

Brăduț Alexandru IONESCU

**Beton ecologic pe bază de lianți
minerali activați alcalin**

Teză de doctorat



UTPRESS

Cluj-Napoca, 2023

ISBN 978-606-737-649-4

Brăduț Alexandru IONESCU

**BETON ECOLOGIC PE BAZĂ DE LIANȚI MINERALI
ACTIVAȚI ALCALIN**

TEZĂ DE DOCTORAT



UTPRESS

Cluj - Napoca, 2023

ISBN 978-606-737-649-4



Editura UTPRESS
Str. Observatorului nr. 34
400775 Cluj-Napoca
Tel.: 0264-401.999
e-mail: utpress@biblio.utcluj.ro
<http://biblioteca.utcluj.ro/editura>

Director: ing. Dan Colțea

Comisia de evaluare a tezei de doctorat:

Președinte: Prof.dr.ing. Daniela Lucia Manea - Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Conducător științific: Prof.dr.ing. Călin Grigore Radu Mircea - Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Referenți:
Prof.dr.ing. Sorin Ioan Dan - Universitatea „Politehnica” din Timișoara
Conf.dr.ing. Maria Gorea - Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca
Conf.dr.ing. Attila Puskás - Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2023 Editura UTPRESS

Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii UTPRESS.

ISBN 978-606-737-649-4

Bun de tipar: 12.06.2023

MULȚUMIRI

Teza de doctorat, intitulată „*Beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin*”, a fost elaborată în cadrul Departamentului de Inginerie Civilă și Instalații, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, pe o perioadă de trei ani, între 2019-2022.

Prezenta lucrare a fost elaborată și finalizată sub coordonarea domnului **prof. dr. ing. Mircea Călin Grigore Radu**, căruia îi mulțumesc pentru sprijinul acordat pe parcursul anilor de studiu.

Le mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare: **conf. dr. ing. Puskás Attila** și **șef lucrări dr. ing. Faur Andrei**, din cadrul Facultății de Construcții Cluj-Napoca. De asemenea, aș dori să le mulțumesc doamnei **CSIII. dr. ing. Hegyi Andreea** și regretatei doamne **CSII . dr. ing. Szilaghyi Henriette**, din cadrul INCD URBAN INCERC - Sucursala Cluj-Napoca. Le mulțumesc pentru răbdarea, încurajarea și sprijinul necondiționat acordat pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

Aș dori să îi mulțumesc doamnei **conf. dr. ing Rada Simona**, Departamentul de Fizică și Chimie - Facultatea de Ingineria materialelor și a mediului (Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca), pentru amabilitatea și ajutorul acordat în determinarea spectrelor FTIR (Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier) a lianților ecologici.

Mulțumiri domnului **conf. dr. Har Nicolae** din cadrul Departamentului de Geologie al Facultății de Biologie și Geologie (Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca), pentru ajutorul și răbdarea în evaluarea compozițională prin metoda difracției cu raze X (XRD) a materiilor prime și a betonului ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin.

Le mulțumesc colegilor de la INCD URBAN INCERC – Sucursala Cluj-Napoca pentru ajutor, colaborare și susținere.

Nu în ultimul rând, aș dori să le mulțumesc părinților și familiei pentru suportul moral acordat pe parcursul realizării tezei de doctorat.

Cluj-Napoca
2022

ing. Ionescu Brăduț Alexandru

CUPRINS

ABREVIERI.....	11
INTRODUCERE.....	13
1.1. Justificarea abordării temei.....	13
1.2. Încadrarea temei în preocupările internaționale și naționale.....	13
1.3. Titlul tezei, premisele și obiectivele cercetării.....	14
1.4. Conținutul tezei de doctorat.....	15
STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII.....	17
2. Stadiul actual al cercetărilor materialelor geopolimere.....	17
2.1. Istoricul materialelor geopolimere.....	17
2.2. Perspective globale în contextul implementării conceptului de "economie circulară".....	19
2.3. Aspecte structurale, compoziționale și chimice.....	20
2.3.1. Structura materialelor geopolimere.....	20
2.3.2. Tipurile și mecanismele reacțiilor de geopolimerizare.....	21
2.3.3. Materii prime. Tipuri de activatori alcalini. Influența materiei prime asupra reacției de geopolimerizare.....	26
2.3.3.1. Cenușa zburătoare (Fly ash F.A.).....	28
2.3.3.2. Zgura de furnal (Blast furnace slag B.F.S.).....	43
2.3.3.3. Praf de marmură (Marble dust M.D.).....	43
2.3.4. Tratamente termice. Influența tratamentului termic asupra reacției de geopolimerizare.....	51
2.3.5. Analiză în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	53
2.4. Proprietățile materialelor geopolimere activate alcalin.....	56
2.4.1. Factorii care influențează proprietățile materialelor geopolimere activate alcalin.....	56
2.4.1.1. Raportul siliciu-alumină (Si/Al) al materiilor prime.....	56
2.4.1.2. Concentrația soluției de NaOH și a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	57
2.4.2. Influența materiei prime și a tratamentului termic asupra proprietăților fizico-mecanice.....	62
2.4.2.1. Efectele tratamentului termic asupra proprietăților geopolimerului.....	62

2.4.2.2. Rezistențe la compresiune a geopolimerilor realizați cu tratament termic.....	65
2.4.2.3. Rezistențe la compresiune a geopolimerilor realizați fără tratament termic.....	68
2.4.3. Influența materiei prime și tratamentului termic asupra durabilității.....	69
2.5. Aplicații ale materialelor geopolimere activate alcalin.....	71
CONTRIBUȚIE PERSONALĂ	73
3. Ipoteze de lucru	73
4. Metodologia generală.....	73
5. Liant ecologic mineral activat alcalin (pastă geopolimeră).....	74
5.1. Introducere.....	74
5.2. Obiective.....	75
5.3. Materiale și metode.....	76
5.3.1. Cercetări preliminare privind producerea liantului ecologic activat alcalin.....	76
5.3.1.1. Caracteristicile materiilor prime utilizate.....	76
5.3.1.2. Stabilirea substituenților cenușii zburătoare și a adaosurilor.....	79
5.3.1.3. Stabilirea activatorilor alcalini și a molarității soluției de NaOH.....	81
5.3.1.4. Stabilirea raportului dintre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	81
5.3.1.5. Stabilirea modului de realizare a lianților ecologici cu / fără tratament termic. Temperatura și durata tratamentului termic.....	82
5.3.1.6. Stabilirea încercărilor și vârstele de testare.....	82
5.3.2. Proiectarea și realizarea lianților ecologici activați alcalin cu diferite substituții și adaosuri.....	82
5.3.3. Încercări efectuate pe pastele ecologice activate alcalin.....	84
5.3.3.1. Determinarea densității aparente.....	84
5.3.3.2. Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere.....	86
5.3.3.3. Determinarea rezistenței la compresiune.....	88
5.3.3.4. Determinarea absorbției totale și a porozității deschise.....	89
5.3.3.5. Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR).....	90

5.3.3.6. Analiza microscopică.....	91
5.4. Rezultate.....	92
5.5. Discuții.....	96
5.5.1. Determinarea densității aparente.....	96
5.5.1.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare.....	97
5.5.1.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură.....	98
5.5.1.3. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal.....	103
5.5.1.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură.....	105
5.5.1.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare.....	107
5.5.2. Rezistența la întindere prin încovoiere.....	119
5.5.2.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare.....	119
5.5.2.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură.....	120
5.5.2.3. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal.....	125
5.5.2.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură.....	127
5.5.2.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare.....	128
5.5.3. Rezistența la compresiune.....	134
5.5.3.1. Liant ecologic realizat pe bază de cenușă zburătoare.....	134
5.5.3.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură.....	135
5.5.3.3. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal.....	140
5.5.3.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură.....	143

5.5.3.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare.....	144
5.5.4. Determinarea porozității deschise și a absorbției totale de apă.....	150
5.5.5. Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR).....	154
5.5.6. Analiza microscopică a pastelor geopolimere cu substituție a cenușii zburătoare realizate cu/fără tratament termic.....	157
5.5.7. Influența raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ asupra rezistențelor mecanice a lianților ecologici pe bază de cenușă zburătoare, cu molarități diferite ale soluției de NaOH	159
5.5.8. Influența raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ asupra rezistențelor la compresiune și încovoiere a probelor realizate cu substituție de praf de marmură (10%, 25% și 50%) în comparație cu probele martor.....	161
5.5.9. Influența tratamentului termic asupra proprietăților mecanice ale liantului ecologic activat alcalin cu substituție de praf de marmură.....	164
5.5.10. Influența substituției cenușii zburătoare cu zgură de aluminiu.....	166
5.6. Concluzii.....	170
6. Beton ecologic bază de lianți minerali activați alcalin.....	178
6.1. Introducere.....	178
6.2. Obiective.....	178
6.3. Materiale și metode.....	179
6.4. Rezultate.....	181
6.4.1. Determinarea densității aparente.....	181
6.4.2. Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere.....	183
6.4.2.1. Compozițiile M2, M3 și M4 (70°C, 24h).....	183
6.4.2.2. Compozițiile M5, M6 și M7 (23°C).....	184
6.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune.....	186
6.4.3.1. Compozițiile M2, M3 și M4 (70°C, 24h).....	186
6.4.3.2. Compozițiile M5, M6 și M7 (23°C).....	187
6.4.4. Determinarea absorbției de apă.....	188
6.4.5. Evaluare microscopică.....	190
6.4.6. Evaluarea compozițională prin metoda difracției cu raze X (XRD).....	191
6.4.6.1. Caracterizarea materiilor prime prin metoda difracției cu raze X (XRD).....	192

6.4.6.2. Caracterizarea betonului ecologic prin metoda difracției cu raze X (70°C, 24h).....	194
6.4.6.3. Caracterizarea betonului ecologic prin metoda difracției cu raze X (23°C).....	196
6.5. Concluzii.....	200
7. Concluzii finale.....	202
7.1. Concluzii generale.....	202
7.2. Originalitatea și contribuțiile inovative ale tezei.....	207
REFERINȚE.....	209
LISTA FIGURILOR.....	233
LISTA TABELELOR.....	241
ANEXE.....	247
PUBLICAȚII.....	249

ABREVIERI

ETS	European Union CO ₂ emissions trading Scheme
FA	cenușă zburătoare
MD	praf de marmură
BFS	zgură de furnal
P.C.	pierdere la calcinare
P _{med}	forța de rupere la întindere prin încovoiere medie, kN
R _{timed}	rezistența la întindere prin încovoiere medie, N/mm ²
F _{med}	forța de rupere la compresiune medie, kN
R _{cmed}	rezistența la compresiune medie, N/mm ²
GF	Geopolymer Foam (Spumă geopolimeră)
ρ _{turnare}	densitatea aparentă la turnare, kg/m ³ ;
ρ _{70°C,24h}	densitatea aparentă a epruvetei după efectuarea tratamentului termic, kg/m ³ ;
ρ _{7zile}	densitatea aparentă a epruvetei la vârsta de 7 zile, kg/m ³ ;
m	masa epruvetei la vârsta de testare, g;
V	volumul determinat prin metoda particulară a dimensiunilor desemnate, cm ³ .
PPF	– fibre de propilenă
P	– pastă
M	– mortar
B	– beton
TT	– tratament termic
FTT	– fără tratament termic
XRD	– difracție cu raze X
FTIR	- Analiză în infraroșu cu transformată Fourier
R1÷R8, R21	– lianți ecologici activați alcalin pe bază de cenușă zburătoare, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)
R9÷R20	– lianți ecologici activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50%, cu praf de marmură, cu tratament termic (70°C, 24h)
R53FTT÷R55FTT	– lianți ecologici activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50%, cu praf de marmură, fără tratament termic (23°C)
R34÷R36	– lianți ecologici activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50%, cu zgură de furnal, cu tratament termic (70°C, 24h)

R34FTT÷R36FTT – lianți ecologici activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50%, cu zgură de furnal, realizați fără tratament termic (23°C)

R1P÷R3P – lianți ecologici activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 5% și 25% cu perlit și praf de marmură, cu tratament termic (70°C, 24h)

R22÷R24 – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de Fe₂O₃, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)

R25÷R27 – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de Fe₂O₃ și zgură de aluminiu, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)

R28 – liant ecologic activat alcalin realiza cu adaos de Fe₂O₃ și perlit, realizat cu tratament termic (70°C, 24h)

R29÷R31 – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de Fe₂O₃ și SiO₂, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)

R45÷R47 – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)

R45FTT÷R47FTT – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂, realizați fără tratament termic (23°C)

R42÷R44, R48÷R52 – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de SiO₂ și Ca(OH)₂, realizați cu tratament termic (70°C, 24h)

R42FTT÷R44FTT, R48TT÷R52FTT – lianți ecologici activați alcalin cu adaos de SiO₂ și Ca(OH)₂, realizați fără tratament termic (23°C)

M2 – beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin cu cenușă zburătoare, realizat cu tratament termic (70°C, 24h)

M3, M4 – betoane ecologice pe bază de lianți minerali activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10% și 25% cu praf de marmură, cu tratament termic (70°C, 24h)

M5 – beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin cu cenușă zburătoare, realizat fără tratament termic (23°C)

M6, M7 – betoane ecologice pe bază de lianți minerali activați alcalin realizați prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10% și 25% cu praf de marmură, realizați fără tratament termic (23°C)

INTRODUCERE

1.1. Justificarea abordării temei

Una dintre problemele actuale ale omenirii o constituie încălzirea globală, cauzată de acumularea în atmosferă a gazelor cu efect de seră. Poluarea aerului reprezintă procesul de modificare a caracteristicilor naturale ale atmosferei, ca urmare a acțiunilor unor agenți de natură chimică, fizică sau biologică, cu efect nociv asupra mediului. Principalii poluanți atmosferici sunt: dioxidul de carbon (CO_2), monoxidul de carbon (CO), dioxidul de sulf (SO_2), dioxidul de azot (NO_2), pulberile în suspensie (PM), compușii organici volatili (COV), benzenul și metalele grele. Dioxidul de carbon (CO_2) este un gaz cu efect de seră, care este emis prin arderea combustibililor fosili. Sursele majore de producere a CO_2 sunt reprezentate de producția de energie termo-electrică, industria prelucrătoare și industria metalurgică.

În prezent, la nivel mondial s-a pus problema protecției mediului înconjurător. De-a lungul timpului, resursele de energie și bogățiile subsolului au fost afectate, preconizându-se, într-un viitor apropiat, epuizarea rapidă a unora dintre ele, iar unele condiții esențiale vieții, cum ar fi apa și aerul, prezintă semne de otrăvire.

În consecință, pentru a proteja mediul înconjurător, industria construcțiilor trebuie să se alinieze la standardele de dezvoltare sustenabilă și Economie Circulară, prin realizarea de materiale de construcții alternative, prietenoase cu mediul înconjurător. Lucrarea de față are ca obiect de studiu realizarea unui beton ecologic (geopolimer) pe bază de lianți minerali activați alcalin, care nu conține ciment Portland, o sursă masivă de poluare.

1.2. Încadrarea temei în preocupările internaționale și naționale

Industria construcțiilor prezintă cea mai rapidă dezvoltare din lume. Prezentele statistici mondiale au arătat că 260.000.000 de tone de ciment sunt necesare anual [1].

Conform lui Davidovits (1994) [2], industria de ciment este responsabilă pentru producerea emisiilor de CO_2 , deoarece, pentru

producerea unei tone de ciment Portland, aproximativ o tonă de CO₂ este degajată în atmosferă, ducând la poluarea atmosferei.

Pentru a încerca să protejăm mediul de aceste emisii nocive și a realiza materiale durabile utilizând deșeuri, trebuie căutate soluții sustenabile. O alternativă la betonul tradițional o reprezintă betoanele ecologice pe bază de lianți minerali activați alcalin.

La nivel mondial, geopolimerii au constituit obiect de interes pentru numeroși cercetători, printre care cei mai cunoscuți sunt: Davidovits, Hardjito, Rangan, Palomo, Fernandez-Jimenez etc. La nivel național, aceștia au început să fie studiați la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași de către Burduhos-Nergis D. D., la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, de către Spătaru I., și la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, de către Lăzărescu A. V.

1.3. Titlul tezei, premisele și obiectivele cercetării

Tema prezentei cercetări este de foarte mare actualitate privind economia circulară și protecția mediului, prin realizarea unor materiale noi, inovative, de viitor. Titlul tezei de doctorat este *“Beton ecologic pe bază de lianți minerali, activați alcalin”*.

Teza de doctorat abordează realizarea unui “beton verde”, ecologic, pe bază de lianți minerali activați alcalin, care nu folosește ciment Portland, ca o alternativă la betonul tradițional. Acest beton este realizat din deșeuri industriale bogate în siliciu și aluminiu, precum cenușa zburătoare generată de termocentrale, zgura de furnal sau praful de marmură, care, activate alcalin, cu ajutorul unei soluții pe bază de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, produc o reacție de geopolimerizare, ducând la întărirea materialului și realizarea betonului geopolimer. O proprietate a betoanelor geopolimere o reprezintă întărirea rapidă a acestora, ajungând la 90% din rezistența la compresiune după șapte zile, comparativ cu un beton tradițional cu ciment Portland, care ajunge la maturitate din punct de vedere al rezistenței doar la vârsta de 28 de zile.

Metodologia de cercetare necesară producerii betonului geopolimer activat alcalin a avut la bază, pe lângă identificarea metodologiilor prezentate în literatura de specialitate, un program de cercetare coerent, care a presupus o analiză de tip trial-and-error în vederea stabilirii propriei metodologii pentru producerea acestor tipuri de materiale.

Documentația necesară proiectului de cercetare a fost obținută cu sprijinul coordonatorului de doctorat, a membrilor comisiei, prin accesul la biblioteca Universității Tehnice, cât și prin accesul la baze de date internaționale.

Activitatea de cercetare s-a realizat în cadrul laboratorului INCD URBAN INCERC Sucursala Cluj-Napoca cât și laboratoarele Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

După identificarea și analiza materiilor prime locale, s-a trecut la realizarea rețetelor de lianți ecologici. Pe baza literaturii de specialitate, s-au realizat paste geopolimere activate alcalin pe bază de cenușă zburătoare, care au fost considerate ca probe martor. De asemenea, au fost realizate paste geopolimere prin substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal, zgură de aluminiu sau praf de marmură, toate fiind deșeuri/subproduse industriale și caracterizate de o compoziție oxidică și minerală propice dezvoltării reacției de geopolimerizare. În realizarea pastelor geopolimere cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare, s-a utilizat trioxidul de fier, oxid de siliciu, oxid de magneziu și hidroxid de calciu. Pe baza rezultatelor la compresiune la vârsta de 7 zile a lianților cu și fără substituție și cu diferite adaosuri, s-au ales rețetele cu cele mai bune rezultate. S-a realizat, astfel, betonul ecologic pe bază de liant mineral prin adaosul de agregate la pastele geopolimere cu cele mai bune rezistențe la compresiune.

Lianții ecologici și betonul ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin au fost realizați prin două metode și anume: cu un tratament termic (70°C, 24H) sau fără tratament termic (temperatură ambientală de 23°C).

Pentru asigurarea unui parcurs științific coerent, în cadrul programului de cercetare s-au elaborat patru rapoarte de cercetare științifică (rapoarte de progres), care au fost susținute în fața conducătorului de doctorat și a comisiei de îndrumare.

1.4. Conținutul tezei de doctorat

Teza de față este structurată în 7 capitole, care vor fi prezentate succint în cele ce urmează:

Capitolul 1, introductiv, justifică abordarea temei și încadrarea acesteia în preocupările internaționale și naționale, și prezintă structura lucrării.

Capitolul 2 face referire la stadiul actual al cercetărilor în ceea ce privește liantul/betonul geopolimer cu diferite materii prime, substituții și adaosuri, raportat la diverși cercetători (Davidovits, Temuujin, Baykara, Allahverdi, Anuar etc.).

Capitolul 3 discută obiectivele propuse în realizarea tezei de doctorat: identificarea materiilor prime, stabilirea activatorilor alcalini și a raportului dintre soluția de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu, realizarea lianților ecologici și a betonului ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin prin două metode (cu tratament termic la 70°C, 24H și la temperatură ambientală de 23°C).

Capitolul 4 prezintă metodologia generală de realizare a lianților și betoanelor ecologice pe bază de lianți minerali activați alcalin și aparatura folosită în realizarea și testarea acestora.

În **Capitolul 5** se supun atenției rezultatele cercetărilor în ceea ce privește obținerea liantului ecologic activat alcalin pe bază de cenușă zburătoare, prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură și zgură de furnal în proporție de 10%, 25% și 50% sau cu zgură de aluminiu în proporție de 25%. De asemenea, tot în acest capitol sunt prezentate performanțele fizico-mecanice a lianților ecologici realizați prin introducerea diferitelor adaosuri în amestecul de materii prime precum trioxid de fier, oxid de calciu, dioxid de siliciu, oxid de magneziu și perlit. Lianții ecologici au fost obținuți prin două metode cu tratament termic (70°C, 24h) și fără tratament termic (temperatură ambientală 23°C).

Capitolul 6 prezintă realizarea betonului ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalini cu substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10 și 25%, precum și rezultatele obținute în urma încercărilor efectuate. Betoanele ecologice au fost realizate atât cu tratament termic (70°C, 24h), cât și fără tratament termic.

În **Capitolul 7** sunt centralizate concluziile bazate pe rezultatele obținute în urma cercetării precum și contribuția personală a autorului.

STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

2. Stadiul actual al cercetării materialelor geopolimere

2.1. Istoricul materialelor geopolimere

Utilizarea activatorilor alcalini cu o stimulare latentă a proprietăților materialelor pozzolanice are o istorie lungă, cele mai vechi atestări provenind din timpul lui Nabucodonosor al II-lea (634-562 î. Hr.) [3]. În 1908, chimistul și inginerul german H. Kühl a descoperit anumite îmbunătățiri noi și utile în „procedeul de fabricare a cimentului de zgură”.

Zgura de furnal a fost utilizată în cimenturi activate alcalin în Ucraina încă din anii 1930. Potrivit lui Shi și Qian (1999) [4], principiul de activare alcalină a zgurii de furnal datează încă din 1940, când Purdon a publicat în *Journal of the Society of Chemical Industry* (Belgia) o lucrare despre „*The action of alkalis on blast-furnace slag*”. Purdon [5], în investigația sa, a pregătit materiale activate chimic printr-o combinație între zgură de cuptor sub formă de precursor și hidroxid de sodiu ca o soluție de activare.

În anii 1960, au fost efectuate studii exploratorii sistematice pe această temă, în special de către Gluhovsky și Pakhovmov (1960 [6] în ceea ce privește activarea alcalină a materialelor care conțin siliciu și alumina reactivă.

Zece ani mai târziu, în 1970, omul de știință, inginerul și profesorul francez Joseph Davidovits a dezvoltat o clasă de materiale solide sintetizate prin reacția dintre aluminiu și siliciu cu o soluție alcalină, numindu-le „*geopolymers*”. Geopolimerii au primit o atenție crescută în ultimii douăzeci de ani. Conform lui Davidovits (2005) [7], dintre nouă clase diferite de geopolimeri, betonul geopolimer prezintă un interes deosebit, fiind format din materiale bogate în aluminosilicați, care ar putea fi utilizate pentru a înlocui complet betonul tradițional. Potrivit „*Tech Brief Office of Highway Administration*” al SUA [8], această clasă de geopolimeri este denumită ciment activat alcalin sau ciment polimeric anorganic, care este produs prin dizolvarea materialelor naturale activate termic (argila caolinoasă), produse postindustriale (cenușă zburătoare sau zgura granulată), într-o soluție de activare

alcalină pentru a furniza o sursă de siliciu (Si) și aluminiu (Al), care apoi se polimerizează în lanțuri moleculare anorganice și rețele care creează liantul întărit [9].

În 1999, Palomo a propus posibilitatea de a activa materialele puzzolanice, cum ar fi zgura de furnal și cenușa zburătoare, "folosind lichide alcaline, pentru a forma un liant și înlocui complet utilizarea de ciment Portland în producția de beton" [10]. Betonul geopolimer, cunoscut sub numele de „ciment activat alcalin” [11], „beton polimer anorganic” [12] sau „geociment” [13], a apărut ca o modalitate inovatoare nouă în ingineria materialelor cu scopul de a înlocui în întregime cimentul Portland tradițional.

Geopolimerul este considerat a treia generație de ciment după var și cimentul Portland obișnuit. Termenul "geopolimer" este utilizat în mod generic pentru a descrie un aluminosilicat alcalin amorf care este, de asemenea, utilizat în mod obișnuit pentru a denumi "polimeri anorganici", "cimenturi activate cu baze alcaline", "geocementi", "ceramică legată cu baze alcaline", "hidroceramică" etc. În ciuda acestei varietăți de nomenclatură, toți acești termeni descriu materiale sintetizate utilizând aceeași chimie [14].

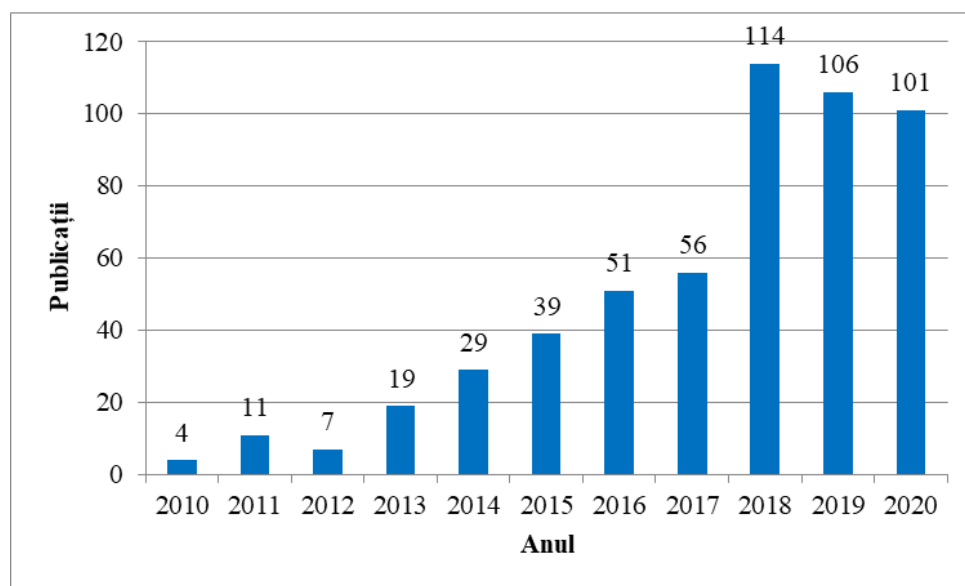


Fig. 2.1. Cercetări despre betonul geopolimer [15]

Producerea betonului geopolimer nu este doar o alternativă pentru a recicla o cantitate mare de deșuri, dar și de realizare a unui

beton cu proprietăți deosebite, cum ar fi rezistență la compresiune foarte bună încă de la vârste fragede, rezistență bună la foc și în mediu agresiv etc.

Se poate observa un puternic trend ascendent al interesului pentru această zonă de cercetare, manifestat până în 2018, urmat de o zonă de stabilizare a acestui interes în perioada 2018-2020 (Fig. 2.1.).

2.2. Perspective globale în contextul implementării conceptului de "economie circulară"

Tratarea și îndepărtarea cenușii volante ca deșeu de la centralele electrice pe bază de cărbune este o activitate neeconomică, nepotrivită și neprietenoasă pentru mediu. Reutilizarea se concentrează în principal ca material puzzolanic și aproximativ 10-15% din cenușa zburătoare este utilizată de industria cimentului. Depozitarea în apropierea apelor curgătoare este cea mai frecventă practică utilizată pentru eliminarea cenușii volante provocând contaminarea apei, a solului și a aerului. În ultimii ani, a existat o mai mare conștientizare cu privire la generarea de deșeuri solide periculoase și impactul acestora asupra sănătății umane, precum și o atenție sporită asupra consecințelor de mediu a eliminării deșeurilor. Acest lucru obligă industria să găsească modalități alternative de reutilizare a deșeurilor. Una dintre soluții este reutilizarea deșeurilor pentru a crea geopolimeri ca alternativă la cimentul Portland.

Costul de realizare al betoanelor geopolimere variază în funcție de materiile prime care sunt utilizate și de concentrația soluției alcaline folosite. Astfel, scopul este de a realiza betoane geopolimere cu proprietăți mecanice foarte bune, mai convenabile, prin descoperirea unei materii prime ieftine, bogate în Si și Al, utilizând o concentrație cât mai mică a activatorului alcalin.

Conform studiilor efectuate, s-a constatat că tehnologia geopolimeră reduce emisiile de CO₂ cu 90%, în comparație cu tehnologia de producere a cimentului Portland. Astfel, betonul geopolimer poate fi considerat răspunsul ideal la problemele ecologice cauzate de cimentul Portland. Mai mult decât atât, producția de beton geopolimer necesită un consum mai mic de resurse minerale, prin utilizarea cenușii de cărbune. Datorită efectului taxelor impuse pe emisiile de CO₂ din industria cimentului și a betonului, se va ajunge la

dezvoltarea industriei geopolimere în viitorul apropiat și, totodată, la creșterea competitivității față de cimentul Portland.

De exemplu, Schema Europeană de Comerciliare a Emisiilor (ETS), [16] care determină taxele pentru eliberarea de dioxid de carbon de 23-38 euro/t CO₂, [17] va include o dezvoltare a betoanelor geopolimere.

Cenușa zburătoare (FA) este un produs secundar al centralelor termice. Milioane de tone de cenușă zburătoare sunt produse la nivel global. Cenușa zburătoare este parțial eliminată în gropile de gunoi, dar și în atmosferă. Politicile actuale, la nivel mondial, impun, pe de o parte, reducerea emisiilor de poluanți, iar pe de altă parte, identificarea de noi posibilități de utilizare sustenabilă a materiilor prime neregenerabile, cu accent deosebit asupra implementării conceptului de Economie Circulară. În acest context, utilizarea cenușii zburătoare în procesul de realizare a așa-numitului „beton ecologic”, prin exploatarea mecanismului de geopolimerizare alcalină, răspunde activ și eficient nevoii de Dezvoltare Durabilă și implementare a principiilor Economiei Circulare. Mai mult, comparativ cu clasicul beton, avantajele geopolimerilor sunt: un timp de maturare mai redus, de 7 zile, pe când betonul are nevoie de minim 28 de zile pentru definitivarea reacțiilor de hidratare-hidroliză din piatra de ciment, iar produsul rezultat prezintă o structură tri-dimensională, asemănătoare cu cea a materialelor silico-aluminoase naturale, de tip zeolit [18].

2.3. Aspecte structurale, compoziționale și chimice

2.3.1. Structura materialelor geopolimere

Geopolimerizarea reprezintă o reacție chimică între aluminosilicați solizi și o soluție de activator alcalin la temperatură ambiantă sau la temperaturi ridicate, rezultând o soluție amorfă sau semicristalină, având structura polimerică cu legături Si-O-Al și Si-O-Si de înaltă rezistență mecanică.

Geopolimerizarea are loc în prezența soluției de silicat, într-un mediu puternic alcalin, obținut prin utilizarea unui hidroxid. Polimerizarea are loc atunci când aluminosilicații reactivi sunt dizolvați rapid și unitățile tetraedrice [SiO₄] și [AlO₄] libere sunt eliberate în soluție [19]. Principiul procesului constă în formarea unui polimer din

reacția unei soluții alcaline (soluții de NaOH, KOH, Na₂SiO₃ și K₂SiO₃) cu resurse de alumino-silicați [20], [21]. Structura geopolimerului constă într-o legătură a oxizilor metalici amorfi sau semicristalini cu un element alcalin [22]. Prin urmare, materiile prime pentru sintetizarea geopolimerului trebuie să conțină componente majore de dioxid de siliciu, oxid de aluminiu și alți oxizi în stare amorfă și forme semicristaline. Fazele cristaline sunt faze inerte, care nu au reacționat și nu participă la fabricarea geopolimerului [23], [24]. În cadrul structurii geopolimerului sunt lanțuri de -Si-O-Al-O- [19]. Proprietățile mecanice ale geopolimerului sunt influențate de microstructura acestuia.

Compoziția chimică a materialului geopolimer este similară cu cea a materialelor zeolitice naturale, dar microstructura este amorfă în loc de cristalină [25]. Potrivit lui Davidovits (2005) [7], geopolimerii posedă structuri tri-dimensionale amorfe până la semicristaline de silico-aluminat formate din tetraedre de SiO₄ și AlO₄ legate între ele prin partajarea atomilor de oxigen, care pot fi denumite polisialat (-Si-O-Al-O-) (Si:Al = 1), poli-sialat-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-) (Si:Al = 2), poli-sialat-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-Si-O-) (Si:Al = 3) și legături sialate (Si:Al > 3). Sialatul este o abreviere pentru silico-oxo-aluminat.

Se poate, deci, afirma că geopolimerul este alcătuit dintr-o unitate repetitivă de sialat monomer (-Si-O-Al-O-). O varietate de materiale aluminosilicate cum ar fi caolinitul, feldspatul și deșeurile industriale, cum ar fi cenușa zburătoare, zgura metalurgică, deșeurile miniere etc. au fost utilizate ca materii prime solide în tehnologia de geopolimerizare. Reactivitatea acestor surse de aluminosilicați depinde de compozițiile lor chimice, de compoziția mineralogică, morfologia, finețea și conținutul de fază sticloasă.

2.3.2. Tipurile și mecanismele reacțiilor de geopolimerizare

Conform studiilor de specialitate există două modele de activare alcalină, și anume activarea cu o soluție de alcalinitate slabă până la medie și o soluție foarte alcalină.

Activarea cu o soluție de alcalinitate slabă până la medie a unui material care conține în principal silicat și calciu va produce un gel de silicat de calciu hidrat de calciu (C-S-H) similar cu cel format în cimenturile Portland, dar cu un raport Ca/Si mai mic [26], [27].

Al doilea mecanism implică activarea materialului care conține în principal silicați și aluminați, o soluție foarte alcalină. Această reacție va forma un liant anorganic printr-un proces de polimerizare [28], [29].

În timpul geopolimerizării, cenușa zburătoare reacționează cu mediul alcalin și în special cu soluțiile apoase de polisilați, ceea ce duce la formarea unui material cimentat, care cuprinde un gel de aluminosilicat-hidrat (A-S-H) [30]. Geopolimerii pe bază de cenușă zburătoare au demonstrat o bună rezistență mecanică și o durabilitate sporită [31], [30], [32].

Mecanismul de geopolimerizare:

Un geopolimer se formează atunci când materiile prime de aluminosilicați care conțin Si_2O_3 și Al_2O_3 (sau alți oxizi metalici compatibili, cum ar fi Fe_2O_3) reacționează cu o soluție alcalină, cum ar fi Na sau K. Reacția are ca rezultat dizolvarea oxizilor Si_2O_3 și Al_2O_3 în atomi. Speciile dizolvate de Si și Al formează un gel în prezența apei (care servește în primul rând ca agent de amestecare a substanței alcaline). Atomii din cadrul gelului sunt liberi să se miște și, prin urmare, încep să formeze monomeri, urmați de polimeri și oligomeri și, în cele din urmă, de rețele de lanțuri tridimensionale, în cazul în care raportul corect Si:Al este prezent în amestec. Legătura polimerică continuă până când apare o structură solidă și întărită. Spre deosebire de cimentul Portland (C-S-H), geopolimerizarea expulzează apa pentru a forma legătura. Acest proces este denumit "dehidroxilare". Funcția apei este de facilitare a mobilităților grupărilor constitutive în matricea gelului pentru a forma legături [19], [25]. Caracteristicile finale ale geopolimerului depind de diverși factori. O ecuație generalizată pentru reacția de geopolimerizare este următoarea [19], [33]:



Unde:

[R] = atomi conectați la -O-Si-OH, cum ar fi Al sau Fe

[r] = noi secvențe de lanț care se conectează la [R]-Si-O- pentru a forma un lanț mai mare

" H_2O " indică expulzarea apei pentru ca legăturile să se formeze. Geopolimerul își dobândește rezistența prin crearea de rețele lungi de lanțuri tridimensionale, ceea ce duce la utilizarea inițială a unei cantități mari de H_2O capilar, urmată de expulzarea acesteia odată ce se poate forma o legătură adecvată. Acest lucru înseamnă, în esență, că OPC (C-S-

H) și geopolimerii (Si-O-Al-O-{r}; Si-O-{r}) capătă rezistență prin procese opuse.

Wallah (2006) [34] a prezentat o ecuație mai detaliată (3) în care este prezentat procesul prin care particulele de pulbere se dizolvă în alcalii pentru a produce produsul reactant din ecuația (2). În această ecuație (3) este prezentată dizolvarea de aluminosilicați, hidroxid (Na, K), apă și silicat în formă de gel, urmată de procesul de dehidroxilare pentru a forma o rețea de geopolimeri [34].

