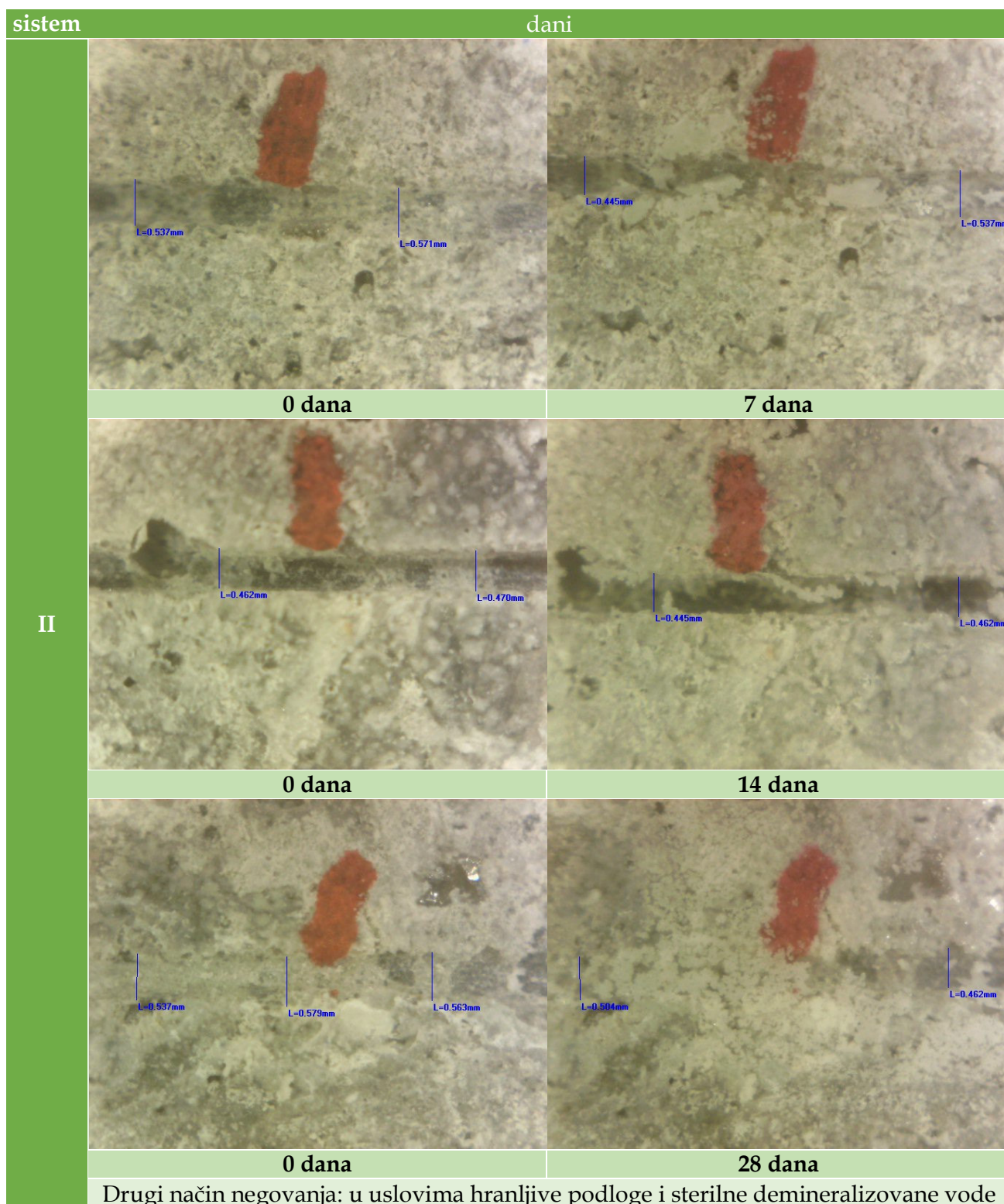


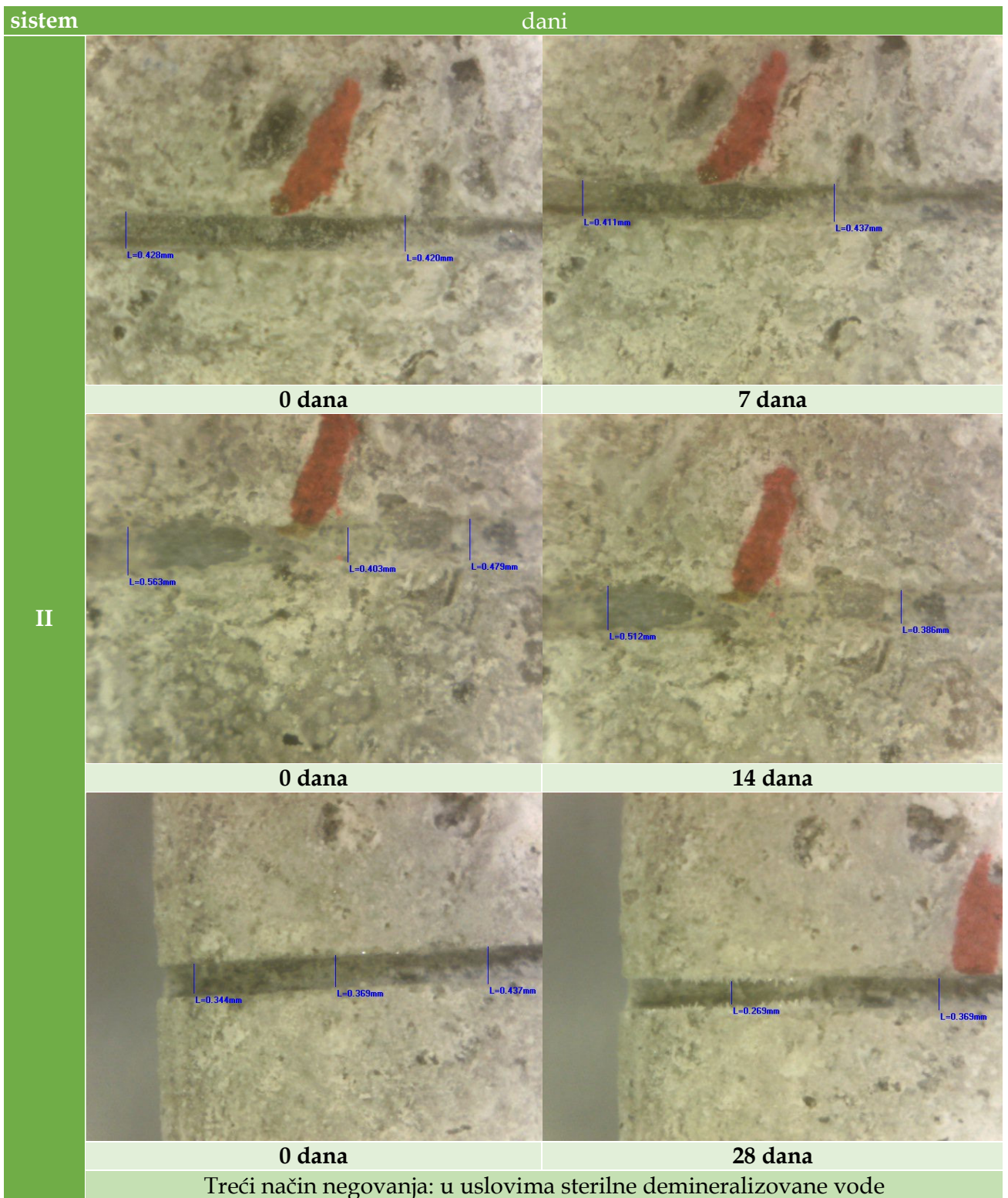


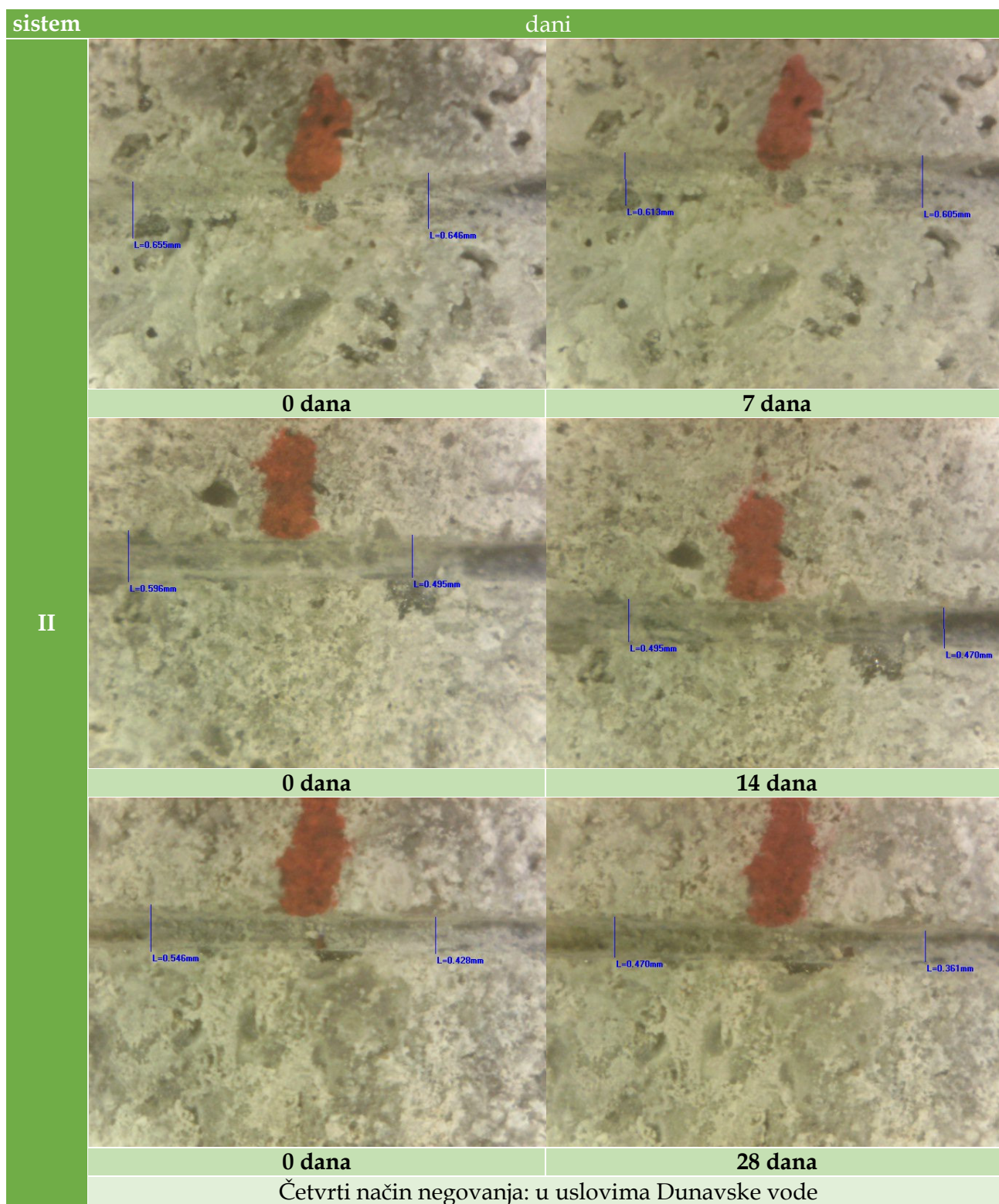


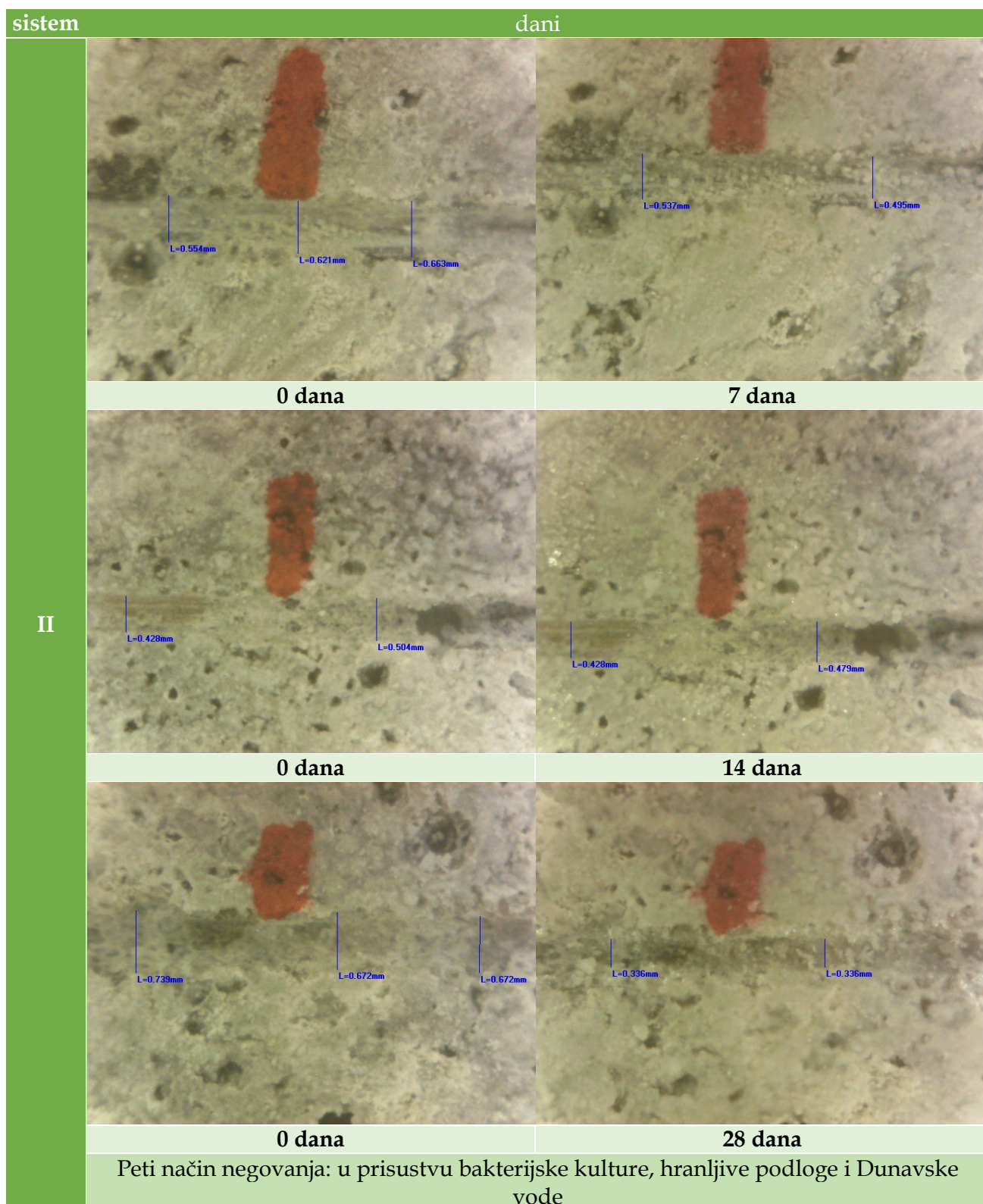
**Tabela 3.2.** Mikroskopski snimci uzorka II sistema (CEM I i pepeo) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

sistem	dani	
II	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>14 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>28 dana</p>
	<p>Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode</p>	