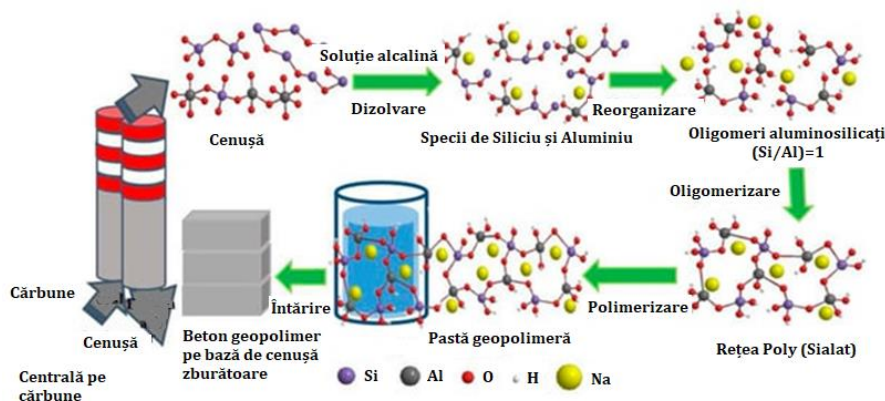
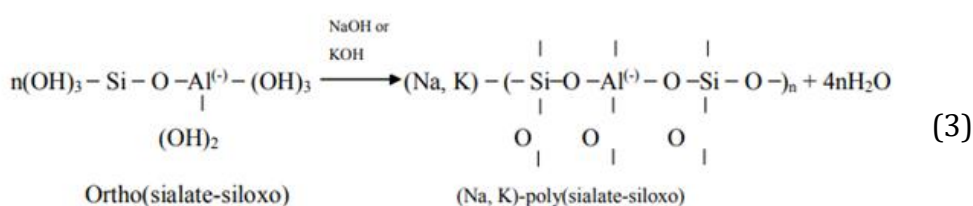
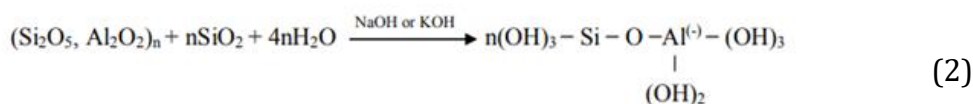


Fig. 2.2. Procesul de geopolimerizare pentru cenușa zburătoare [35]

În Fig. 2.2. este prezentat procesul de geopolimerizare al cenușii zburătoare. În prezența soluției alcaline are loc dizolvarea cenușii, speciile de siliciu și aluminiiu se reorganizează formând oligomeri aluminosilicați, urmat de procesul de oligomerizarea în care are loc formarea rețelei de polisialat pentru ca mai apoi să se producă polimerizarea care, prin întărire, formează betonul geopolimer.

Glukhovsky a propus, în anii 1950, un mecanism general pentru activarea alcalină a materialelor ce conțin siliciu și alumină reactivă. Modelul Glukhovsky împarte procesul în trei etape [6]:

- (a) distrugere-coagulare,
- (b) coagulare-condensare și
- (c) condensare-cristalizare.

Mai recent, cercetătorii au elaborat și au extins teoriile lui Glukhovsky și au aplicat cunoștințele acumulate despre sinteza zeolitului pentru a explica procesul de geopolimerizare [13], [36], [37].

Acest proces cuprinde trei etape principale și anume:

1. Dizolvare
2. Oligomerizare
3. Geopolimerizare

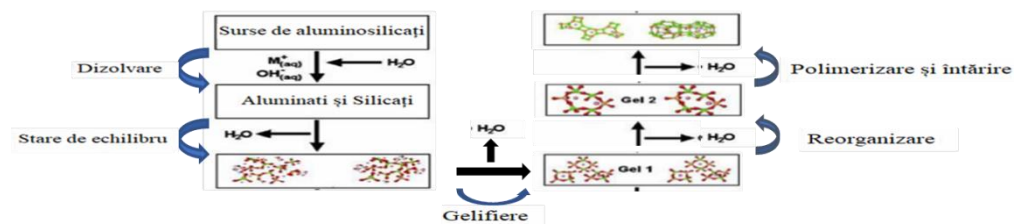


Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a diferitelor etape ale procesului de geopolimerizare [14]

1. Dizolvare

În etapa de dizolvare are loc ruperea legăturilor Si-O-Si, Al-O-Al și Al-O-Si, care există în materialul sursă de aluminosilicat solid. Dizolvarea duce la eliberarea silicelui și a aluminatului în faza lichidă (cel mai probabil sub formă de monomeri) [14] [38].

2. Oligomerizare

Oligomerii sunt considerați principalele unități de construcție ale geopolimerilor [14] [39]. Oligomerii sunt molecule mici care formează rețele 3D în procesul de geopolimerizare. Diferite structuri ale oligomerilor sunt prezentate în Figurile 2.4 și 2.5. În timpul etapei de oligomerizare, apare policondensarea, în care se eliberează monomerii etapei de dizolvare și formează structuri coagulate [14].

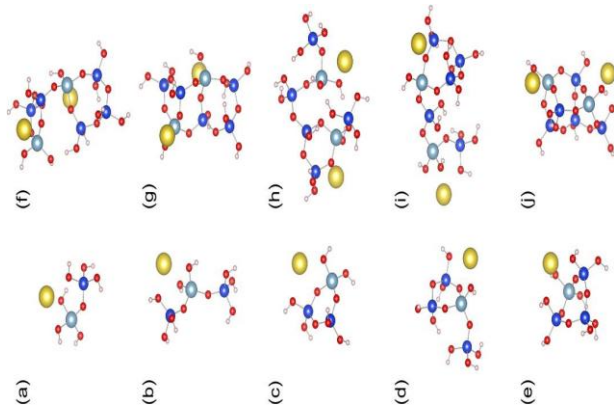


Fig. 2.4. Structurile a cinci oligomeri constând din doi oligomeri bazici (a-e), f): c + e, g): c + e conectați prin 2 punți de oxigen, h): b + d, i): b + e, j): c + e conectați prin 3 punți de oxigen. Atomii Si, Al, O, Na și H sunt prezentați în culorile albastru, argintiu, roșu, galben și bej [40]

Monomerii reacționează împreună formând structuri diferite, cum ar fi tetrameri, dimeri, trimeri și molecule mai mari cu legături covalente polimerice. Aceste structuri sunt denumite oligomeri. Oligomerii pot fi poli (siloxan) Si-O-Si-O, Si-O-Al-O și poli (sialate-disiloxo) Si-O-Al-O-Si-O-Si-O [38].

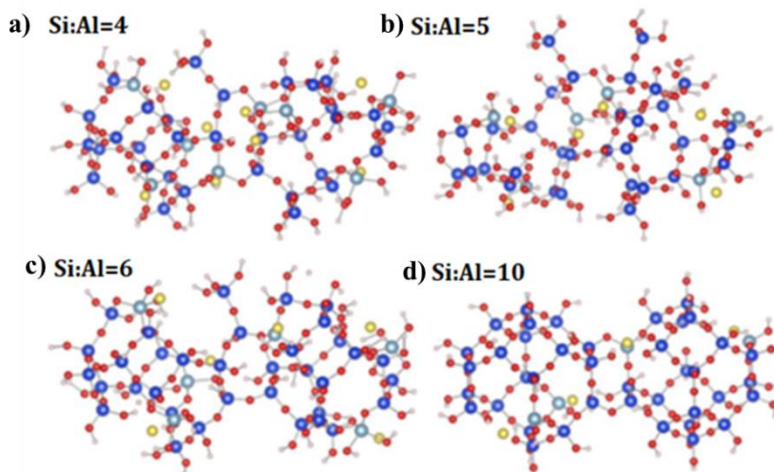


Fig. 2.5. Modele structurale geopolimerice realizate din aproximativ 200 de atomi [40]

3. Geopolimerizare

Rearanjarea și legarea oligomerilor care duc la formarea tridimensională a rețelelor de aluminosilicat au loc în procesul de geopolimerizare [14].

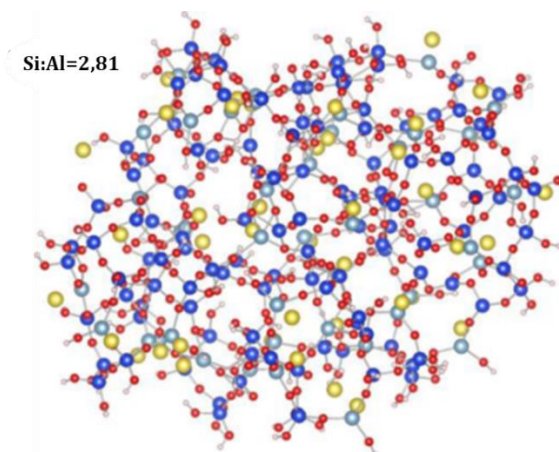


Fig. 2.6. Exemplu de model geopolimer structural care include mai mult de 800 de atomi [40]

O parte din factorii importanți care afectează procesul de geopolimerizare, conform literaturii de specialitate, [13], [18], [32], [37], [38], [41] sunt prezentați mai jos:

- Tipul de materii prime care conțin alumino-silicați;
- Aria de suprafață a materiilor prime solide;
- Conținutul de fază sticloasă din materia primă;
- Cantitatea de aluminiu și siliciu reactiv;
- Prezența fierului, a calciului și a particulelor inerte în cenușa zburătoare;
- Temperatura și durata de întărire;
- Tipul de întărire (cu sau fără tratament termic);
- Tipul și concentrația de activator alcalin;
- Raportul dintre lichidul alcalin și materia primă;
- Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Molaritatea soluției de NaOH.

2.3.3. Materii prime. Tipuri de activatori alcalini. Influența materiei prime asupra reacției de geopolimerizare

Materii prime

Principalele materii prime pentru realizarea unui beton geopolimer, care au fost utilizate în studiile de cercetare, pot fi clasificate în trei mari categorii, și anume: deșeurile industriale, deșeurile generale, materiale reciclate și materiale naturale [42].

Materiile prime alese, care prin activare alcalină să poată produce geopolimerizarea, trebuie să fie bogate în siliciu și aluminiu.

➤ Materii prime din deșeuri industriale

În urma diferitelor tipuri de producție, în întreaga lume sunt produse anual un număr uriaș de deșeuri industriale [43], precum cenușa zburătoare (FA), zgura granulată de furnal (GBFS), fumul de siliciu, zgura de oțel, praful de marmură etc.

Conform literaturii de specialitate, mai multe produse secundare din industrie au fost studiate ca materiale sursă pentru realizarea geopolimerilor, de exemplu cenușa zburătoare ASTM clasa F, cu un conținut scăzut de calciu [44], [30], combinație de cenușă zburătoare și metacaolin [30], [32] și combinația de zgură de furnal granulat și metacaolin [45].



Fig. 2.7. Materii prime și principalii activatori alcalini pentru realizarea betonului geopolimer

➤ Materii prime din deșeuri generale și materiale reciclate: deșeurile generale și materialele reciclate sunt produse peste tot în lume. Deși aceste materiale reprezintă o cantitate mult mai mică decât deșeurile industriale, pe lângă reducerea deșeurilor inutile și a poluării, posibilitatea de conversie a valorii adăugate a atras mult interes. În realizarea materialelor geopolimere, au fost studiate deșeuri generale, precum deșeurile din construcții, deșeuri de sticlă, deșeuri ceramice etc.

➤ Materii prime din materiale naturale: Unele materii prime pentru realizarea betonului geopolimer pot fi obținute din surse naturale, cum ar fi caolinul (caolinit), metacaolinul (caolin calcinat), argila, diatomitul, roca vulcanică, etc. Cu toate acestea, aceste materiale naturale sunt disponibile în anumite zone geografice și în cantități limitate.

În ceea ce privește natura materialului sursă, s-a afirmat că materialele sursă calcinate, cum ar fi cenușa zburătoare, zgura, caolinul calcinat, au permis obținerea unui geopolimer cu o rezistență la compresiune mai mare în comparație cu cele realizate folosind materiale necalcinate, de exemplu argila caolininoasă sau steril minier [46]. Cu toate acestea, Xu și Deventer (2002) [47] au arătat că, utilizând o combinație de calcinat (cenușă zburătoare) și material necalcinat (argilă caolinoasă albă) s-a obținut o creștere semnificativă a rezistenței la compresiune. Metacaolinul sau caolinul calcinat în realizarea geopolimerilor a fost studiat și de Davidovits, Barbosa și Teixeira-Pinto [48], [46], [49].

Cele mai multe studii de specialitate au avut la bază ca materie primă cenușa zburătoare, detaliată în subcapitolul următor

2.3.3.1. Cenușa zburătoare (Fly Ash F.A.)

Aproximativ 36% din energia electrică a lumii este generată de centralele pe cărbune, care continuă să fie o sursă majoră de energie electrică pentru mulți ani de acum încolo. Cantități mari de deșeuri sub formă de cenușă zburătoare și cenușă sunt produse de centralele electrice pe cărbune. Cenușa zburătoare este un produs secundar, care este generat în timpul arderii cărbunelui în centrale electrice, cuptoare etc.

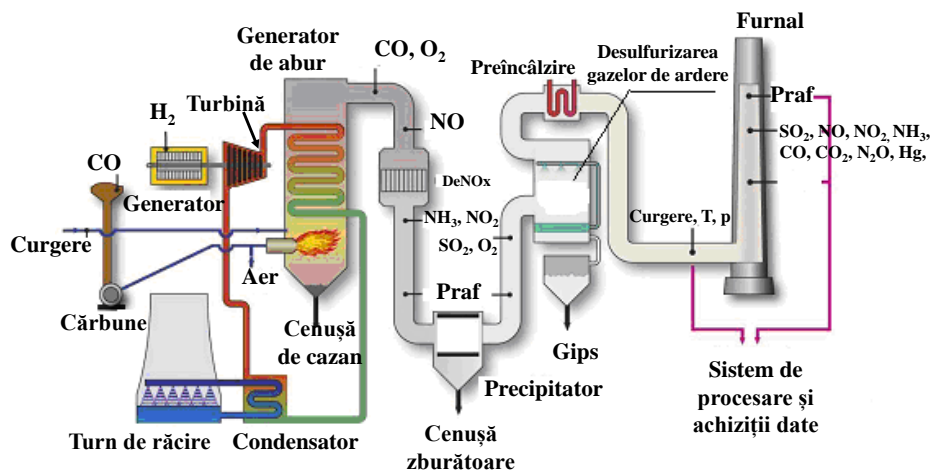


Fig. 2.8. Centrală electrică pe cărbune și colectarea cenușii zburătoare [42]

Termenul de „cenușă zburătoare” a fost folosit pentru prima dată în industria energiei electrice în jurul anului 1930. În 1937, Davis [50] și colaboratorii săi de la Universitatea din California au fost primii care au prezentat posibilitatea utilizării cenușii zburătoare în beton. În 1956, Timms și Grieb au raportat că o cantitate substanțială de ciment Portland din beton poate fi înlocuită cu cenușă zburătoare, fără a afecta negativ rezistența pe termen lung a betonului [51].

Cenușă zburătoare (sau cenușă de combustie pulverizată) este un reziduu solid fin (adică un produs secundar industrial) al centralelor pe bază de cărbune [52]. Înainte de a elibera gazele produse din cauza combustiei cărbunelui în atmosferă, particulele de cenușă zburătoare sunt colectate cu ajutorul precipitatorilor electrostatici sau filtrelor. În zilele noastre, cea mai mare parte a energiei electrice din lume este produsă de la centrale electrice pe cărbune și, prin urmare, cenușă zburătoare este disponibilă din abundență în întreaga lume.

Conform *American Concrete Institute* (ACI) [53], cenușă zburătoare este definită ca fiind „reziduu fin divizat care rezultă în urma arderii sau măcinării cărbunelui praf și care este transportat de gazele de ardere din zona de ardere la sistemul de eliminare al particulelor” [53]. Îndepărtarea cenușii zburătoare din gazele de ardere de către sistemul de colectare a prafului se realizează fie mecanic, fie prin utilizarea precipitatelor electrostatice, înainte de a fi evacuate în atmosferă. Particulele de cenușă zburătoare au o formă aproximativ sferică, fiind mai fine decât cimentul Portland și varul, având un diametru de cca. 1 μm - 150 μm .

Cenușa zburătoare este o pulbere fină, constând în principal din compuși chimici precum dioxidul de siliciu (SiO_2) și oxidul de aluminiu (Al_2O_3), ceea ce face ca aceasta să fie o materie primă ideală pentru geopolimerizare. Compușii rămași în cenușa zburătoare cu un conținut scăzut de calciu sunt oxizii, cum ar fi trioxidul de fier (Fe_2O_3) [54]. Găsirea unei metode durabile din punct de vedere ecologic de reciclare a acestor deșeuri este o preocupare continuă în majoritatea țărilor din întreaga lume.

Mehta (1999) [55] a raportat că peste 300 de milioane de tone de cenușă zburătoare sunt colectate anual de la centralele din India și China, în timp ce Malhotra (1999) [56] a raportat că în 1998 au fost utilizate doar mai puțin de 20 de milioane de tone de cenușă zburătoare. Conform literaturii de specialitate, în 2004 au fost produse aproximativ 64 de milioane de tone de cenușă zburătoare din centralele electrice pe cărbune din SUA, în timp ce numai 25 de milioane de tone au fost utilizate. În India, aproximativ 230 de milioane de tone de cenușă de cărbune au fost generate de centralele electrice în anul 2013-2014. Din această cantitate, au fost folosite aproximativ 108 milioane de tone pentru diverse aplicații, lăsând în urmă circa 40% cenușă zburătoare neutilizată [57]. În Fig. 2.9. și Fig. 2.10. sunt prezentate producțiile de cenușă zburătoare în diferite țări, precum și utilizarea procentuală a acestora .

Așa cum se poate observa în Fig. 2.9., producția de cenușă zburătoare a crescut în 2013, în țări ca India, China și U.K., dar a scăzut în S.U.A., în raport cu anul 2008.

Concomitent cu creșterea producției, în India, China și U.K., a crescut și gradul de utilizare a cenușii zburătoare, după cum se poate observa în Fig.1.9. În țări precum Danemarca, Italia și Olanda, gradul de reutilizare al producției de cenușă este de 100%, ceea ce arată că se reușește o reintegrare totală și o implementare a conceptului de economie circulară din punct de vedere a acestui tip de deșeu industrial. Datorită reutilizării totale, nu mai rămân halde de zgură care ar duce la poluarea mediului.

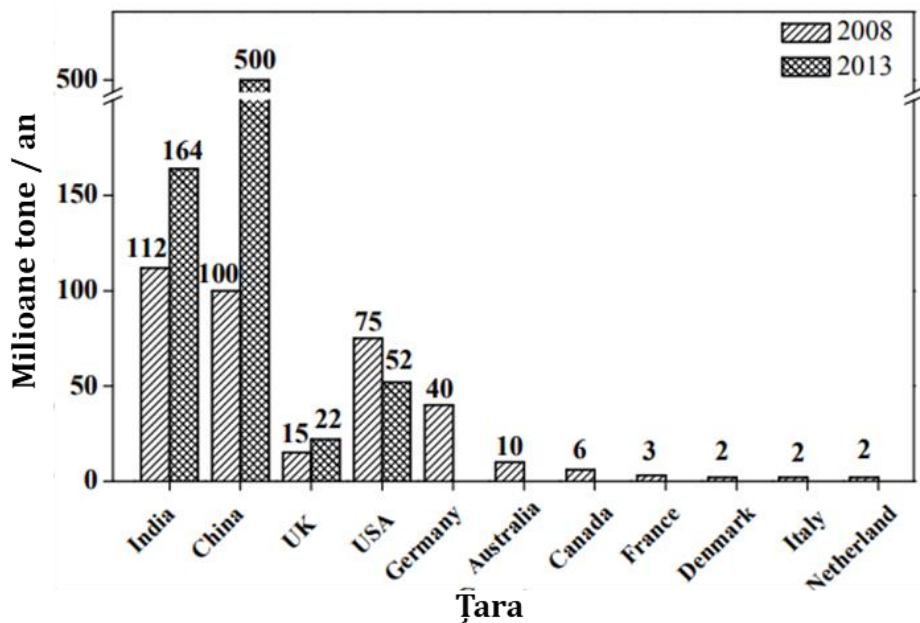


Fig. 2.9. Producția de cenușă zburătoare (milioane de tone / an) în diferite țări [58], [59]

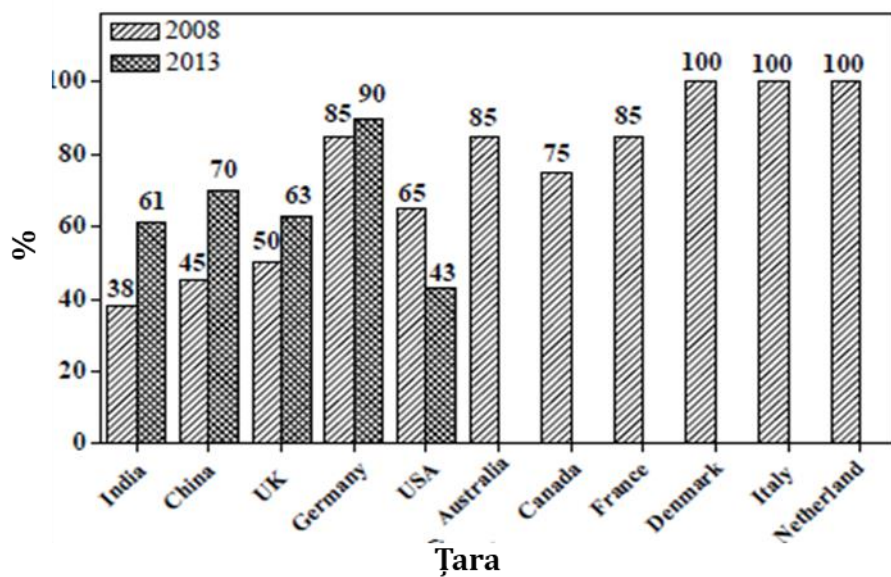


Fig. 2.10. Utilizarea procentuală a cenușii de termocentrală în diferite țări [58], [59]

În România, conform Greenpeace, în 2016 existau următoarele termocentrale pe cărbune: CET Bacău, CET Craiova II, CET Drobeta, CET

Govora, CET Ișalnița, CET Oradea, CET Rovinari, CET Turceni, CET Iași II, CET Mintia și CET Paroșeni.

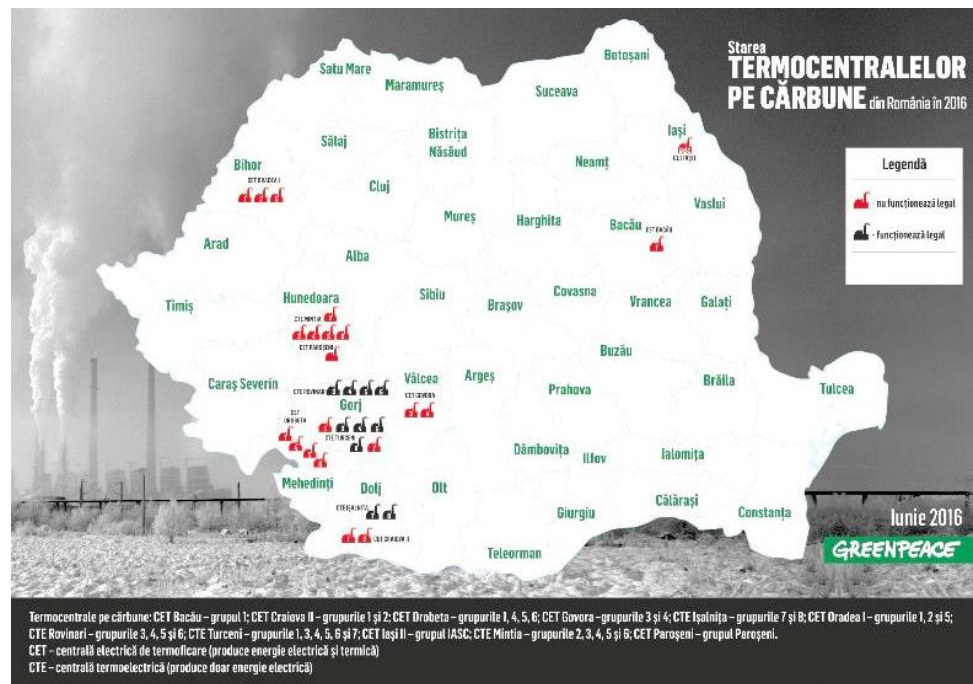


Fig. 2.11. Termocentrale pe cărbune în România, în 2016 [60]

Pe plan național, cercetările efectuate în ceea ce privește pasta/betonul geopolimer s-au utilizat cenuși zburătoare de la termocentralele din Mintia, Rovinari și Govora. Compoziția chimică a cenușii de termocentrală (% din masă) din România este prezentată în Tabel 2.1. de mai jos [61].

Așa cum se poate observa în Tabel 2.1., conținutul de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ pentru cenușile zburătoare este între 70-80 %.

Din studiile cercetate, cenușa zburătoare este una dintre cele mai utilizate materiale sursă în realizarea betoanelor geopolimere. Cenușa zburătoare poate fi clasificată în două clase și anume: clasa C (cenușă zburătoare cu conținut de calciu ridicat) și clasa F (cenușă zburătoare cu un conținut de calciu scăzut), conform ASTM C618 [52], Tabel 2.2.

Tabel 2.1. Compoziția oxidică a cenușilor zburătoare de la trei termocentrale din România [61]

Compoziția oxidică	Termocentrala Govora, județul Vâlcea		Termocentrala Mintia, județul Hunedoara		Termocentrala Rovinari, județul Gorj
	Cenușa G1	Cenușa G2	Cenușa M1	Cenușa M2	Cenușa R
SiO ₂	51,76	54,32	53,75	53,61	46,94
Al ₂ O ₃	21,86	22,04	26,02	26,16	23,83
Fe ₂ O ₃	9,40	9,02	7,91	7,58	10,08
CaO	6,56	5,85	2,54	2,42	10,72
MgO	2,43	2,48	1,54	1,49	2,63
SO ₃	0,38	0,19	0,35	0,26	0,45
Na ₂ O	0,37	0,54	0,59	0,59	0,62
K ₂ O	2,16	2,23	2,57	2,60	1,65
P ₂ O ₅	0,14	0,16	0,12	0,12	0,25
TiO ₂	0,84	0,86	1,02	1,04	0,92
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03	0,05	0,05	0,02
Mn ₂ O ₃	0,04	0,06	0,09	0,08	0,06
ZnO	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02
SrO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
P.C.*	3,69	3,05	3,14	3,57	2,11
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	73,62	76,36	79,77	79,77	70,77

În Tabel 2.2. este prezentată diferența de compoziție chimică și fizică între cele două clase de cenușă.

Tabel 2.2. Clasificarea cenușii zburătoare, conform Standardului ASTM-C618 [52]

Compoziția cenușii		Clasa F	Clasa C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Min%	70	50
CaO	Min%	<10	>10
SO ₃	Max%	5	5
Umiditate	Max%	3	3
Pierdere la calcinare	Max%	6	6
Finețe	Max%	34	34

Cenușa zburătoare clasa F

Cenușa zburătoare din clasa F a fost identificată ca fiind cea mai potrivită materie primă pentru materialele geopolimere. datorită reactivității și disponibilității sale. Raportul masic al SiO₂ și Al₂O₃ în cenușa zburătoare din clasa F este între 1,7-4,0, în timp ce conținutul amorf este în general mai mare de 50%. În Tabel 2.3. este prezentată variația compoziției chimice a cenușii zburătoare din clasa F.

Tabel 2.3. Variația compoziției oxidice a cenușii zburătoare de clasa F [62]

Compoziție oxidică	Procent (%)
SiO ₂	20÷60
Al ₂ O ₃	5÷35
Fe ₂ O ₃	6÷24
CaO	1÷12
MgO	0÷5
K ₂ O	0÷3
Na ₂ O	0÷4
SO ₃	0÷4
LOI	0÷15
TiO ₂	1÷2

Moreno și colab. (2005) [63] au analizat 23 de tipuri de cenușă zburătoare și au constatat că între 50-90% din fazele din cenușă zburătoare constau din sticlă de aluminosilicat amorf. Chen-Tan și colab (2009) [64] au analizat viteza de dizolvare a cenușii zburătoare din clasa F în soluție de NaOH și au concluzionat că doar 39% din 52% din conținutul amorf reacționează cu alcalii. Temuujin și colab. (2013) [65] au analizat cenușa zburătoare australiană de clasa F și cenușa mongolă de clasa C. Ei au demonstrat că structura geopolimerului realizat cu o cenușă din clasa F nu a fost afectată de expunerea la agenții chimici, în schimb structura geopolimerului utilizând cenușă zburătoare din clasa C s-a modificat după expunere la agenți chimici. Mai mult decât atât, geopolimerul realizat cu o cenușă zburătoare cu conținut scăzut de calciu nu este deshidratat atunci când este supus la temperaturi ridicate [66]. Comparativ cu clasa C, cenușă zburătoare de clasa F are un conținut mai mare de aluminiu, ceea ce determină creerea unei matrice de geopolimer durabil [65].

Cenușa zburătoare clasa C

Cenușa zburătoare din clasa C are un conținut de calciu cuprins între 15-40%. Aceasta oferă o structură geopolimerică diferită, în comparație cu cenușa zburătoare de clasa F, datorită conținutului crescut de calciu. Temuujin și colab. (2013) [65] au raportat că cenușa zburătoare de clasă C are proprietăți de autocimentare, care, prin activare alcalină, îi permit să se întărească la temperatura camerei.

Tho-in și colab. (2012) [67] au studiat caracteristicile diferitelor amestecuri de cenuși zburătoare de clasă C activate alcalin. Ei au constatat că geopolimerul realizat cu o cenușă de clasa C poate avea un timp de întărire cuprins între 1÷2 ore sau chiar mai puțin, la temperatura camerei. Cu toate acestea, geopolimerul pe bază de cenușă

clasa C are un nivel mai mare de susceptibilitate la probleme de durabilitate, în comparație cu geopolimerii de clasa F (în principal, din cauza deshidratării C-S-H, precum lianții de ciment Portland). Cenușa zburătoare de clasă C are un procent mai mare de carbon nears. Conform lui Diaz și colab. (2010) [68], particulele care nu sunt arse în cenușa zburătoare au tendința de a absorbi soluția de activator, datorită porozității lor mai mari, iar performanțele betonului sunt mai reduse.

Tabel 2.4. Variația compoziției oxidice a cenușii zburătoare de clasa C [62]

Compoziție oxidică	Procent (%)
SiO ₂	15÷45
Al ₂ O ₃	20÷25
Fe ₂ O ₃	4÷15
CaO	15÷40
MgO	3÷10
K ₂ O	0÷4
Na ₂ O	0÷6
SO ₃	0÷10
LOI	0÷5
TiO ₂	<1

Cenușa zburătoare, conform studiilor efectuate, prezintă proprietăți mecanice de bună calitate și durabilitate în medii agresive [22].

Având un conținut scăzut de calciu, cenușa zburătoare de Clasa F, potrivit literaturii studiate, a fost preferată pentru realizarea geopolimerilor, deoarece cantitatea mare de calciu poate avea impact asupra procesului de polimerizare care poate duce la schimbarea microstructurii produsului final [65]. Cenușa zburătoare a devenit un material de interes pentru realizarea geopolimerilor, datorită compoziției bogate în aluminiu și siliciu, cererii scăzute de apă și lucrabilității bune [44], [30], [66], [31], [69].

În timpul geopolimerizării, cenușa zburătoare reacționează cu mediul alcalin și, în mod specific, cu soluții apoase de polisialați, care conduc la formarea materialelor geopolimere, care cuprind alumino-silicat-hidrat (A-S-H) gel [30]. Geopolimerii pe bază de cenușă zburătoare au demonstrat o bună rezistență mecanică și o durabilitate sporită [30], [70], [31].

Până în prezent, s-au efectuat mai multe studii de cercetare pe geopolimeri pe bază de cenușă zburătoare. În Australia, mai multe studii au fost realizate de o echipă de cercetare a geopolimerilor de la Universitatea Curtin pentru a investiga caracteristicile betonului

geopolimer cu cenușă cu conținut mic de calciu. De exemplu, Hardjito și Rangan (2005) [71] au studiat proporțiile amestecului și proprietățile pe termen scurt ale betonului geopolimer realizat pe bază de cenușă zburătoare caracterizat de un conținut scăzut de calciu. Ulterior, Wallah și Rangan (2006) [72] au studiat proprietățile pe termen lung ale betonului geopolimer pe bază de cenușă zburătoare cu calciu scăzut, contracție la uscare, rezistență la sulfat și rezistență la acid sulfuric. Conform acestor studii, betonul geopolimer prezintă o rezistență la compresiune ridicată, o contracție neglijabilă la uscare, o aderență bună între beton și armătură, o rezistență bună în mediu acid, sulfatic, precum și o rezistență la foc. În același timp, Sumajouw și Rangan (2006) [73] au studiat comportamentul și rezistența grinzilor din beton geopolimer armat, pe bază de cenușă. Studiul lor a relevat că performanța elementelor structurale (grinzi) din beton geopolimer pe bază de cenușă zburătoare este similară cu cele a grinzilor realizate din ciment Portland.

La aceeași Universitate Curtin, Olivia (2011) [74] a observat comportarea în timp a unui beton geopolimer pe bază de cenușă zburătoare, în mediu marin (apă de mare). În studiu, a prezentat rezistența la compresiune a betonului geopolimer expus la un mediu salin, penetrarea betonului cu ioni de clor, precum și coroziunea barelor de armare din oțel. Măsurarea potențialului de coroziune a armăturii de oțel din betonul geopolimer s-a determinat prin metoda de coroziune accelerată și, respectiv, coroziunea biologică produsă de alge. În urma cercetărilor efectuate, s-a constatat că betonul geopolimer a avut o rezistență mai mare și o expansiune mică în urma expunerii la ciclurile umede și de uscare, iar viteza de coroziune a armăturilor de oțel din betonul geopolimer a fost mai mică decât cea a armăturilor din betonul cu ciment Portland. Cu toate acestea, s-a constatat că există o degradare rapidă a armăturii care ar putea crea tensiuni interne care să producă fisuri în stratul de beton. Din cauza pierderii bruște a capacității portante pe termen lung, acest lucru ar fi defavorabil. Rezultatele studiului de performanță la coroziune într-un mediu marin, au relevat faptul că, datorită alcalinității scăzute a betonului geopolimer pe bază de cenușă zburătoare, există un risc de coroziune al armăturilor de oțel în acest tip de beton.

În cercetările sale, Temuujin et al. (2009) [65] au urmărit influența compușilor de calciu (CaO și Ca(OH)_2) asupra proprietăților mecanice a pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare. La prepararea geopolimerului o parte din cenușa zburătoare s-a substituit

cu compuși de calciu în proporție de 1, 2 și 3%. Pastele geopolimere au fost realizate atât cu tratament termic 70°C, dar și fără tratament termic (temperatura ambiantă 20°C). S-a constatat că adaosul de compuși de calciu, prin substituirea cenușii zburătoare, a îmbunătățit proprietățile mecanice pentru cele realizate fără tratament termic, dar au scăzut pentru cele realizate cu tratament termic (70°C). Rezistențele la compresiune a probelor realizate fără tratament termic au avut o creștere de la 11,8MPa la 22,8MPa pentru 3% CaO și 29,2MPa pentru o substituție de 3% Ca(OH)₂. Conform rezultatelor obținute, adăugarea de Ca(OH)₂ este mai benefică decât CaO, în ceea ce privește rezistența la compresiune. Probele realizate cu un tratament termic la 70°C au avut o densitate mai mică și o porozitate aparent mai mare în raport cu probele realizate la temperatura ambiantă.

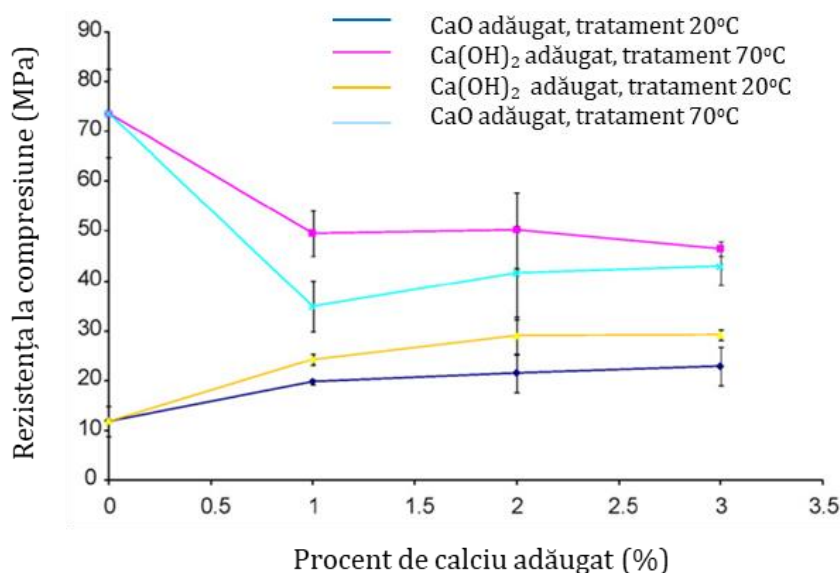


Fig. 2.12. Rezistența la compresiune în funcție de procentul de CaO adăugat [65]

Un posibil motiv pentru porozitatea mai mare a probelor realizate cu tratament termic (70°C) poate fi legat de evaporarea apei din matricea geopolimerică în timpul întăririi. Formarea rețelei de aluminosilicat prin reacția de policondensare și geopolimerizare eliberează apă, dar cea mai mare parte din aceasta se află în cavitățile structurii geopolimerului, rezultând o contracție scăzută. Cu toate acestea, întărirea la temperaturi ridicate nu numai că accelerează dizolvarea speciilor de aluminosilicat și, ulterior, reacția de

polimerizare, dar poate duce și la evaporarea accentuată a apei din matricea geopolimerului, ducând, în consecință, la o porozitate aparentă mai mare. S-a observat că adăugarea unui compus de calciu pentru probele realizate la temperatura ambiantă crește rata de geopolimerizare, care este susținută de rezultate mai mari ale rezistenței la compresiune și de porozități mai mari.

Baykara et al. (2020) [75] propun utilizarea de produse naturale (zeoliți) în prepararea mortarelor geopolimere prin activare alcalină cu NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SiO_3 și cu nisip de râu ca agregat fin. Mortarele au fost armate cu fibre de polipropilenă.

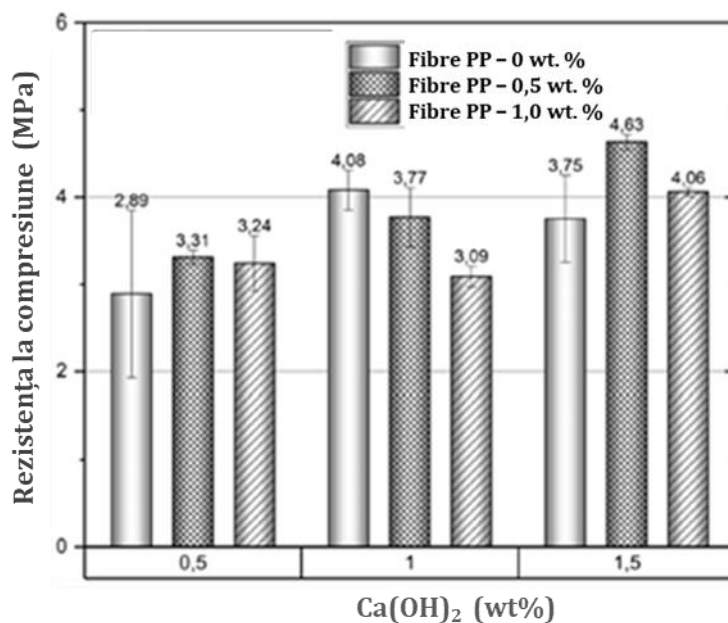


Fig. 2.13. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a mortarelor realizate pe bază de zeoliți naturali [75]

Fibrele de propilenă (PPF) au fost încorporate în matricea de mortar bazată pe geopolimer în diferite proporții, 0, 0.5 și 1%. Mortarele au fost supuse unui tratament termic timp de 24 h la 60° C.

Rețeta optimă obținută de aceștia conține: NaOH (10 M), $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1,5 \%$ și PPF = 0,5 %. Rezistența la compresiune obținută a fost de 4,63 MPa.

În urma cercetărilor efectuate, s-au constatat următoarele: conținutul de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contribuie la o lucrabilitate mai slabă, o

dificultate la turnare și compactare în tipare, ceea ce conduce la formarea de fisuri pe suprafața probelor geopolimere.

Abdel-Gawwad și Abd El-Alem (2015) [76] au studiat pentru un liant geopolimer pe bază de zgură activată alcalin, efectul diferitelor proporții și reactivități diferite ale MgO asupra contracției la uscare și a rezistenței la compresiune. În cercetarea lor, ei au utilizat o soluție de NaOH de concentrație 6M și un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=3:3$. Diferitele reactivități ale MgO au fost produse prin calcinarea hidromagnezitei la temperaturi diferite (550, 1000, 1250°C). În urma rezultatelor obținute, s-a observat că reactivitatea oxidului de magneziu scade odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Pentru a scădea contracția de uscare, s-a înlocuit parțial zgura cu MgO. Oxidul de magneziu fiind foarte reactiv, a accelerat hidratarea zgurii activate alcalin încă de la vârste fragede. Prin înlocuirea zgurii cu 5% MgO_{550} , rezistența la compresiune la vârsta de o zi a avut o creștere de cca. 26%, în timp ce MgO_{1250} a avut un efect redus. La vârsta de 7 zile rezistența la compresiune cea mai mare s-a obținut prin înlocuirea zgurii cu 5% MgO_{1250} . În urma reacției dintre MgO și zgură se formează hidrotalcit, detectat prin analize precum XRD, spectroscopie FTIR și SEM.

Încă de la mijlocul anilor 1970, oxidul de magneziu MgO a fost folosit ca aditiv mineral în construcția arcului de baraj de beton Baishan [77], pentru a reduce contracția betonului. S-a constatat că utilizarea acestui aditiv mineral pentru a controla contracția cimentului a fost mai eficientă și mai economică, în comparație cu amestecurile convenționale [78]. Compensarea volumului în timpul procesului de uscare s-a datorat reacției chimice între MgO și apă în urma căruia rezultă brucitul ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), caracterizat de o creștere a volumului cu 118%. Efectul MgO în zgurile activate alcalin a fost studiat, ca aditiv și de Shen et al. (2011) [79]. Deoarece zgura se produce de obicei la temperaturi de 1400-1600°C [80], MgO prezent în mod natural în zgură este clasificat ca MgO ars mort (Pericles) [81]. Oxidul de magneziu (calcinat la temperatură mai mică de 1000°C) sau MgO ars tare (calcinat la 1000-1400°C) este des utilizat ca aditiv.

Hossain et al (2020) [82] au studiat compozite geopolimere: cu proprietăți de auto-vindecare (EGC) prin introducerea de pulbere de MgO. Aceștia au realizat două tipuri de compozite geopolimere unul binar, pe bază de cenușă zburătoare clasa C și zgură (BM1F+MgO), și unul ternar, pe bază de cenușă zburătoare clasa C, F și zgură (TM1F+MgO). S-a observat că, odată cu adăugarea de MgO, timpul de întărire a fost întârziat în ambele cazuri. În urma rezultatelor obținute,

s-a constatat că geopolimerul compozit binar a avut proprietăți mai bune decât cel ternar, datorită prezenței cenușii zburătoare de clasa C, care a asigurat o cantitate mai mare de CaO.

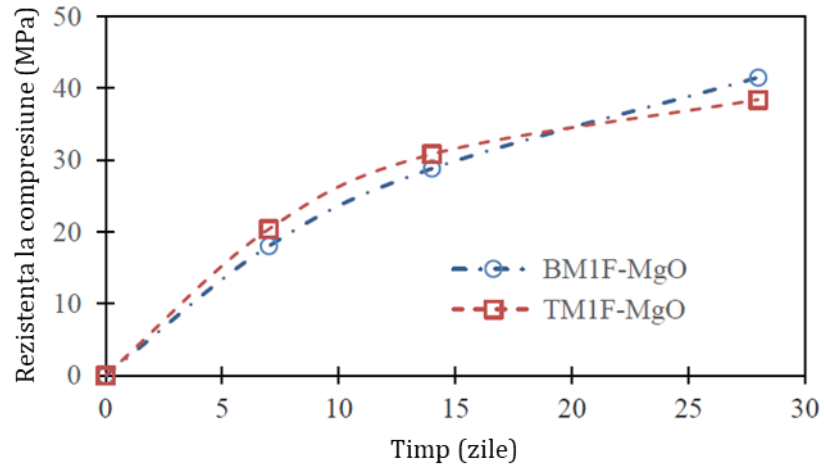


Fig. 2.14. Rezistența la compresiune a compozitelor geopolimere [82]

Rezistența la compresiune la vârsta de 28 zile a fost mai mare pentru amestecul binar. De asemenea, și rezistența la tracțiune a fost mai mare în cazul compozitului geopolimer binar. Rezistențele la tracțiune ale ambelor amestecuri binare și ternare au fost comparabile cu studiile anterioare, în ciuda adăugării de MgO, care are un efect de întârziere a rezistenței.

Pentru a putea compensa contracția uniformă a pastelor geopolimere, Zhaoheng et al. (2019) [83] a presărat uniform în geopolimer pulberi de MgO. S-a observat că odată cu adăugarea de MgO, contracția pastelor geopolimere a scăzut. MgO a reacționat cu apa și cristalele fine de $Mg(OH)_2$ formând pasta geopolimeră. $Mg(OH)_2$ a redus mărimea porilor din pasta geopolimeră și a dus la o creștere a rezistenței la compresiune, contracția pastelor geopolimere fiind, astfel, compensată în mod eficient.

Rezistența mortarului geopolimer cu MgO este prezentată în Fig. 2.15. S-a observat că la vârsta de 7 zile atât rezistența la compresiune, cât și la încovoiere la vârsta de 7 zile a crescut odată cu creșterea conținutului de MgO reactiv. Rezistențele la compresiune la vârsta de 3 zile, 7 zile și 28 de zile au crescut cu 12,4%, 8,1% și respectiv 12,8%, iar la încovoiere cu 18,6%, 14,5% și respectiv 1,3% prin introducerea de 8% MgO. Conținutul optim de MgO reactiv a fost cuprins între 4%-8%,

în ceea ce privește rezistența la compresiune a mortarului geopolimer. În Fig. 2.15b se poate observa că, MgO cu activitate ridicată (60 s) a crescut proprietățile mecanice timpurii (3 zile) ale mortarului de geopolimer, în timp ce MgO cu activitate redusă (150 s și 220 s) au îmbunătățit proprietățile mecanice ale mortarului geopolimer după 28 de zile. Adăugarea de particule fine de MgO reactiv în pasta geopolimeră a generat un număr mare de $Mg(OH)_2$ scăzând mărimea porilor, mărind rezistența la compresiune și compensând eficient contracția chimică, contracția autogenă și contracția de uscare. Creșterea conținutului de MgO a dus la scăderea contracției la uscare.

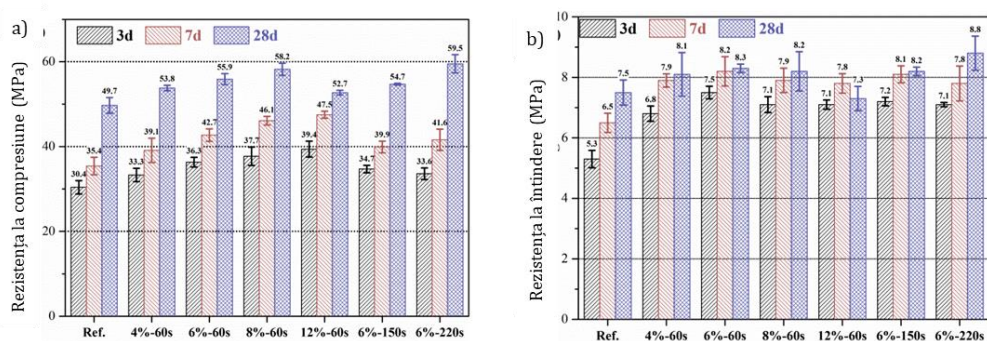


Fig. 2.15. Efectul MgO asupra proprietăților mecanice ale geopolimerului a) compresiune b) încovoiere [83]

Zailani et al (2020) [84] au realizat o pastă geopolimeră utilizând o cenușă zburătoare cu un conținut de oxid de fier (Fe_2O_3) de 19,57%. Pastele geopolimere au fost testate la diferite vârste (1, 3, 7, 14 și 28 de zile). S-a constatat că, datorită conținutului ridicat de Fe_2O_3 din materialul sursă, s-au obținut rezistențe bune la compresiune a pastei geopolimere. De asemenea, s-a observat că, conținutul ridicat de fier din cenușa zburătoare a dus la prelungirea timpului de reacției de geopolimerizare cu soluția alcalină formând un liant fier - silicat. Rezistențele la compresiune a pastelor geopolimere realizate fără tratament termic au crescut odată cu creșterea vârstei de testare. Cantitatea semnificativă de conținut de oxid de fier în materiile prime oferă o îmbunătățire a proprietăților generale ale geopolimerului [85], [86].

Cristalizarea oxidului de fier (Fe_2O_3) conținut în cenușa zburătoare, prin procesul de geopolimerizare au dus la realizarea unui

material rezistent. Microstructural s-a observat că fayalitul detectat contribuie la creșterea rezistenței după 28 de zile de întărire.

Rezistența la compresiune de la 14 zile la 28 zile a avut o creștere de aproximativ 38%. Datorită conținutului ridicat de fier (19,57 %) din cenușa zburătoare, a fost necesar un timp mai îndelungat pentru a reacționa cu soluția alcalină pentru formarea gelului de liant cu silicat de fier. Acest lucru s-a datorat masei atomice ridicate și masei atomice mare al fierului, în comparație cu siliciu și aluminiu. Cannio și colab. (2018) [87] au identificat ferosialatul în plus față de gelul aluminosilicat de sodiu din geopolimer, care contribuie la durabilitatea geopolimerului [87], [88].

Similar cimentului Portland obișnuit, betonul geopolimer poate fi consolidat cu nanomateriale [89]. Nanoparticulele de SiO_2 sunt dintre cele mai utilizate nanoparticule în ultimele decenii. Aceste particule de SiO_2 îmbunătățesc proprietățile mecanice, precum și microstructura acestora. Gao et al. (2013) [90] au raportat că particulele de nanosilice pot umple spațiile dintre particulele de gel N-A-S-H, ducând la o densitate mai mare a matricei.

Aly et al. (2012) [91] au afirmat că adăugarea unei cantități mici de nanosiliciu SiO_2 (până la 3 % raport masic) îmbunătățește lucrabilitatea, controlează reacția alcalino-silice și îmbunătățește rezistența și durabilitatea betonului.

Khater (2016 a, b) [92], [93] a studiat efectul SiO_2 asupra proprietăților microstructurale ale geopolimerului. S-a constatat o îmbunătățire a reacției de polimerizare prin adăugarea de nano-silice. Adăosul de SiO_2 a dus la o creștere a rezistenței și durabilității materialului geopolimer. În urma cercetărilor efectuate Assaedi et al. (2017) [94] au afirmat că încorporarea unei cantități mici de nano-silice (0,5% pe greutate) poate modifica proprietățile geopolimerului atât în stare proaspătă, cât și în stare întărită. Alți cercetători, precum Adak et al. (2014) [95] și Shaikh et al. (2014) [96] au utilizat o cantitate mai mare de nano-silice (6, 8 și 10%) care a dus la o creștere a rezistențelor mecanice a geopolimerilor.

De asemenea, s-a observat și că proprietățile geopolimerilor realizați cu un adaos de nano-silice au fost influențați de diverși factori, precum cantitatea de nanoparticule [97], modul de dispersie (amestec uscat și amestec umed) [98], compoziția amestecului, concentrația de soluție alcalină și proprietățile nanoparticulelor [96]. Mai mult, puține studii s-au concentrat pe relația dintre încorporarea nano-silicei și

cinetica reacției de geopolimerizare, cinetică ce ar influența astfel proprietățile mecanice și structurale [99].

Zeidi et al. (2021) [100] au obținut o creștere a rezistenței la compresiune la 28 de zile pentru geopolimerul cu nano-silice mai semnificativă la 20°C în comparație cu 80°C.

2.3.3.2. Zgură de furnal (Blast furnace slag B.F.S.)

Aluminosilicatele bogate în calciu, cum ar fi zgura, sunt uneori utilizate cu precursori slab reactivi, cum ar fi cenușa zburătoare din clasa F pentru a stimula reactivitatea sistemului și, ca urmare, elimină nevoia de polimerizare termică [101] [102] [103].

Prin substituirea cenușii zburătoare cu zgură de furnal, se modifică în principal conținutul de CaO, care a fost raportat ca fiind o componentă eficientă pentru creșterea rezistenței la compresiune atât în geopolimeri, cât și în materialele activate alcalin [65] [104]. Cu toate acestea, la un raport ridicat de înlocuire a cenușii zburătoare cu zgură, în cazul în care în sistem este prezentă o cantitate considerabilă de CaO, întărirea are loc rapid, compromițând aplicabilitatea sistemului [102], [105]. Prin urmare, cantitatea de calciu din sistem trebuie să fie optimizată, ținând cont de efectele sale asupra proprietăților în stare proaspătă și întărită a materialelor geopolimere.

2.3.3.3. Praf de marmură (Marble dust M.D.)

Marmura reprezintă o rocă metamorfică, compusă din calcit în cea mai mare parte (forma cristalină a carbonatului de calciu, CaCO_3) și obținută prin metamorfoza calcarului.

Din punct de vedere petrografic, marmurele sunt calcare sau dolomite cu cristale de calcit bine dezvoltate, datorită proceselor metamorfice la care au fost supuse. Cele mai obișnuite culori pentru marmură sunt următoarele: albă, cenușie, gri, neagră și roșie, datorate în general, impurităților conținute (roșu de la sărurile de Fier, cafeniu de la cele de Mangan, cenușiu de la Grafite etc.), iar venulația se datorează numeroaselor fisuri umplute ulterior cu calcit secundar.

Firmele care au ca activitate de desfășurare prelucrarea marmurei se confruntă cu materialul rezultat în urmă tăierii și fasonării blocurilor de marmură. Astfel, șlamul rezultat sau praful de marmură, ridică mari probleme acestor firme, de la depozitare la ecologizarea terenului conform cerințelor actuale de mediu.

Praful de marmură reprezintă un adaos mineral care poate fi utilizat cu succes la realizarea betonului ecologic pe bază de liant mineral, activat alcalin.

În India, aproximativ 16 milioane de tone de deșeuri de marmură au fost generate în fiecare an. Aproximativ 12 milioane de tone pe an sunt produse doar în statul Rajasthan [57], adică aproximativ 85% din producția de marmură [106], [107]. În timpul exploatării și procesării acesteia, este generată o cantitate uriașă de deșeuri de marmură.

Cel mai mare depozit de marmură din România se află în Munții Poiana Ruscă, județul Caraș-Severin, descoperit în anul 1883, de către renumitul inginer constructor Johann Biebel. Marmura de aici este de culoare albă, cu nuanțe roz-albăstrui și cenușii, compactă (98,11%), cu structura zaharoidă mărunță până la mijlocie, calitatea deosebită a acesteia fiind comparată cu marmura de Carara. Alte depozite de marmură există în județul Hunedoara, la Alunu, și în județul Arad, la Moneasa. Una dintre cele mai mari fabrici care se ocupă cu prelucrarea marmurei se află în județul Hunedoara.

Realizarea materialelor compozite hibride care utilizează atât cenușă zburătoare, cât și deșeuri de marmură, a fost raportată puțin până în prezent [107] [108]. Încorporarea precursorilor ieftini cum este praful de marmură, pentru realizarea unui geopolimer, are rolul de a reduce costul, fără a compromite performanța materialului.

În Tabel 2.5. de mai jos este prezentată compoziția oxidică a prafului de marmură din diferite zone de extracție.

Tabel 2.5. Compoziția oxidică a prafului de marmură în diferite țări

Compoziție oxidică (%)	Praf de marmură		
	Udaipur, Rajasthan India [57]	Çevikler Marbles company in Kayseri city of Turkey [109]	Taiwan [110]
SiO ₂	34.66	0.66	1.3
Al ₂ O ₃	3.32	0.2	1.3
F ₂ O ₃	13.12	1.45	0.2
MgO	7.21	0.45	-
CaO	38.02	53.06	63.9
K ₂ O	2.54	0.02	-
LOI	1.13	-	28.0
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	37,98	0,86	2,6

Thakur et al (2019) [57] a realizat materiale geopolimere compozite pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură, utilizând

ca și activatori alcalini o combinație între o soluție de NaOH (2M sau 4M) și o soluție de Na₂SiO₃, în cantități egale. Epruvetele realizate cu dimensiunile de 76x36x36 mm au fost ulterior tratate termic la 70°C timp de 24 de ore și apoi depozitate în pungi etanșe pentru o perioadă de 7 zile. Compoziția amestecurilor compozite este prezentată în Tabel 2.6. de mai jos.

Tabel 2.6. Compozițiile unor materiale geopolimere compozite cu praf de marmură [57]

Rețetă	Materii prime (%)		NaOH (M)	Cantitate (g)		Activator alcalin		Activator alcalin/ precursor
	F.A. Clasa F	MD		F.A. Clasa F	M.D.	NaOH	Na ₂ SiO ₃	
2M-10	90	10	2	3600	400	104	104	0.22
2M-20	80	20	2	3200	800	104	104	0.22
2M-30	70	30	2	2800	1200	104	104	0.25
2M-40	60	40	2	2400	1600	104	104	0.25
2M-50	50	50	2	2000	2000	104	104	0.27
2M-60	40	60	2	1600	2400	104	104	0.27
2M-70	30	70	2	1200	2800	104	104	0.30
2M-80	20	80	2	800	3200	104	104	0.30
4M-10	90	10	4	3600	400	208	208	0.22
4M-20	80	20	4	3200	800	208	208	0.22
4M-30	70	30	4	2800	1200	208	208	0.25
4M-40	60	40	4	2400	1600	208	208	0.25
4M-50	50	50	4	2000	2000	208	208	0.27
4M-60	40	60	4	1600	2400	208	208	0.27
4M-70	30	70	4	1200	2800	208	208	0.30
4M-80	20	80	4	800	3200	208	208	0.30

S-a constatat că rezistența la compresiune a compozitului geopolimer depinde de lipirea la interfață dintre gelul geopolimer și particulele de deșeuri de marmură. Rezistențele la compresiune (Tabel 2.7.), la 7 zile cu o concentrație 4M, au variat între 3,38 și 6,52 MPa, în timp ce pentru cele realizate cu o soluție 2M au variat între 1,82 și 4,61 MPa. S-a observat că, pentru ambele cazuri (2M și 4M), rezistența la compresiune a crescut până la un conținutul de 60% de praf de marmură încorporat, ajungând la 4,61 MPa și respectiv 6,52 MPa. Pentru un conținut mai mare de 60% de praf de marmură, rezistența a scăzut treptat ajungând la 4,43 MPa (4M) și 3,38 MPa (2M) la un conținut de praf de marmură de 80%. Creșterea rezistenței la compresiune poate fi atribuită prezenței unei cantități mari de dioxid de siliciu (SiO₂) în deșeurile de marmură, după cum s-a demonstrat prin

analize XRF și FTIR efectuate. Creșterea conținutului de calciu a facilitat dizolvarea aluminosilicatului prin creșterea pH-ului [13], [111], [112].

În ciuda conținutului ridicat de cenușă zburătoare (90%), o rezistență scăzută a fost obținută din cauza cantității scăzute de calciu, care determină un grad mai mic de dizolvare [113] [114]. Odată cu creșterea conținutului de deșeuri de marmură, cantitatea de calciu a crescut, în timp ce siliciu total și aluminiu au scăzut atingând un raport optim (Si/Ca, Si/Al, Al/Ca) oferind rezistența maximă [115] [116]. Pentru un conținut >60% de deșeuri de marmură, scăderea rezistenței la compresiune poate fi atribuită scăderii în conținutul total de siliciu și aluminiu (inclusiv din cenușă zburătoare) în sistemul care duce la reducerea de legături Si-O-Al, în special între particulele de deșeuri de marmură și cenușă zburătoare. Rezistența la compresiune mai mică s-a obținut pentru geopolimerii realizați cu o molaritate scăzută (2M). Această scădere de rezistență poate fi atribuită cantității mai mici de NaOH utilizat, ceea ce, la rândul său, a dus la o geopolimerizare reticulară mai mică.

Tabel 2.7. Rezistențele la compresiune a unor materiale geopolimere compozite cu praf de marmură [57]

Rețetă	Materii prime (%)		NaOH (M)	Activator alcalin/ precursor	Rc (MPa)	Densitate aparentă (g/cm ³)
	F.A.	M.D.			7 zile	
2M-10	90	10	2	0.22	1.82	1.45
2M-20	80	20	2	0.22	2.19	1.51
2M-30	70	30	2	0.25	2.85	1.53
2M-40	60	40	2	0.25	3.27	1.54
2M-50	50	50	2	0.27	3.34	1.55
2M-60	40	60	2	0.27	4.61	1.56
2M-70	30	70	2	0.30	3.58	1.58
2M-80	20	80	2	0.30	3.38	1.56
4M-10	90	10	4	0.22	3.38	1.55
4M-20	80	20	4	0.22	3.69	1.61
4M-30	70	30	4	0.25	4.6	1.65
4M-40	60	40	4	0.25	5.53	1.67
4M-50	50	50	4	0.27	5.92	1.68
4M-60	40	60	4	0.27	6.52	1.69
4M-70	30	70	4	0.30	5.3	1.68
4M-80	20	80	4	0.30	4.43	1.66

Cheng et al (2017) [110] au realizat un geopolimer pe bază de praf de marmură și zgură de furnal, în diverse raporturi. (Tabel 2.8.) Ca și soluții alcaline s-a folosit Na₂SiO₃ și un raport lichid/solid cuprinsă

între 0,35-0,4. Rezistența la compresiune a geopolimerului, după 28 de zile, a fost cuprins între 42 ~ 60 MPa.(Fig. 2.16.-2.17.).

Tabel 2.8. Geopolimeri realizați pe bază de marmură și zgură în diferite raporturi [110]

Rețetă	Marmură (%)	Zgură (%)	Na ₂ SiO ₃	Lichid/solid
M5S5	50	50	1.28	0.40
M6S4	60	40	1.28	0.40
M7S3	70	30	1.28	0.40
M7S3-LS040	70	30	1.28	0.40
M7S3-LS039	70	30	1.28	0.38
M7S3-LS035	70	30	1.28	0.35
M7S3A096	70	30	0.96	0.40
M7S3A128	70	30	1.28	0.40
M7S3A140	70	30	1.40	0.40

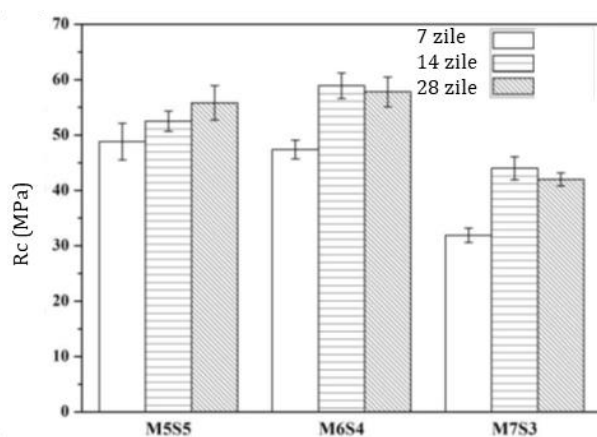


Fig. 2.16. Efectul raportului praf de marmură/zgură de furnal asupra rezistenței la compresiune [110]

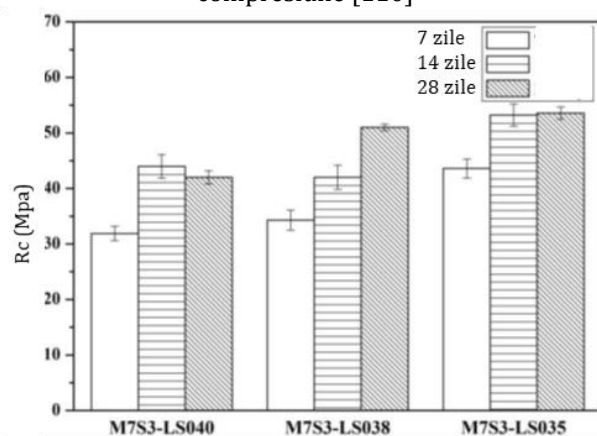


Fig. 2.17. Efectul raportului praf de marmură/zgură de furnal asupra rezistenței la compresiune [110]

Cea mai bună rezistență la compresiune s-a obținut pentru un raport praf de marmură/zgură de furnal 60:40 și un raport lichid/solid=0,40. Odată cu scăderea raportului lichid/solid=0,35, a crescut rezistența la compresiune, deși cele trei betoane geopolimere studiate aveau același raport praf de marmură/zgură de furnal 70:30.

Tipuri de activatori alcalini

Activatorii utilizați la realizarea materialelor activate alcalin, conform literaturii de specialitate, sunt: hidroxizii alcalini, silicații alcalini, carbonații alcalini, sulfații alcalini etc. Cei mai utilizați, în cercetările efectuate până în prezent, sunt o combinație de Hidroxid de sodiu (NaOH) sau de potasiu (KOH) și silicatul de sodiu (Na_2SiO_3) sau potasiu (K_2SiO_3) [117].

Soluțiile de activare joacă un rol-cheie în procesul de reacție și proprietățile finale ale geopolimerului [117], [118].

Conform studiilor efectuate de către Palomo și colab. (1999) [44] se apreciază că tipul de lichid alcalin joacă un rol important în procesul de polimerizare. Reacțiile sunt mai puternice atunci când lichidul alcalin conține silicat solubil (silicat de sodiu sau potasiu), comparativ cu utilizarea numai de hidroxizi alcalini. De asemenea, Xu și van Deventer (2000) [47] au confirmat că un amestec de soluție de silicat de sodiu și soluție de hidroxid de sodiu a îmbunătățit reacția dintre materialul sursă și soluție. În plus, după un studiu al geopolimerizării a șaisprezece minerale naturale cu structură de tip Al-Si, au descoperit că, în general, soluția de NaOH a produs o dizolvare a mineralelor mai mare decât soluția KOH.

Reacția de geopolimerizare începe imediat când se adaugă activatorul chimic la materiile prime bogate în aluminiu și siliciu. Materialele bogate în Al și Si, activate de hidroxizi (NaOH sau KOH) sau silicați (Na_2SiO_3 sau K_2SiO_3), în condiții de pH ridicat, sunt clasificate în general ca materiale activate alcalin [117].

Hidroxizii

Hidroxizii de sodiu (NaOH) și potasiu (KOH) sunt cel mai des folosiți ca activatori alcalini. Hidroxizii de litiu, rubidiu și cesiu au o aplicare limitată pe scară largă, din cauza costului mare precum și a solubilității relativ scăzute a LiOH în apă (puțin sub 5,4 mol / kg H_2O la 25°C) [119]. Prin comparație, hidroxizii de sodiu și potasiu sunt solubili în apă până la concentrații care depășesc 20 mol / kg H_2O la 25°C [120], iar concentrațiile care depășesc 5 mol / kg H_2O sunt utilizate pe scară largă în studii legate de activarea alcalină, în special atunci când se folosește ca precursor cenușa zburătoare de clasa F.

Hidroxidul de sodiu (NaOH) este produs predominant prin procedeul clor-alkalin, în paralel cu Cl₂. Aceasta are implicații ecologice importante pentru utilizarea sa în activarea alcaliilor, atât în ceea ce privește emisiile de gaze cu efect de seră, consumul de energie electrică, cât și în ceea ce privește emisiile altor componente, cum ar fi mercurul, care este uneori utilizat în acest proces. În mod similar, hidroxidul de potasiu este produs prin electroliza soluțiilor KCl.

Capacitatea medie de căldură a soluției de NaOH este aproximativ egală cu cea a apei [121], această cantitate de căldură fiind suficientă pentru a ridica temperatura apei cu peste 90°C. În majoritatea cazurilor, căldura va fi pierdută în împrejurimi și/sau disipată prin vaporizarea unei soluții. Cu toate acestea, o astfel de creștere a temperaturii care are loc într-o soluție extrem de caustică va trebui să fie luată în considerare și monitorizată cu atenție la o producție industrială.

Eflorescența (în special datorită formării de carbonat alb sau de bicarbonat) este, de asemenea, o problemă cunoscută în cazul lianților activați alcalini cu o concentrație prea mare de soluții de hidroxid, unde excesul de alcalii reacționează cu CO₂ atmosferic. Acest lucru este inestetic, dar nu întotdeauna dăunător integrității structurale a materialului. Eflorescența este mai des întâlnită atunci când se utilizează NaOH decât KOH.

Analiza și modelarea proprietăților termodinamice ale soluției alcaline de NaOH a fost definită cu câteva decenii în urmă [122]. Această soluție este cea mai ieftină și cea mai disponibilă dintre hidroxizi. Astfel, NaOH este cel mai folosit activator de hidroxid în sinteza materialelor activate alcalin [9], [123]. Pentru o soluție de hidroxid de sodiu cu concentrație 8 molar, valoarea pH-ului este de 13,32 la 23°C [9].

Alți autori, precum Alonso și Palomo, 2001; Chindaprasirt & Chalee, 2014; Chindaprasirt și colab., 2009; Somna și colab., 2011, [124], [125], [126], [127], în urma studiilor efectuate, au afirmat că rezistența la compresiune a betoanelor activate alcalin crește odată cu creșterea în concentrație a hidroxidului de sodiu (NaOH). Prin creșterea concentrației de NaOH are loc extracția unei cantități mai mari de Si și Al din cenușă zburătoare sau metakaolin [124], [125], [126], [127]. Conform studiului efectuat de către Chindaprasirt & Chalee (2014) [125], soluția de NaOH a dus la o îmbunătățire a gradului de policondensare și o creștere a rezistenței la compresiune pe termen lung a betonului activat alcalin, iar coroziunea oțelului încastrat în betoanele activate alcalin tind să scadă, odată cu creșterea concentrației

de NaOH. Acest comportament al armăturilor de oțel era de așteptat, deoarece acestea sunt protejate prin formarea pe suprafața lor a unui film pasivant de oxizi, fenomen care este favorizat de un pH al betonului, poziționat în jurul valorii de 12.

Alonso și colab. (2001) [124] au studiat activarea alcalină a metakaolinului cu hidroxid de sodiu. Concluzia cercetării lor a fost că o creștere în concentrație a soluției activatoare peste 10M induce o întârziere în formarea polimerului alcalin, ca urmare a mobilității reduse a ionilor. Un exces al concentrației de hidroxid de sodiu provoacă o creștere a concentrației speciilor dizolvate la o etapă în care difuzarea speciilor în faza apoasă este redusă.

Hidroxidul de potasiu (KOH) poate fi achiziționat comercial sub formă de pelete cu o puritate de 97% -100%, care pot fi dizolvate într-o cantitate de apă în funcție de molaritatea dorită. Cercetările lor au arătat că KOH este mai mult alcalin decât hidroxidul de sodiu NaOH [128], dar formarea zeolitului are loc în materiale activate alcalin cu KOH, printr-un mecanism similar cu cel format în prezența NaOH. Metakaolinul are o reacție mai puțin rapidă în comparație cu soluția de NaOH [129]. Conform Fernández-Jiménez et al. (2006) [37], cationul K^+ are o dimensiune mai mare în comparație cu Na^+ și creează un rol regulator în cinetica reacțiilor, deoarece induce o viteză de cristalizare mai mică a zeoliților și, deci, o dezvoltare mai lentă a gelului prezeolitic.

Comparativ cu NaOH, deși KOH prezintă un nivel mai mare de alcalinitate, în realitate s-a constatat că NaOH prezintă o capacitate mai mare de a elibera monomerii de silicat și aluminat [13].

Silicații

Silicații de sodiu (Na_2SiO_3) și potasiu (K_2SiO_3) sunt cei mai utilizați ca activatori alcalini. Silicatul de litiu este insuficient solubil pentru a fi utilizat în majoritatea sistemelor ca activator alcalin, iar costurile ridicate și volumele de producție limitate în prezent de silicat de rubidiu și de cesiu restricționează utilizarea acestora pe scară largă.

Silicații alcalini sunt produși, în general, din săruri de carbonat și silice prin calcinare, apoi prin dizolvare în apă la raporturile dorite, ceea ce aduce consumul de energie asociat cu emisiile de CO_2 . Cu toate acestea, datorită conținutului relativ scăzut (în masă) de activator în majoritatea lianților activați cu alcalii, rata de emisie de CO_2 indusă de calcinarea carbonatelor este mult mai mică pe tona de liant decât procesul de emisii de CO_2 asociate cu producția de ciment Portland. [130].

În contextul geopolimerizării, cel mai important aspect al existenței unei distribuții a speciilor de silicați este reactivitatea dintre diferitele specii prezente. Operarea în paralel cu efectele formării oligomerului de silicat în soluții concentrate sunt reacțiile acido-bazice. Silicea monomerică, $\text{Si}(\text{OH})_4$, este cunoscută și sub numele de „acid ortosilicic” și se comportă ca un acid slab poliprotic în condiții alcaline.

Silicatul de sodiu (Na_2SiO_3) este cel mai des folosit în literatura de specialitate în activarea materialelor și în realizarea geopolimerilor, totodată. Acesta este mai ieftin și este produs în cantități substanțiale mai mari, în comparație cu alți silicați, precum silicatul de potasiu [39]. Acesta este utilizat pentru a crește rezistența la compresiune a betonului geopolimer, precum și la atacurile chimice [131].

Cercetările efectuate de Yang și colab. (2012) [132] au arătat că vâscozitățile soluțiilor de silicat de sodiu scad semnificativ, odată cu creșterea temperaturii. Cu toate acestea, solubilitatea unor faze de metasilicat de sodiu începe să scadă la temperatură ridicată, ceea ce înseamnă că încălzirea nu este garantată pentru a îmbunătăți pregătirea soluțiilor de activare din metasilicatele solide.