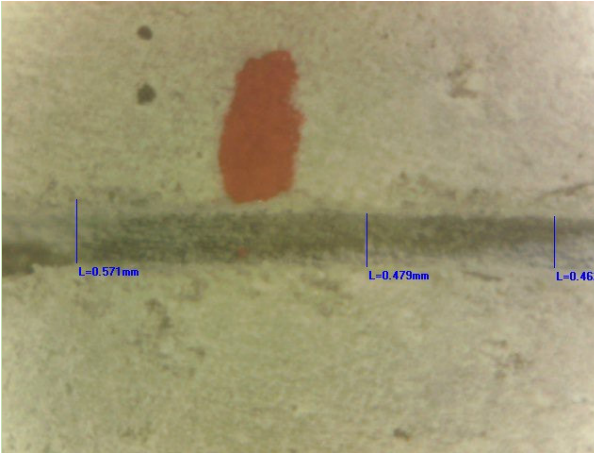
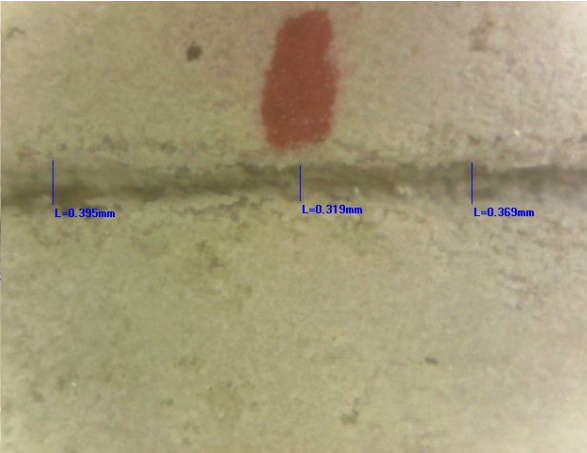
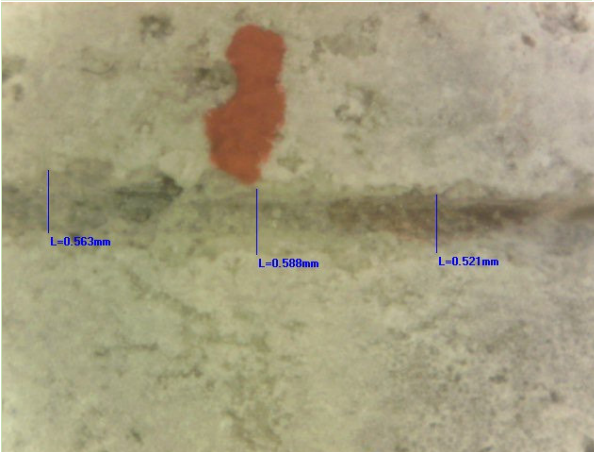
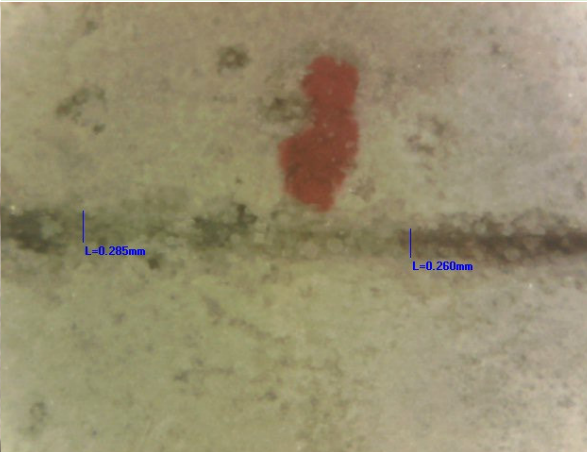
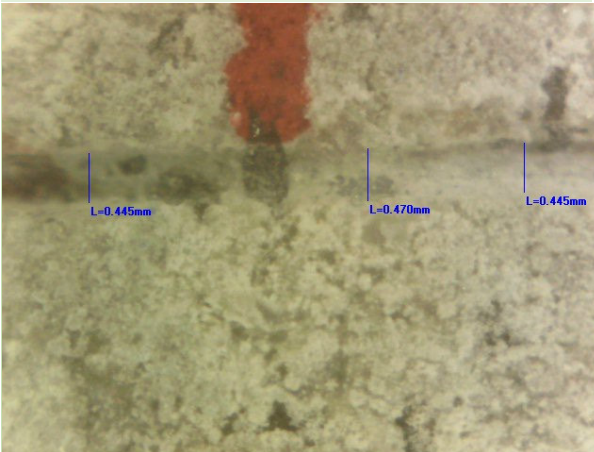
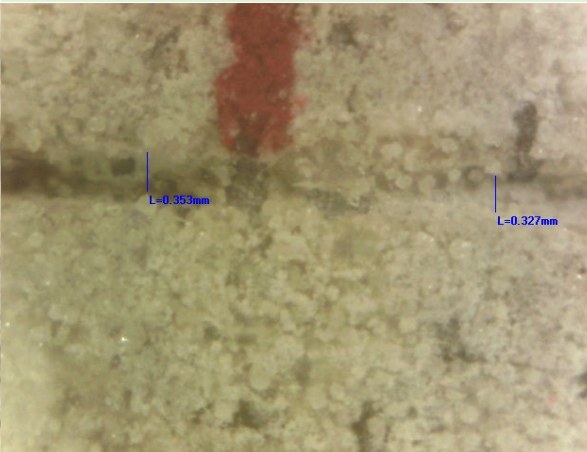




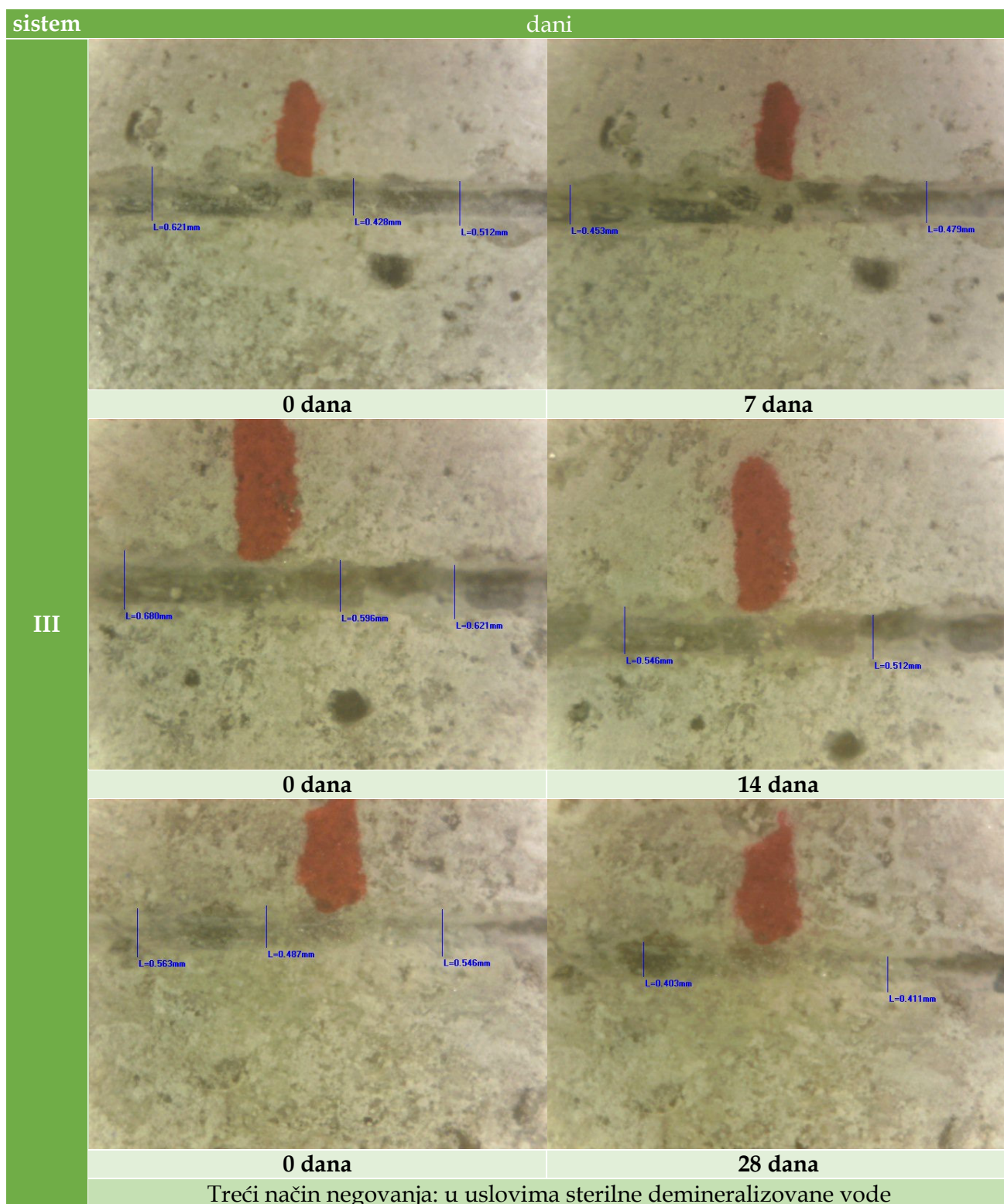




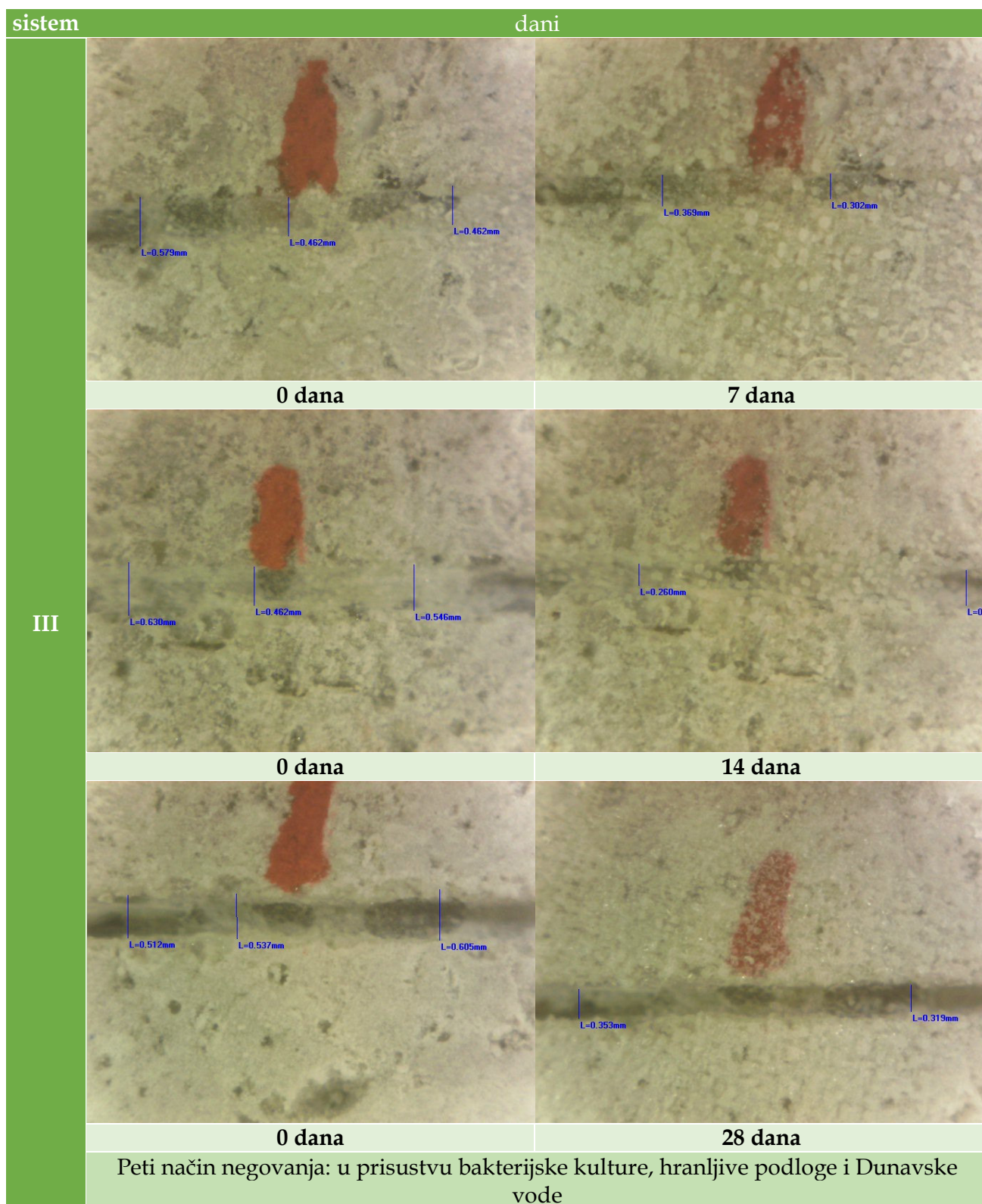
**Tabela 3.3.** Mikroskopski snimci uzorka III sistema (CEM I i zgura) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