2.3.4. Tratamente termice. Influența tratamentului termic asupra reacției de geopolimerizare

Geopolimerii se pot realiza atât utilizând un tratament termic, cât și la temperatură ambientală [133].

Creșterea rapidă a rezistenței unui geopolimer se poate face cu ajutorul unui tratament termic, care poate fi cu abur sau prin uscare la diferite temperaturi crescute.

Astfel, putem spune că există două metode de realizare a betonului geopolimer: cu tratament termic, acesta fiind influențat de temperaturi și durată, și fără tratament termic, la o temperatură ambientală.

Conform literaturii de specialitate, s-a raportat că betonul geopolimer prezintă proprietăți mecanice foarte bune dacă este realizat cu un tratament termic la diferite temperaturi și durate de tratament. Unii cercetători, profitând de temperaturile ridicate din țările lor, au studiat comportarea betonului geopolimer fără tratament termic, la temperatura ambientală.

Deși tratamentul termic al geopolimerilor este efectuat în mod normal în cuptoare electrice, s-au identificat multe metode alternative de încălzire a geopolimerului pentru a obține rezultate bune.

În general tratamentul termic se efectuează în cuptoare electrice, dar în prezent sunt identificate diverse alte metode de încălzire a geopolimerului, metode care conduc la obținerea unor rezultate satisfăcătoare. De exemplu, încălzirea în cuptoare cu microunde permite reducerea tratamentului termic [134], [135]. Unii cercetători, exploatând avantajul climatic reprezentat prin temperaturi ridicate, au studiat posibilitatea de realizare fără tratament termic. O altă posibilitate ar fi o preîncălzire a soluției alcaline înainte de amestecare, care ar duce la o creștere a rezistenței betonului geopolimer [136]. Cu toate acestea, tratamentul termic realizat în cuptoare electrice este cea mai utilizată metodă pentru obținerea de geopolimeri în zilele noastre [137].

În urma cercetărilor efectuate pe betoane geopolimere s-a constatat că tratamentul termic la temperaturi cuprinse între 30÷90°C în primele 24 ore de la turnare, duce la o creștere rapidă a rezistenței la compresiune. De asemenea, s-a observat că rezistența la compresiune atinsă după 6 ore variază direct proporțional cu temperatura tratamentului termic, în intervalul 50°C - 90°C, înregistrându-se un vârf exoteric semnificativ, după aproximativ 0,5-1 ore de la întărire [138]. În ceea ce privește realizarea betonului geopolimer realizat pe bază de cenușă zburătoare caracterizat de un conținut scăzut de calciu, la temperatura camerei, s-a constatat că nu se înregistrează o reacție exotermă timp de 25 de ore de la turnare.

Efectul temperaturii de întărire

Conform cercetărilor realizate până în prezent, rezistențele la compresiune pentru cazul testării materialului la vârste fragede, sunt direct proporționale cu temperatura tratamentului termic până la 90°C. Un beton geopolimer realizat cu un tratament termic în prezența aburului, la 55°C, timp de 6 ore are o rezistență la compresiune de 12 MPa, iar în cazul tratamentului termic efectuat la temperatura de 90°C timp de 6 ore are o rezistență de 90 MPa [138].

Efectul timpului de întărire

Rezistențele mecanice ale betonului geopolimer cresc pe măsură ce crește vârsta materialului, mai pregnant în primele săptămâni după întărirea accelerată, dar rămân constante ulterior după aceea [138].

2.3.5. Analiză în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).

Analiza în infraroșu cu transformată Fourier sau FTIR reprezintă o tehnică prin care se obține un spectru de absorbție a unui solid. Pentru a converti datele brute într-un rezultat spectral real, este necesar să se treacă printr-o transformare Fourier.

În literatura de specialitate au fost realizate și prezentate numeroase studii în ceea ce privește mecanismul procesului de geopolimerizare, utilizându-se diferite tehnici analitice și instrumentale. Referitor la identificarea mecanismului de gelifiere din geopolimer la diferite intervale de timp, s-a utilizat analiza FTIR. În acest sens, contribuții majore au fost aduse de Provis și colab., Palomo și colab., Fernandez- Jiménez și colab [123], [139], [140], [141]. Conform lui Fernandez- Jiménez și colab. (2005a) [142] se consideră că formarea gelului geopolimer are loc în două etape, prin formarea de geluri bogate în aluminiu și siliciu. Astfel, mecanismul de geopolimerizare ar începe cu o primă fază în care se formează un gel bogat în alumina, ca urmare a dizolvării legăturii Al-O mai slabe în comparație cu legăturile Si-O. Deoarece concentrația de Si este mai mare decât Al, leșierea începe mai târziu, legătura Si-O fiind mai stabilă. În a doua fază Si-O a fost produsul major, ceea ce a condus la geopolimerizare. Rees și colab. (2007a) [140] au raportat mecanismul de geopolimerizare folosind analiza FTIR prin apariția inițială a unui nou vârf, la o lungime de undă de 1003 cm^{-1} . Astfel, formarea gelului bogat în aluminiu (gel A), devine un gel bogat în Si (gel B) reprezentat de apariția unui vârf la 1018 cm^{-1} . O explicație similară a fost oferită și de Rees și colab. [140] și de Muhammadi și colab. [139], folosind tehnica FTIR rezolvată spațial. Pentru a ajuta la înțelegerea formării și microstructurii gelurilor geopolimere, legăturile chimice de Si, Al, O, H și cationii alcalini au fost investigați prin spectroscopie în infraroșu prin transformată Fourier (FTIR).

Analiza FTIR reprezintă o metodă nedistructivă pentru a caracteriza microstructura materialelor prin măsurarea spectrului infraroșu de absorbție a unui solid, gaz sau lichid într-un interval de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [143]. Legăturile chimice care pot fi în geopolimeri caracterizate cu FTIR, conform literaturii de specialitate studiate sunt prezentate în Tabel 2.9. Majoritatea legăturilor apar în modelele FTIR în benzi largi sau sub formă de umere, în loc de vârfuri ascuțite, confirmând microstructura dezordonată a gelurilor geopolimere. Cea

mai distinctă bandă FTIR este Si-O-T (T = Si sau Al) bandă de vibrații asimetrică în intervalul $900-1300\text{ cm}^{-1}$ [144], [145], [146], [147], [148], [149], care este de obicei atribuit benzii principale de geluri geopolimere. Banda principală poate fi observată și în materiile prime, deoarece sunt bogate și în Si și Al, având un număr de undă mai mare sau aproape de 1000 cm^{-1} . S-a constatat că numărul de undă al benzii principale din materiile prime este întotdeauna mai mare decât cel din geopolimeri. Pentru a putea evidenția formarea gelurilor geopolimere, benzile caracteristice pentru materiile prime sunt întotdeauna comparate cu cele din geopolimeri. Astfel, are loc deplasarea benzii principale către un număr de undă inferior când se formează geopolimerul, cum ar fi schimbarea de la 1054 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} sau 1100 cm^{-1} în materii prime la un număr de undă mai mic de 1000 cm^{-1} [144], [150], [151]. Conform studiilor efectuate, banda formată în jurul valorilor de $840-900\text{ cm}^{-1}$ a fost atribuită legăturii Si-OH confirmând formarea gelului geopolimer prin aspectul său, fiind observat doar în geopolimeri, dar nu și în materiile prime [152], [144], [153], [154]. Vârfurile FTIR frecvent observate în geopolimeri includ benzile în jur de 1440 cm^{-1} care reprezintă bicarbonat de sodiu, și în jur de 3500 și 1600 cm^{-1} , pentru apă, respectiv, legături O-H. Bicarbonatul de sodiu se formează prin reacția dintre Na^+ și CO_2 atmosferic prin expunerea geopolimerilor la aer [152], [142], [155]. Întărirea probelor geopolimere este evidențiată prin scăderea benzilor caracteristice pentru apă, aceasta fiind eliminată prin pori [142], [152]. Celelalte benzi enumerate în Tabel 2.9. sunt de obicei foarte slabe, unele neputând fi observate la toți geopolimerii sau pentru a putea fi identificate trebuie să se aplice tehnici de analiză de deconvulsie spectrală, cum ar fi banda pentru zeoliți [142]. Există unele contradicții în interpretarea benzilor FTIR în literatura de specialitate. Banda centrată în jurul a 870 cm^{-1} de exemplu, a fost atribuită întinderii simetrice Al-O în tetraedre de către Andini și colab. (2008) [156], dar este de obicei atribuit legăturii Si-OH în celelalte studii [154], [153], [152]. Cu toate aceste contradicții, raportările din literatura de specialitate sunt în acord cu faptul că aspectul benzii centrate în jurul a 870 cm^{-1} poate fi folosit pentru a indica formarea gelurilor geopolimere.

Tabel 2.9. Atribuirea benzilor IR din structura geopolimerilor conform literaturii de specialitate

Legătura	Număr de undă (cm ⁻¹)	Referință
Vibrații de alungire simetrică și asimetrică a legăturii O-H din apă	~3500 și ~1600	[142], [152]
Vibrații de deformare H-O-H din apă	3445	[157]
Vibrații de alungire asimetrică a legăturii O-H din apă	3400÷3650	[158]
	1650	[159]
	1640	[139]
Vibrații de alungire ale legăturii C-O din ionul carbonat	~1440÷1453	[36] [155]
Vibrație asimetrică a legăturilor O-C-O în carbonați	1418	[160]
Vibrații de alungire asimetrică a legăturii Al-O	~1400	[149]
Vibrații de deformare asimetrică a unghiurilor Si-O-Al	1180	[147]
	990	[161]
Vibrații de deformare T-O (unde T=Si sau Al) și reprezintă legături de silicați tetraedrici	940	[160]
Vibrații de deformare asimetrică a unghiurilor Si-O-Si (din cuarț și mult)	1100	[141]
Vibrații de deformare a unghiurilor Si-O-T (T=Si sau Al din gelul alumino silicatic)	1025÷1091	[162]
Vibrații de deformare asimetrică a unghiurilor Si-O-T (T=Si sau Al)	900÷1300	[144], [145], [146], [147], [148], [149]
Si-O/Al-O a rețelei aluminosilicat care reflectă formarea gelului de aluminosilicat amorf în sisteme binare	1015	[163]
Vibrații de alungire a legăturii Si-OH	840÷900	[144], [153], [154], [152]
Vibrații de alungire a legăturii Si-O	~800÷810	[152], [140]
Vibrații de alungire a legăturii Al-O din AlO ₄	750-900	[164], [165], [140] [161]
	680	[144]
Vibrații de deformare Si-O-Al	700	[166]
Vibrații de alungire a legăturii Al-O	667	[167]
Vibrații de alungire a legăturii Si-O	575	[168]
	530	[157]
Vibrații de deformare a unghiurilor Si-O-Al	569	[165]
Vibrații de deformare Si-O-T (T=Si sau Al) încovoiere	540÷555	[169]
Vibrații de alungire a legăturii T-O (T=Si sau Al)	475	[152], [140]
Vibrații de deformare O-Si-O	454	[142]

2.4. Proprietățile materialelor geopolimere activate alcalin

2.4.1. Factorii care influențează proprietățile materialelor geopolimere activate alcalin

Este foarte dificil pentru a numi cu exactitate toți factorii care influențează proprietățile materialelor geopolimere activate alcalin sau care este cuantificarea influenței fiecăruia în parte. Conform literaturii de specialitate, principalii factori care influențează proprietățile materialelor geopolimere sunt:

- Tipul de materii prime și conținutul procentual de Si și Al al acestora
- Raportul dintre Si și Al
- Tipul de activator alcalin folosit
- Molaritatea soluției de NaOH sau KOH utilizată
- Raportul masic dintre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$
- Durata și temperatura tratamentului termic
- Vârsta de testare a materialului geopolimer.

2.4.1.1. Raportul siliciu-alumină (Si/Al) al materiilor prime

Raportul de Si/Al este un factor semnificativ, care afectează gradul de cristalizare și reacție cu activatorii alcalini [170], formând faze amorfe până la semi-cristaline. Atât polisialatul-siloxo (Si/Al=2), cât și polisialatul-diloxo (Si/Al=3) au oferit o bună rezistență a geopolimerilor. Polisialatul-siloxo (Si/Al=2) pare a fi format mai repede și are o rezistență la compresiune mai mică decât polisialat-diloxo (Si/Al=3). Grupul monomeric al $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ și $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ se formează în mod normal mai târziu decât speciile Si și Al, deoarece oligomerii mici de silicat de aluminiu pot îmbunătăți formarea geopolimerului [171].

S-a raportat că geopolimerii pe bază de metacaolin obțin o rezistență la compresiune satisfăcătoare cu un raport Si/Al de $1,9 \div 3$, în timp ce raportul adecvat pentru geopolimeri pe bază de cenușă zburătoare este de aproximativ $2 \div 4$ [13], [172]. Prin aceasta, se poate presupune că raportul efectiv Si/Al, atât pentru geopolimerii pe bază de cenușă zburătoare, cât și pentru cei pe bază de metacaolin, ar trebui să fie între $2 \div 3$.

2.4.1.2. Concentrația soluției de NaOH și a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

Având în vedere faptul că KOH este mai scump decât NaOH, majoritatea studiilor au fost făcute folosind un amestec de Na_2SiO_3 și NaOH ca soluție activatoare.

Concentrația activatorului are un efect semnificativ asupra rezistenței la compresiune a geopolimerului. Concentrația ideală a activatorului crește rezistența geopolimerului. Vârsta și temperatura de întărire a geopolimerului sunt alte variabile care au un efect asupra rezistenței la compresiune a acestuia. Totuși, pentru ca acești factori să fie exploatați la maxim, trebuie să fie identificate concentrațiile optime pentru materia primă folosită care conduce la obținerea unor rezultate mecanice (maxim posibile de atins) superioare. Pentru ca aceste variabile să fie eficiente, trebuie să fie prezentă o concentrație suficientă de activator în timpul geopolimerizării, deoarece concentrația de NaOH are un efect mai mare asupra valorilor rezistenței la compresiune decât asupra întăririi și timpului de întărire [173], [174], [175].

O soluție alcalină obișnuită utilizată în betoanele geopolimere pe bază de cenușă zburătoare este formată din amestecarea silicatului de sodiu cu hidroxidul de sodiu sau de potasiu pentru a forma o soluție cu concentrații molare de hidroxid de sodiu între 7 și 10 M. Combinația de NaOH și silicat de sodiu (Na_2SiO_3) este cea mai potrivită pentru activatorul alcalin, deoarece silicatul de sodiu conține siliciu parțial polimerizat și dizolvat, care reacționează mai ușor. S-a constatat că geopolimerii cu rezistență mai mare ar putea fi creați atunci când raportul dintre silicatul de sodiu și hidroxidul de sodiu ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) este între 0,67 și 1,00 [86].

De asemenea, s-a raportat că o concentrație molară ridicată de hidroxid de sodiu (10÷20 M) produce un material geopolimer cu cea mai mare rezistență la compresiune. Este posibil ca, datorită molarității mai mari, să se obțină rezistențe la compresiune mai mari, deoarece eliberarea ionilor de siliciu și aluminiu este mai puternică. Prin urmare, s-a concluzionat că, pentru a obține un geopolimer de înaltă rezistență pe bază de cenușă zburătoare, raportul silicat de sodiu/hidroxid de sodiu ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) trebuie să fie cuprins între 0,67 până la 1,00, cu o concentrație molară de hidroxid de sodiu (NaOH) de cel puțin 10 M.

Lucrările raportate în literatura de specialitate au arătat că raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ are un efect important asupra proprietăților

mecanice ale lianților geopolimeri [44], [71]. Al Bakri et al. (2014) au studiat efectul raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ asupra rezistenței la compresiune a geopolimerului pe bază de cenușă zburătoare. S-a concluzionat că, prin creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de la 0,6 la 1,00, rezistența la compresiune a crescut, rezistența maximă la compresiune obținându-se pentru raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ este egală cu 1,00 [176]. Morsy et al. (2014) [177] au studiat efectul rapoartelor $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 și 2,5 asupra rezistenței mortarului geopolimeric pe bază de cenușă zburătoare. Cea mai mare valoare a rezistenței la compresiune a fost obținută atunci când raportul a fost egal cu 1,0 iar creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ a determinat o scădere a rezistenței la compresiune.

Chindaprasirt și colab.(2007) [178] au arătat că, pentru a obține proprietăți mecanice ridicate în liantul geopolimer rezultat raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ trebuie să fie între $0,6 \div 1,0$. Davidovits a demonstrat că atunci când concentrația de NaOH este sub 5M, efectul silicaturii este mai mare. Álvarez- Ayuso și colab. (2008) [179] au arătat că atunci când concentrația de NaOH este mai mare, geopolimerizarea poate fi realizată chiar și fără silicatul de sodiu solubil. Rangan și colab. (2005) a propus $0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$ și $15 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 17,5$ ca raporturi optime de oxid în soluția de activare pentru a obține performanțe îmbunătățite în betonul geopolimer. Provis și colab. (2009) [38] au afirmat că, dacă raportul de masă activator la liant este între $0,6 \div 0,7$, iar activatorul are un raport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ în intervalul $1 \div 1,5$, liantul geopolimer rezultat, conferă proprietăți mecanice mai bune. Cu toate acestea, Sindhunata și colab. (2006) [180] au raportat că un conținut de silicat solubil ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} > 2$, unde M este ion alcalin) poate reduce reactivitatea din amestecurile activate alcalin, deoarece concentrația speciilor de silicat ciclic poate inhiba condensarea suplimentară a ionilor de aluminiu.

Rezistența la compresiune a geopolimerului crește, în general, odată cu creșterea concentrației specifice a activatorilor alcalini [181], [47]. O concentrație mai mare dă naștere unei formări mai puternice de perechi de ioni și asigură un proces de poli-condensare mai complet și mai rapid al interfeței particulelor [182], îmbunătățind dizolvarea materialelor cu conținut de siliciu și aluminiu în prezența activatorilor [183]. Cu toate acestea, o concentrație prea mare ar putea duce la o creștere a structurii coagulate [124], provocând o lucrabilitate mai mică cu un comportament de întărire rapid [184]. Deși dizolvarea și hidroliza au fost accelerate, apare o poli-condensare incompletă a sistemului [185]. Concentrația alcalină optimă poate varia, de asemenea, în funcție

de un număr mare de condiții și factori, cum ar fi proprietățile specifice ale materiilor prime, raportul activator alcalin/materie primă, raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, temperatura de întărire sau chiar vârsta de testare. În plus, concentrația soluției de NaOH între 10 și 15 molari (M) și un raport greutate materie primă/greutate soluție de Na_2SiO_3 de 30 până la 50% sunt utilizate în mod obișnuit în sinteza geopolimerilor [186], [187].

Raportul de masă al soluției alcaline și al materiei prime este utilizat pe scară largă în sinteza geopolimerilor pentru a defini atât dozajul alcalin, cât și conținutul de apă. În majoritatea cazurilor, s-a folosit cenușă zburătoare și raportul a fost numit raport activator alcalin-cenușă zburătoare (A/FA). Barbosa și colab. (1999) [188] au analizat efectul raportului A/FA asupra dezvoltării rezistenței prin utilizarea soluției de NaOH 10 M ca soluție alcalină cu un raport A/FA=0,34÷0,46. S-a observat că rezistența la compresiune a crescut atunci când raportul A/FA a crescut până la 0,40. Raportul A/FA prea mare ar putea duce la o scădere a concentrației pe măsură ce s-a format mai mult carbonat de sodiu și a obstrucționat procesul de geopolimerizare [189]. S-a constatat că, în funcție de tipul materialelor sursă de alumină-silicat, raportul A/FA recomandat ar putea fi între 0,35÷0,50 pentru a avea o bună rezistență la compresiune, cât și o lucrabilitate bună [190], [191].

O cercetare efectuată în 2011 a studiat efectele a șase molarități diferite de NaOH (6, 8, 10, 12, 14 și 16 M) asupra rezistenței la compresiune, absorbției de apă, porozității și densității probelor de geopolimeri [192]. Din Fig. 2.18. se poate vedea cu ușurință că cele mai mari rezistențe la compresiune au fost înregistrate în a șaptea zi de testare pe probe cu concentrații de 12 M NaOH [192].

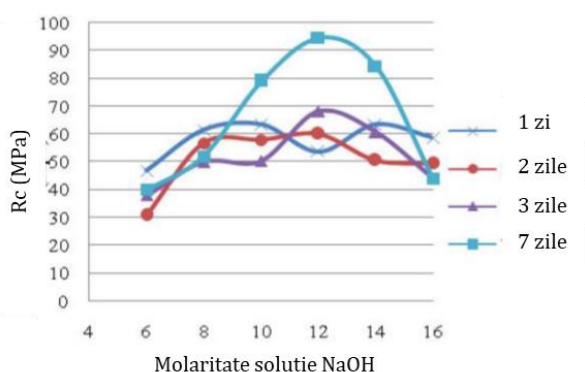


Fig. 2.18. Rezistența la compresiune cu diferite molarități de NaOH [192]

Un alt studiu a arătat că, odată cu creșterea raportului dintre hidroxid de sodiu și silicat de sodiu de la 1 la 2,5 și creșterea concentrației molare de NaOH de la 8 la 16 M, a crescut rezistența la compresiune a geopolimerilor pe bază de cenușă zburătoare [73]. Pentru a demonstra acest lucru, un beton geopolimer cu un raport soluție alcalină/cenușă zburătoare = 0,35 și NaOH de diferite concentrații molare, a fost testat. Se poate vedea din Fig. 2.19. și Fig. 2.20. că, odată cu creșterea raportului dintre hidroxidul de sodiu și silicatul de sodiu și a creșterii concentrației molare a NaOH, a crescut rezistența la compresiune pentru toate probele. Cea mai mare rezistență la compresiune s-a obținut pentru o concentrație NaOH(16M) și un raport hidroxid de sodiu/silicat de sodiu cuprins între 1,5 și 2,0. Vora și Dave (2013) [193] au concluzionat că o creștere a raportului hidroxid de sodiu/silicat de sodiu și o concentrație molară a hidroxidului de sodiu mai mare, au ca rezultat o rezistență la compresiune mai mare.

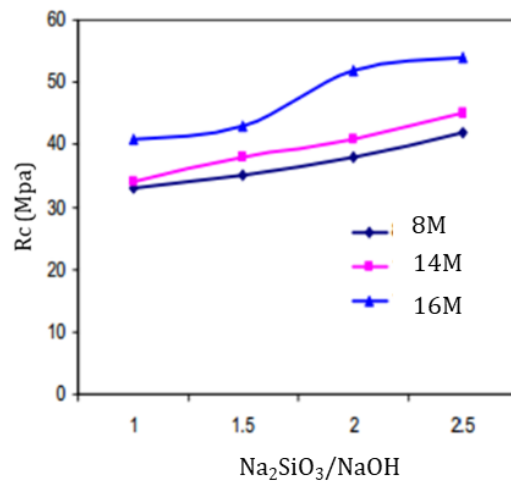


Fig. 2.19. Variația rezistenței la compresiune pentru diferite raporturi NaOH/Na₂SiO₃ cu diferite concentrații de NaOH , un raport soluție alcalină/cenușă zburătoare= 0,35 și superplastifiant 2% [194]

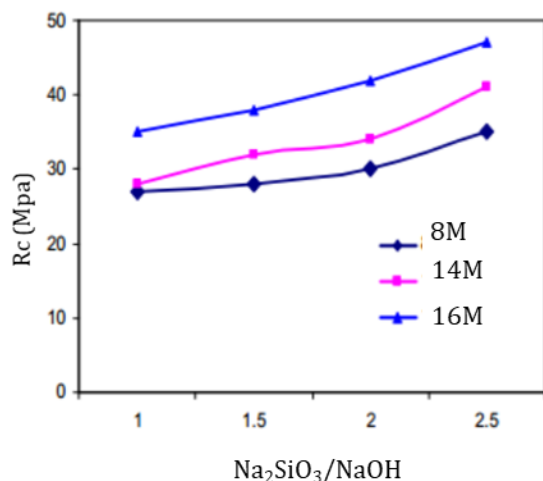


Fig. 2.20. Variația rezistenței la compresiune pentru diferite raporturi NaOH/Na₂SiO₃ cu concentrații diferite de NaOH, un raport soluție alcalină/cenușă zburătoare= 0,40 și superplastifiant 2% [194]

Hardjito și Rangan (2005) [71] au studiat efectul concentrației de NaOH asupra rezistenței la compresiune a betonului geopolimer. Ei au realizat patru betoane geopolimere pe bază de cenușă zburătoare, cu diferite raporturi silicat de sodiu/hidroxid de sodiu cu o concentrație molară de NaOH de 8 și 10M. Betoanele geopolimere realizate au fost testate la vârsta de 7 zile, acestea fiind supuse după turnare unui tratament termic timp de 24 ore la o temperatură de 60°C.

Tabel 2.10. Rezistențe la compresiune a betonului geopolimer utilizând diferite concentrații NaOH și rapoarte Na₂SiO₃/NaOH [71]

Rețeta	Concentrația soluției de NaOH	Raport Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Rezistența la compresiune (MPa), la 7 zile cu un tratament termic de 24h la 60°C
1.	8M	0.4	17
2.	8M	2.5	57
3.	10M	0.4	48
4.	10M	2.5	67

În tabelul de mai sus este prezentată o comparație între amestecurile 1 și 2 cu o concentrație NaOH-8M cu amestecurile 3 și 4 cu o concentrație NaOH-10M. Pentru amestecurile 1 și 2, deși concentrația de NaOH (8M) este aceeași, în amestecul 2 raportul Na₂SiO₃/NaOH este mai mare decât în amestecul 1. Această creștere a raportului Na₂SiO₃/NaOH a dus la o creștere a rezistenței la compresiune a amestecului 2 față de 1. La fel între amestecurile 3 și 4 se observă

aceeași creștere a rezistenței la compresiune odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de la 0,4 la 2,5, deși concentrația de NaOH a fost aceeași (10M).

Așa cum se poate observa în tabelul de mai sus, rezistența la compresiune crește odată cu creșterea concentrației de NaOH și a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

2.4.2. Influența materiei prime și a tratamentului termic asupra proprietăților fizico-mecanice

2.4.2.1. Efectele tratamentului termic asupra proprietăților geopolimerului

Cercetările efectuate pe pastă geopolimeră și mortare cu un tratament termic (între 30°C și 90°C) au demonstrat o creștere a reacției chimice, ducând la o creștere a rezistenței la compresiune încă de la vârste fragede [32]. Unii cercetători [195] sunt de părere că expunerea materialului la o temperatură de tratament peste 90°C va determina obținerea unui geopolimer cu o structură poroasă ca urmare a pierderii rapide a apei din amestec, ceea ce va avea drept consecință o posibilă scădere a performanțelor mecanice. Această structură, caracterizată de existența concomitentă a porilor, fisurilor și/sau micro-cavităților va avea un impact negativ direct asupra performanțelor mecanice ale materialului.

Prin urmare, se apreciază că temperatura tratamentului termic este un factor important de influență asupra rezultatelor mecanice. Pierderea rapidă de umiditate ar putea duce, de asemenea, la formarea de micro-cavități. Intervalul de temperatură de $40^\circ\text{C}\div 80^\circ\text{C}$ îmbunătățește proprietăți mecanice, dar temperatura optimă din punct de vedere economic variază între 40°C și 60°C [197], [198].

Temperatura optimă pentru realizarea tratamentului termic care îmbunătățește procesul de geopolimerizare și conduce la dezvoltarea unei microstructuri geopolimerice adecvate se apreciază că este cuprinsă în intervalul $60^\circ\text{C}\div 75^\circ\text{C}$ [196].

În urma cercetărilor efectuate, s-a constatat că se obține o rezistență la compresiune bună atunci când temperatura de tratament termic este cuprinsă între $60^\circ\text{C}\div 70^\circ\text{C}$, în timp ce temperaturi cuprinse în intervalul de $80^\circ\text{C}\div 90^\circ\text{C}$ conduc la o scădere a rezistenței betonului geopolimer.

Tabel 2.11. Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic

Molaritate / Soluții alcaline		Tip	Rc (MPa)	Zile	Materie primă (%)	Tratament termic		Ref
						°C	ore	
CENUȘĂ ZBURĂTOARE (FA)								
NaOH (12.5)	Na ₂ SiO ₃	P	95	28	FA(100) clasa F	85	20	[199]
NaOH (15)	Na ₂ SiO ₃	P	92.1	7	FA (100) clasa F	75	168	[185]
KOH (7)	Na ₂ SiO ₃	P	71.2	3	FA (100) clasa F	85	24	[200]
NaOH (12)	Na ₂ SiO ₃	P	67	7	FA (100) clasa F	60	24	[192]
NaOH (-)	Na ₂ SiO ₃	P	63	28	FA (100) clasa C	75	8	[201]
Na ₂ OH (-)	-	P	45.0	28	FA (100) clasa F	60	678	[202]
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	P	42.0	28	FA (100)	65	48	[203]
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	P	34.0	7	FA (100)	65	6	[135]
NaOH (12)	Na ₂ SiO ₃	P	34.4	7	FA (100)	70	24	[198]
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	P	25.0	7	FA (100)	70	24	

În Tabel 2.11. sunt prezentate rezistențele la compresiune ale unor geopolimeri realizați cu diferite materii prime, soluții alcaline și durate de tratament termic și temperaturi, raportate de diverși cercetători. Se poate observa că această clasificare s-a făcut, conform literaturii de specialitate, în primul rând, după materiile prime utilizate (cenușă zburătoare, metacaolin, praf de marmură, amestec cenușă zburătoare cu zgură); după tipul de geopolimer (pastă, mortar, beton) și nu în ultimul rând, după rezistențele la compresiune obținute. Așa cum se poate observa în Tabel 2.12., rezistența la compresiune pentru un mortar testat la vârsta de 90 zile, utilizând aceeași temperatură de 90°C și aceeași durată de 24 ore, având aceeași materie primă cenușă zburătoare, a fost mai mare pentru o concentrație NaOH - 14M comparativ cu o concentrație 8M.

Tabel 2.12. Rezistențele la compresiune ale mortarelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic

Molaritate / Soluții alcaline		Tip	Rc (MPa)	Zile	Materie primă (%)	Tratament termic		Ref.
						°C	ore	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	M	89	90	FA (100)	90 (cuptor)	24	[71]
KOH (7)	Na ₂ SiO ₃	M	72.3	3	FA (100) clasa F	85	24	[200]
NaOH (12)	-	M	70.4	28	FA (100) clasa F	85	20	[36]
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	M	68	90	FA (100)	90 (cuptor)	24	[71]
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	M	42	3	FA (100)	60 (abur)	24	[71]

Rezistența la compresiune cea mai mare a betoanelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare, testate la vârsta de 7 zile, așa cum se prezintă în Tabel 2.13., s-a obținut utilizând o concentrație a soluției NaOH -14M, și o temperatură a tratamentului termic de 90°C.

Tabel 2.13. Rezistențele la compresiune ale betoanelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic

Molaritate / Soluții alcaline		Tip	Rc (MPa)	Zile	Materie primă (%)	Tratament termic		Ref.
						°C	ore	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	B	17	7	FA (100)	60 (cuptor)	24	[71]
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	B	20	7	FA (100)	30 (cuptor)	24	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	B	57	7	FA (100)	60 (cuptor)	24	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	B	66	7	FA (100)	90 (cuptor)	24	[71]
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	44	7	FA (100)	30 (abur)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	55	7	FA (100)	45 (abur)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	59	7	FA (100)	60 (abur)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	65	7	FA (100)	75 (abur)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	71	7	FA (100)	90 (cuptor)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	49	7	FA (100)	30 (cuptor)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	68	7	FA (100)	60 (cuptor)	24	
NaOH (14)	Na ₂ SiO ₃	B	70	7	FA (100)	90 (cuptor)	24	

2.4.2.2. Rezistențe la compresiune a geopolimerilor realizați cu tratament termic

Omar și colab. (2015) [204] au prezentat rezultatele obținute la rezistența la compresiune ale unor materiale geopolimere testate la diferite vârste, după ce au fost supuse anterior unui tratament termic (60°C timp de 24 de ore) (Fig. 2.22.). Geopolimerii au fost realizați utilizând ca materii prime cenușă zburătoare, piatră zdrobită (D) și zgură de oțel, soluție de silicat de sodium (Na_2SiO_3) și soluție de hidroxid de sodiu (NaOH).

După cum se poate vedea din Fig. 2.21., rezistența la compresiune a crescut odată cu molaritatea (de la 10M la 16M), precum și cantitatea de cenușă zburătoare din amestec a crescut de la 350 kg/mc la 450 kg/mc, deși anterior toți geopolimerii aveau un tratament termic timp de 24 de ore la o temperatură de 60°C.

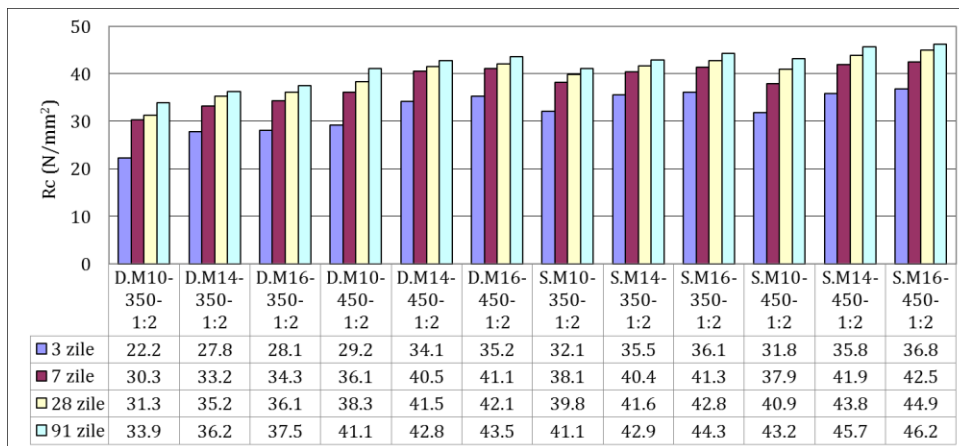


Fig. 2.21. Rezistențe la compresiune ale unor geopolimeri realizați cu tratament termic (60°C, 24h) [204]

Rezistențele la compresiune ale geopolimerilor realizați cu un tratament termic de 60°C, și o durată de 72 ore, la diferite vârste de testare, sunt prezentate în (Fig. 2.22.). Betonul geopolimer a fost realizat utilizând ca materii prime cenușă zburătoare, NaOH(2M) și Na_2SiO_3 [71].

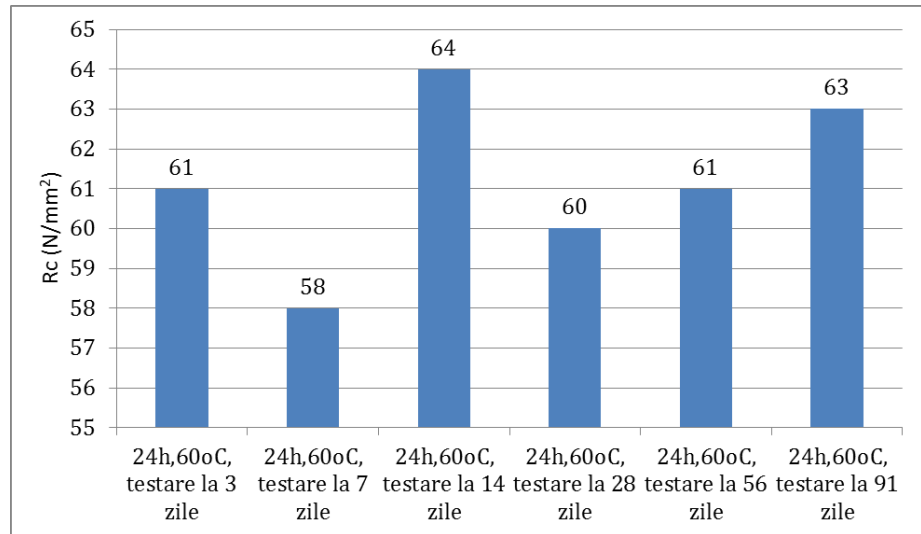


Fig. 2.22. Rezistența la compresiune a unui geopolimer realizat cu un tratament termic (60°C, 24h) în funcție de vârsta de testare [71]

De asemenea, rezultatele obținute la rezistența la compresiune pentru geopolimerii obținuți din cenușă zburătoare, NaOH(2M), Na₂SiO₃, nisip fin, testate la 7 zile, după ce au fost supus unui tratament termic de 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 ore, la o temperatură de 60°C sunt prezentate în Fig. 2.23.

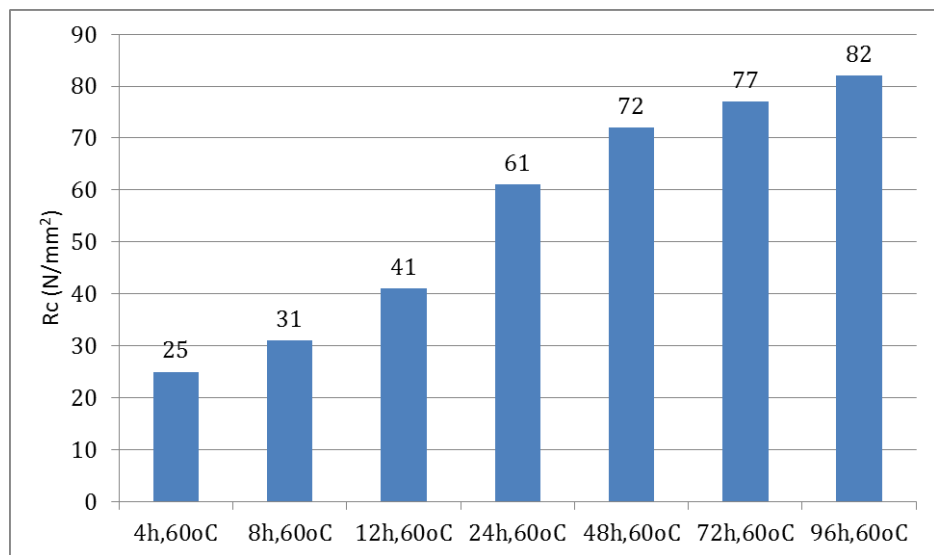


Fig. 2.23. Rezistențe la compresiune a unui geopolimer cu un tratament termic la o temperatură de 60°C, cu durate diferite de tratament termic, la vârsta de 7 zile

Se poate observa din Fig.2.23 că o creștere a duratei tratamentului termic duce la o creștere a rezistenței la compresiune, pentru aceeași rețetă. Astfel, rezistența la compresiune a crescut de 3 ori (de la 25 MPa obținută pentru un tratament termic de 4 ore la 60°C, la 82 MPa la aceeași temperatură, dar timp de 96 de ore). Pe baza diagramei (Fig. 2.23), se poate spune că rezistența la compresiune crește odată cu creșterea duratei tratamentului termic.

În cadrul studiilor efectuate, Al Bakri și colab. (2011) [192] au obținut o rezistență la compresiune de 67 MPa, folosind cenușă zburătoare (centrală din Malaezia) și NaOH (12M) și o temperatură de tratament termic de 60°C timp de 24 de ore. Pentru temperaturi de tratament termic peste 60°C, rezistența la compresiune a scăzut (70°C-35,41 MPa, 80°C-27,87 MPa) (Figura 2.24).

Patil și colab. (2014) [205] au obținut o rezistență la compresiune de 26,16 MPa la 7 zile și 36,2 MPa la 28 de zile pentru un geopolimer pe bază de cenușă zburătoare, cu un tratament termic la o temperatură de 60°C.

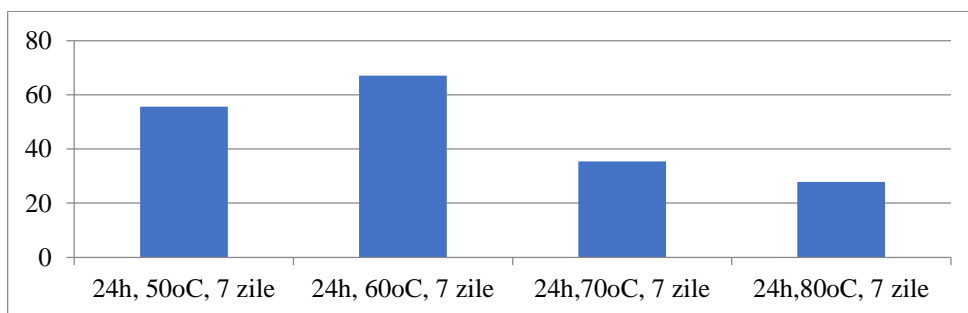


Fig. 2.24. Rezistența la compresiune ale geopolimerului cu o durată de tratament termic de 24 de ore, la temperaturi diferite de 50°C, 60°C, 70°C, 80°C la vârsta de 7 zile

În Fig. 2.25. se prezintă o sinteză a valorilor rezistenței la compresiune obținute pentru diferite materiale geopolimere activate alcalin, raportate de diverși cercetători, în funcție de procedura de tratament termic și de vârsta testării probelor. Fiecare cercetător a aplicat diferite temperaturi și durate de tratament termic, diferite tipuri de soluții alcaline, precum și anumite materii prime cu caracteristici diferite.

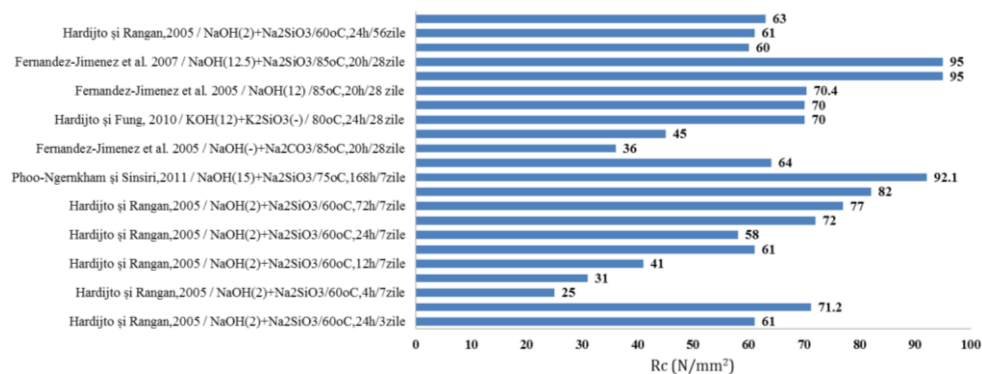


Fig. 2.25. Rezistența la compresiune ale geopolimerilor, raportată de diverși cercetători, în funcție de tratament termic și vârsta de testare

2.4.2.3. Rezistențe la compresiune a geopolimerilor realizați fără tratament termic

Din literatura de specialitate analizată, anumiți cercetători au studiat rezistența la compresiune a unor betoane geopolimere, fără tratament termic. Hu et al. (2008) [206] au obținut o rezistență la compresiune de 45 MPa, utilizând ca materie primă metacaolinul, la vârsta de 28 zile, iar Anuar et al. (2011) [207] au obținut o rezistență de 18 MPa, utilizând ca materie primă deșeu de hârtie – nămol, tot la vârsta de testare de 28 zile. (Fig.2.26.). Se poate observa că rezistența la compresiune, efectuată la o temperatură ambientală, utilizând aceleași soluții alcaline NaOH și Na₂SiO₃, la aceeași vârstă de testare 28 zile, este diferită, fiind influențată de materiile prime utilizate.

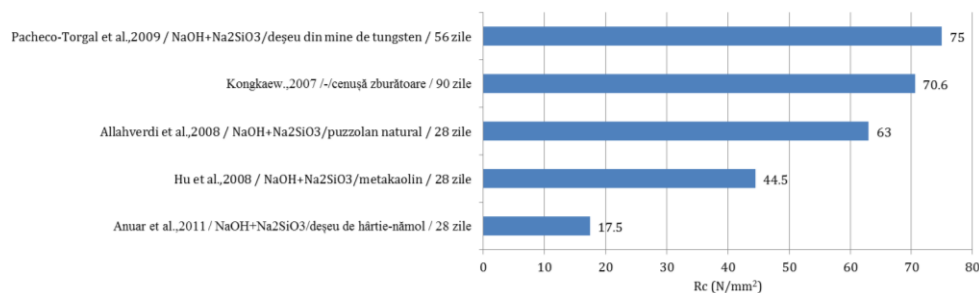


Fig. 2.26. Rezistențe la compresiune cu un tratament termic la o temperatură ambientală, raportată de diverși cercetători

2.4.3. Influența materiei prime și tratamentului termic asupra durabilității

Înainte ca betoanele geopolimere să poată fi realizate și introduse pe piața construcțiilor pe scară largă, în domenii de utilizare specifice, este necesară o înțelegere clară a caracteristicilor de durabilitate ale acestui nou tip de liant.

De asemenea, geopolimerul are avantaje suplimentare, resurse abundente de materii prime, o dezvoltare rapidă a rezistenței mecanice, durabilitate excelentă, rezistență ridicată la foc, rezistență superioară la substanțe chimice sau atac chimic. Aceste proprietăți au făcut ca geopolimerul să prezinte un mare interes pentru cercetare ca "un material ideal pentru dezvoltare durabilă" [208], [209], [14], [210].

S-a demonstrat că dezvoltarea rezistenței poate fi lentă în cazul betoanelor geopolimere din cenușă zburătoare cu conținut scăzut de calciu și că rata de creștere a rezistenței poate fi semnificativ crescută prin întărire termică [178], [211]. Așadar, este necesară efectuarea tratamentului termic al materialelor geopolimere pentru a obține o rezistență mecanică și o durabilitate crescută. Prezența apei și eliminarea acesteia prin evaporare joacă un rol major în vederea obținerii unui geopolimer fără fisuri. S-a demonstrat că polimerizarea pe o perioadă lungă de timp la temperaturi relativ ridicate duce la slăbirea structurii geopolimerului, deoarece o cantitate mică de apă trebuie să fie reținută pentru a asigura integritatea structurală și absența fisurilor [212]. În cazul geopolimerilor, temperatura și timpul de întărire joacă un rol semnificativ nu numai ca acceleratori ai reacției chimice, dar și determină amploarea acestei reacții [213]. Aceasta se datorează faptului că, la temperaturi scăzute, evaporarea precursorilor geopolimerului și a moleculelor de apă au loc simultan, împiedicând formarea de goluri și fisuri în interiorul materialului, crescând astfel rezistența la compresiune [212]. Acest lucru sugerează că o perioadă mai lungă de timp de întărire la temperaturi scăzute este preferabilă pentru sinteza geopolimerului cu rezistență mai mare la compresiune.

Sorptivitatea betonului este una dintre cele mai importante trăsături care caracterizează durabilitatea betonului, deoarece se referă la tendința betonului de a absorbi și de a transmite apa și alte lichide prin acțiunea de capilaritate. Testele de sorptivitate a apei oferă informații semnificative despre starea betonului, cum ar fi compoziția și caracteristicile fizice ale componentei cimentate și conținutul de aer antrenat.

În pofida superiorității betonului OPC în ceea ce privește mecanismul de capilaritate care limitează accesul apei în beton, betonul geopolimer a prezentat performanțe superioare de absorbție și de durabilitate atunci când a fost expus la diferite atacuri chimice. Această performanță reflectă stabilitatea matricei chimice a betonului geopolimer care oferă posibilitatea de realizare a unor materiale durabile în viitorul apropiat [214].

În urma cercetărilor efectuate și raportate în teza sa de doctorat, Albitar (2016) [214] arată că betonul geopolimer din cenușă zburătoare are un comportament mecanic și structural comparabil cu cel al betonului din ciment Portland obișnuit (OPC). Pentru o anumită rezistență la compresiune a betonului, proprietățile mecanice, durabilitatea, rezistența de aderență, rezistența la întindere și performanța structurală prezentate în cazul betonului geopolimer sunt ușor mai mari decât proprietățile betonului OPC. În mod similar, s-a demonstrat că betonul geopolimer pe bază de zgură granulată de topitorie de plumb prezintă proprietăți fizico-mecanice bune, dacă particulele de zgură sunt zdrobite la o dimensiune similară cu cea a cenușii zburătoare și a OPC. Alternativ, s-a demonstrat că zgura granulată de topitorie de plumb poate fi utilizată ca înlocuitor parțial al cenușii zburătoare.

Mecanismul de rupere prin îngheț-dezghet al betoanelor geopolimerice se bazează în principal pe teoria presiunii hidrostatice și osmotice. Geopolimerii au o rezistență scăzută la îngheț-dezghet atunci când au un raport Si/Al ridicat și o rezistență crescută la îngheț-dezghet în cazul unui raport Na/Al ridicat, deoarece geopolimerii cu un raport Si/Al ridicat prezintă o permeabilitate în general crescută, iar geopolimerii cu un raport Na/Al ridicat prezintă o permeabilitate scăzută. Rezistența la îngheț a betoanelor geopolimere se îmbunătățește odată cu creșterea conținutului de zgură. În plus, conținutul de echivalență Na_2O și modulul de activare au un efect mare asupra performanței la îngheț-dezghet și a proprietăților mecanice ale cimentului geopolimer. Cel mai important factor care influențează rezistența la îngheț a betoanelor geopolimere și determină creșterea presiunii de îngheț, precum și a presiunii osmotice în timpul procesului de îngheț-dezghet îl reprezintă gradul de saturație [215].

2.5. Aplicații ale materialelor geopolimere activate alcalin

Proprietățile geopolimerilor sunt: rezistența ridicată încă din primele zile, durabilitatea bună, rezistența la substanțe chimice, abilitatea de a imobiliza atomii toxici și beneficii precum consumul redus de energie și emisii de dioxid de carbon în producție.

Geopolimerii reprezintă un material strategic pentru o dezvoltare durabilă și o alternativă serioasă la cimentul Portland.

Conform literaturii de specialitate, datorită tratamentului termic necesar, acestor betoane ecologice de tip geopolimer este foarte dificil a se realiza elemente de construcții la fața locului. Acest inconvenient poate fi exclus prin realizarea elementelor de tip prefabricat. Astfel, elementele prefabricate din beton geopolimer au o gamă largă de utilizare, de la traverse de cale ferată și segmente de tunel din beton armat la tuburi de canalizare, elemente prefabricate pentru pavaj etc.

Tabel 2.14. Aplicații ale geopolimerilor în funcție de raportul Si:Al [216]

Raport Si:Al	Aplicație
Si:Al=1:1	- Dale - Ceramică - Protecție împotriva incendiilor
Si:Al=2:1	- Beton cu emisii reduse de CO ₂ - Gestionarea deșeurilor radioactive și toxice
Raport Si:Al	Aplicație
Si:Al=3:1	- Compozite rezistente la căldură cuprinsă între 200°C și 1000°C _a
Si:Al>3:1	- Materiale de etanșare pentru industrie

Tabel 2.15. Domenii de utilizare a geopolimerilor [217]

Domeniu	Aplicații
Inginerie civilă	- reducerea CO ₂ - betoane cu întărire rapidă - elemente prefabricate
Materiale de construcții	Cărămizi, pavele, gresie auto-glazurată, panouri acustice, conducte
Arheologie	Repararea și restaurarea monumentelor arheologice cu ajutorul geopolimerilor
Materiale compozite	Compozite structurale ceramice pentru industria aeronautică
Materiale rezistente la foc	Materiale compozite din fibre rezistente la foc și căldură Compozite din fibră de carbon
Materiale refractare	Matrițe refractare pentru turnarea metalelor din geopolimer refractar Betoane refractare

Tabel 2.15. Domenii de utilizare a geopolimerilor [217] (continuare)

Domeniu	Aplicații
Utilizarea deșeurilor	Folosirea cenușii zburătoare, a zgurii de cuptor pentru produse geopolimere
Materiale izolatoare	Încapsularea substanțelor radioactive periculoase
Altele	Vopsele, adezivi

Deși lipsa de cunoștințe, în special asupra comportamentului pe termen lung al geopolimerilor (care nu poate fi neglijat), un motiv important pentru dezvoltarea lentă a piețelor pentru geopolimeri este această viziune conservatoare a noilor materiale care sunt introduse pe piața construcțiilor. În consecință, nu se anticipează că geopolimerii vor furniza o cantitate semnificativă din nevoia globală de cimenturi într-un viitor apropiat. Cu toate acestea, o industrie a geopolimerilor se formează și crește numărul companiilor furnizoare de geopolimeri, pe baza activităților de cercetare din universități și institutele de cercetare. Deși nu există date concrete, ferme despre dimensiunea pieței, betonul geopolimer este acum utilizat în sectorul transporturilor din SUA și mai recent în Australia. Timpul scurt de întărire al betonului geopolimer îl poate face o soluție ideală pentru repararea autostrăzilor și pistelor aeroporturilor.

Pentru construcția Aeroportului Brisbane West Wellcamp, Australia, și a Clădirii Geopolimer Concrete Institute a Universității Queensland s-a utilizat beton geopolimer activat alcalin.

CONTRIBUȚIA PERSONALĂ

3. Ipoteza de lucru

În ceea ce privește modul de realizare a materialelor geopolimere la nivel mondial, unele lucruri sunt cunoscute cum ar fi că materiile prime utilizate trebuie să fie bogate în siliciu și aluminiu iar cei mai folosiți activatori alcalini utilizați sunt pe bază de Na_2SiO_3 și NaOH , dar există și numeroase controverse în ceea ce privește concentrația molară a soluției de NaOH , temperatura și durata tratamentului termic precum și raportul optim între $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

4. Metodologia generală

Metodologia generală a constat într-o cercetare teoretică și una experimentală. Cercetarea teoretică s-a realizat pe baza analizei și sintezei a peste 200 de referințe bibliografice.

Cercetarea experimentală prezentată în această teză de doctorat s-a desfășurat atât în cadrul laboratorului INCD-URBAN-INCERC, sucursala Cluj-Napoca, precum și în diferite laboratoare din cadrul Universității Tehnice Cluj-Napoca.

Programul experimental a constat în:

- identificarea materiilor prime locale bogate în Si și Al
- identificarea potențialilor substituenți ai cenușii zburătoare și posibilele adaosuri utilizate.
- identificarea tipurilor de activatori alcalini și raportul dintre aceștia
- identificarea molarității soluției de NaOH
- identificarea și stabilirea modului de realizare a geopolimerilor cu sau fără tratament termic, precum și stabilirea temperaturii tratamentului termic și durata acestuia.
- identificarea metodelor de testare
- teste experimentale pe materii prime: analiza și caracterizarea materiilor prime locale ce urmează a fi utilizate la obținerea pasteii/betonului ecologic (parametrii urmăriți: aspect, compoziție, masă volumică, distribuție granulometrică)
- realizarea de lianți ecologici cu sau fără tratament termic, cu substituție a cenușii zburătoare sau cu diferite adaosuri

- realizarea de beton ecologic pe bază de liant mineral activat alcalin

- teste experimentale pe liant și beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin, în vederea stabilirii influenței materiilor prime, parametrilor compoziționali și ai celor tehnologici asupra performanțelor liantului și betonului.

Pentru realizarea liantului și a betonului ecologic, efectuarea testelor fizico-mecanice, analiza în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), evaluarea microscopică și evaluarea compozițională prin metoda difracției cu raze x (XRD) s-au utilizat diferite echipamente precum malaxor cu paletă, balanțe analitice și hidrostactice, etuve termoreglabile, set de site, mașină de încercare a rezistenței la încovoiere și la compresiune de tip digital, aparat Jasko FT/IR -6200 Fourier Infrared Spectrometer, presă de 5 bari cu vid, stereomicroscop optic și aparat de difracție cu raze X. De asemenea, s-au mai folosit tipare metalice, cilindri gradați, pahare berzelius, mojar, baghete de sticlă etc.

Materiile prime utilizate în realizarea lianților și betoanelor ecologice au fost de origine autohtonă, pentru a studia posibilitatea de realizare a acestui tip de material în țara noastră.

5. Liant ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin (pasta geopolimeră)

5.1. Introducere

În acest capitol sunt prezentate materiile prime locale, adaosurile și substituțiile utilizate în realizarea lianților ecologici. Tot aici se discută rețetele pe bază de cenușă zburătoare, cu diferite substituții ale cenușii în proporții de 10, 25 și 50%, precum și rețetele realizate cu diferite adaosuri. Procesul tehnologic de realizare a pastelor și rezultatele încercărilor efectuate pe acestea se regăsesc tot aici. Pastele geopolimere au fost realizate cu diferite molarități ale soluției de NaOH și cu diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. De asemenea liantul ecologic a fost efectuat cu un tratament termic (70°C, 24h) sau fără tratament termic (23°C).

S-au identificat sursele de obținere a materiilor prime necesare, tipul de activatori alcalini disponibili, concentrația molară a soluției de NaOH, raportul dintre soluțiile $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, durata și temperatura

tratamentului termic, vârsta de testare, precum și încercările fizico-mecanice ce urmează a fi efectuate, conform literaturii de specialitate relevante.

5.2. Obiective

Obiectivele acestui capitol se referă la cercetările preliminare pentru realizarea lianților ecologici activați alcalin, proiectarea și realizarea acestora cu diferite substituții ale cenușii zburătoare sau cu diferite adaosuri, precum și caracterizarea acestora.

<p>Cercetări preliminare privind realizarea lianților ecologici activați alcalin</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Materii prime • Adaosuri și substituții • Activatori alcalini • Molaritatea soluției de NaOH • Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ • Realizarea lianturilor cu sau fără tratament termic • Temperatura și durata tratamentului termic • Stabilirea încercărilor și vârsta de testare
<p>Proiectarea și realizarea lianților ecologici activați alcalin cu diferite substituții și adaosuri</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Realizare rețete de lianți ecologici • Condiționarea cenușii zburătoare, al adaosurilor și substituțiilor • Realizarea soluției de activare alcalină • Malaxarea cenușii zburătoare, adaosurilor și substituțiilor cu activatorii alcalini • Turnarea în tipare metalice a lianturilor • Efectuarea tratamentului termic în etuvă la 70°C timp de 24 ore • Realizarea lianților fără tratament termic (temperatură ambientală 23°C)
<p>Caracterizarea lianților ecologici activați alcalin cu diferite substituții și adaosuri</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Determinarea compozițiilor chimice oxidice prin XRF • Determinarea densității aparente • Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere • Determinarea rezistenței la compresiune • Determinarea absorției totale • Determinarea porozității deschise • Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR) • Analiza microscopică

Fig. 5.1. Metodologia de cercetare a lianților ecologici activați alcalin și etapele parcurse

5.3. Materiale și metode

Cea mai utilizată materie primă în realizarea lianților/betoanelor geopolimere este cenușa zburătoare. Conform literaturii de specialitate silicatul de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxidul de sodiu (NaOH) sunt cei mai utilizați activatori alcalini pentru obținerea pastelor geopolimere. Cele mai folosite molarități în cercetările realizate sunt 6, 8, 10, 12 M, temperatura tratamentului termic este cuprinsă între 60-90°C, cu o durată de 24-72H, iar vârsta de testare cea mai utilizată este 7, 14 și 28 zile.

5.3.1. Cercetări preliminare privind producerea liantului ecologic activat alcalin

5.3.1.1. Caracteristicile materiilor prime utilizate

Pentru a putea realiza un liant ecologic, s-a urmărit identificarea unor materii prime din deșeuri industriale autohtone, bogate în Si și Al, care să poată genera reacția de geopolimerizare și a crea materiale rezistente și durabile, comparabile cu betonul tradițional care utilizează ciment Portland.

Cenușa zburătoare (F.A.) utilizată în realizarea lor ecologice activate alcalin a fost obținută de la Termocentrala Rovinari.

Eșantioanele de cenușă zburătoare, praf de marmură și zgură de furnal au fost supuse unei analize XRF (X-Ray Fluorescence) pentru a se putea determina compoziția chimică a acestora. De asemenea, s-a determinat și finețea R0,045 a cenușii zburătoare, caracteristica fizică relevantă a acesteia fiind de 31,40%.

Tabel 5.1. Caracterizare oxidică a materiilor prime

Compoziția oxidică	Cenușa zburătoare, FA (%)	Praf de marmură, MD (%)	Zgură de furnal, BFS (%)
SiO_2	46,94	0,28	30,20
Al_2O_3	23,83	1,37	10,05
Fe_2O_3	10,08	0,17	14,70
CaO	10,72	54,63	37,40
MgO	2,63	0,43	4,05
SO_3	0,45	-	-
Na_2O	0,62	-	0,20
K_2O	1,65	-	0,38
P_2O_5	0,25	-	-

Tabel 5.1. Caracterizare oxidică a materiilor prime (continuare)

TiO ₂	0,92	-	<0,52
Cr ₂ O ₃	0,02	-	<0,05
Mn ₂ O ₃	0,06	-	2,15
ZnO	0,02	-	-
SrO	0,03	-	-
CO ₂	-	42,65	-
P.C.*	2,11	0,37	-
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70,77	1,65	40,25

*P.C. Pierdere prin calcinare

Conform ASTM (*Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates*, S.U.A., 2015) [219] cenușa zburătoare utilizată la realizarea pastelor geopolimere activate alcalin este o cenușă de clasa F, îndeplinind condițiile conform standardului mai sus amintit.

Tabel 5.2. Caracteristici chimice ale cenușii zburătoare conform Clasei F

SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (>70%)	SO ₃ (<5%)	Pierdere la calcinare (<6%)
80,85	0,45	2,11

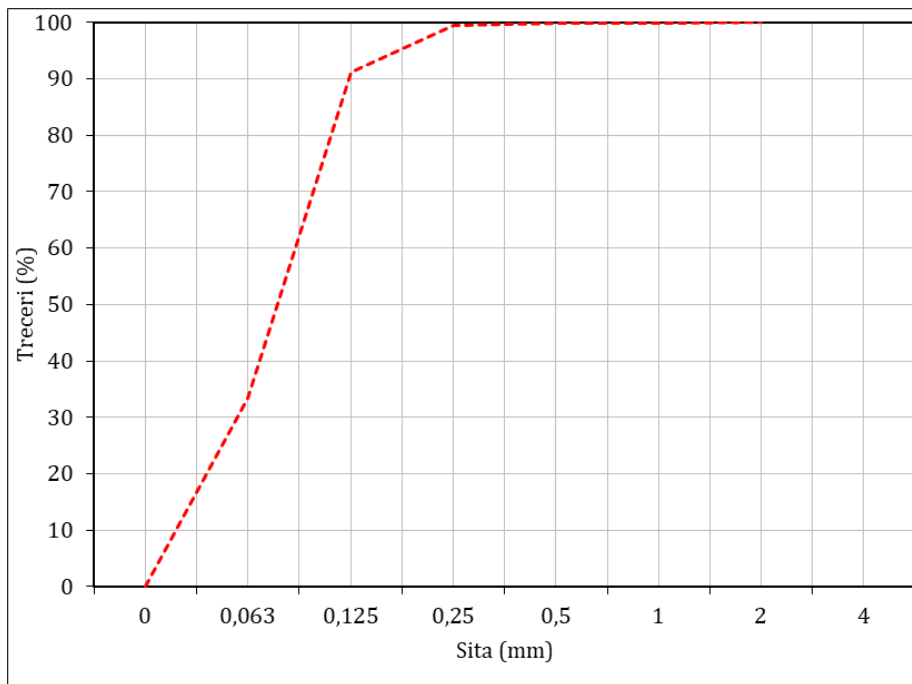


Fig. 5.2. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a cenușii zburătoare

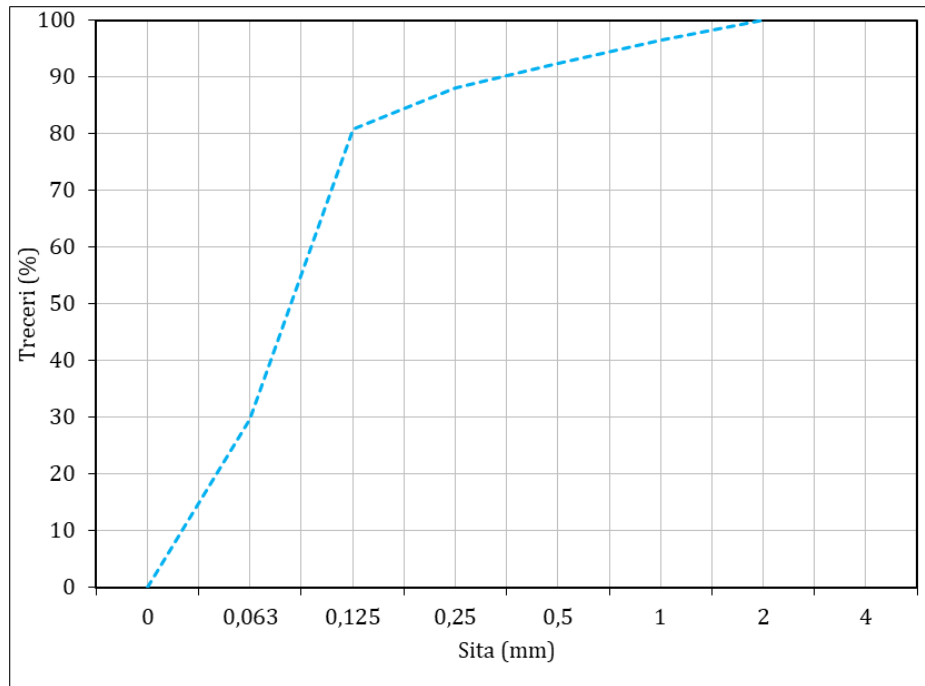


Fig. 5.3. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a prafului de marmură

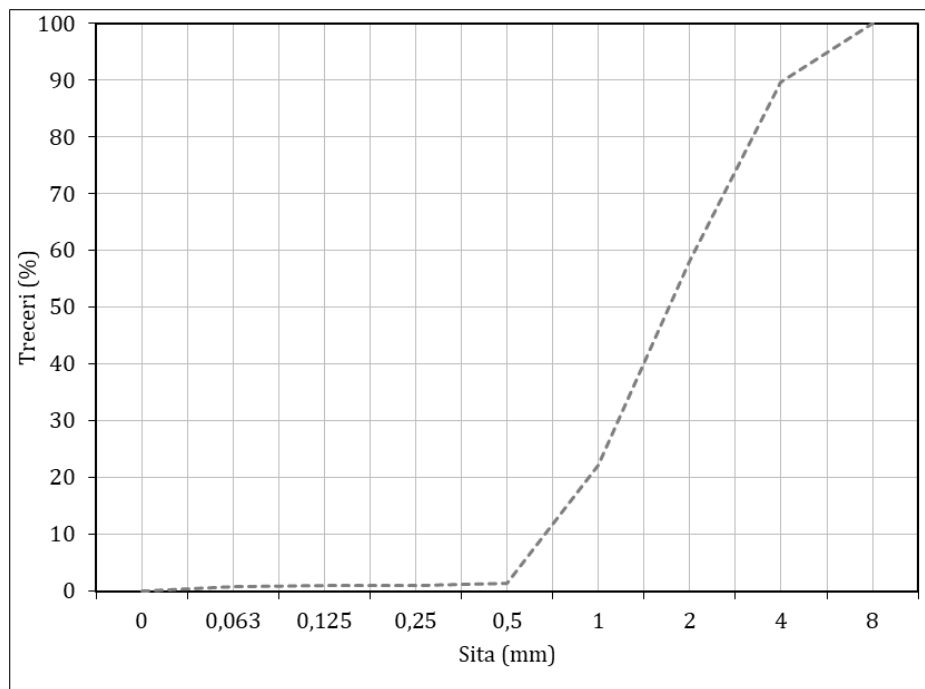


Fig. 5.4. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a zgurei de furnal

În acest studiu s-a utilizat cenușa zburătoare cu dimensiunea <0,063 mm, zgura de furnal utilizată <1 mm și praful de marmură <2 mm.

5.3.1.2. Stabilirea substituenților cenușii zburătoare și a adaosurilor

Pe baza rețetelor de lianți ecologici activați alcalini pe bază de cenușă zburătoare, s-au realizat rețete derivate prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25% și 50% cu praful de marmură (rețetele R9÷20) și zgură de furnal (rețetele R34÷36).

Praful de marmură (M.D.) utilizat în studiu s-a obținut din prelucrarea marmurei de Ruschița, prin tăiere, și este de culoare albă.

Zgura de furnal este de proveniență autohtonă.

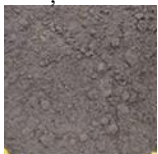
Tot în această cercetare a fost studiată influența diferitelor materii prime utilizate ca adaos la rețeta de bază a pastei geopolimere activate alcalin pe bază de cenușă zburătoare.

Zgura de Aluminiu este obținută din prelucrarea deșeurilor.

Perlitul este obținut din măcinarea granulelor de perlit achiziționat din comerț.

Trioxidul de fier, SiO_2 , $Ca(OH)_2$ și MgO au fost achiziționate din comerț.

a) Cenușă zburătoare



b) Trioxid de fier Fe_2O_3



c) Dioxid de siliciu SiO_2



d) Oxid de magneziu MgO



e) Var $Ca(OH)_2$



f) Zgură de Al





Fig. 5.5. Materii prime utilizate la realizarea lianților ecologici activați alcalin

Densitatea în vrac a fost determinată pe toate materiile prime utilizate în realizarea lianților geopolimeri și este prezentată în Tabel 5.3.

Tabel 5.3. Densitatea în vrac a materiilor prime

Materie primă	Densitatea în vrac
-	kg/m ³
Marmură	1634,74
Zgură de furnal	1315,21
Zgură de aluminiu	768,05
Trioxid de fier (Fe ₂ O ₃)	711,74
Cenușă	647,74
Var	586,62
Oxid de magneziu (MgO)	259,87
Dioxid de siliciu (SiO ₂)	242,06
Perlite	177,57

5.3.1.3. Stabilirea activatorilor alcalini și a molarității soluției de NaOH

Conform literaturii de specialitate, cei mai frecvenți activatori alcalini sunt silicatul de sodiu și hidroxidul de sodiu. Astfel, s-a optat pentru o soluție de activare alcalină realizată prin amestecarea silicatlui de sodiu cu un hidroxid de sodiu de diferite molarități.

Silicatul de sodiu este un lichid transparent, fără miros, pe bază de apă, Na_2SiO_3 în proporție de 35÷40%, metasilicat de sodiu și aditivi.

Hidroxiul de sodiu de diferite molarități a fost realizat din sodă caustică sub formă de micro perle, cu o puritate 99,7 %. Atât silicatul de sodiu, cât și soda caustică au fost achiziționate din comerț.

Molaritatea este o unitate de concentrație, care măsoară numărul de moli dintr-un dizolvat pe litru de soluție. Având în vedere că, în literatura de specialitate, cele mai utilizate sunt soluțiile de hidroxid de sodiu cu o molaritate cuprinsă între 6 și 12M, s-a optat pentru trei concentrații molare, și anume 6, 8 și 10M, pentru a putea înțelege mai bine influența molarității asupra rezistențelor la compresiune.

Pentru realizarea unei soluții de NaOH cu o molaritate dorită, s-au dizolvat 240 g NaOH sub formă de perle pentru o concentrație 6M, 320 g pentru o concentrație 8M, respectiv 400 g NaOH pentru o concentrație 10 M, într-un litru de apă.

$$\begin{aligned} \text{CM} &= \frac{240\text{g NaOH perle}}{40 \times 1 \text{ litru H}_2\text{O}} = 6\text{mol/litru} \\ \text{CM} &= \frac{320\text{g NaOH perle}}{40 \times 1 \text{ litru H}_2\text{O}} = 8\text{mol/litru} \\ \text{CM} &= \frac{400\text{g NaOH perle}}{40 \times 1 \text{ litru H}_2\text{O}} = 10\text{mol/litru} \end{aligned}$$

5.3.1.4. Stabilirea raportului dintre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

De asemenea, pe acești lanți ecologici au fost studiate influența raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ asupra proprietăților fizico-mecanice. S-au utilizat în studiu diferite rapoarte $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1; 1,5; 2$ și $2,5$, realizate la molarități diferite 8M (Rețetele R1, R2, R3 și R4) și 10M (Rețetele R5, R6, R7 și R8).

5.3.1.5. Stabilirea modului de realizare a lianților ecologici cu / fără tratament termic. Temperatura și durata tratamentului termic.

Studiind literatura de specialitate, unde se prezintă posibilitatea de realizare a pastelor geopolimere cu sau fără tratament termic, o parte dintre rețete au fost realizate cu un tratament termic de 24h la 70°C, iar altele au fost efectuate fără tratament termic, la o temperatură de 23±2°C. Probele realizate prin cele două metode cu/fără tratament au fost comparate între ele pentru a putea studia influența tratamentului termic asupra rezistențelor mecanice și a putea fi comparate cu literatura de specialitate inclusiv temperatura tratamentului termic a fost aleasă pe baza studiilor existente.

5.3.1.6. Stabilirea încercărilor și vârstele de testare

Pe pastele ecologice activate alcalin s-au efectuat următoarele:

- Determinarea compozițiilor chimice oxidice prin XRF
- Determinarea densității aparente
- Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere
- Determinarea rezistenței la compresiune
- Determinarea absorbției totale
- Determinarea porozității deschise
- Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR)
- Evaluare microscopică
- Determinarea conductivității termice

Vârstele de testare a pastelor geopolimere activate alcalin au fost de 7, 14 și 28 zile.

5.3.2. Proiectarea și realizarea lianților ecologici activați alcalin cu diferite substituții și adaosuri

Cenușa zburătoare și substituienții/adaosurile utilizate au fost condiționate în laborator în prealabil cu minim 24 ore, la o temperatură de 23±2°C. S-a trecut la cântărirea cenușii și a substituienților/adaosurilor, precum și a soluțiilor de activatori alcalini în raportul dorit.

Malaxarea cenușii și a substituienților/adaosurilor utilizate, a avut loc timp de cca. 60 s pentru o omogenizare completă, cu ajutorul unui malaxor cu paletă (Figura 5.6.), utilizat la realizarea mortarelor în laboratoarele de încercare.