sistem	dani	
III	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>14 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>28 dana</p>
	Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode	

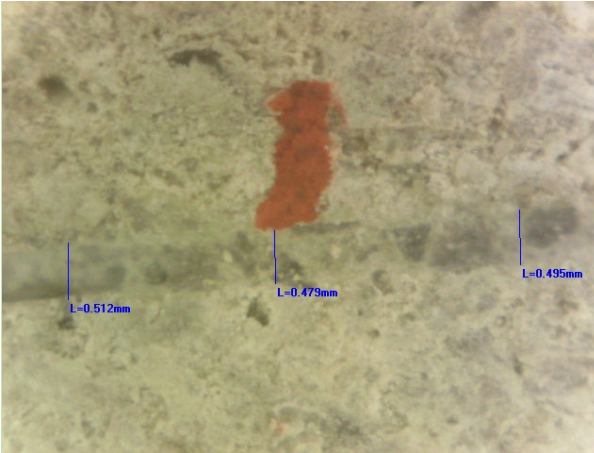
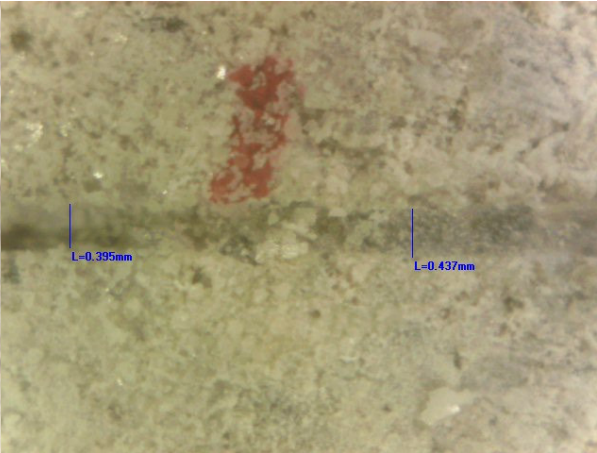
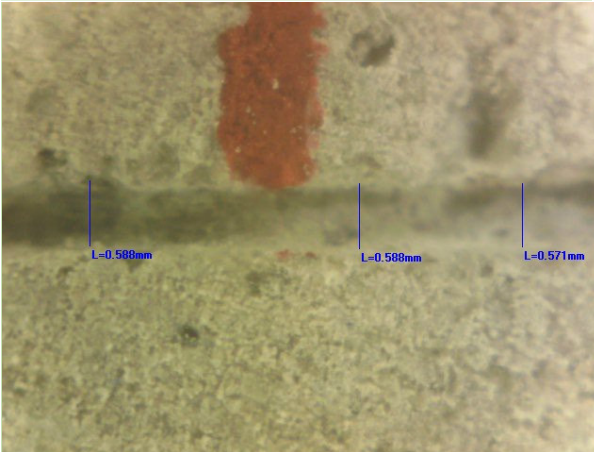
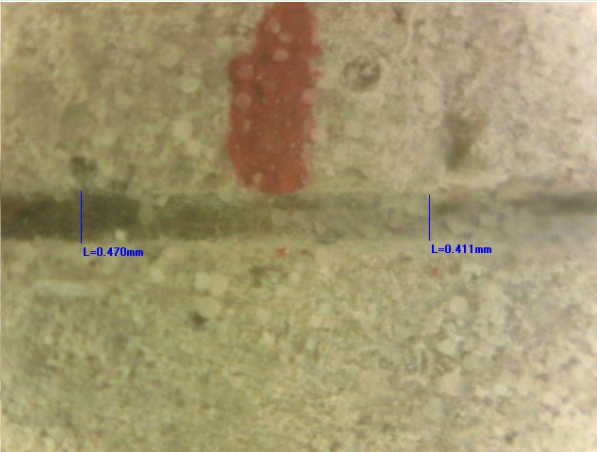
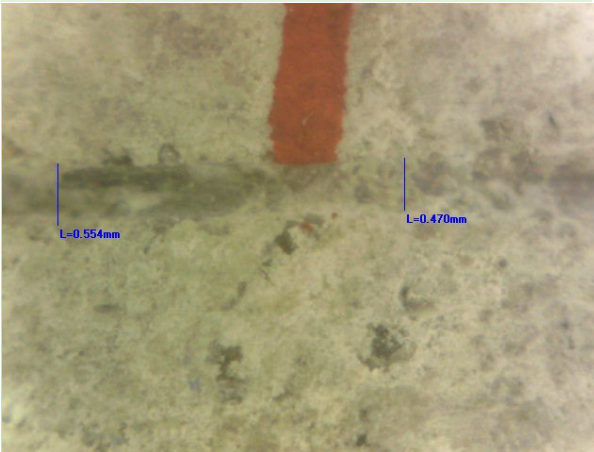
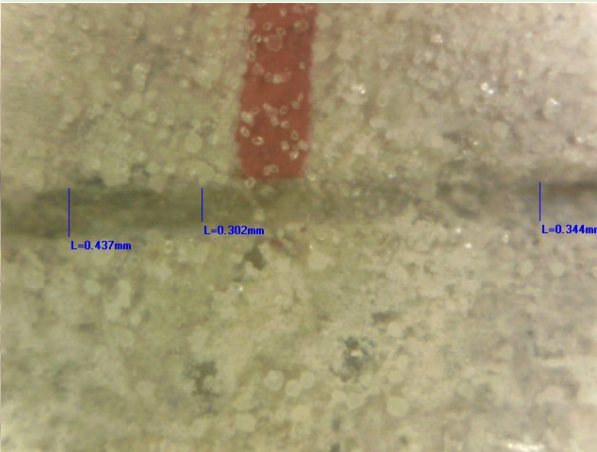
sistem	dani	
<b>III</b>		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>14 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>28 dana</b>
Drugi način negovanja: u uslovima hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode		



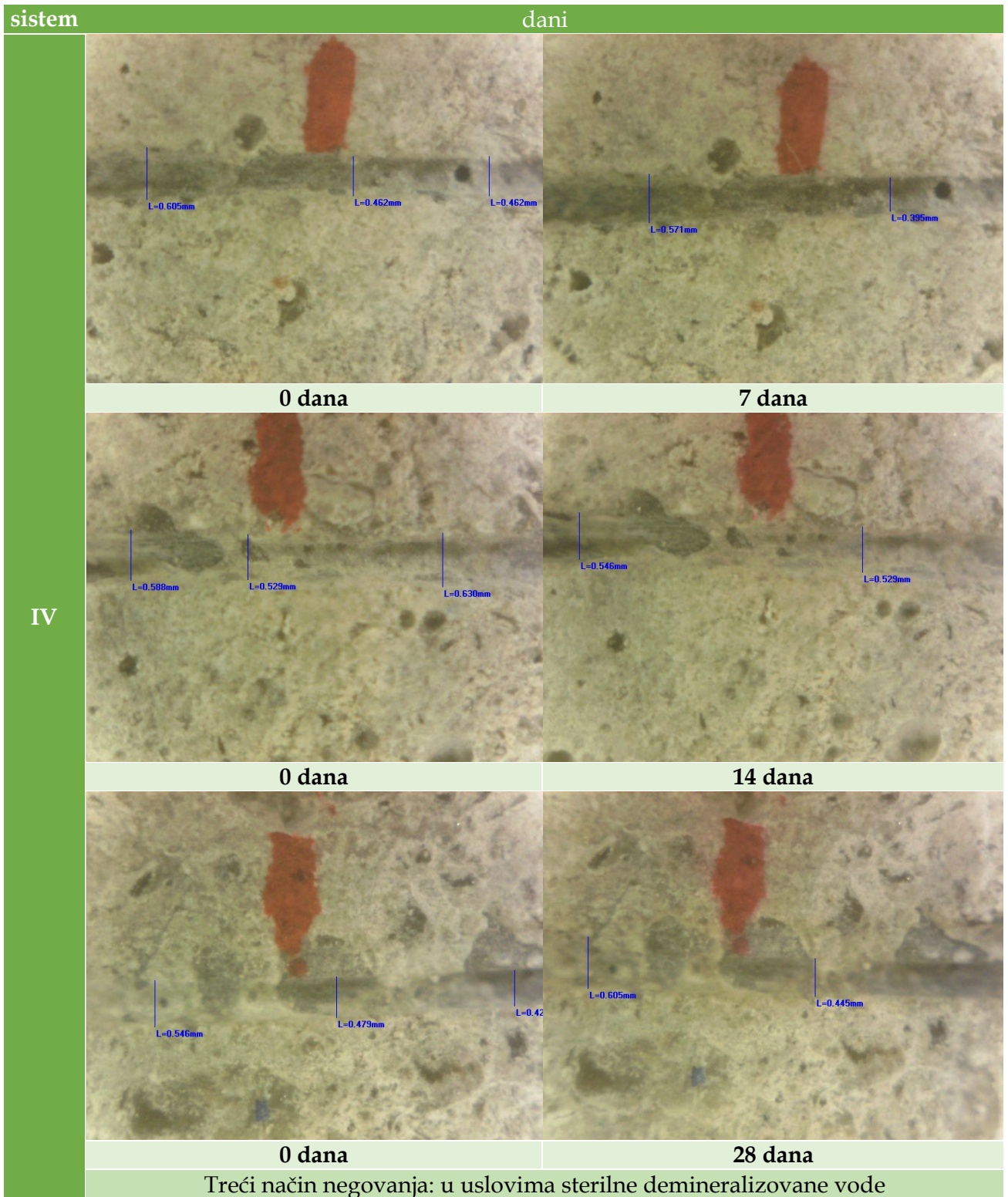
sistem	dani	
III		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>14 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>28 dana</b>
<b>Četvrti način negovanja: u uslovima Dunavske vode</b>		