Ulterior, după malaxarea materiilor prime solide, s-a turnat treptat soluția de activator alcalin într-un interval de 70s, la o viteză mică, la început. O turnare prea bruscă a activatorului alcalin poate duce la efectul de flash setting (întărire rapidă – bruscă a pastei geopolimere). Malaxarea activatorilor alcalini cu materiile prime solide s-a făcut timp de cca. 2.5-3 min.

S-a determinat densitatea pastei în stare proaspătă cu ajutorul unor recipiente cu volum cunoscut și a unei balanțe analitice.



Fig. 5.6.
Malaxor cu paletă



Fig. 5.7.
Tipar metalic
3x(40x40x160)mm



Fig. 5.8.
Etuvă termoreglabilă ULM
500

Turnarea epruvetelor s-a făcut în tipare prismatice, după ce, în prealabil, au fost date cu decofrol. Tiparele cu epruvetele prismatice cu dimensiunile de 40x40x160 mm au fost supuse unui tratament termic de 70°C, timp de 24 ore, cu ajutorul unei etuve termoreglabile de laborator sau au fost lăsate în camera de condiționare la o temperatură de (23±2°C), în cazul celor realizate fără tratament termic.

După efectuarea tratamentului termic și a decofrării epruvetelor prismatice s-a obținut densitatea acestora prin determinarea dimensiunilor și prin cântărire cu ajutorul balanței analitice.

Epruvetele realizate au fost puse la condiționat timp de 6 zile în condiții de laborator ($t=23\pm 2^{\circ}\text{C}$, U.R.A.=50%), după care s-a determinat densitatea la vârsta de 7 zile și s-au efectuat determinări fizico-mecanice. S-au mai obținut rezistența la întindere prin încovoiere și rezistența la compresiune, cele mai utilizate încercări conform literaturii de specialitate, precum și absorbția totală de apă și porozitatea deschisă pentru unele dintre acestea.

S-au realizat un număr de 68 de rețete de lianți ecologici activați alcalin din care: 9 pe bază de cenușă zburătoare, 26 cu substituție a cenușii zburătoare și 33 cu diferite adaosuri.

5.3.3. Încercări efectuate pe lianți ecologici activați alcalin

5.3.3.1. Determinarea densității aparente

- *la turnare*

Liantul ecologic activat alcalin realizat, a fost introdus într-un cilindru cu un volum cunoscut după care a fost cântărit cu ajutorul unei balanțe tip 572-57 KERN de 24 kg cu o precizie de 0,1 g, (Fig. 5.9) și s-a determinat densitatea aparentă în stare proaspătă.

Densitatea a fost calculată utilizând ecuația următoare (Ec.4.):

$$\rho_{turnare} = \frac{m}{V} \quad (4.)$$

Unde:

$\rho_{turnare}$ – densitatea la turnare, kg/m³;

m – masa pastei geopolimere în starea proaspătă, g;

V – volumul cilindrului.

- *după efectuarea tratamentului termic la 70°C, după 24 h și la vârsta de testare*

Literatura clasică de specialitate prezintă posibilitatea de realizare a pastelor/mortarelor sau a betoanelor geopolimere cu sau fără tratament termic. Tratamentul termic oferă posibilitatea de obținere a unui gel geopolimer, respectiv a reacției de geopolimerizare mult mai rapid comparativ cu cel fără tratament termic, precum și întărirea și creșterea rezistențelor la compresiune la vârste fragede ale acestora. Cele mai multe studii efectuate precizează faptul că menținerea liantului geopolimer timp de 24-72h la o temperatură cuprinsă între 60-90°C duc la o creștere a rezistențelor fizico-mecanice. Lianții ecologici prezentați în acest raport au fost menținuți timp de 24h la o temperatură de 70°C.

Determinarea densității aparente a pastei geopolimere activată alcalin s-a realizat în concordanță cu metodologia EN 12390-7:2019/AC:2021 *Încercare pe beton întărit. Partea 7: Densitatea betonului întărit* [220]. Volumul epruvetelor s-a calculat prin măsurarea dimensiunilor prestabilite ale prismelor cu dimensiunile de 40 x 40 x 160 mm. Măsurarea dimensiunilor prismelor s-a făcut cu ajutorul unui subler electronic. Fig. 5.9.



Fig. 5.9. Balanță KERN



Fig. 5.10. Șubler electronic

Masa epruvetei a fost determinată în stare uscată, cu ajutorul unei balanțe tip 572-57 KERN de 24 kg cu o precizie de 0,1 g, (Fig. 5.9.), în condiții de laborator.

Densitatea a fost calculată utilizând ecuația următoare (Ec.5.):

$$\rho_{70^{\circ}\text{C},24\text{h}} = \frac{m}{V} \quad (5.)$$

Unde:

$\rho_{70^{\circ}\text{C},24\text{h}}$ – este densitatea aparentă a epruvetei după efectuarea tratamentului termic, kg/m³;

m – masa epruvetei după efectuarea tratamentului termic la 70°C, cu o durată de 24h, g;

V – volumul determinat prin metoda particulară a dimensiunilor desemnate, m³.

- la vârsta de testare

După efectuarea tratamentului termic și decofrare, epruvetele au fost duse în camera de condiționare. Temperatura în camera de condiționare a fost de (23±2)°C. Temperatura și umiditatea au fost afișate de termohigrometrul de tip HUMLOG 10.

După efectuarea măsurătorilor dimensiunilor epruvetelor cu ajutorul unui șubler electronic, acestea au fost cântărite cu o balanță electronică KERN tip 572-57 și s-a determinat densitatea aparentă.

Densitatea aparentă a fost calculată utilizând ecuația de mai jos (Ec.6.):

$$\rho_{7zile} = \frac{m}{V} \quad (6.)$$

Unde:

ρ_{7zile} – densitatea aparentă a epruvetei la vârsta de 7 zile, kg/m³;

m – masa epruvetei la vârsta de testare, g;

V – volumul determinat prin metoda particulară a dimensiunilor desemnate, cm³.

5.3.3.2. Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere

Rezistența la întindere prin încovoiere s-a determinat utilizând testul de încovoiere în trei puncte (3PB), în conformitate cu prevederile EN 196-1:2016 [221]. Pentru această determinare s-a utilizat o mașină de încercare a rezistenței la încovoiere de tip digital Fig. 5.11. (cu următoarele caracteristici prezentate în Fig. 5.12. a și b), în condiții standardizate. Acest aparat este apt pentru aplicarea sarcinilor de până la 10kN ($\pm 10\%$), cu o viteză de punere în sarcină de (50 ± 10) N/s. De asemenea, acesta este prevăzut cu un dispozitiv de încovoiere format din două role de rezemare din oțel cu diametru de $(10 \pm 0,5)$ mm, la distanța de $(100 \pm 0,5)$ mm unul față de celălalt și o a treia rolă de încărcare, plasată central.

Vârstele de testare a compozițiilor lianților geopolimeri activați alcalini au fost de 7, 14, 28 zile, iar rezultatele sunt prezentate în capitolele următoare.



Fig. 5.11. Mașină de încercare a rezistenței la încovoiere și la compresiune, de tip digital

Rezistența la întinderea prin încovoiere s-a efectuat pe epruvete cu dimensiunile de 40x40x160 mm. S-a făcut media valorilor rezistențelor la încovoiere obținute pentru trei prisme corespunzătoare fiecărei rețete, iar rezultatele sunt evidențiate în tabelele și graficele ce urmează.

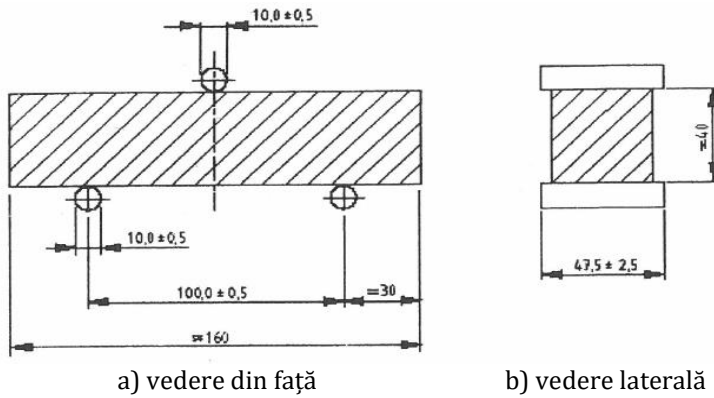


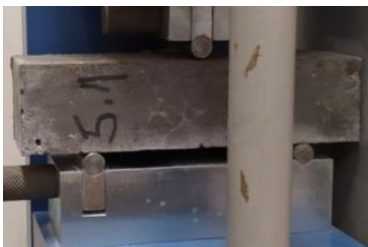
Fig. 5.12. Schema de punere sub sarcină a probelor de pastă geopolimeră activată alcalin [221]

Rezistența la întindere prin încovoiere s-a calculat cu ajutorul ecuației (Ec.7.) din standardul de referință:

$$R_{ti} = \frac{3Pl}{2b^3} \quad (7.)$$

Unde:

- R_{ti} – rezistența la întindere prin încovoiere, N/mm²;
- P – forța de rupere la încovoiere, kN;
- L, b – dimensiunile epruvetei (L=160 mm, b=40 mm);
- l – distanța dintre reazeme (l=100 mm);



a) Amplasare epruvetă în mașina de încercat



b) Aspect epruvete R5 (NaOH-10M) după rupere prin solicitare la încovoiere

Fig. 5.13. Testarea rezistenței la întindere prin încovoiere (3PB)

5.3.3.3. Determinarea rezistenței la compresiune

Rezistența la compresiune a epruvetelor a fost determinată în conformitate cu prevederile standardului EN 196-1: *Metode de încercare ciment. Partea 1: Determinarea rezistenței* [221], utilizând testul de comprimare a jumătăților de epruvete prismatice rezultate în urma testului de încovoiere în trei puncte (3PB). Rata de încărcare la compresiune utilizată este de 50 N/s (0,12 MPa/s).

Rezistența la compresiune a epruvetelor a fost calculată cu ajutorul ecuației de mai jos [220]:

$$R_c = \frac{F}{A} \quad (8.)$$

Unde:

R_c – rezistența la compresiune a epruvetelor, N/mm²;

F – forța de rupere la compresiune, kN;

A – aria secțiunii pătrate a dispozitivului de încărcare (1600 mm²);



Fig. 5.14. Mod de încercare al epruvetelor pentru determinarea R_c



Fig. 5.15. Epruvete după determinarea rezistenței la compresiune

Rezistențele la compresiune s-au realizat pe epruvete pătrate de 40x40mm, obținute în urma încercărilor la întindere prin încovoiere. S-a determinat rezistența la compresiune a șase cuburi pentru fiecare tip de liant ecologic și s-a făcut media valorilor obținute.

5.3.3.4. Determinarea absorbției totale și a porozității deschise

După uscare până la masă constantă, porozitatea deschisă s-a determinat prin metoda absorbției de apă și cântărirea hidrostatică a epruvetelor. Cântărirea hidrostatică s-a făcut cu ajutorul unei balanțe hidrostatice KERN de 24 kg, de tip electronic, cu o precizie de 2 g (Fig. 5.13.).

Porozitatea deschisă s-a determinat procentual, cu ajutorul formulei:

$$p_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 (\%) \quad (9.)$$

Unde:

m_d – masa epruvetei uscate, g

m_h – masa epruvetei imersate în apă, g

m_s – masa epruvetei saturate, g



Fig. 5.16. Balanță hidrostatică KERN



Fig. 5.17. Balanță PRECISA

Absorbția de apă s-a făcut conform SR EN 1433:2003/A1:2006/AC:2006 [221].

După condiționarea la $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, epruvetele (bucăți din elementul încercat) au fost scufundate în apă potabilă până la masă constantă, apoi uscate în etuvă până la masă constantă.

Absorbția de apă este exprimată ca procent al masei epruvetei uscate și este prezentată în ecuația Ec.10.

$$w = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100x (\%) \quad (10.)$$

Unde:

M_1 – masa probei saturate în apă, kg

M_2 – masa probei uscate în etuvă, kg.

S-a utilizat o etuvă termoreglabilă ULM 500 de tip electronic (Fig. 5.8.) și o balanță PRECISA de 1200g, de tip electronic cu o precizie de 0,01 g (Fig. 5.17.).

5.3.3.5. Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR)

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) a fost utilizată de mulți cercetători (de ex. Lyu, Joici, Zhang, Yunseng, Kim, Jobo, etc.) pentru a investiga chimia și mecanismul geopolimerizării. Analizele FTIR au adus informații interesante și valoroase legate de structura, chimia și natura legăturilor din materiile prime și liantul ecologic, dar și din punct de vedere al diferitelor tipuri de vârfuri produse de diferite tipuri de legături. În afară de aplicarea FTIR pentru analiza calitativă a geopolimerizării, cercetătorii au utilizat această tehnică pentru cuantificarea diferitelor tipuri de legături chimice în matricea geopolimerului și în materialul sursă.

Epruvetele realizate pe bază de cenușă zburătoare și cu substituție praf de marmură și zgură de furnal au fost supuse analizei cu infraroșu cu ajutorul metodei Fourier transformată (FTIR). Testele de laborator prin metoda FTIR a fost realizată cu un aparat Jasco FT / IR-6200 Fourier Transform Infrared Spectrometer pe pastile conținând amestecul solid în raport KBr: material preparat = 150:1, presat sub acțiunea vidului la o presiune de 5 bari.



Fig. 5.18. Aparat Jasco FT/IR -6200 Fourier Infrared Spectrometer

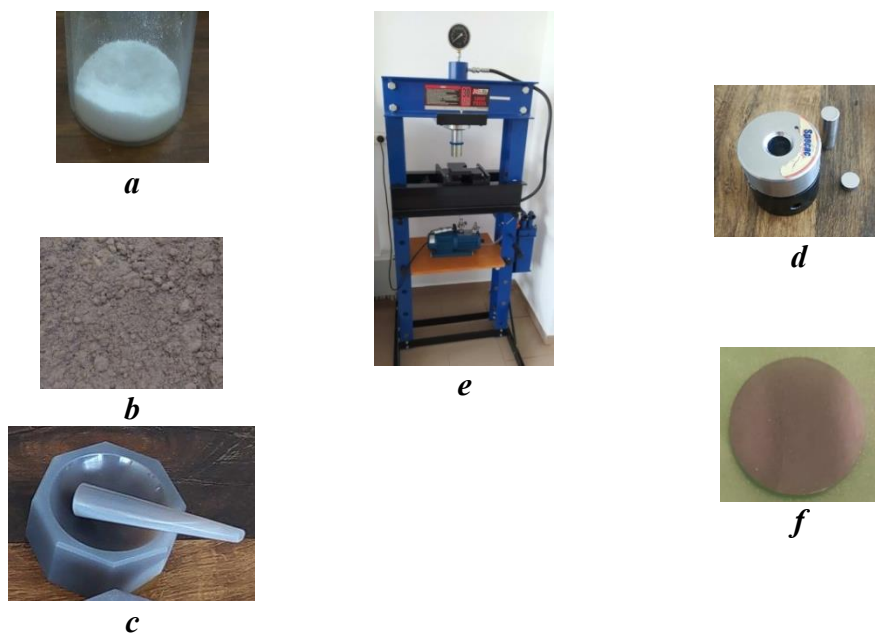


Fig. 5.19. Realizarea epruvetelor de analizat

- a) KBr, b) Pastă geopolimeră măcinată c) Mojar de ajac d) Dispozitiv metalic, e) Presă de 5 bari cu vid f) Epruveta realizată

5.3.3.6. Analiza microscopică

Analiza microscopică (Fig. 5.20.) s-a făcut utilizând un stereomicroscop optic tip Leica DNC2900, urmărindu-se eventuale modificări din punct de vedere al porozității, dimensiunii și distribuției porilor în matricea compozită, precum și a omogenității acesteia.



Fig. 5.20. Stereomicroscop optic tip Leica DNC2900

5.4. Rezultate

S-au realizat un număr de 68 de rețete de paste geopolimere activate alcalin din care:

- 9 pe bază de cenușă zburătoare (R1÷R8; R21),
- 26 de rețete prin substituirea cenușii zburătoare cu diferite materii prime:
 - 15 rețete prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50% cu praf de marmură (R9÷R20, R53TT÷R55FTT)
 - 6 rețete prin substituirea cenușii zburătoare în procente de 10%, 25%, 50% cu zgură de furnal (R34÷R36, R34FTT÷R36FTT),
 - 3 rețete prin substituție de 5% și 25% cu perlit și praf de marmură (R1P, R2P, R3P)
 - 2 rețete cu substituție de 25% cu zgură de aluminiu (R33-1, R33-2).
- 33 de rețete cu diferite adaosuri și procente
 - Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 R22, R23, R24
 - Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și zgură de aluminiu R25, R26, R27
 - Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și perlit R28
 - Adaos de SiO_2 și trioxid de fier Fe_2O_3 R29, R30, R31
 - Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ R37, R45, R46, R47, R45FTT, R46FTT, R47FTT
 - Adaos de SiO_2 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ R42, R43, R44, R48, R49, R50, R51, R52, R42FTT, R43FTT, R44FTT, R48FTT, R49FTT, R50FTT, R51FTT, R52FTT

Dintre acestea 18 rețete de paste geopolimere au fost realizate fără tratament termic (23°C), atât cu adaos, cât și cu substituirea cenușii zburătoare.

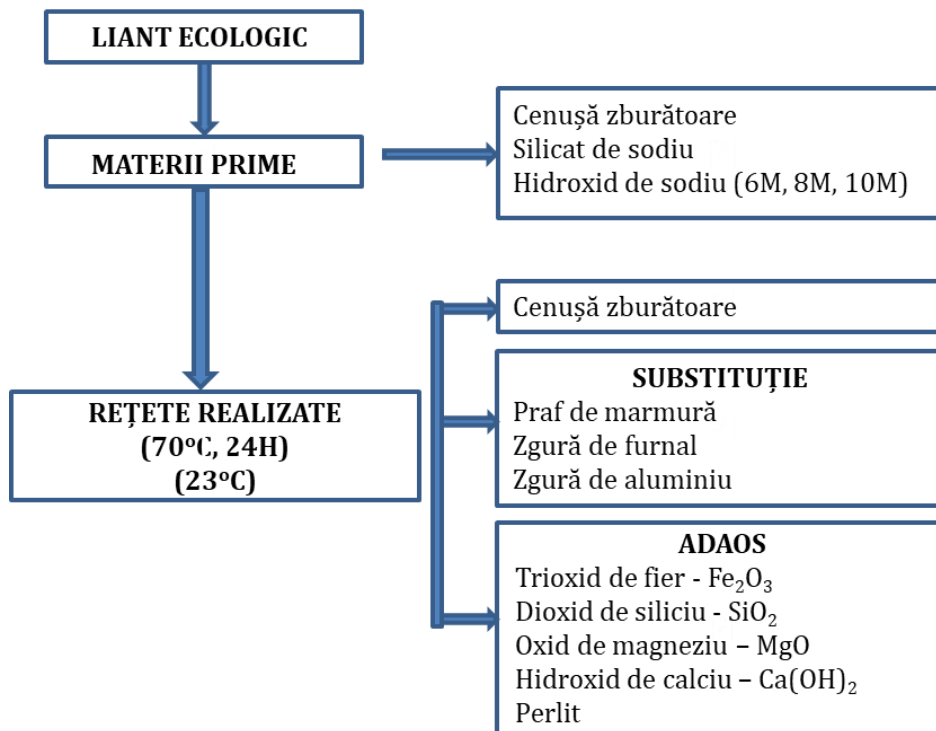


Fig. 5.21. Liant ecologic activat alcalin realizat

Rețetele de lianți ecologici activați alcalin realizate pe bază de cenușă zburătoare, considerate ca probe martor pentru cele cu substituții și adaosuri sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabel 5.4. Rețete de lianți ecologici pe bază de cenușă zburătoare

Rețeta	Soluție NaOH	Cenușă zburătoare		Activator alcalin soluție de		Total activator alcalin soluție
				Na ₂ SiO ₃	NaOH	
Nr.	M	%	g	g	g	g
R1	8	100	800	310	310	620
R2	8	100	800	372	248	620
R3	8	100	800	414	206	620
R4	8	100	800	443	177	620
R5	10	100	800	310	310	620
R6	10	100	800	372	248	620
R7	10	100	800	414	206	620
R8	10	100	800	443	177	620
R21	6	100	800	414	206	620

Tabel 5.4. Rețete de lianți ecologici pe bază de cenușă zburătoare (continuare)

Rețeta	Soluție NaOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	AA/FA
Nr.	M	-	-
R1	8	1,0	0,78
R2	8	1,5	0,78
R3	8	2,0	0,78
R4	8	2,5	0,78
R5	10	1,0	0,78
R6	10	1,5	0,78
R7	10	2,0	0,78
R8	10	2,5	0,78
R21	6	2,0	0,78

S-au realizat paste geopolimere prin substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10, 25 și 50% cu deșeuri industriale, precum praf de marmură și zgură de furnal.

Tabel 5.5. Rețete de lianți ecologici cu substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporții de 10%, 25% și 50%

Rețeta	NaOH	Cenușă zburătoare (F.A.)		Praf de marmură (M.D.)		F.A. + M.D.	Activator alcalin soluție de Na ₂ SiO ₃ + NaOH(8M)	Total activator alcalin soluție	Raport Na ₂ SiO ₃ / NaOH	Activator alcalin soluție/(F.A. +M.D.)	
		%	g	%	g						g
TRATAMENT TERMIC (70°C, 24h)											
R9	8	90	720	10	80	800	443	177	620	2,5	0,78
R10	8	75	600	25	200	800	443	177	620	2,5	0,78
R11	8	50	400	50	400	800	443	177	620	2,5	0,78
R12	8	90	720	10	80	800	414	206	620	2	0,78
R13	8	75	600	25	200	800	414	206	620	2	0,78
R14	8	50	400	50	400	800	414	206	620	2	0,78
R15	8	90	720	10	80	800	372	248	620	1,5	0,78
R16	8	75	600	25	200	800	372	248	620	1,5	0,78
R17	8	50	400	50	400	800	372	248	620	1,5	0,78
R18	8	90	720	10	80	800	310	310	620	1	0,78
R19	8	75	600	25	200	800	310	310	620	1	0,78
R20	8	50	400	50	400	800	310	310	620	1	0,78
FĂRĂ TRATAMENT TERMIC (23±2°C)											
R53 FT	8	90	720	10	80	800	443	177	620	2,5	0,78
R54 FT	8	75	600	25	200	800	443	177	620	2,5	0,78
R55 FT	8	50	400	50	400	800	443	177	620	2,5	0,78

Tabel 5.6. Rețete de lianți ecologici cu substituție a cenușii zburătoare cu zgură de furnal în proporții de 10%, 25% și 50%

Rețeta	NaOH	Cenușă zburătoare (F.A.)		Zgură de furnal (B.F.S.)		F.A.+B.F.S.	Activator alcalin soluție de Na ₂ SiO ₃ + NaOH(8M)		Total activator alcalin soluție	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	AA / (F.A.+B.F.S.)
		%	g	%	g		g	g			
-	M	%	g	%	g	g	g	g	g	-	g
TRATAMENT TERMIC (70°C, 24h)											
R34	8	90	720	10	80	800	443	177	620	2,5	0,78
R35	8	75	600	25	200	800	443	177	620	2,5	0,78
R36	8	50	400	50	400	800	443	177	620	2,5	0,78
FĂRĂ TRATAMENT TERMIC (23±2°C)											
R34FT	8	90	720	10	80	800	443	177	620	2,5	0,78
R35FT	8	75	600	25	200	800	443	177	620	2,5	0,78
R36FT	8	50	400	50	400	800	443	177	620	2,5	0,78

Lianții ecologici s-au realizat și cu diferite adaosuri, precum Fe₂O₃, SiO₂, Ca(OH)₂, MgO, perlite sau zgură de aluminiu în diferite procente. Acestea au fost realizate utilizând o soluție de hidroxid de sodiu cu o concentrație 6M și un raport Na₂SiO₃/NaOH=2, fiind realizate cu un tratament termic (70°C, 24h), iar o parte dintre ele au fost realizate la o temperatură ambiantă de 23°C.

Tabel 5.7. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente

Rețeta	Soluție NaOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	FA	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Ca(OH) ₂	Zgură Al	Perlit	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	M	-	%	%	%	%	%	%	%	-	-
R21	6	2	100	0	-	-	-	-	-	X	-
R22	6	2	100	1	-	-	-	-	-	X	-
R23	6	2	100	5	-	-	-	-	-	X	-
R24	6	2	100	10	-	-	-	-	-	X	-
R25	6	2	100	1	-	-	-	1	-	X	-
R26	6	2	100	1	-	-	-	5	-	X	-
R27	6	2	100	1	-	-	-	10	-	X	-
R28	6	2	100	1	-	-	-	-	1	X	-
R29	6	2	100	-	34	-	-	-	-	X	-
R30	6	2	100	1	34	-	-	-	-	X	-
R31	6	2	100	10	34	-	-	-	-	X	-
R32	6	2	100	10	34	-	-	-	-	X	-
R37	6	2	100	0,4	24,3	3,4	-	-	-	X	-

Tabel 5.7. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente (continuare)

Rețeta	Soluție NaOH	Na_2SiO_3 NaOH	FA	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Ca(OH)_2	Zgură Al	Perlit	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	M	-	%	%	%	%	%	%	%	-	-
R38	6	2	100	2,3	24,3	20,2	-	-	-	X	-
R39	6	2	100	-	-	-	-	-	-	X	-
R40	6	2	100	1,1	24,3	10,1	-	-	-	X	-
R41	6	2	100	-	24,3	-	5	-	-	X	X
R42	6	2	100	-	24,3	-	5	-	-	X	X
R43	6	2	100	-	24,3	-	10	-	-	X	X
R44	6	2	100	-	24,3	-	12,5	-	-	X	X
R45	6	2	100	-	24,3	-	6,2	-	-	X	X
R46	6	2	100	0,4	24,3	3,4	5	-	-	X	X
R47	6	2	100	0,4	24,3	3,4	10	-	-	X	X
R48	6	2	100	0,4	24,3	3,4	20	-	-	X	X
R49	6	2	100	-	24,3	-	7,5	-	-	X	X
R50	6	2	100	-	24,3	-	8,7	-	-	X	X
R51	6	2	100	-	24,3	-	11,2	-	-	X	X
R52	6	2	100	-	24,3	-	12,5	-	-	X	X

5.5. Discuții

5.5.1. Determinarea densității aparente

Pentru a determina densitatea aparentă în stare proaspătă, pasta geopolimeră activată alcalin realizată a fost introdusă într-un cilindru cu un volum cunoscut după care a fost cântărită cu ajutorul unei balanțe tip 572-57 KERN de 24 kg cu o precizie de 0,1 g (Fig. 5.9).

Literatura clasică de specialitate prezintă posibilitatea de realizare a pastelor/mortarelor sau a betoanelor geopolimere cu sau fără tratament termic. Tratamentul termic oferă posibilitatea de obținere a unui gel geopolimer, respectiv a reacției de geopolimerizare mult mai rapid, comparativ cu cel fără tratament termic, precum și întărirea și creșterea rezistențelor la compresiune la vârste fragede a acestor paste geopolimere. Cele mai multe studii efectuate precizează faptul că menținerea pastei geopolimere timp de 24-72h la o temperatură cuprinsă între 60-90°C duce la o creștere a rezistențelor la compresiune. Pastele geopolimere prezentate în acest raport au fost menținute timp de 24h la o temperatură de 70°C.

După efectuarea tratamentului termic și decofrare, epruvetele au fost duse în camera de condiționare până la vârsta de testare. Temperatura în camera de condiționare a fost de $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Temperatura și umiditatea au fost afișate de termohigrometrul de tip HUMLOG 10. După efectuarea măsurătorilor dimensiunilor epruvetelor cu ajutorul unui șubler electronic, acestea au fost cântărite cu o balanță electronică KERN tip 572-57 și s-a determinat densitatea aparentă. Pentru epruvetele realizate fără tratament termic, densitatea aparentă a fost determinată la vârsta de testare după ce au fost puse în camera de condiționat $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

5.5.1.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare

Studiind literatura de specialitate, pastele geopolimere pe bază de cenușă zburătoare au fost realizate cu molarități diferite a soluției de NaOH, și anume 6M, 8M și 10M.

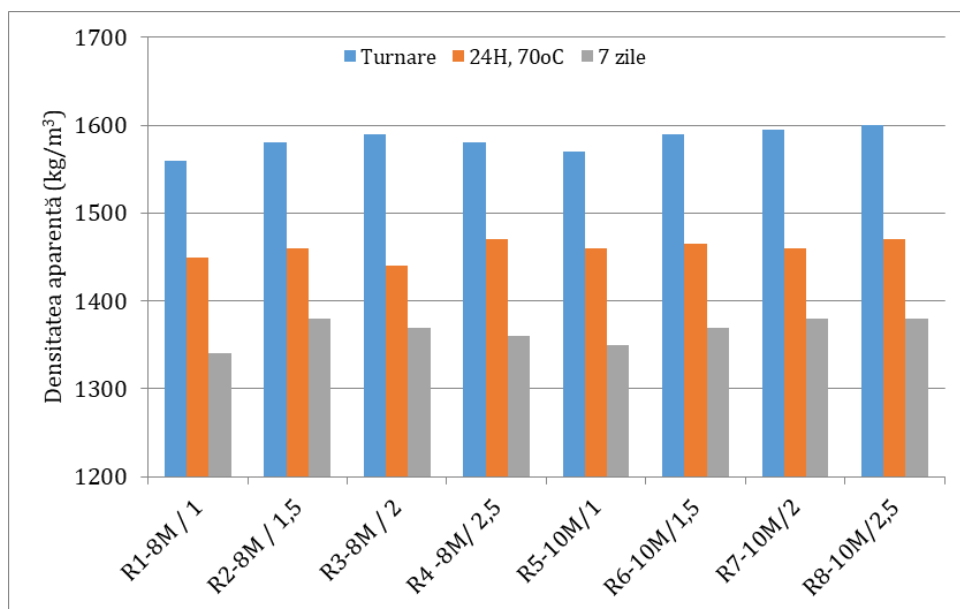


Fig. 5.22. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu diferite molarități și rapoarte $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

În Fig. 5.22. sunt prezentate densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin realizate cu diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (1; 1,5; 2; 2,5) și concentrații molare diferite de 8, respectiv 10M. Cea mai mare densitate în stare proaspătă a pasteii geopolimere realizate cu

o concentrație molară a soluției de NaOH de 8M, s-a obținut pentru rețeta notată cu R3, cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2$. Pentru rețetele realizate cu o soluție de concentrație 10 M, cea mai mare densitate în stare proaspătă s-a obținut pentru rețeta R8, cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$.

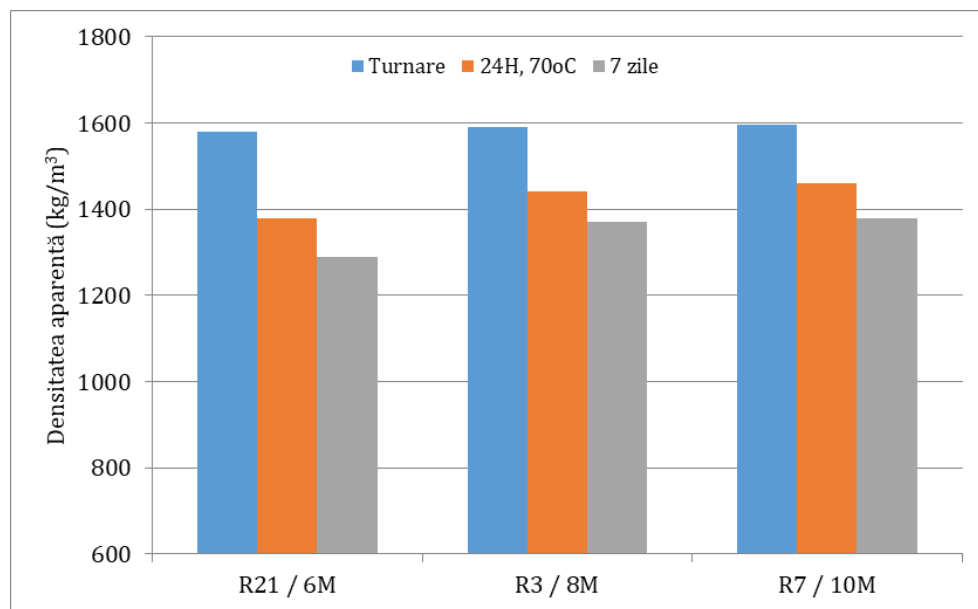


Fig. 5.23. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu diferite molarități 6M-8M-10M

Pastele geopolimere realizate pe bază de cenușă zburătoare au avut o lucrabilitate bună și nu s-au întâmpinat dificultăți la turnarea acestora.

Densitățile pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare, în stare proaspătă, la turnare, au crescut ușor odată cu creșterea molarității soluției de NaOH, de la 6M la 10 M.

5.5.1.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură

❖ Cu tratament termic

În realizarea pastelor geopolimere derivate din rețeta R4, având un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$ s-a observat că, odată cu creșterea substituției cenușii prin introducerea prafului de marmură în proporție de 10, 25 și 50%, lucrabilitatea pastei în stare proaspătă a scăzut.

Dacă, pentru o substituție de 10%, pasta geopolimeră obținută R9 a avut o lucrabilitate bună, asemănătoare cu cea a rețetei R4 din care derivă, cea cu substituție de 25% a avut o lucrabilitate slabă, pasta fiind plastică spre curgătoare. Pentru substituția de 50% praf de marmură, lucrabilitatea a fost foarte slabă, fiind curgătoare. Acest fenomen se datorează scăderii conținutului de oxizi de siliciu și aluminiu odată cu creșterea substituției la 25-50%, nemaiputându-se crea gelul geopolimer încă din faza incipientă. Acest fenomen observat printr-o lucrabilitate slabă se datorează și faptului că nu este același sort pentru cenușă și praful de marmură, precum și datorită faptului că praful de marmură nu are aceleași proprietăți de absorbție a soluției de activare alcalină precum cenușa zburătoare.



R9

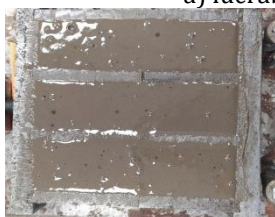


R10



R11

a) lucrabilitatea pastelor geopolimere R9, R10 și R11



R15



R16



R17

b) pasta geopolimeră R9, R10 și R11 turnată în tipare

Fig. 5.24. Aspecte din realizarea liantului ecologic pe bază de cenușă zburătoare+praf de marmură, cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$

Tabel 5.8. Densitatea aparentă în stare proaspătă a liantului ecologic cu substituție praf de marmură

Materii prime	Molaritate	Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$			
		2.5	2	1.5	1
	Rețeta	Densitate proaspătă			
%	Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
F.A. 100%	R4/R3/R2/R1	1580	1590	1580	1560
F.A. 90% + 10% M.D.	R9/R12/R15/R18	1680	1680	1670	1640
F.A. 75% + 25% M.D.	R10/R13/R16/R19	1710	1720	1720	1650
F.A. 50% + 50% M.D.	R11/R14/R17/R20	1750	1800	1670	1750

Densitățile în stare proaspătă a pastelor geopolimere realizate prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 10, 25 și 50% au variat între 1640 kg/m^3 și 1800 kg/m^3 și au crescut, cum era de așteptat, odată cu substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R1, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R18, R19, R20, densitatea în stare proaspătă crește pe măsură ce crește procentul substituit de cenușă zburătoare. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 5,1% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 5,8%, respectiv cu 12,2% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R2, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R15, R16, R17, densitatea în stare proaspătă crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 5,7% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 8,9%, respectiv cu 5,7% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R3, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R12, R13, R14, densitatea în stare proaspătă crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 5,7% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 8,2%, respectiv cu 13,2% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R4, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R9 (10% substituție), R10 (25% substituție), R11 (50% substituție), densitatea în stare proaspătă crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 6,3% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 8,2%, respectiv cu 10,8% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Tabel 5.9. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură după tratament termic

Materii prime	Rețeta	$\rho_{24h, 70^{\circ}C}$			
		kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
%	Nr.				
F.A. 100%	R4/R3/R2/R1	1470	1440	1460	1450
F.A. 90% + 10% M.D.	R9/R12/R15/R18	1570	1570	1630	1560
F.A. 75% + 25% M.D.	R10/R13/R16/R19	1620	1600	1640	1640
F.A. 50% + 50% M.D.	R11/R14/R17/R20	1740	1740	1750	1670

Prin substituția unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R9, R10, R11, densitatea după efectuarea tratamentului termic (70°C,24h) crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 6,8% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 10,2%, respectiv cu 18,4 % pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Se observă că, în raport cu compoziția considerată martor, R3, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R12, R13, R14, densitatea după efectuarea tratamentului termic (70°C,24h) crește pe măsură ce crește procentul de cenușă zburătoare substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 9% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 11,1%, respectiv cu 20,8 % pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În comparație cu compoziția considerată martor, R2, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R15, R16, R17, densitatea după efectuarea tratamentului termic (70°C,24h) crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 11,6% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 12,3%, respectiv cu 19,9 % pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Tabel 5.10. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură la 7 zile

Materii prime	Rețeta	$\rho_{7 \text{ zile}}$			
		kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
%	Nr.				
F.A. 100%	R4/R3/R2/R1	1360	1370	1380	1340
F.A. 90% + 10% M.D.	R9/R12/R15/R18	1550	1510	1530	1520
F.A. 75% + 25% M.D.	R10/R13/R16/R19	1580	1550	1570	1580
F.A. 50% + 50% M.D.	R11/R14/R17/R20	1670	1680	1670	1650

Și pentru compozițiile R15, R16, R17, în comparație cu proba martor R1, densitatea după efectuarea tratamentului termic (70°C, 24h) crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 7,6% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 13,1%, respectiv cu 15,2% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Se observă că, în raport cu compoziția considerată martor, R1, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R18, R19, R20, densitatea la vârsta de 7 zile crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 13,4% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 17,9%, respectiv cu 23,1% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură. În raport cu compoziția considerată martor, R2, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R15, R16, R17, densitatea la vârsta de 7 zile crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 10,9% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 13,8%, respectiv cu 21% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură. În raport cu compoziția considerată martor, R3, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R12, R13, R14, densitatea la 7 zile crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 10,2% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 13,1%, respectiv cu 22,6% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură. În raport cu compoziția considerată martor, R4, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu zgură de furnal, respectiv compozițiile R34, R35, R36, densitatea aparentă la vârsta de 7 zile crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 7,4% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 11,8%, respectiv cu 19,9% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

❖ **Fără tratament termic**

Pastele geopolimere obținute prin substituția cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporții de 10%, 25% și 50% s-au realizat și

fără tratament termic și au fost notate cu R53FTT, R54FTT și R55FTT. S-a observat, ca și în cazul celor realizate cu tratament termic, că densitățile aparente au crescut odată cu creșterea procentului de praf de marmură.