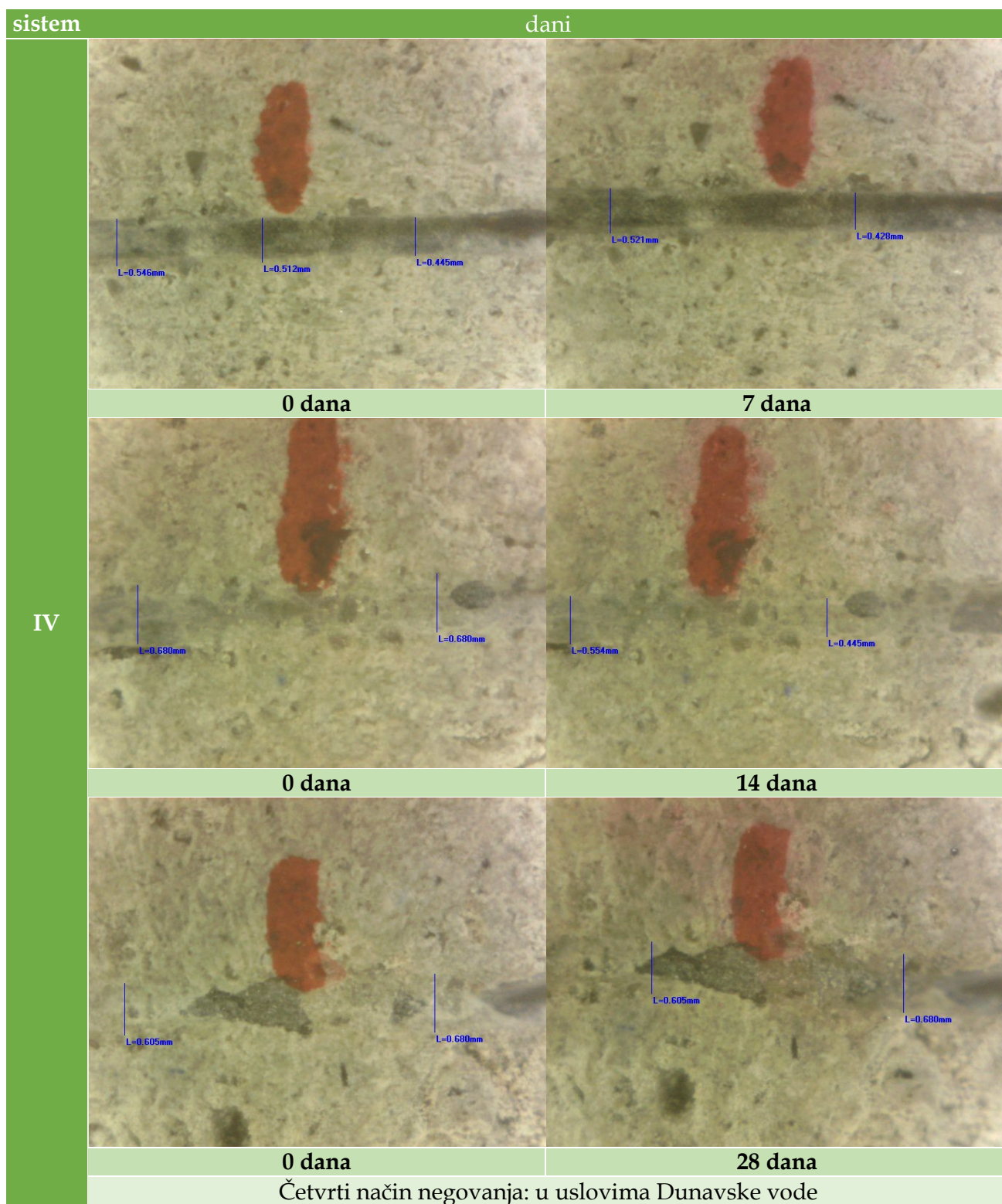
**Tabela 3.4.** Mikroskopski snimci uzorka IV sistema (CEM I i belit) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

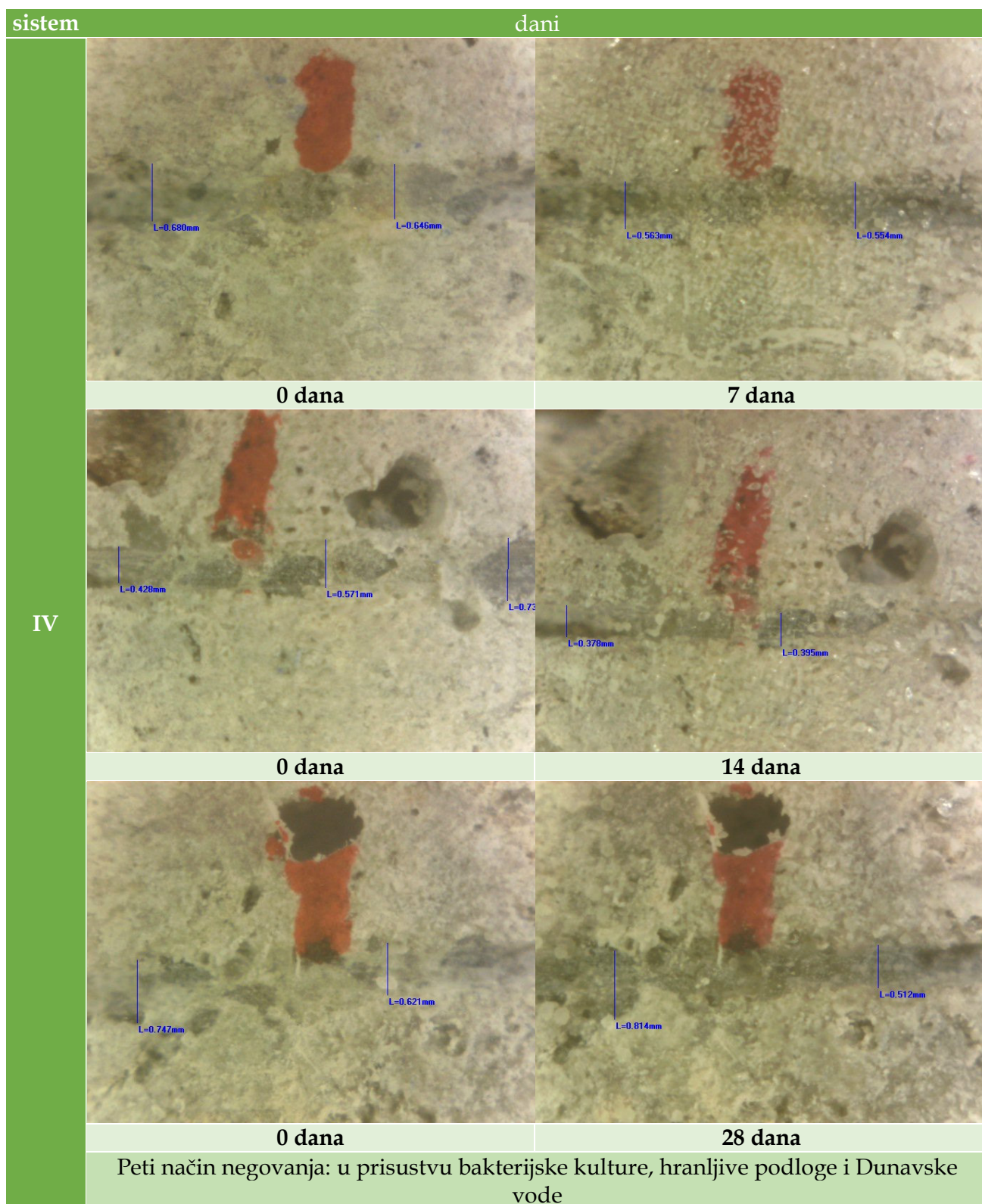
sistem	dani	
IV	 <p>0 dana</p>	 <p>7 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>14 dana</p>
	 <p>0 dana</p>	 <p>28 dana</p>
	Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode	

sistem	dani	
IV		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>14 dana</b>
	<b>0 dana</b>	<b>28 dana</b>
Drugi način negovanja: u uslovima hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode		

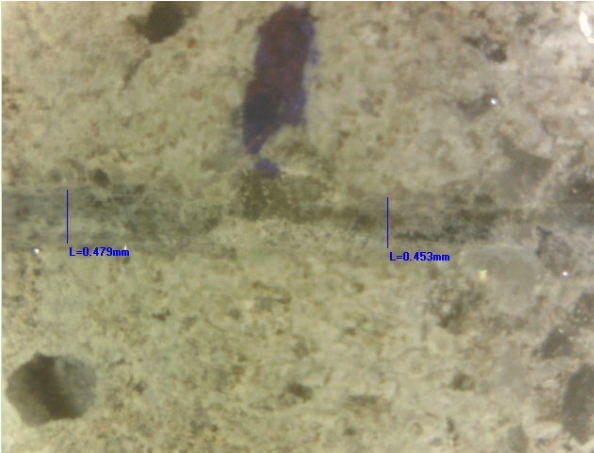
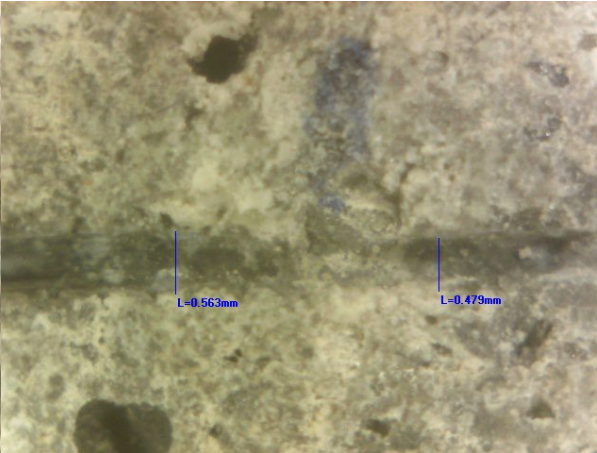
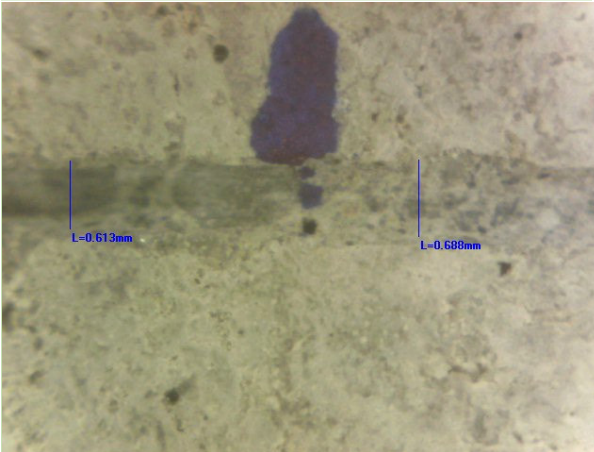
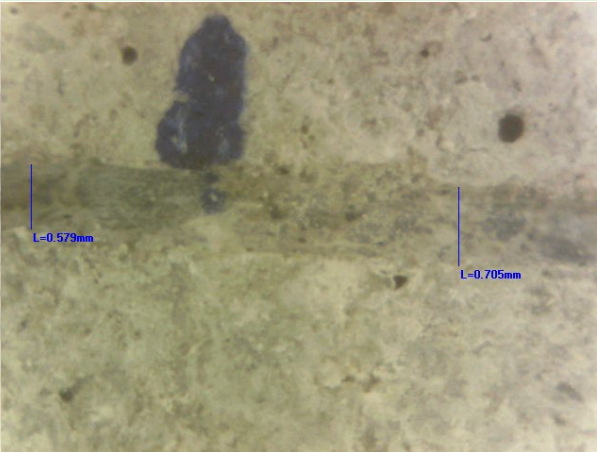
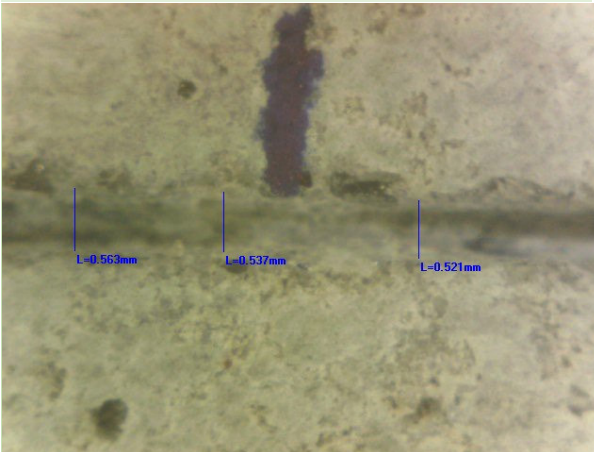
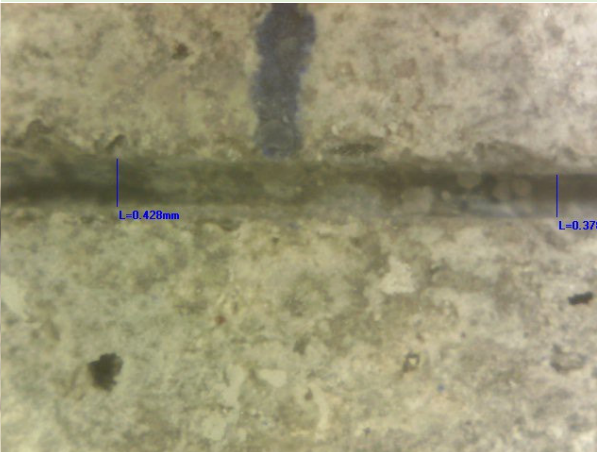


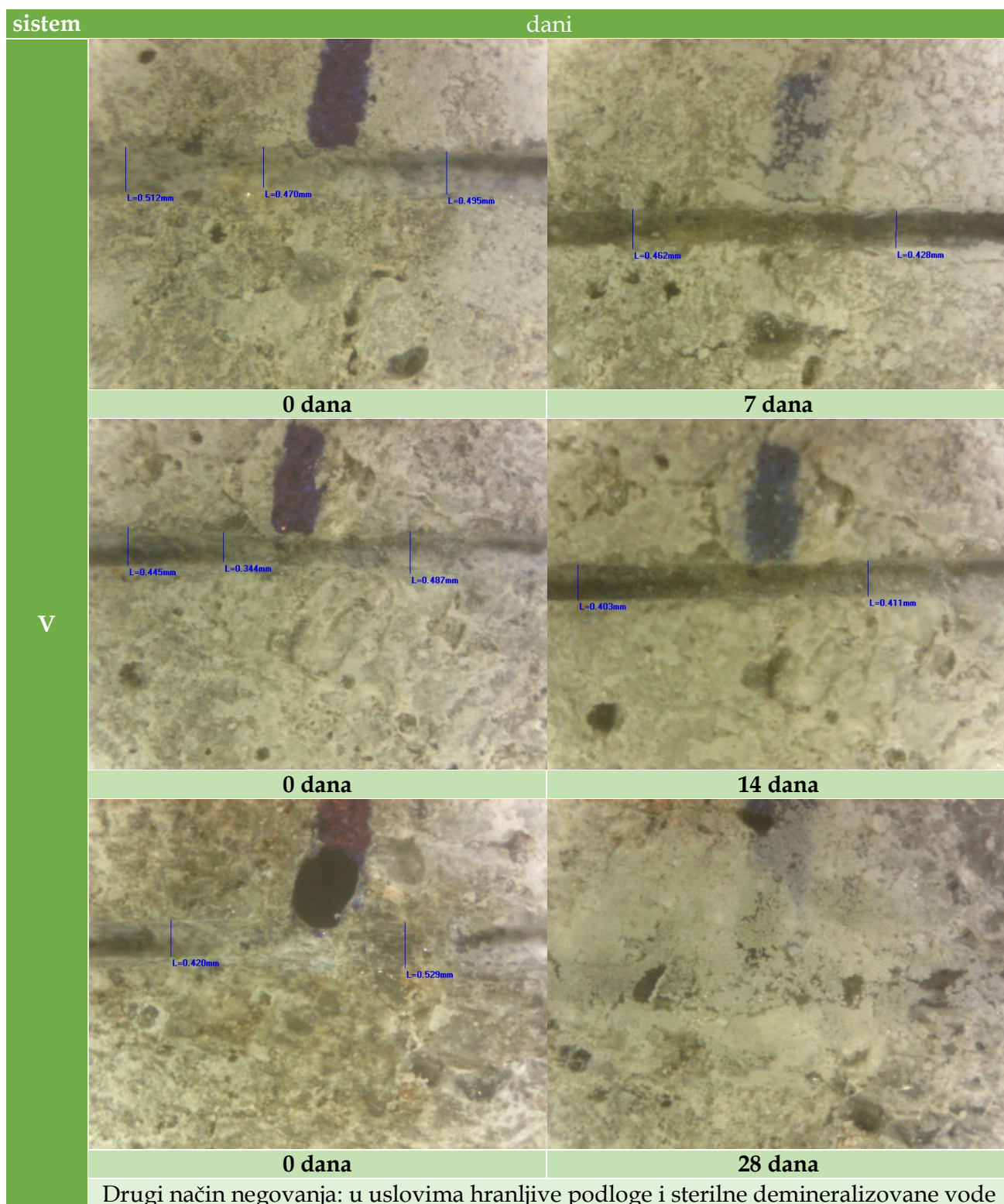


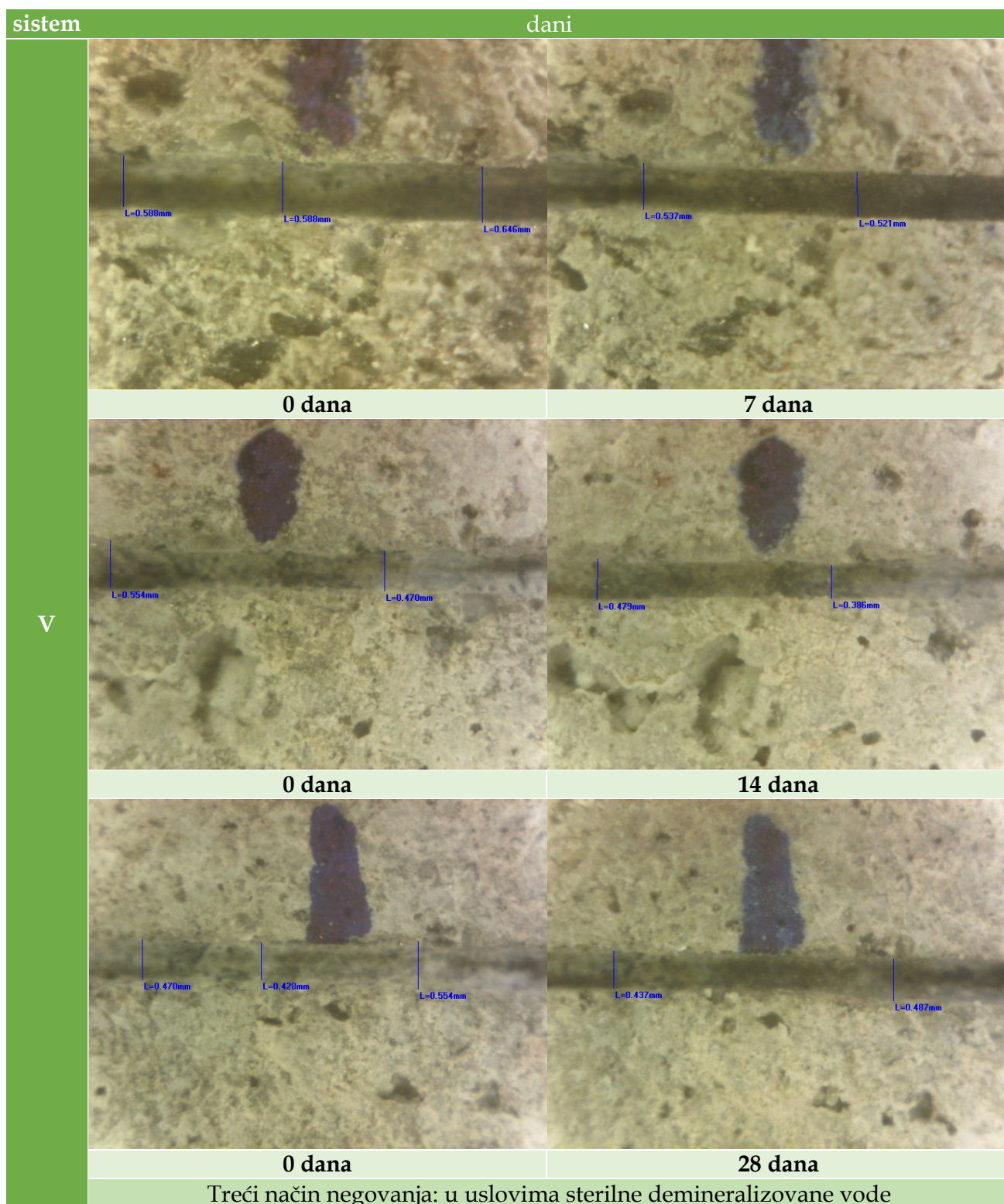


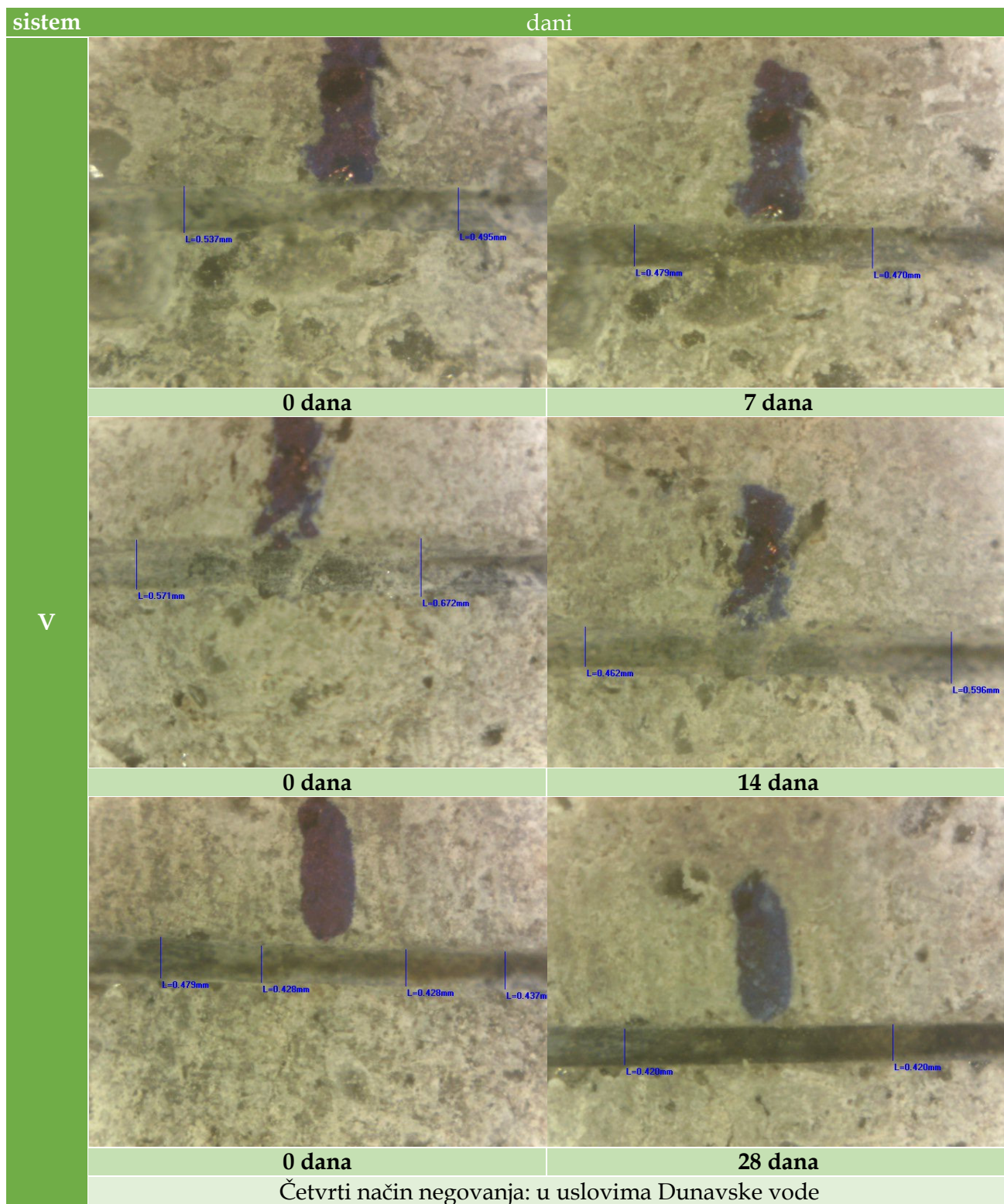


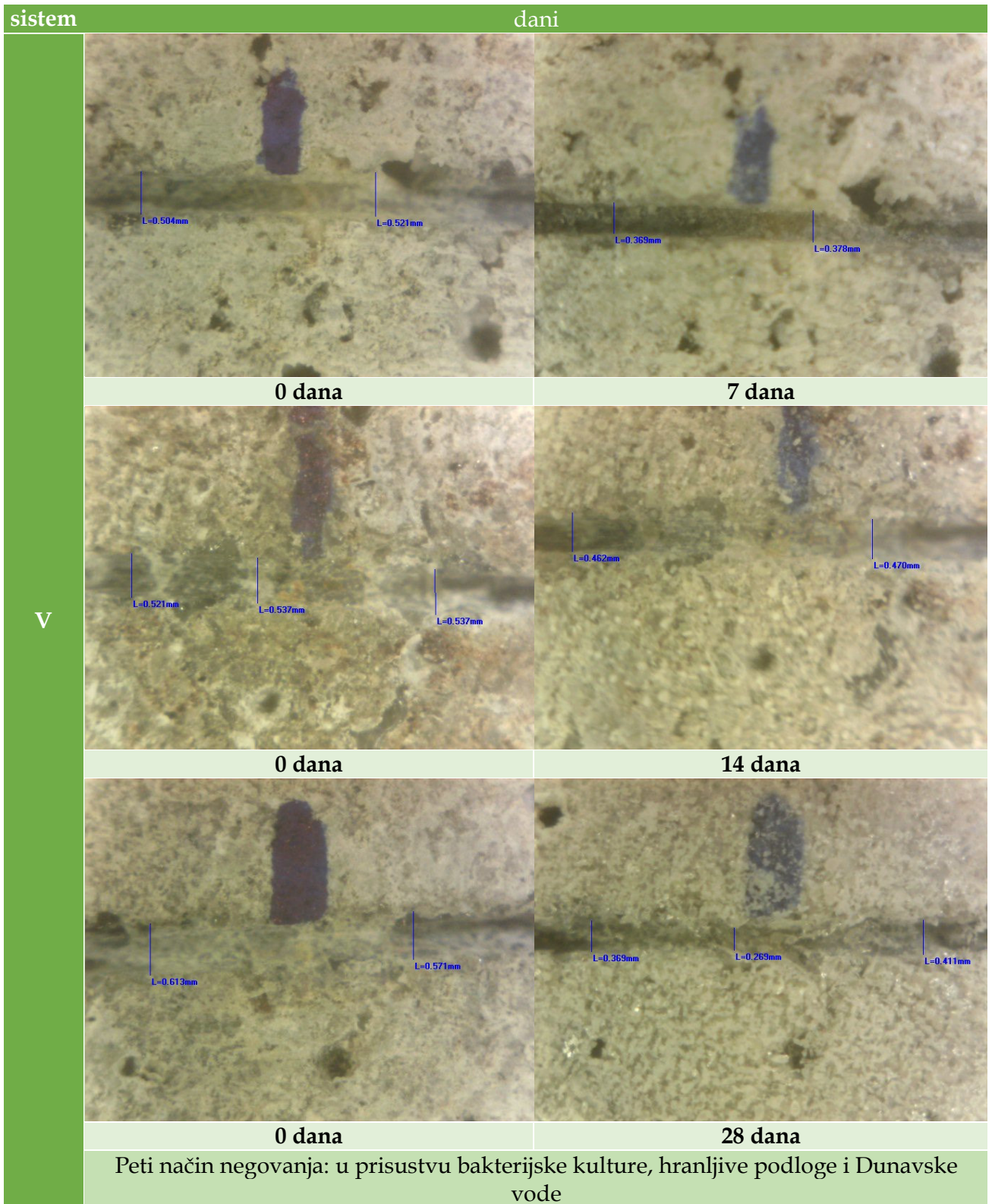
**Tabela 3.5.** Mikroskopski snimci uzorka V sistema (CEM I, belit i pepeo) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

sistem	dani	
V	 <p>L=0.479mm</p> <p>L=0.453mm</p>	 <p>L=0.563mm</p> <p>L=0.479mm</p>
	0 dana	7 dana
	 <p>L=0.613mm</p> <p>L=0.688mm</p>	 <p>L=0.579mm</p> <p>L=0.705mm</p>
	0 dana	14 dana
	 <p>L=0.563mm</p> <p>L=0.537mm</p> <p>L=0.521mm</p>	 <p>L=0.428mm</p> <p>L=0.371mm</p>
	0 dana	28 dana
Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode		