Tabel 5.11. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție praf de marmură, fără tratament termic

Materii prime	Rețeta	Turnare	7 zile	14 zile	28 zile
%	Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
F.A. 90% + 10% M.D.	R53FTT	1680	1620	1560	1550
F.A. 75% + 25% M.D..	R54FTT	1710	1700	1650	1580
F.A. 50% + 50% M.D.	R55FTT	1750	1740	1720	1650



Fig. 5.25. Liant ecologic cu praf de marmură fără tratament termic la vârsta de 7 zile

Comparând densitățile aparente a pastelor geopolimere cu substituție de praf de marmură în procente de 10%, 25% și 50%, realizate cu tratament termic, cu cele fără tratament termic (TTvsFTT) s-a observat că densitățile la vârsta de 7 zile sunt mari pentru cele fără tratament termic. Densitățile au crescut cu 4,5%, 7,6% și 7,8% pentru procentele de marmură de 10%, 25% și 50%.

5.5.1.3. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal

❖ Cu tratament termic

Tabel 5.12. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție zgură de furnal, realizat cu tratament termic

Molaritate 8M și raport Raport Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2,5				
Materii prime	Rețeta	Turnare	24H, 70°C	7 zile
%	Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
F.A. 100%	R4	1580	1470	1360
F.A. 90% + 10% B.F.S.	R34	1620	1550	1460
F.A. 75% + 25% B.F.S.	R35	1650	1570	1520
F.A. 50% + 50% B.F.S.	R36	1730	1710	1630

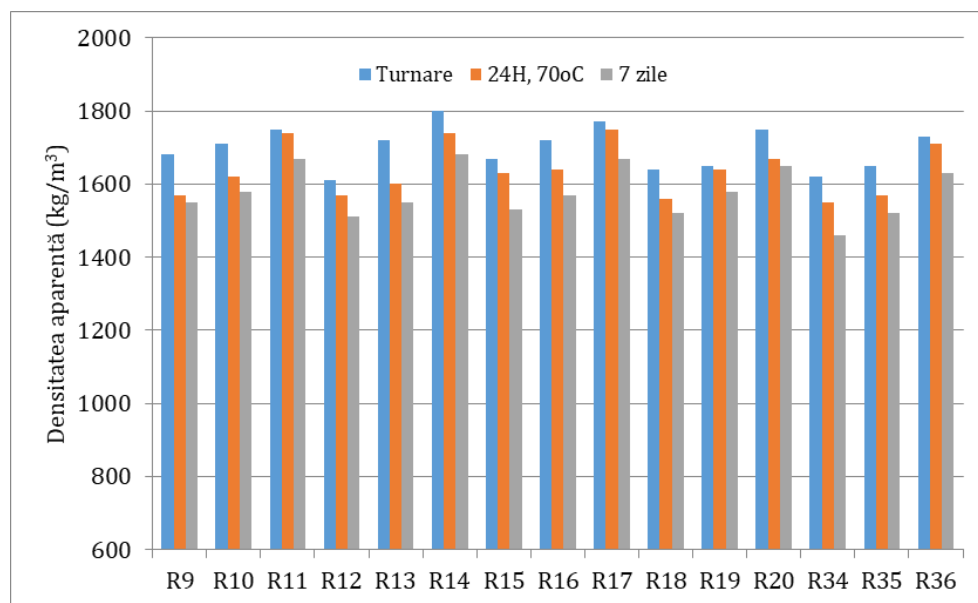


Fig. 5.26. Densitățile aparente ale lianților ecologici activați alcalin cu substituții de praf de marmură și zgură de furnal, realizate cu tratament termic

Densitatea aparentă în stare proaspătă a compozițiilor notate cu R34, R35, R36, realizate prin substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal au crescut cu 2,5%, 4,4% și, respectiv 9,5%, în comparație cu proba martor notată R4. În raport cu compoziția considerată martor, R4, densitatea aparentă după efectuarea tratamentului termic (70°C, 24h) crește pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 5,4% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal, cu 6,8%, respectiv cu 16,3% pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal.

❖ Fără tratament termic

Tabel 5.13. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție zgură de furnal fără tratament termic

Molaritate 8M și raport Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$					
Materii prime	Rețeta	ρ turnare	ρ 7zile	ρ 14zile	ρ 28zile
%	Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
F.A. 90% + 10% B.F.S.	R34FTT	1620	1615	1610	1610
F.A. 75% + 25% B.F.S.	R35FTT	1650	1640	1630	1620
F.A. 50% + 50% B.F.S.	R36FTT	1730	1700	1680	1630

Din Tabel 5.13. se observă că, pe măsură ce cantitatea de zgură de furnal din compoziție crește de la 10% la 50%, densitatea aparentă a pastei geopolimere în stare proaspătă a crescut în medie cu cca. 110 kg/m³. Același comportament a fost observat pentru compozițiile studiate și la vârstele de testare de 7, 14 și 28 zile (85 kg/m³, 70 kg/m³ respectiv 20 kg/m³). Se observă că, pe măsură ce vârsta de testare crește, pentru toate compozițiile studiate, densitatea aparentă scade.

Densitățile aparente a pastelor geopolimere activate alcalin, realizate fără tratament termic, prin substituirea cenușii zburătoare cu zgură de furnal (B.F.S. – R34FTT, R35FTT, R36FTT) și praf de marmură (M.D. -R53FTT, R54FTT, R55FTT) în procente de 10%, 25 % și 50% la diferite vârste de testare sunt prezentate în graficul de mai jos.

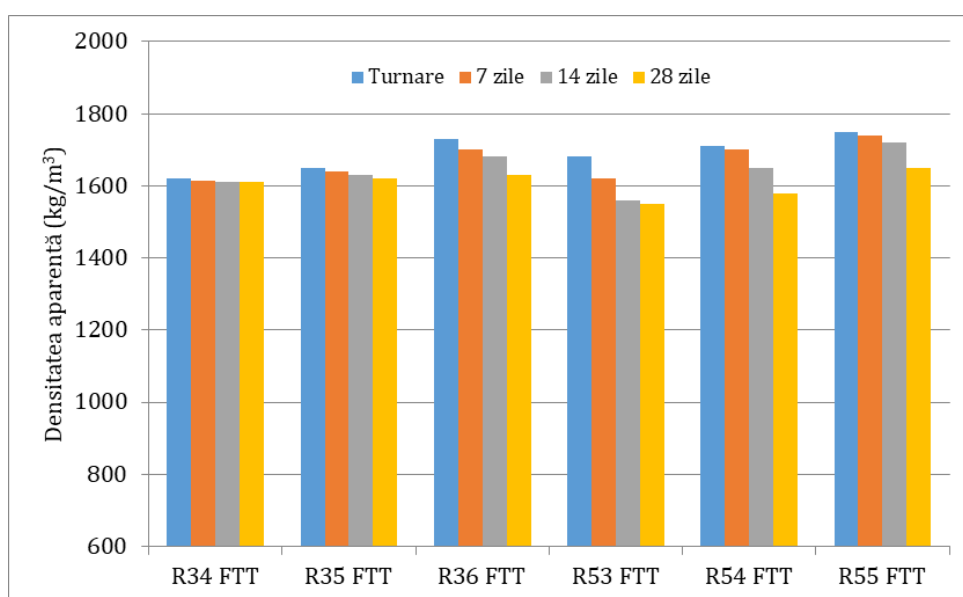


Fig.5.27. Densitățile aparente ale lianților ecologici activați alcalin cu substituții de zgură de furnal și praf de marmură realizate fără tratament termic

5.5.1.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură

S-au realizat trei rețete de paste geopolimere prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură și perlit în diferite procente și au fost notate cu R1P, R2P și R3P, apoi au fost comparate cu proba considerată martor, notată cu R4.

Densitatea aparentă în stare proaspătă a compozițiilor pastelor realizate prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură a variat între 1480-1680 kg/m³. Cea mai mică densitate, și anume 1480 kg/m³, a fost pentru rețeta R1P (95% cenușă + 5% perlit), iar cea mai mare de 1680 kg/m³ pentru rețeta R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură). După substituirea cenușii zburătoare cu 5% perlit și 5% M.D. s-a obținut aceeași densitate în stare proaspătă ca și proba considerată martor și anume R4.

La realizarea pastei geopolimere R3P a fost necesar dublarea timpului de malaxare și o viteză mult mai mare. La început, pasta realizată a avut o lucrabilitate slabă, fiind foarte uscată, perlitul absorbind activatorul alcalin, amestecul fiind nelegat, făinos.

Tabel 5.14. Proporțiile compozițiilor R1P, R2P și R3P

Rețeta	F.A.		Perlit		M.D.		Na ₂ SiO ₃ /NaOH	AA/MUS
	Nr.	%	g	%	g	%		
R4	100	800	0	0	0	0	-	g
R1P	95	760	5	40	0	0	2,5	0,78
R2P	90	720	5	40	5	40		
R3P	50	400	25	200	25	200		

Tabel 5.15. Densitatea aparentă a compozițiilor R1P, R2P și R3P

Rețeta	F.A.	Perlit	M.D.	ρ turnare	ρ 70°C, 24h	ρ 7zile
Nr.	%	%	%	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
R4	100	0	0	1580	1470	1360
R1P	95	5	0	1480	1410	1330
R2P	90	5	5	1580	1440	1360
R3P	50	25	25	1680	1540	1500

Densitatea aparentă după efectuarea tratamentului termic de 24h la o temperatură de 70°C a variat între 1410-1540 kg/m³. Cea mai mică densitate, și anume 1410 kg/m³, s-a obținut pentru liantul ecologic notat cu R1P (95% cenușă + 5% perlit), iar cea mai mare a fost de 1540 kg/m³ pentru rețeta R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură).

Densitățile aparente la vârsta de 7 zile ale lianților ecologici R4, R1P, R2P și R3P s-au determinat prin măsurarea dimensiunilor epruvetelor și cântărirea acestora. Densitățile pentru cele 4 tipuri de lianți au fost cuprinse între 1360÷1500 kg/m³. Cea mai mare densitate aparentă a fost obținută pentru liantul notat cu R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură) și anume 1500 kg/m³, iar cea mai

mică densitate aparentă a fost pentru rețeta R1P (95% cenușă + 5% perlit) cu 1330 kg/m³.

5.5.1.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare

❖ *Adaos de trioxid de fier Fe₂O₃*

Pentru a putea studia influența adaosului de fier asupra proprietăților fizico-mecanice ale pastelor geopolimere activate alcalin, s-au realizat trei rețete cu adaos de trioxid de fier în procente de 1%, 5% și 10% (R22, R23 și R24), și au fost comparate cu proba martor, notată cu R21.

Proporțiile compozițiilor pastelor ecologice sunt prezentate în Tabel 5.16.

Tabel 5.16. Proporțiile compozițiilor cu și fără adaos de trioxid de fier R21, R22, R23 și R24

Rețeta	F.A.		Fe ₂ O ₃		Activator alcalin soluție de		$\frac{Na_2SiO_3}{NaOH}$	AA / (F.A.+Fe ₂ O ₃)
	Nr.	%	g	%	g	Na ₂ SiO ₃		
R21	100	267	0	0	138.7	69.3	-	0.78
R22	100	267	1	2.67	140.0	70.0	2.0	0.78
R23	100	267	5	13.35	145.6	72.8	2.0	0.78
R24	100	267	10	26.70	152.5	76.3	2.0	0.78

În Figura 5.28. sunt prezentate lianții ecologici activați alcalin în stare proaspătă notate cu R21, și R22.



Rețeta 21 – fără adaos de Fe₂O₃

Rețeta 22 – adaos 1% Fe₂O₃

Fig. 5.28. Liant ecologic cu/fără adaos de trioxid de fier în stare proaspătă

Tabel 5.17. Densitatea aparentă în stare proaspătă a lianților R21, R22, R23 și R24

Rețeta	F.A.	Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	ρ _{turnare}
Nr.	%	%	-	kg/m ³
R21	100	0	2	1580
R22	100	1		1620
R23	100	5		1640
R24	100	10		1670

În raport cu compoziția considerată martor, R21, se observă că, prin adaosul la cenușa zburătoare de trioxid de fier (Fe₂O₃) în procente de 1, 5 și 10% (compozițiile R22, R23, R24), densitatea aparentă în stare proaspătă crește pe măsură ce crește procentul de Fe₂O₃ adăugat. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 2,2% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare, cu 3,3%, respectiv cu 5,4 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier de 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare.

În Tabel 5.18. sunt prezentate valorile obținute ale densităților aparente după efectuarea tratamentului termic la o temperatură de 70°C și o durată de 24h, precum și la vârsta de 7 zile. Densitățile s-au determinat prin cântărirea epruvetelor și măsurarea dimensiunilor acestora.

Tabel 5.18. Densitatea aparentă în stare întărită a compozițiilor R21, R22, R23 și R24

Rețeta	F.A.	Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	ρ _{24h,70°C}	ρ _{7zile}
Nr.	%	%	-	kg/m ³	kg/m ³
R21	100	0	2	1380	1290
R22	100	1		1390	1330
R23	100	5		1450	1350
R24	100	10		1510	1380

În raport cu compoziția considerată martor, R21, prin adaosul de trioxid de fier (Fe₂O₃) în procente de 1, 5 și 10% (compozițiile R22, R23, R24) la cenușa zburătoare, densitatea aparentă după efectuarea tratamentului termic (70°C,24h) crește pe măsură ce crește procentul de Fe₂O₃ adăugat. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 0,2% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare, cu 5,2%, respectiv cu 8,7 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare.



Rețeta 21 – fără adaos de Fe_2O_3

Rețeta 22 – adaos 1% Fe_2O_3

Rețeta 23 – adaos 5% Fe_2O_3

Rețeta 24 – adaos 10% Fe_2O_3

a) După tratament termic b) La vârsta de 7 zile

Fig. 5.29. Liant ecologic cu/fără adaos de trioxid de fier

În raport cu compoziția considerată martor, R21, prin adaosul de trioxid de fier (Fe_2O_3) în procente de 1, 5 și 10% (compozițiile R22, R23, R24) la cenușa zburătoare, densitatea aparentă la vârsta de 7 zile crește pe măsură ce crește procentul de Fe_2O_3 adăugat. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 3,1% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare, cu 4,5%, respectiv cu 6,7 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare.

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și zgură de aluminiu**

Epruvetele realizate pe bază de cenușă zburătoare cu adaos de trioxid de fier 1% și zgură de aluminiu 1%, 5%, 10% notate cu R25, R26 și R27 au fost comparate cu proba considerată martor, și anume R22.



a)



b)

R25

R26

R27

Fig. 5.30. Liant ecologic activat alcalin a) în stare proaspătă și b) după efectuarea tratamentului termic 24h, 70°C

Tabel 5.19. Proporțiile compozițiilor R25, R26 și R27

Tratament 70°C, 24H						
Rețeta	Soluție NaOH	Na_2SiO_3 NaOH	AA/MUS	F.A.	Fe_2O_3	Zgură Al
Nr.	M	-	-	%	%	%
R25	6	2	0,91	100	1	1
R26	6	2	0,95	100	1	5
R27	6	2	1,1	100	1	10

Cantitatea de activator alcalin a fost necesară să fie crescută odată cu creșterea adaosului de zgură de aluminiu.

Tabel 5.20. Densitatea aparentă a compozitelor R25, R26 și R27

Rețeta	$\rho_{turnare}$	$\rho_{24h, 70^{\circ}C}$	$\rho_{7 zile}$
Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
R25	1610	1370	1260
R26	1580	1110	1050
R27	1590	930	880

Densitatea aparentă a pastei geopolimere notată cu R27, având un adaos de 10% zgură de aluminiu, la vârsta de 7 zile aproape a scăzut la jumătate din valoarea acesteia în stare proaspătă.

S-a observat că, odată cu creșterea adaosului de zgură de aluminiu, densitățile aparente au scăzut. De asemenea, odată cu creșterea adaosului de zgură de aluminiu au crescut și dimensiunile epruvetelor. Această creștere se datorează reacției dintre aluminiu și NaOH, prin eliberarea de H₂ cu formare de hidroxialuminat de sodiu.

Prin adaosul la cenușa zburătoare cu trioxid de fier de zgură de aluminiu în procente de 1, 5 și 10% (compozițiile R25, R26, R27), se observă că, în raport cu compoziția considerată martor, R22, densitatea aparentă după efectuarea tratamentului termic (70°C, 24h) scade pe măsură ce crește procentul de zgură de aluminiu adăugat.

În raport cu compoziția considerată martor, R22, prin adaosul de zgură de aluminiu în procente de 1, 5 și 10% (compozițiile R22, R23, R24) la cenușa zburătoare cu trioxid de fier (Fe₂O₃) 1%, densitatea aparentă la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce crește procentul de zgură de aluminiu adăugat. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 5,3% pentru un adaos 1% de zgură de aluminiu la cenușa zburătoare cu trioxid de fier, cu 21,1%, respectiv cu 33,8 % pentru cazurile de adaos 5%, respectiv 10% zgură de aluminiu la cenușa zburătoare cu trioxid de fier 1%.

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe₂O₃ și perlit**

Rezultatele obținute pe compoziția realizată pe bază de cenușă zburătoare cu adaos de trioxid de fier 1% și perlit 1% notat cu R28 au fost comparate cu cele ale probei considerate martor, și anume R22.



Fig. 5.31. Liantul ecologic R28 la vârsta de 7 zile

Tabel 5.21. Proporțiile compozițiilor R22 și R28

Tratament 70°C, 24H					
Rețeta	Soluție NaOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	F.A.	Fe ₂ O ₃	Perlit
Nr.	M	=	%	%	%
R22	6	2	100	1	0
R28	6	2	100	1	1

Raportul dintre activatorul alcalin și (cenușă zburătoare+Fe₂O₃+Perlit) utilizat în studiu a fost de 0,78.

S-a observat că, în urma tratamentului termic, pasta geopolimeră notată R28 a expandat, mărindu-și volumul.

Tabel 5.22. Densitatea aparentă a compoziției R28

Rețeta	ρ _{turnare}	ρ _{24h, 70°C}	ρ _{7 zile}
Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
R28	1640	1120	1030

Comparativ cu proba considerată martor și notată cu R22, pasta cu adaos de perlit a avut o densitate mai mică după efectuarea tratamentului termic, precum și la vârsta de 7 zile, deși la turnare a avut aproximativ aceeași densitate.

❖ *Adaos de SiO₂ și trioxid de fier Fe₂O₃*

S-au realizat 2 rețete de paste ecologice cu adaos de 34% SiO₂ și trioxid de fier 1% și 10% și au fost notate cu R30 și R31. Rezultatele obținute pe aceste compoziții au fost comparate cu cele ale probei considerate martor, și anume R29.

Tabel 5.23. Proporțiile compozițiilor R29, R30 și R31

Tratament 70°C, 24H						
Rețeta	Soluție NaOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	AA/MUS	F.A.	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Nr.	M	=	-	%	%	%
R29	6	2	1,31	100	0	34
R30	6	2	1,31	100	1	34
R31	6	2	1,31	100	10	34

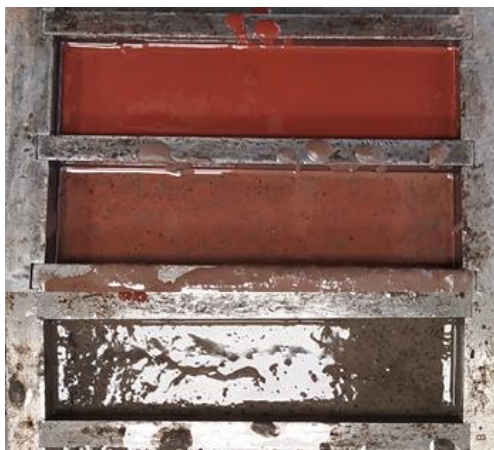


Fig. 5.32. Lianții ecologici R29, R30 și R31 în stare proaspătă

Tabel 5.24. Densitățile aparente ale compozițiilor R29, R30 și R31

Rețeta	$\rho_{turnare}$	$\rho_{24h, 70^{\circ}C}$	$\rho_{7 zile}$	$\rho_{14 zile}$	$\rho_{28 zile}$
Nr.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
R29	1540	1490	1370	1300	1260
R30	1580	1460	1400	1350	1300
R31	1570	1530	1440	1420	1410

Densitățile pastelor ecologice au crescut odată cu adaosul de trioxid de fier, cum era de așteptat, dar au scăzut odată cu creșterea vârstei de testare.

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$**

Pentru a compensa contractia uniformă a pastelor geopolimere, Zhaoheng et al. (2019) [83] au dispersat uniform în geopolimer pulberi de MgO. Rezultatele au indicat faptul că o contractie scade odată cu adăugarea de MgO reactiv. MgO a reacționat cu apa și cristalele fine de $Mg(OH)_2$ formând pasta geopolimeră. $Mg(OH)_2$ produce o expansiune uniformă, scăzând mărimea porilor din pastele geopolimere, și crește rezistența la compresiune. Contractia pastelor geopolimere este, astfel, compensată în mod eficient.

Pastele geopolimere studiate au fost realizate cu o soluție de NaOH de concentrație 6M, iar raportul dintre soluțiile de $Na_2SiO_3/NaOH$ a fost 2. S-a adăugat 3,4% MgO la o pastă geopolimeră cu un adaos de 0,4% Fe_2O_3 , notată cu R37, și s-a considerat ca fiind probă martor. Rețetele derivate din aceasta s-au realizat adăugând la proba martor $Ca(OH)_2$ în proporție de 5%, 10% și 20%. Probele au fost realizate cu și fără tratament termic. Raportul dintre lichid și solid a fost de 0,96.

Creșterea raportului dintre activatorul alcalin și materiile prime uscate a fost necesară pentru ca pasta să poată fi turnată în tipare și să aibă o lucrabilitate bună. Raporturile pentru cele trei paste R45, R46, R47 au fost 0,96; 1,24 și 1,35. Pentru rețeta R37 s-a utilizat un raport egal cu 0,75.

Tabel 5.25. Proporțiile compozițiilor R45, R46 și R47

Tratament 70°C, 24h										
Rețeta Nr.	F.A.		Fe ₂ O ₃		SiO ₂		MgO		Ca(OH) ₂	
	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
R37	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	0	0
R45	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	5	40
R46	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	10	80
R47	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	20	160
Fără tratament termic										
R45FTT	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	5	40
R46FTT	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	10	80
R47FTT	100	801	0,37	3	24,34	195	3,37	27	20	160

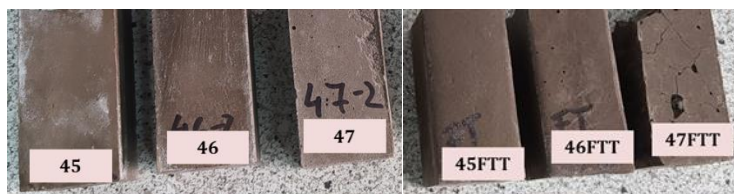
Tabel 5.26. Densitățile aparente a lianților ecologici cu adaos de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂

Rețeta Nr.	$\rho_{turnare}$ Kg/m ³	$\rho_{24h, 70^\circ C}$ Kg/m ³	$\rho_{7 zile}$ Kg/m ³	$\rho_{14 zile}$ Kg/m ³
R37	1620	1530	1400	1290
R45	1670	1580	1540	1500
R46	1520	1490	1400	1340
R47	1510	1500	1360	1330
R45FTT	1670	-	1600	-
R46FTT	1520	-	1570	-
R47FTT	1510	-	1550	-

Comparativ cu proba considerată martor și notată cu R37, densitățile aparente la vârsta de 14 zile au fost mai mari.

S-a observat că densitatea aparentă a scăzut odată cu creșterea procentului de Ca(OH)₂ adăugat.

Comparativ cu probele realizate cu tratament termic, densitățile pastelor geopolimere realizate fără tratament termic sunt mai mari la vârsta de 7 zile.



a) tratament termic b) fără tratament termic
 Fig. 5.33. Epruvete din liant ecologic R45, R46 și R47

Comparativ cu probele realizate cu tratament termic, cele fără tratament termic au fisurat datorită contracției $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Fig. 3.34. Liantul ecologic R47FTT la vârsta de 7 zile

Așa cum se poate observa în Figura 5.34., epruveta din pastă geopolimeră activată alcalin R47 cu adaos de 0,4% Fe_2O_3 , 24,3% SiO_2 , 3,4% MgO și 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, realizată fără tratament termic, a fisurat. Creșterea cantității de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la 40g (R45) la 160g (R47) au dus la creșterea contracției pastei geopolimere și la fisurarea acesteia. La realizarea acestor paste geopolimere a fost necesar creșterea raportului activator alcalin/(cenușă zburătoare + Adaos) odată cu creșterea adaosului de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Creșterea acestui raport a fost necesară pentru ca pasta să poată fi turnată în tipare și să aibă o lucrabilitate bună. Raporturile pentru cele trei paste R45, R46, R47 au fost 0,96; 1,24 și 1,35.

❖ **Adaos de SiO_2 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Probele realizate pe bază de SiO_2 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au avut o lucrabilitate slabă, din cauza cantității de activator alcalin insuficient folosit în realizarea acestora și totodată a raportului dintre activatorul alcalin și materiile prime uscate. Lucrabilitatea a scăzut odată cu creșterea procentului de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pastele geopolimere s-au realizat prin adaos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în proporție de 50, 60, 70, 80, 90, 100 și 160g. La pasta geopolimeră cu un

adaos de 160 g de Ca(OH)_2 , a fost necesară creșterea activatorului alcalin pentru a putea avea o anumită lucrabilitate și a putea fi turnate în tipare.

Tabel 5.27. Proporțiile compozițiilor R42, R43, R44, R48, R49, R50, R51 și R52

Tratament 70°C, 24H						
Rețeta	Soluție NaOH	$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}}$	AA/MUS	F.A.	SiO_2	Ca(OH)_2
Nr.	M	-		%/g	%/g	%/g
R42	6	2	0,78	100/801	24,3/195	5,0/40
R48	6	2	0,78	100/801	24,3/195	6,2/50
R49	6	2	0,78	100/801	24,3/195	7,5/60
R50	6	2	0,78	100/801	24,3/195	8,7/70
R43	6	2	0,78	100/801	24,3/195	10,0/80
R51	6	2	0,78	100/801	24,3/195	11,2/90
R52	6	2	0,78	100/801	24,3/195	12,5/100
R44	6	2	1,10	100/801	24,3/195	20,0/160

Tabel 5.28. Densitățile aparente a lianților cu adaos de SiO_2 și Ca(OH)_2

Rețeta	ρ_{turnare}	$\rho_{24h, 70^\circ\text{C}}$	$\rho_{7 \text{ zile}}$	$\rho_{14 \text{ zile}}$	$\rho_{28 \text{ zile}}$
Nr.	Kg/m ³	Kg/m ³	Kg/m ³	Kg/m ³	Kg/m ³
R42	1650	1580	1500	1460	1440
R48	1590	1580	1560	1520	1500
R49	1590	1550	1540	1530	1490
R50	1600	1530	1500	1460	1450
R43	1570	1540	1510	1480	1460
R51	1480	1460	1450	1420	1410
R52	1400	1490	1300	1280	1230
R44	1510	1510	1510	1450	1480

În urma cercetărilor efectuate pe aceste paste, s-a observat că densitățile aparente în stare proaspătă au avut variații de creștere sau scădere. Astfel, de la un adaos de 70g la 100g Ca(OH)_2 densitățile au scăzut, iar de la 50g la 70g Ca(OH)_2 au crescut. S-a observat că pastele geopolimere au fisurat după tratamentul termic.



Fig. 5.35. Liant ecologic R42, R43 și R44

Pasta geopolimeră notată cu R52, datorită cantității crescute de adaos de Ca(OH)_2 a avut o culoare mai deschisă și densitatea aparentă cea mai mică.



Fig. 5.36. Liantul ecologic R52 la vârsta de 14 zile

❖ Fără tratament termic

Tabel 5.29. Densitățile aparente a lianților cu adaos de SiO_2 și Ca(OH)_2 fără tratament termic la vârsta de 14 zile

Rețeta	$\rho_{14\text{zile}}$
Nr.	Kg/m^3
R42 FTT	1600
R48 FTT	1580
R49 FTT	1570
R50 FTT	1500
R43 FTT	1470
R51 FTT	1370
R52 FTT	1310
R44 FTT	1300

Comparativ cu probele realizate cu tratament termic, s-a observat că pentru probele realizate fără tratament termic, densitățile

la vârsta de 14 zile au fost mai mari, excepție făcând probele R43FTT, R51FTT și R44FTT, care au fost mai mici. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute de Temuujin et al. (2019). Aceștia au observat că pastele geopolimere realizate cu un tratament termic de 70°C au prezentat o densitate mai mică și o porozitate aparentă mai mare în raport cu probele realizate la o temperatură ambiantă. Un posibil motiv pentru o porozitate mai mare a probelor realizate cu tratament termic (70°C) poate fi legat de evaporarea apei din matricea geopolimeră ce are loc în timpul întăririi.



Fig. 5.37. Liantul ecologic R48FTT

Așa cum se poate observa în figura de mai sus, proba R48FTT a fost neomogenă, având o lucrabilitate slabă și a fisurat.



Fig. 5.38. Lianții ecologici R48, R49, R50, R51, R52 cu și fără tratament termic

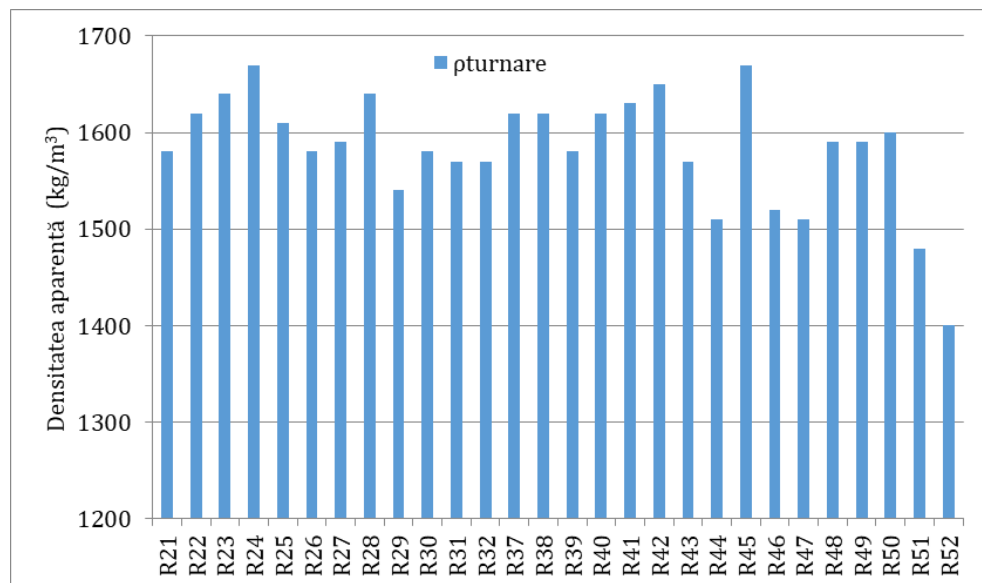


Fig. 5.39. Densitățile aparente în stare proaspătă a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri

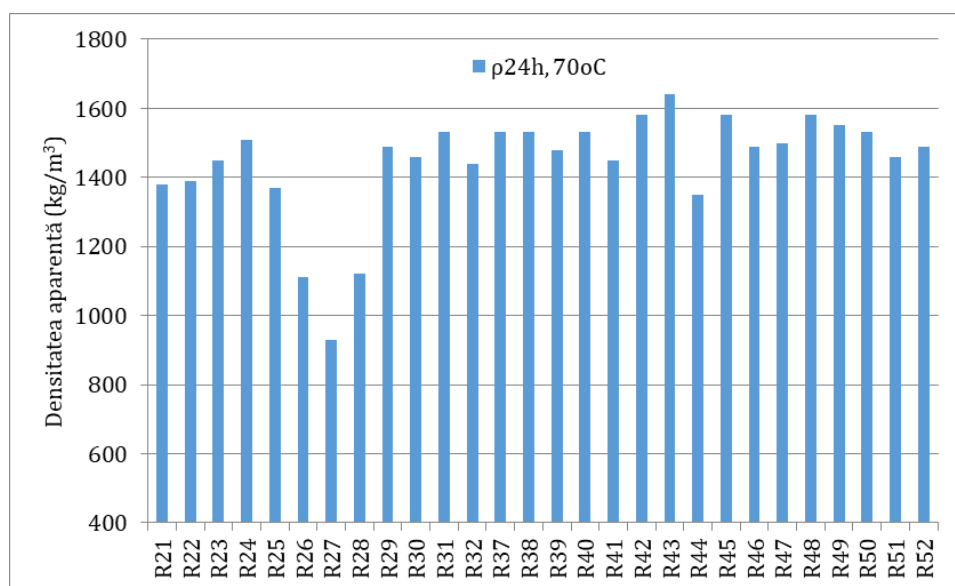


Fig. 5.40. Densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri după tratament termic

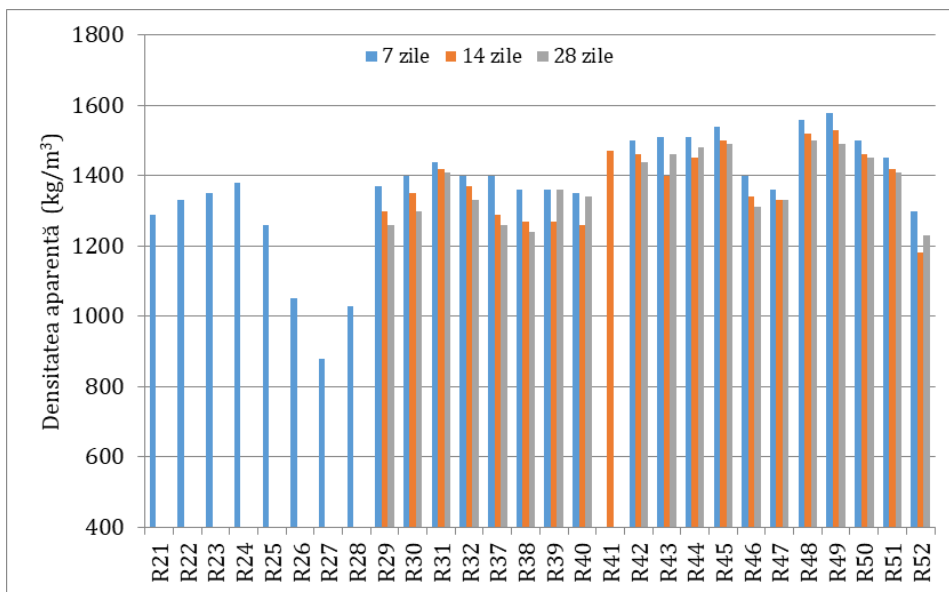


Fig. 5.41. Densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri la diferite vârste de testare

5.5.2. Rezistența la întindere prin încovoiere

5.5.2.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare

În Tabel 5.30. sunt prezentate valorile rezistențelor la întindere prin încovoiere a lianților ecologici activați alcalin, realizate pe bază de cenușă zburătoare, având o concentrație molară 8M (R1, R2, R3, R4) și 10M (R5, R6, R7, R8) și diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH} = 1; 1,5; 2; 2,5$.