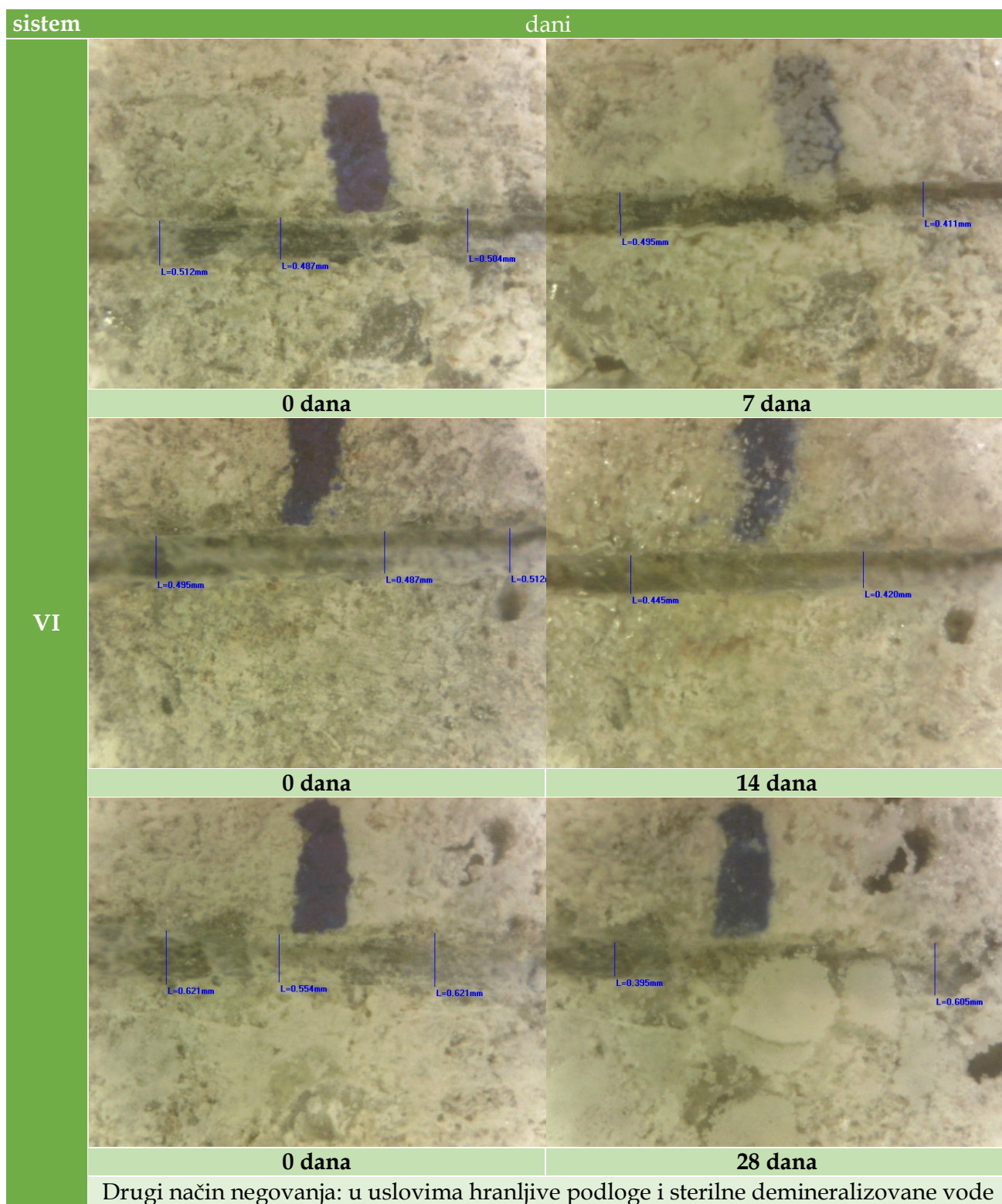


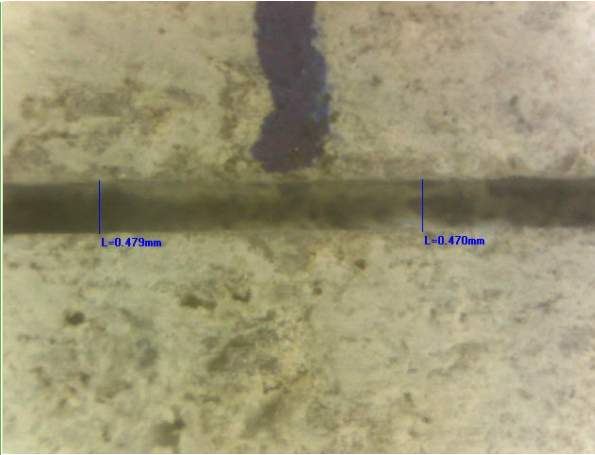
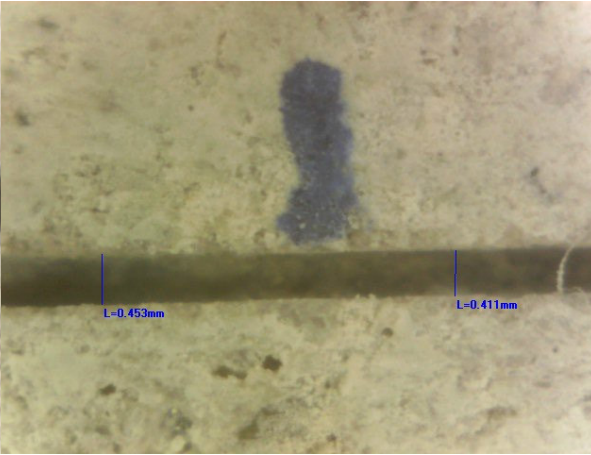
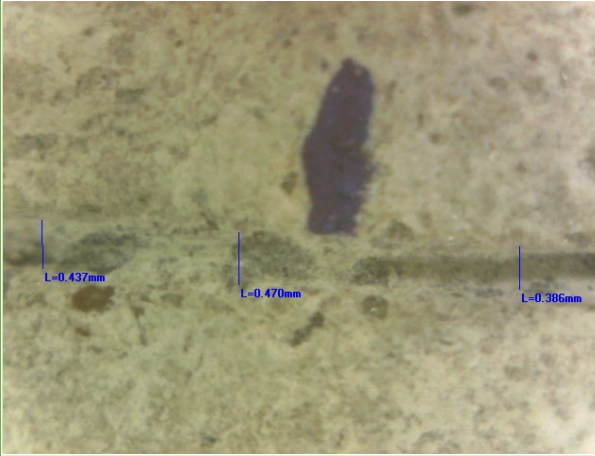
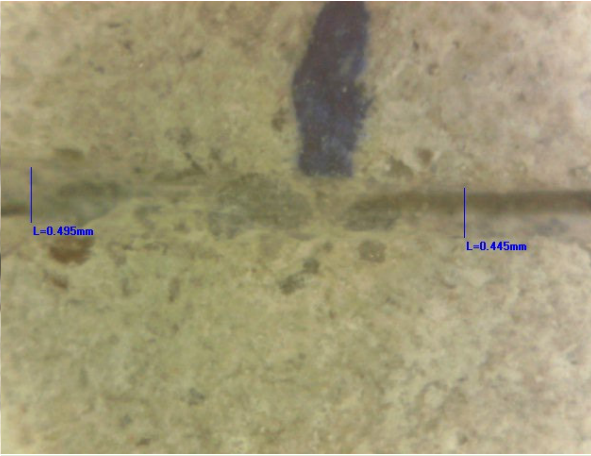
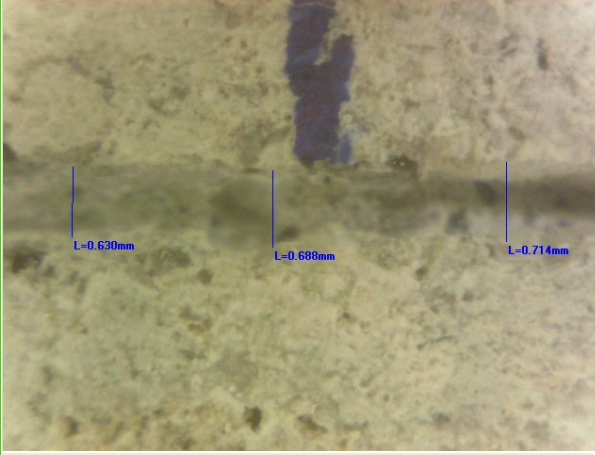
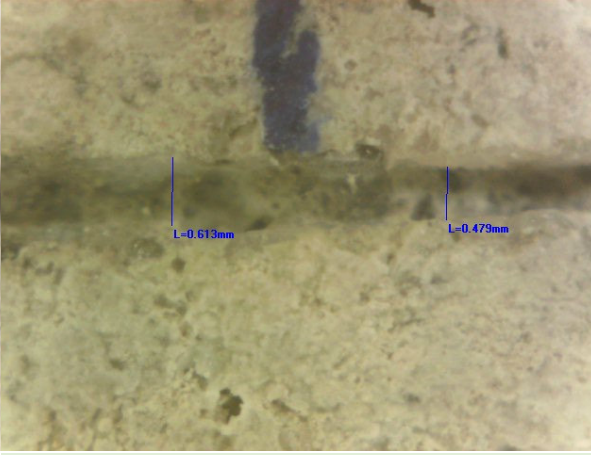


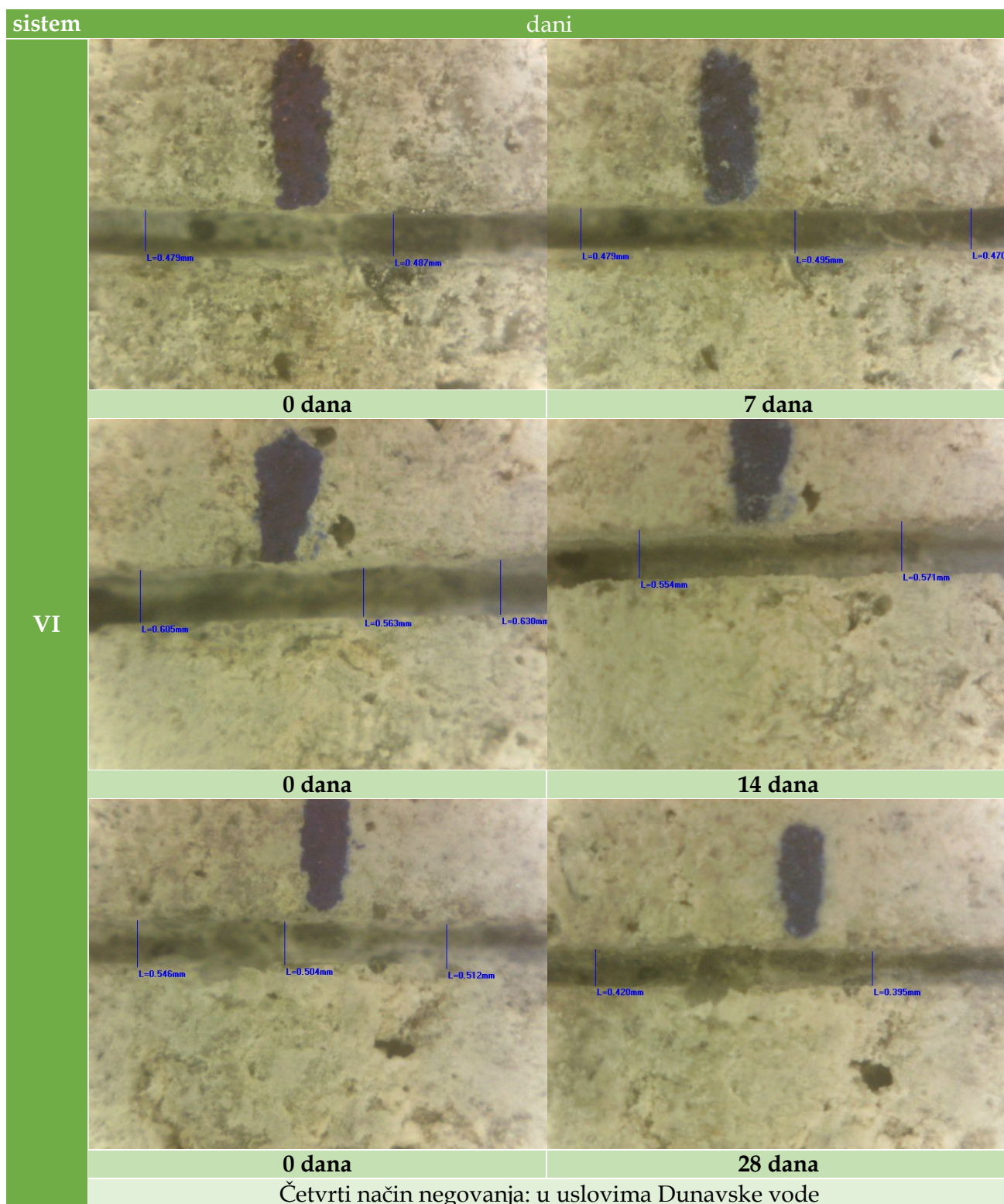
**Tabela 3.6.** Mikroskopski snimci uzorka VI sistema (CEM I, belit i zgura) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

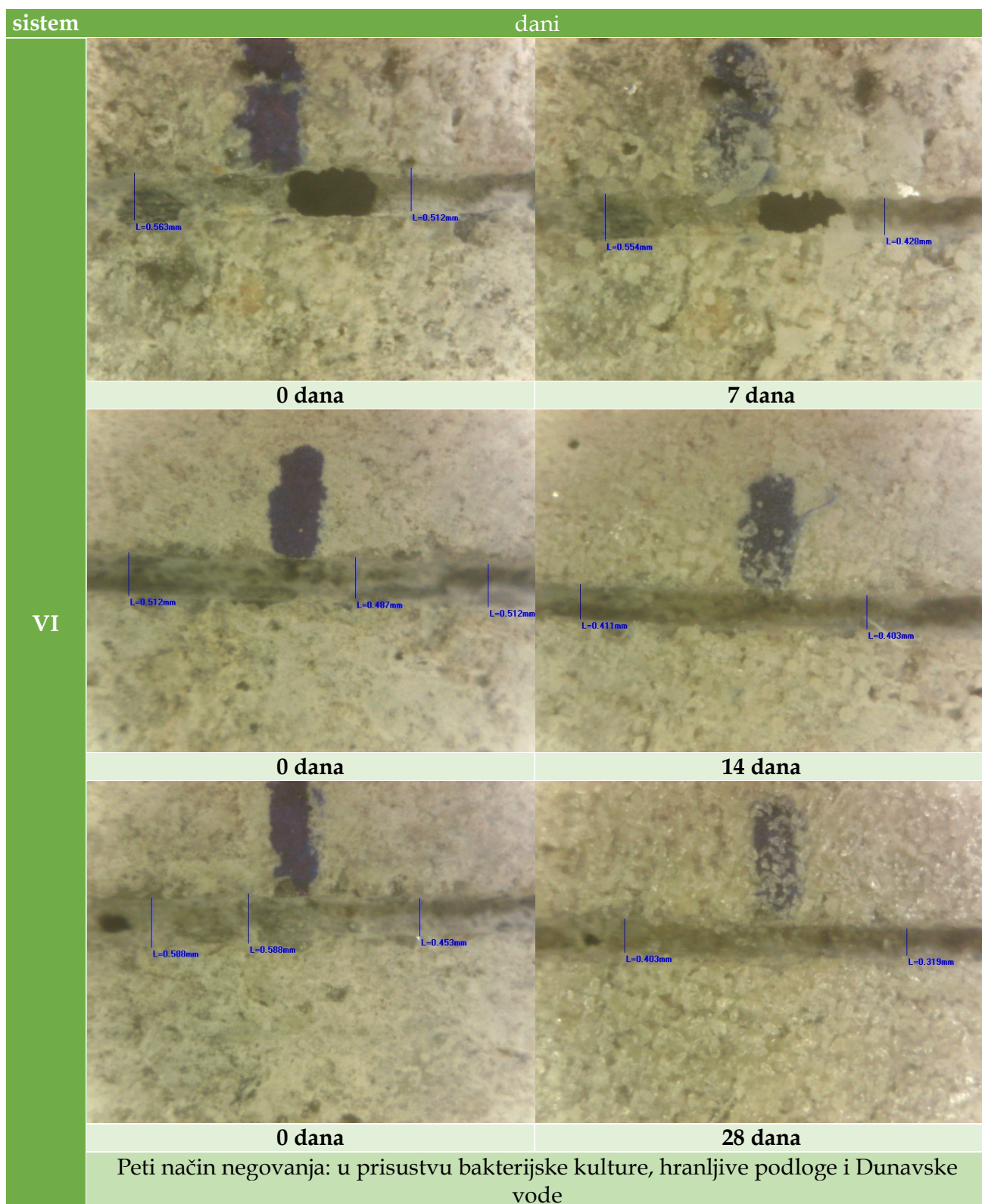
sistem	dani	
VI		
	0 dana	7 dana
	0 dana	14 dana
	0 dana	28 dana
Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode		



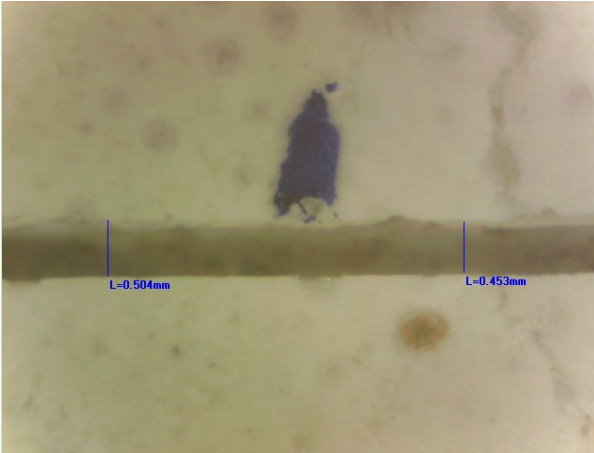
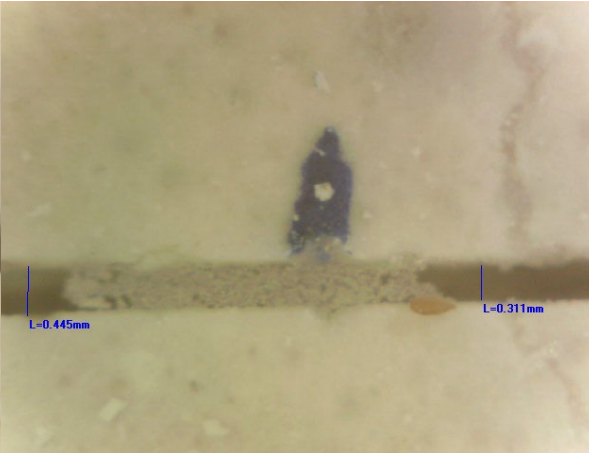
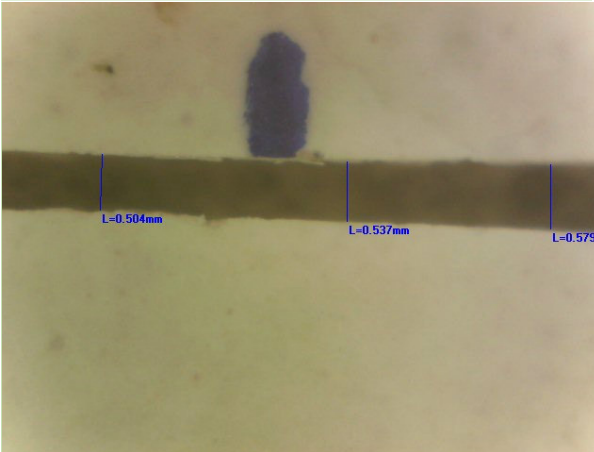
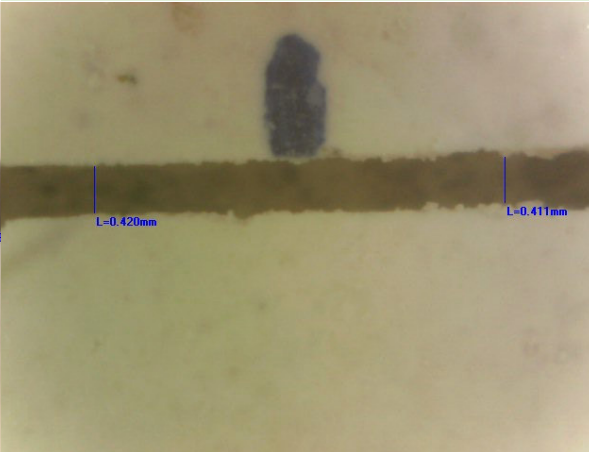
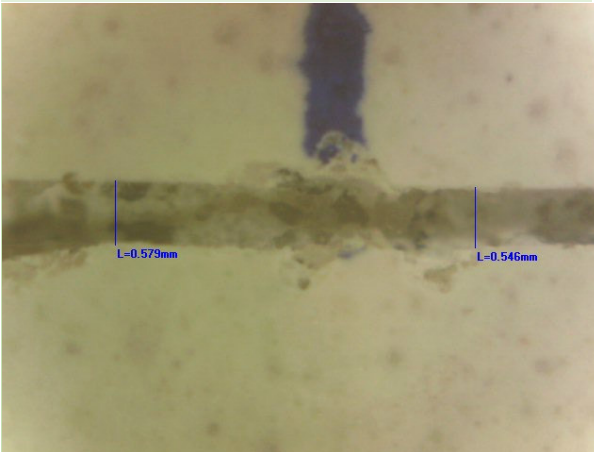
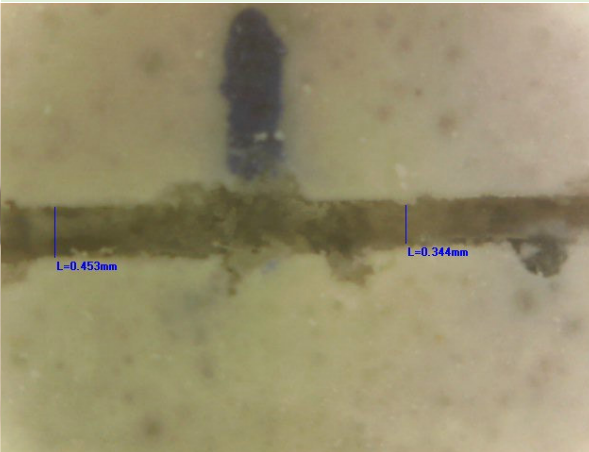


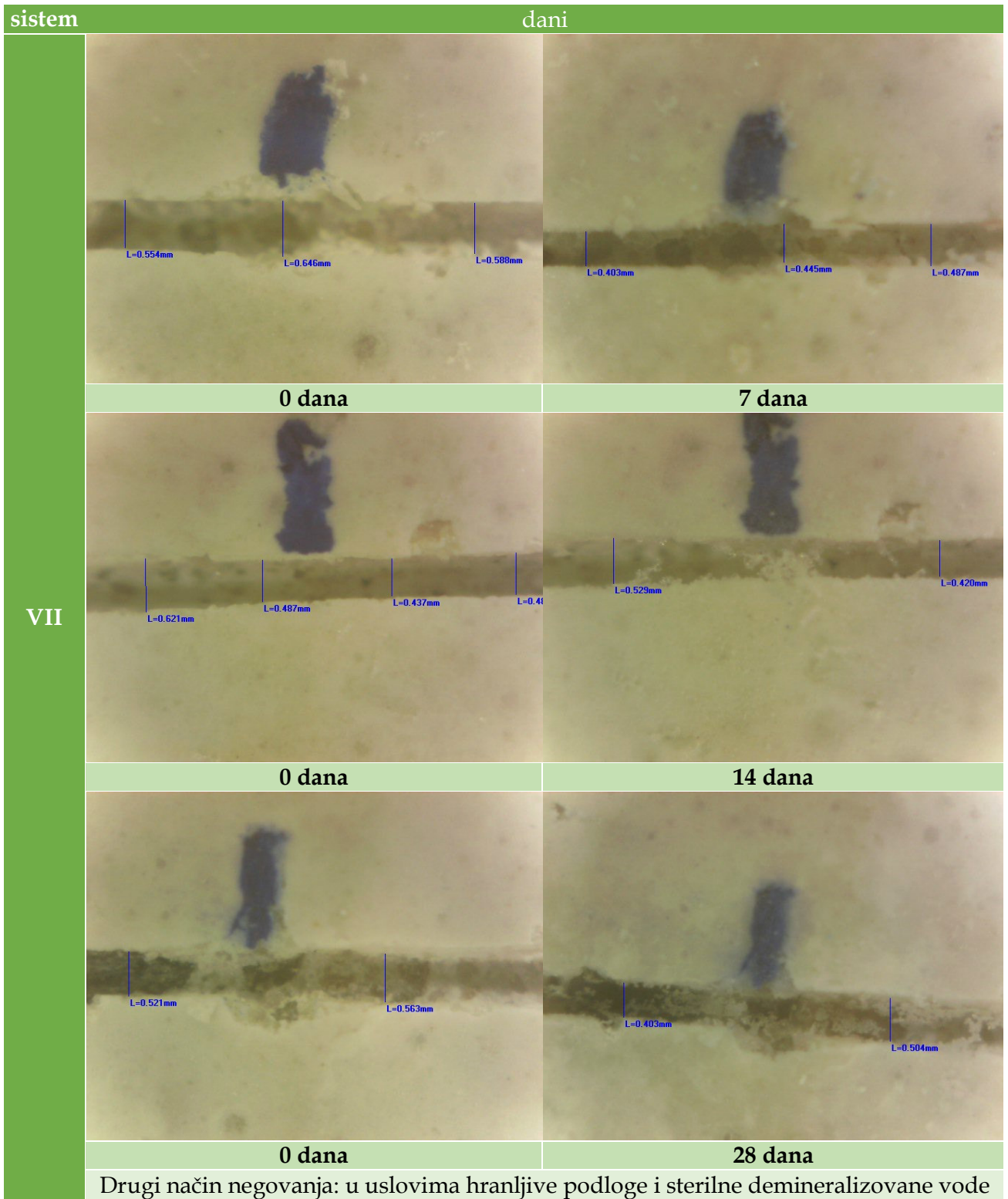
sistem	dani	
VI		
	<b>0 dana</b>	<b>7 dana</b>
		
	<b>0 dana</b>	<b>14 dana</b>
		
	<b>0 dana</b>	<b>28 dana</b>
Treći način negovanja: u uslovima sterilne demineralizovane vode		

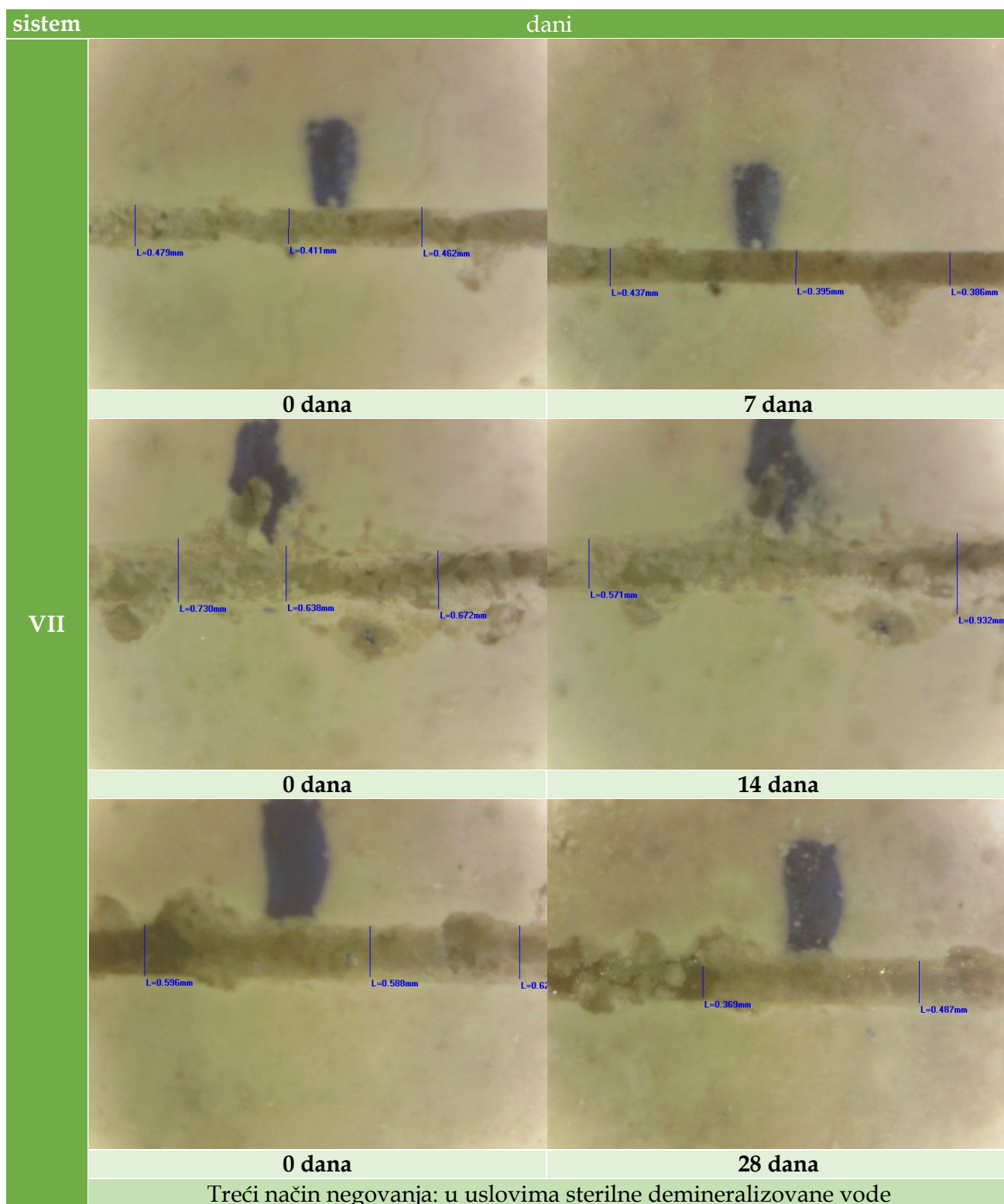




**Tabela 3.7.** Mikroskopski snimci uzorka VII sistema (belit) tokom procesa bio-indukovanog samozaceljenja sa načinom meranja pukotine

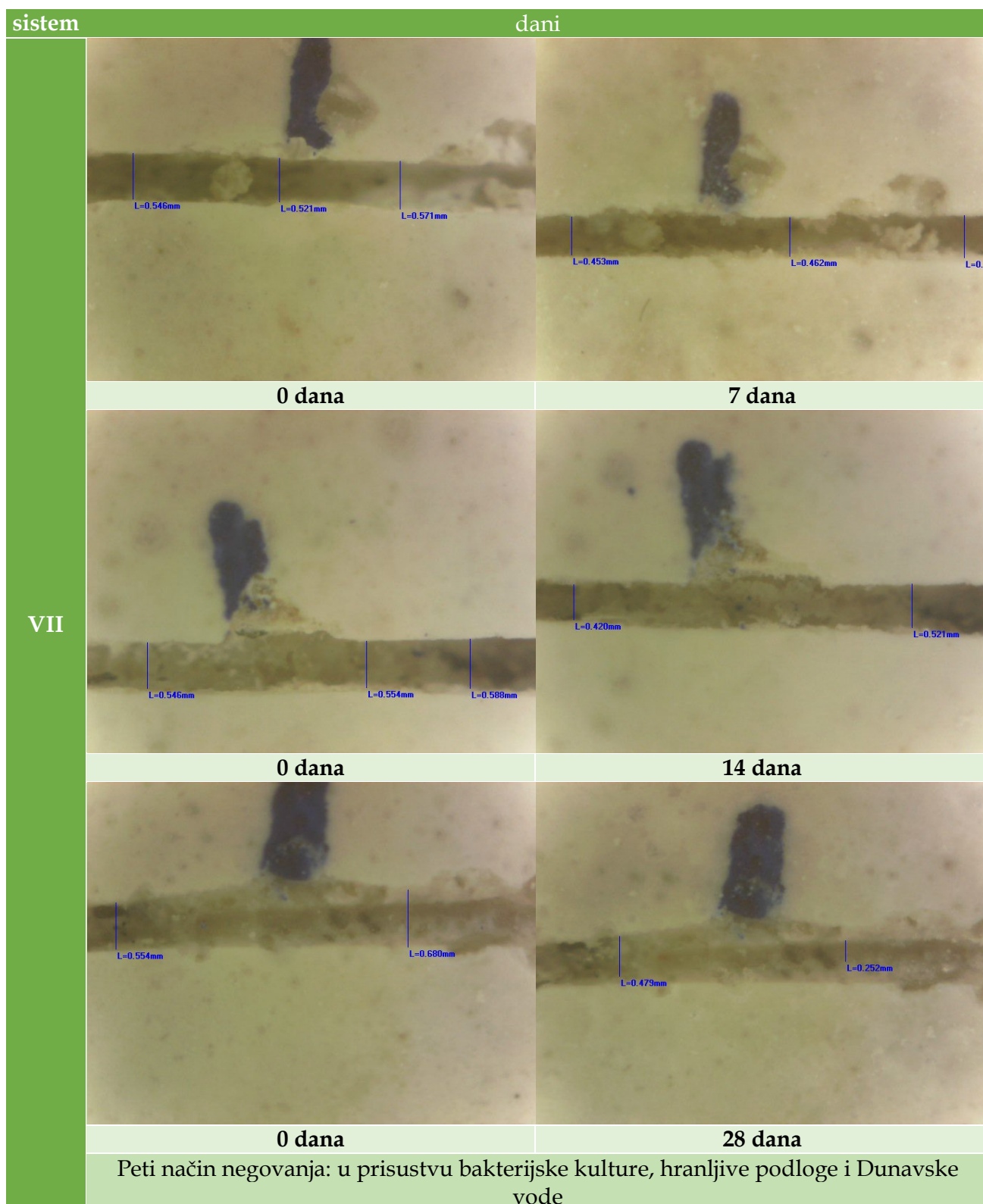
sistem	dani	
VII		
	0 dana	7 dana
		
	0 dana	14 dana
		
	0 dana	28 dana
Prvi način negovanja: u prisustvu bakterijske kulture, hranljive podloge i sterilne demineralizovane vode		





sistem	dani	
VII	<p>0 dana</p>	<p>7 dana</p>
	<p>0 dana</p>	<p>14 dana</p>
	<p>0 dana</p>	<p>28 dana</p>
	<p>Četvrti način negovanja: u uslovima Dunavske vode</p>	





## Biografija autora

mr Jasmina Nešković, dipl. inž. rud. (rođ. Negrojević) rođena je 15.10.1976. u Prizrenu, u Republici Srbiji. Rudarsko-geološki fakultet u Beogradu, Univerziteta u Beogradu, upisala je 1995. na rudarskom odseku, smer za pripremu mineralnih sirovina, na kome je stekla zvanje diplomirani inženjer rudarstva nakon odbrane diplomskog rada 2004. sa prosečnom ocenom 8,05.

Odbranila je magistarsku tezu 2016. takođe na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu sa temom „Uticaj mlevenja i klasiranja na karakteristike elektrofilterskog pepela i metalurške šljake za proizvodnju građevinskih materijala“, pod mentorstvom prof. dr Milene Kostović čime je stekla akademsko zvanje magistar tehničkih nauka u oblasti rudarstva-tehnologije zaštite životne sredine. Položila je stručni ispit iz rudarstva 2011.

U periodu od 2004. do 2005. radila je kao pripravnik volonter u preduzeću „Kolubara – Prerada“, Vreoci. Od 2006. do 2009. je radila kao šef za bezbednost i zdravlje na radu u „Kolubara – IGM“, Čelije.

U Rudarskom institutu radi od 2010. u Zavodu za pripremu mineralnih sirovina i projektovanje, kao stručni saradnik – projektant, gde je i sada zaposlena.

Učestvovala je u raznim tehnološkim ispitivanjima iz oblasti pripreme mineralnih sirovina, izradi više idejnih i glavnih projekata iz oblasti rudarstva, pripreme mineralnih sirovina, deponovanja pepela i šljake, oskultacija na deponijama pepela, studija o proceni uticaja na životnu sredinu, kao i tri tehnička rešenja koja su prihvaćena od strane Matičnog naučnog odbora za energetiku, rudarstvo i energetska efikasnost. Učestvovala je u organizaciji dva simpozijuma „Rudarstvo i geologija danas“, 2017. i 2018. i VIII Balkanskog rudarskog kongresa (kao tehnički urednik i zamenik predsednika) koji je održan 2022. Autor i koautor većeg broja naučnih radova publikovanih u časopisima u zemlji i inostranstvu kao i radova koji su objavljeni na međunarodnim i nacionalnim skupovima.

Aktivno je učestvovala u realizaciji Inovacionog projekata koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije broj 391-00-16/2017-16/25 pod nazivom „Razvoj tehnologije zajedničkog odlaganja pepela, šljake i gipsa iz termoelektrana u cilju poboljšanja ekoloških i ekonomskih performansi“, 2017.

Služi se engleskim i španskim jezikom.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јасмина Нешковит

Број индекса 34/2016

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Хидратација новосинтетизованог белитног цемента  
са минералним додацима

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

### Потпис аутора

У Београду, 21.11.2023.

Јасмина Нешковит

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јасмина Нешиковић

Број индекса 34/2016

Студијски програм Рударско инжењерство

Наслов рада Хидратација новосинтетизованог белитног цемента са минералним додацима

Ментор проф. др Милан Трумичић и проф. др Снежана Вучетић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 21.11.2023.

Јасмина Нешиковић

## Изјава о коришћењу

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

*Хидратација новосинтетизованог белитног цемента  
са минералним додацима*

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

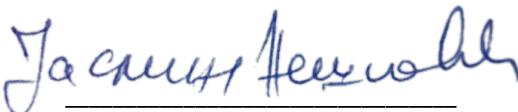
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 21.11.2023.

  
\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.