Tabel 5.30. Rezistența la întindere prin încovoiere la 7 zile a lianților pe bază de cenușă zburătoare

Rețeta	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH}$	P_{med}	$R_{t,\text{med}}$
Nr.	-	(kN)	(N/mm^2)
R1	1.0	1.43	3.34
R2	1.5	1.06	2.49
R3	2.0	1.30	3.05
R4	2.5	1.47	3.45
R5	1.0	1.24	2.90
R6	1.5	1.10	2.57
R7	2.0	1.56	3.65
R8	2.5	1.30	3.05

Rezistența la întindere prin încovoiere pentru pasta geopolimeră NaOH-8M a variat între 2,49 N/mm² pentru rețeta R2 și 3,45 N/mm² pentru rețeta R4. Se observă că rezistențele la întindere prin încovoiere au crescut liniar, odată cu creșterea raportului activatorului alcalin de la 1,5 la 2,5. Excepție a făcut rețeta R1, care a avut o rezistență mai mare față de rețetele R2 și R3, deși a avut raportul de activator alcalin cel mai mic, și anume Na₂SiO₃ /NaOH=1.

5.5.2.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură

❖ Cu tratament termic

În Tabel 5.31. sunt prezentate valorile rezistențelor la întindere prin încovoiere a pastelor geopolimere realizate prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură, în diferite procente 10% (R9, R12, R15, R18), 25% (R10, R13, R16, R19) și 50% (R11, R14, R17, R20), precum și probele considerate martor (R4, R3, R2, R1).

Tabel 5.31. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților cu substituție de praf de marmură și a probelor martor

Rețeta	FA	MD	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	P _{med}	R _{ti,med}
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
Tratament termic (24H, 70°C)					
R4	100	0	2,5	1.47	3.45
R9	90	10		1.41	3.31
R10	75	25		1.47	3.45
R11	50	50		1.16	2.71
R3	100	0	2	1.30	3.05
R12	90	10		1.27	2.97
R13	75	25		1.28	3.01
R14	50	50		0.85	2.00
R2	100	0	1,5	1.06	2.49
R15	90	10		1.29	2.57
R16	75	25		2.45	2.45
R17	50	50		2.05	2.05
R1	100	0	1	1.43	3.34
R18	90	10		1.23	2.88
R19	75	25		1.06	2.49
R20	50	50		0.83	1.94

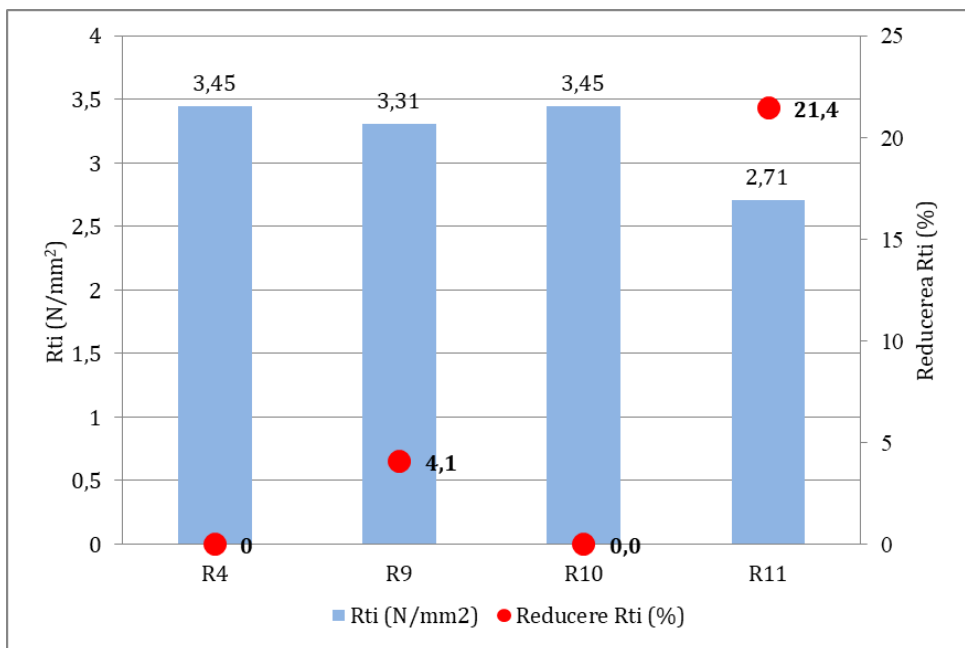


Fig. 5.42. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$)

În raport cu compoziția considerată martor, R4, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R9, R10, R11, rezistența la întindere prin încovoiere scade, pe măsură ce crește procentul de cenușă substituie, excepție făcând compoziția cu o substituție de 25%, care este egală cu cea martor. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 4,1% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, respectiv cu 21,4% pentru o substituie de 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R3, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R12, R13, R14, rezistențele la întindere prin încovoiere scad pe măsură ce crește procentul de cenușă substituie, excepție făcând compoziția cu o substituție de 25%, care a avut o scădere mai mică, și anume 1,3%. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 4,1% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, respectiv cu 34,4% pentru o substituie de 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

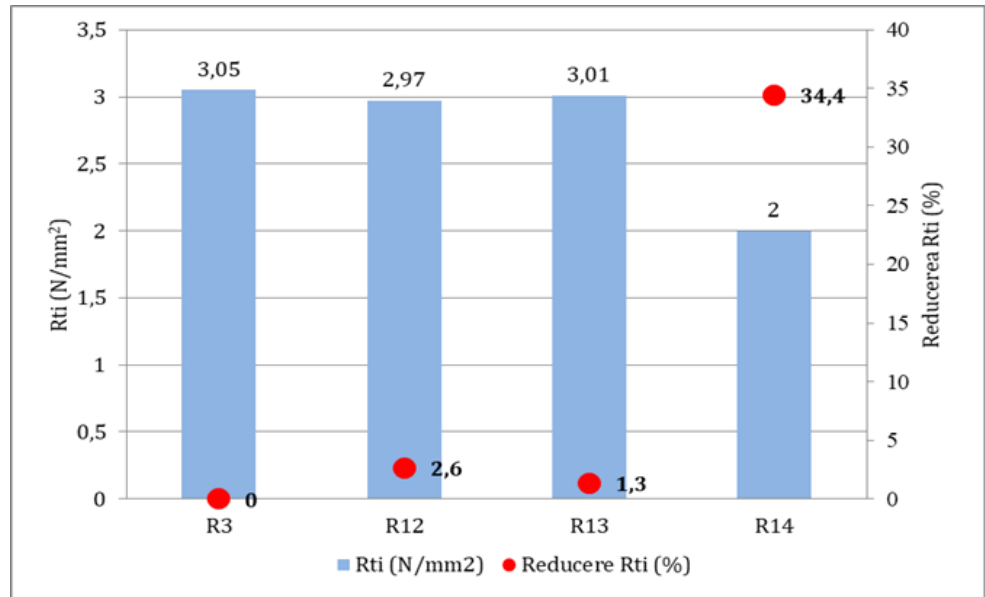


Fig. 5.43. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2$)

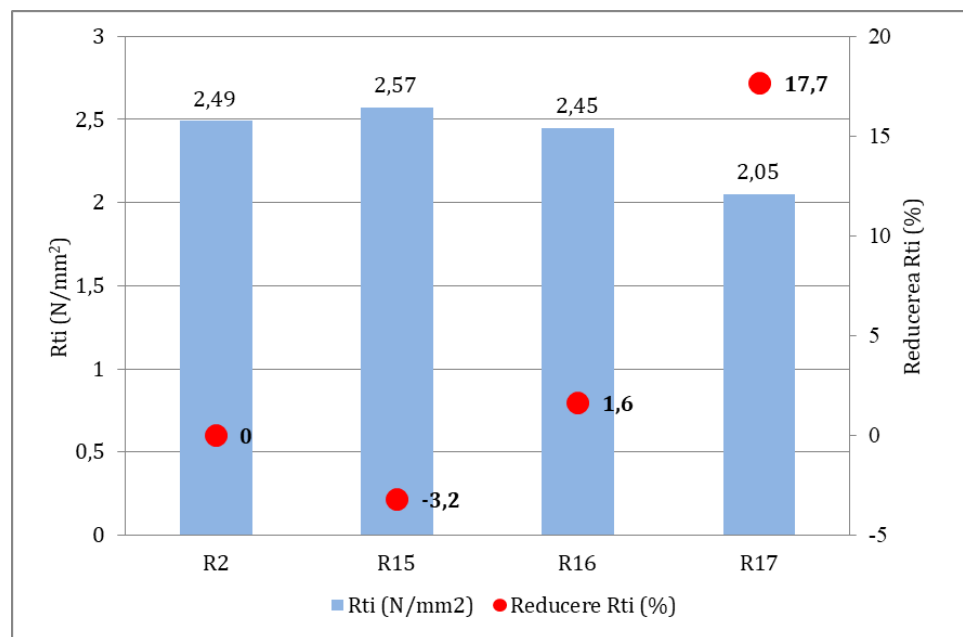


Fig. 5.44. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1.5$)

În raport cu compoziția considerată martor, R2, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R15, R16, R17, rezistențele la întindere prin încovoiere scad pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită, excepție făcând compoziția cu o substituție de 10%, care a avut o creștere de 3,2%. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 1,6% pentru o substituție de 25% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, respectiv cu 17,7% pentru o substituire de 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

În raport cu compoziția considerată martor, R1, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R18, R19, R20, rezistențele la întindere prin încovoiere scad pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 13,8% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, respectiv cu 25,4% și 41,9% pentru o substituire de 25% și 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

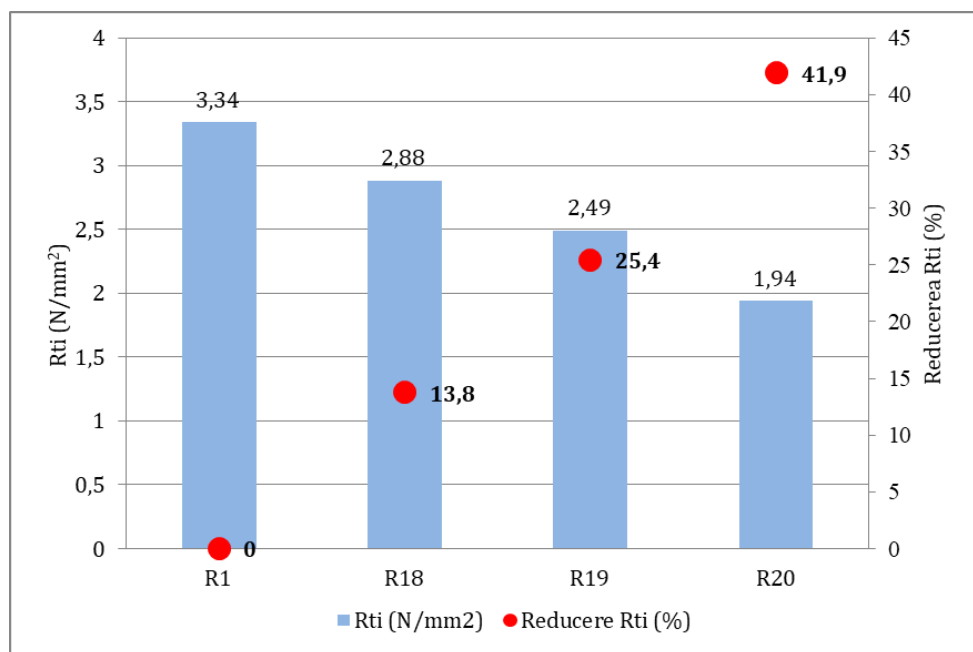


Fig. 5.45. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport Na₂SiO₃/NaOH =1)

După efectuarea încercărilor de întindere prin încovoiere a epruvetelor cu dimensiuni de 40x40x160mm și ruperea acestora, s-a

observat, ca și la precedentele paste geopolimere cu substituție 50%, că praful de marmură este în cantități mari la partea inferioară și mai puțin la partea superioară. În Figura 5.46. sunt prezentate epruvetele cu dispunerea prafului de marmură în cantitate mai mare la partea inferioară și în cantitate mai mică la partea superioară.



Fig. 5.46. Liantul ecologic R20 cu dispunerea prafului de marmură în cantitate mai mare la partea inferioară a epruvetei

❖ Fără tratament termic

Rezistențele la întindere prin încovoiere, a pastelor realizate prin substituția cenușii zburătoare cu praful de marmură în procente de 10%, 25% și 50%, realizate fără tratament termic, au fost testate la vârstele de 7, 14 și 28 zile.

Tabel 5.32. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7, 14 și 28 zile a liantului ecologic cu substituție de praful de marmură fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)						
Rețeta	F.A.	M.D.	Na_2SiO_3 NaOH	$R_{ti,med}$ 7zile	$R_{ti,med}$ 14zile	$R_{ti,med}$ 28zile
Nr.	%	%	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R53FTT	90	10	2,5	2,491	2,283	3,511
R54FTT	75	25		2,994	3,034	4,032
R55FTT	50	50		3,751	1,524	4,086

S-a observat că rezistențele la vârsta de 7 și 28 zile au crescut odată cu creșterea procentului de praful de marmură. La vârsta de 14 zile, rezistența la întindere pentru proba notată R55FTT, deși a avut cel mai mare procent de marmură (50%), a fost mai mic, în comparație cu probele celelalte. De asemenea, s-a observat că rezistențele au crescut odată cu creșterea vârstei de testare de la 7 la 28 zile, excepție făcând proba notată cu R55FTT, având un procent de praful de marmură de 50%, care a avut o valoare mai mică la vârsta de 14 zile. Este posibil ca

această rezistență scăzută să fie cauzată de nereacționarea activatorului alcalin în totalitate cu cenușa zburătoare și praful de marmură sau durata malaxării pastei geopolimere să nu fie suficientă, iar epruvetele realizate să nu fie omogene.

Comparând lianții ecologici realizați cu tratament termic cu cei fără tratament termic (TTvsFTT), s-a observat că rezistențele la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile au fost mai mari pentru cele cu tratament termic, în cazul substituției cu praf de marmură în procente de 10% și 25%. Rezistențele la întindere au avut o scădere de 24,7% și 12,2%. Pasta geopolimeră notată cu R55FTT cu substituție de 50% de praf de marmură, fără tratament termic, a avut o rezistență la întindere prin încovoiere mai mare decât cea realizată cu tratament termic și notată cu R11, dar și față de proba martor R4. Pasta geopolimeră notată cu R53FTT a avut o creștere cu 19,9% în comparație cu cea notată cu R11, având aceeași substituție de 50% praf de marmură.

5.5.2.3. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal

❖ Cu tratament termic

În raport cu compoziția considerată martor, R4, se observă că, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu zgură de furnal, respectiv compozițiile R34, R35, R36, rezistența la întindere prin încovoiere scade atât pentru epruvetele realizate cu tratament termic (24H, 70°C), cât și pentru compozițiile R35FTT și R36FTT realizate fără tratament termic (23°C), pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, pentru probele realizate cu tratament termic R34, R35, R36 s-au înregistrat scăderi cu 4,1% pentru o substituție de 10%, respectiv cu 31,9% și 78,3% pentru o substituție de 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal. În cazul probelor realizate fără tratament termic R35FTT, R36FTT, probele cu substituție de 25 și 50% au avut o scădere procentuală de 51,6% și 59,7%. Proba R34FTT a avut o creștere a rezistenței cu 8,12% comparative cu proba martor R4.

Tabel 5.33. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților cu substituție zgură de furnal cu tratament termic

Tratament termic (24H, 70°C)					
Rețeta	F.A.	B.F.S.	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	P _{med}	R _{ti,med}
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
R4	100	0	2.5	1.47	3.45
R34	90	10		1.41	3.31
R35	75	25		1.00	2.35
R36	50	50		0.75	1.75

❖ **Fără tratament termic**

În comparație cu probele realizate cu tratament termic, probele notate cu R34FTT și R36FTT, având o substituție de zgură de furnal de 10% și 25% au avut o rezistență la întindere mai mare decât cele cu tratament termic, notate R34 și R36. Proba notată cu R35FTT a avut o scădere a rezistenței la întindere de 29%, comparativ cu R36, realizată cu tratament termic.

Comparând probele cu substituție 25% și 50% de zgură de furnal cu cele de praf de marmură, fără tratament termic, la vârsta de 28 zile, rezistențele la întindere au fost mai mari pentru cele realizate cu zgură de furnal.

Tabel 5.34. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților cu substituție zgură de furnal fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)					
Rețeta	F.A.	B.F.S.	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	P _{med}	R _{ti,med}
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
R34FTT	90	10	2.5	1.591	3.729
R35FTT	75	25		0.713	1.672
R36FTT	50	50		0.595	1.393

Comparând rezultatele obținute pentru aceleași rețete de preparare, în cazul substituirii cenușii zburătoare (F.A.) cu zgură de furnal (B.F.S.), cu și fără tratament termic (T vs. FT), se observă că lipsa tratamentului termic a determinat o reducere a rezistenței la întindere la vârsta de 7 zile, de 29%, pentru proba cu o substituție de 25%, dar și creșteri de 13% și 85% în funcție de cantitatea de cenușa zburătoare substituită (10% și 25%). De asemenea, același lucru se observă și în cazul substituirii cenușii zburătoare (F.A.) cu praf de marmură (M.D.), scăderea rezistența la întindere fiind cuprinsă între 18% și 33%.

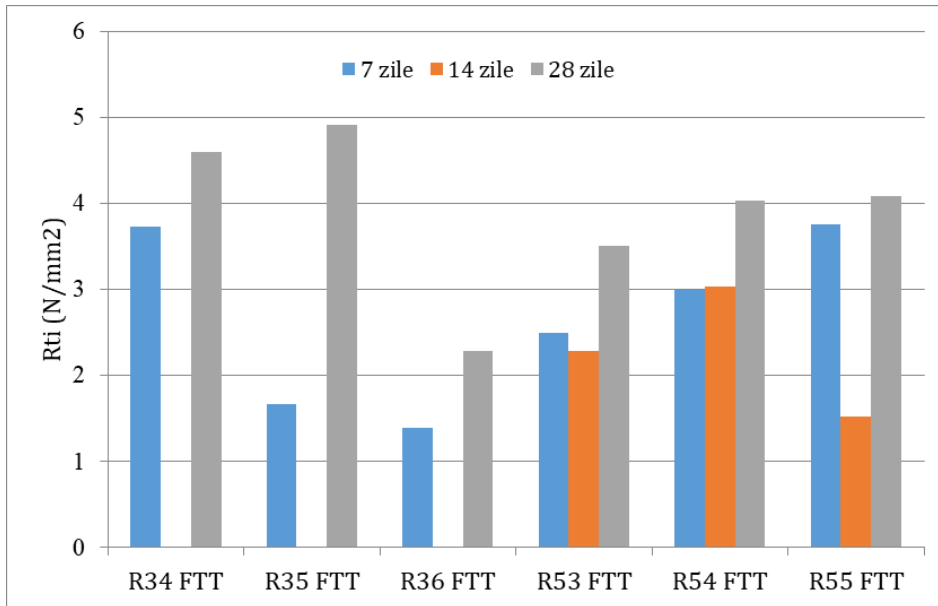


Fig. 5.47. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților ecologici realizați fără tratament termic, cu diferite substituții

5.5.2.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură

Tabel 5.35. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R4, R1P, R2P și R3P la vârsta de 7 zile

Rețeta	F.A.	Perlit	M.D.	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	P _{med}	R _{timed}
Nr.	%	%			(kN)	(N/mm ²)
R4	100	0	0	2.5	1.43	3.45
R1P	100	5	0		1.35	3.20
R2P	100	5	5		1.50	3.53
R3P	100	25	25		0.85	1.99

Cea mai mare rezistență la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile s-a obținut pentru liantul notat cu R2P (90% cenușă + 5% perlit + 5% praf de marmură), iar cea mai mică rezistență pentru liantul notat cu R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură). Liantul ecologic notat cu R2P, realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu 5% praf de marmură și 5% perlit, a avut o rezistență la întindere prin încovoiere mai mare decât proba R4 martor.

În Fig. 5.48. sunt prezentate epruvetele lianților ecologici notate cu R1P (95% cenușă + 5% perlit), R2P (90% cenușă + 5% perlit + 5%

praf de marmură) și R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură) după efectuarea încercărilor la întindere prin încovoiere.



a) R1P

b) R2P

c) R3P

Fig. 5.48. Lianții R1P, R2P și R3P după efectuarea rezistenței la întindere prin încovoiere

Se poate observa că acești lianți ecologici au fost mai poroși la partea superioară.

5.5.2.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare

❖ *Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3*

Din Tabel 5.36. se observă că rezistențele la întindere prin încovoiere au crescut liniar odată cu creșterea adaosului de trioxid de fier. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 7,2% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare, cu 30.7%, respectiv cu 33,7 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare.

Tabel 5.36. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R21, R22, R23 și R24 la vârsta de 7 zile

Rețeta	F.A.	Fe_2O_3	$Na_2SiO_3/NaOH$	P_{med}	$R_{ti,med}$
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
R21	100	0	2	1.025	2.401
R22	100	1		1.098	2.574
R23	100	5		1.361	3.190
R24	100	10		1.483	3.475



Fig. 5.49. Imagini din timpul determinării rezistenței la întindere prin încovoiere



Fig. 5.50. Lianți ecologici activați alcalin după determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și zgură de aluminiu**

Comparativ cu proba considerată martor și notată cu R22, odată cu creșterea procentului de zgură de aluminiu adăugat, rezistențele la întindere prin încovoiere au scăzut.

Tabel 5.37. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R22, R26, R27 și R28 la vârsta de 7 zile

Rețeta Nr.	F.A. %	Fe_2O_3 %	Zgură Al	P_{med} (kN)	R_{timed} (N/mm ²)
R22	100	1	0	1.098	2.574
R26	100	1	1	0,863	2,023
R27	100	1	5	0,830	1,946
R28	100	1	10	0,670	1,570

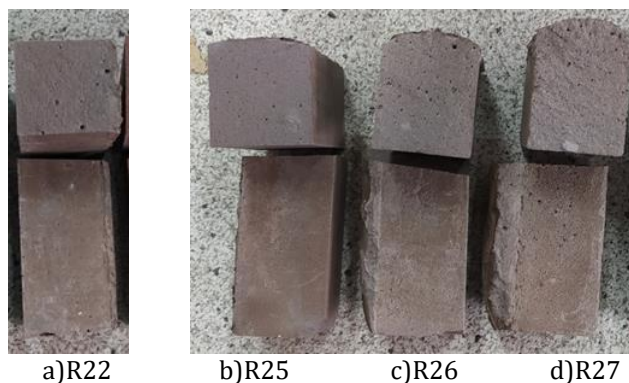


Fig. 5.51. Lianți ecologici activați alcalin cu adaos de zgură de aluminiu în diferite procente, după determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere

Se observă că rezistențele la întindere prin încovoiere au scăzut liniar odată cu creșterea adaosului de zgură de aluminiu la cenușa zburătoare și trioxidul de fier. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 21,4% pentru un adaos 1% de zgură de aluminiu la cenușa zburătoare și trioxidul de fier, cu 24,4%, respectiv cu 39,0 % pentru cazurile de adaos zgură de aluminiu de 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare și trioxid de fier.

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și perlit**

Comparativ cu proba martor, notată cu R22, la vârsta de 7 zile rezistența la întindere prin încovoiere a scăzut de la 2,574 N/mm² la 1,396 N/mm².

Tabel 5.38. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic R28 realizat cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24H)			
Rețeta	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	AA/MUS	R _{ti,med 7zile}
Nr.	-	-	(N/mm ²)
R28	2,0	0,78	1,396

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și SiO₂**

Comparativ cu proba notată R29, rezistențele la întindere la vârsta de 7 zile au crescut odată cu adaosul de Fe₂O₃. Rezistențele au crescut cu 24%, respectiv cu 5% pentru un adaos de 1%, respectiv 10% Fe₂O₃.

Tabel 5.39. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 și 14 zile a lianților ecologici pe bază de Fe_2O_3 și SiO_2 realizați cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24H)				
Rețeta	$Na_2SiO_3/NaOH$	AA/MUS	$R_{ti,med}$ 7zile	$R_{ti,med}$ 14zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R29	2,0	1,31	1,435	1,539
R30		1,31	1,792	1,396
R31		1,31	1,511	1,534

La vârsta de 14 zile, comparativ cu rezistența la 7 zile, aceasta a crescut atât pentru proba fără adaos de trioxid de fier cât și pentru cea cu adaos de 10% Fe_2O_3 , dar a scăzut pentru cea cu un adaos de 1% Fe_2O_3 .

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$**

La pastele geopolimere pe bază de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$ realizate cu tratament termic, rezistențele la întindere prin încovoiere scad odată cu creșterea adaosului de $Ca(OH)_2$.

Tabel 5.40. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7, 14 și 28 zile a lianților cu adaos de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$ realizați cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24H)					
Rețeta	$Na_2SiO_3/NaOH$	AA/MUS	$R_{ti,med}$ 7zile	$R_{ti,med}$ 14zile	$R_{ti,med}$ 28zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R45	2,0	0,96	2.352	3.024	3.658
R46		1,24	1.877	1.750	1.899
R47		1,35	1.557	0.957	1.135

Pentru pastele geopolimere realizate fără tratament termic, cea mai mare rezistență la întindere s-a obținut pentru proba notată cu R46FTT, cu un adaos de 10% $Ca(OH)_2$.

Tabel 5.41. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților pe bază de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$ realizați fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)			
Rețeta	$Na_2SiO_3/NaOH$	AA/MUS	$R_{ti,med}$ 7zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)
R45FTT	2,0	0,96	1,396
R46FTT		1,24	1,885
R47FTT		1,35	1,877

Comparativ cu probele realizate cu tratament termic, deși pastele geopolimere realizate fără tratament termic au fost fisurate din cauza contracției, au avut rezistențe la întindere mai mari la vârsta de 7 zile, pentru cele cu adaos de 10% și 20% Ca(OH)_2 .

❖ **Adaos de SiO_2 și Ca(OH)_2**

Tabel 5.42. Rezistența la întindere prin încovoiere a liantului cu adaos de SiO_2 și Ca(OH)_2 realizat cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24h)			
Rețeta	$R_{ti,med}$ 7zile	$R_{ti,med}$ 14zile	$R_{ti,med}$ 28zile
Nr.	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²
R42	1.965	1.361	1.443
R48	4.578	3.088	3.428
R49	2.533	2.940	3.227
R50	4.738	3.393	3.542
R43	4.509	2.764	1.516
R51	2.473	2.831	3.892
R52	1.081	0.478	0.578
R44	1.258	0.937	1.030

Tabel 5.43. Rezistența la întindere prin încovoiere a liantului cu adaos de SiO_2 și Ca(OH)_2 realizat fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)	
Rețeta	$R_{ti,med}$ 7zile
Nr.	N/mm ²
R42FTT	1.116
R48FTT	1.844
R49FTT	2.262
R50FTT	1.617
R43FTT	0.824
R51FTT	1.244
R52FTT	1.258
R44FTT	1.506

Comparativ cu proba considerată martor, notată cu R22, rezistențele la întindere prin încovoire la vârsta de 7 zile au crescut pentru pastele geopolimere notate cu R43, R48 și R50. Pentru celelalte paste geopolimere, rezistențele la încovoiere au scăzut. S-a observat că pentru unele paste geopolimere realizate cu tratament termic R49 și R51 rezistențele au crescut odată cu creșterea vârstei de testare de la 7

la 28 zile. Pentru celelalte paste, rezistențele au fluctuat, datorită neomogenității acestora și posibil geopolimerizării parțiale a acestora.

Comparând probele fără tratament cu cele cu tratament termic, rezistențele la întindere pentru probele R52FTT și R44FTT au fost mult mai mari.

Concluzii

În graficele următoare sunt prezentate rezistențele la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile pentru diferite adaosuri și procente utilizate în realizarea lianților ecologici activați alcalin cu tratament termic. Cea mai mare rezistență la încovoiere, și anume $4,7 \text{ N/mm}^2$, a fost obținută pentru liantul ecologic notat cu R50 realizat cu un adaos de SiO_2 (24,3%) și Ca(OH)_2 (8,7%). Acest liant a avut o creștere de $2,3 \text{ N/mm}^2$, comparând cu proba martor notată cu R21 realizată doar pe bază de cenușă zburătoare și o molaritate 6M, care a avut o rezistență la întindere de $2,4 \text{ N/mm}^2$. Cea mai mică rezistență la încovoiere, pentru lianții ecologici realizați cu diferite adaosuri a fost de $1,8 \text{ N/mm}^2$ și s-a obținut pentru pasta geopolimeră notată R52 cu adaos de SiO_2 (24,3%) și Ca(OH)_2 (12,5%).

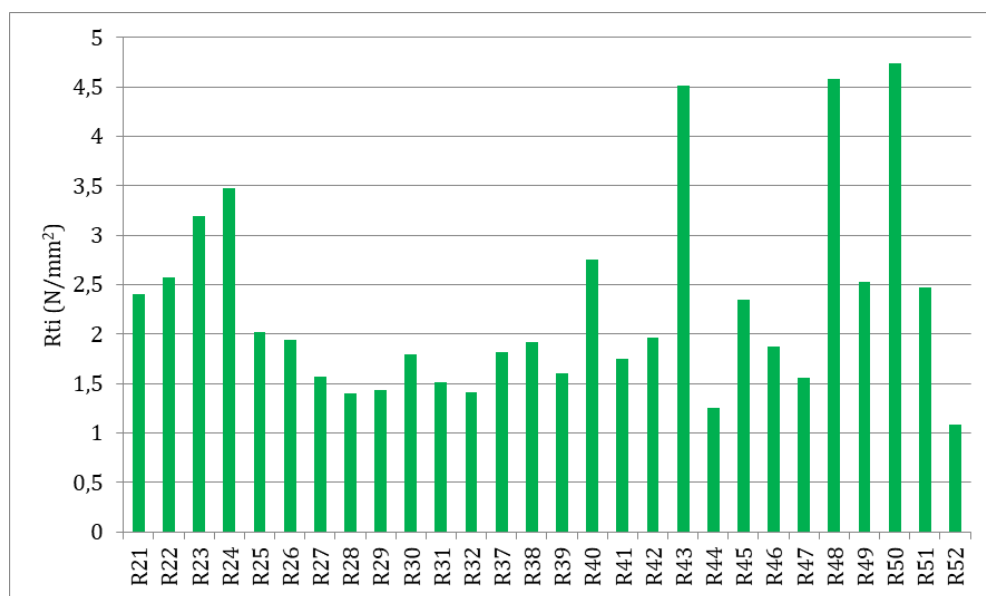


Fig. 5.52. Lianți ecologici realizați cu tratament termic, cu diferite adaosuri, la vârsta de 7 zile

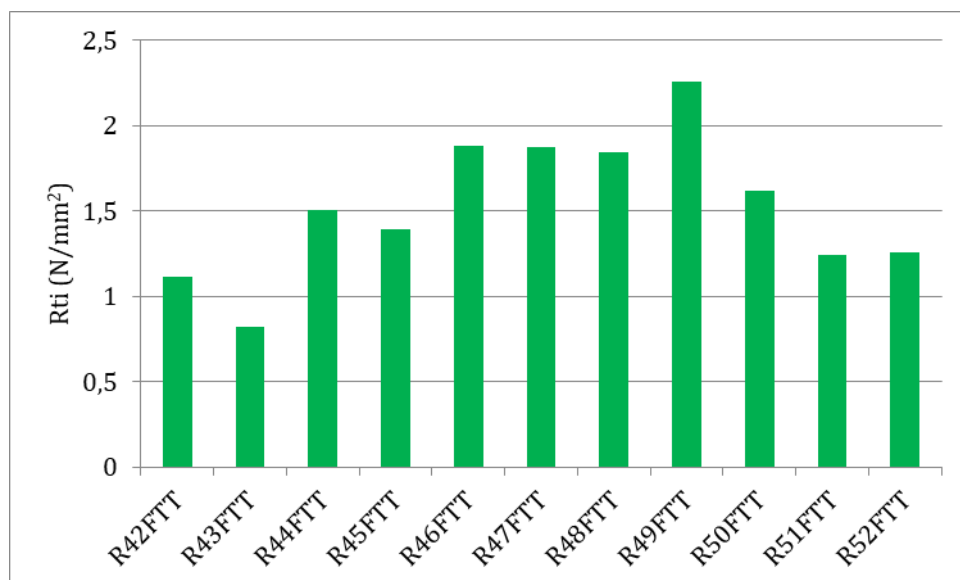


Fig. 5.53. Lianți ecologici realizați fără tratament termic, cu diferite adaosuri

Lianții ecologici realizați fără tratament termic au fost testați la vârsta de 14 zile, deoarece aceștia nu erau întăriți total, iar decofrarea a fost făcută abia după 7 zile. În ceea ce privește pastele geopolimere realizate cu diferite adaosuri, fără tratament termic, rezistența la întindere prin încovoiere, la vârsta de 14 zile, cea mai mare valoare $R_{ti}=2,6 \text{ N/mm}^2$ a fost obținută pentru rețeta R49FTT. Rețeta R49TT a avut un adaos de SiO_2 (24,3%) și Ca(OH)_2 (7,5%). Cea mai mică rezistență la încovoiere, pentru pastele geopolimere realizate cu diferite adaosuri, a fost de $0,8 \text{ N/mm}^2$ și s-a obținut pentru pasta geopolimeră notată R52FTT cu adaos de SiO_2 (24,3%) și Ca(OH)_2 (10,0%).

5.5.3. Rezistența la compresiune

Rezistențele la compresiune s-au făcut pe epruvete pătrate de 40x40mm, obținute în urma încercărilor la întindere prin încovoiere. S-a determinat rezistența la compresiune a șase cuburi pentru fiecare rețetă și s-a făcut media valorilor obținute.

5.5.3.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare

Rezistențele la compresiune au crescut odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH}$ de la 1 la 2,5. Acest lucru se precizează și în literatura de specialitate studiată, și anume că rezistența unei paste sau

a unui beton geopolimer crește odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Cea mai mare rezistență la compresiune obținută pentru pastele realizate cu o concentrație NaOH -8M a fost de $32,47 \text{ N/mm}^2$, pentru rețeta notată cu R4. Rezistența la compresiune a avut o creștere de $8,62 \text{ N/mm}^2$ față de rețeta R1. Rezistențele la compresiune au crescut progresiv cu aproximativ 3 N/mm^2 odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

Tabel 5.44. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului pe bază de cenușă zburătoare

Rețeta	$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	Molaritate	F_{med}	$R_{\text{c,med}}$
Nr.	-	M	(kN)	(N/mm^2)
R1	1.0	8	38.15	23.85
R2	1.5	8	42.87	26.79
R3	2.0	8	47.27	29.54
R4	2.5	8	51.95	32.47
R5	1.0	10	42.07	26.29
R6	1.5	10	47.76	29.85
R7	2.0	10	52.02	32.51
R8	2.5	10	55.26	34.54

Cea mai mare rezistență la compresiune, pentru pastele geopolimere realizate cu o concentrație NaOH -10M, a fost de $34,54 \text{ N/mm}^2$ pentru rețeta R8 cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$. Cea mai mică rezistență a fost de $26,29 \text{ N/mm}^2$ pentru rețeta R5 cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$. Creșterea rezistențelor la compresiune a pastelor geopolimere 10M a fost liniară, având o creștere de aproximativ 3 N/mm^2 pentru o creștere a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=0,5$.

5.5.3.2. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură

❖ Cu tratament termic

Rezistențele la compresiune a pastelor cu substituție de praf de marmură au fost comparate cu proba martor, fără substituție, pentru fiecare raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

Așa cum se poate observa în Tabel 5.45. și Fig. 5.54. în raport cu compoziția considerată martor, R4, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R9, R10, R11, rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce

crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 11,3% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 17,2%, respectiv cu 53,8% pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Tabel 5.45. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului cu substituție de praf de marmură

Rețeta	Cenușă zburătoare	Praf de marmură	$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}}$	F_{med}	$R_{c,\text{med}}$
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
R4	100	0	2.5	51.95	32.47
R9	90	10		46.07	28.80
R10	75	25		43.00	26.87
R11	50	50		24.02	15.01
R3	100	0	2	47.27	29.54
R12	90	10		43.91	27.45
R13	75	25		41.03	25.64
R14	50	50		21.04	13.15
R2	100	0	1,5	42.87	26.79
R15	90	10		38.99	21.89
R16	75	25		33.56	19.98
R17	50	50		17.98	12.27
R1	100	0	1	38.15	23.85
R18	90	10		30.15	22.05
R19	75	25		32.37	20.32
R20	50	50		24.10	15.06

Scăderea rezistenței la compresiune apare din cauza scăderii conținutului de oxizi de siliciu și aluminiu, legăturile geopolimere dintre particulele de praf de marmură și activatorii alcalini fiind mai slabe. De asemenea, prin migrarea prafului de marmură la partea inferioară a tiparului metalic, prin tratament termic s-a format o epruvetă bicomponentă realizată din cenușă zburătoare la partea superioară, respectiv praf de marmură la cea inferioară. Epruvetele din liant ecologic au fost neuniforme, neomogene, având la partea inferioară mai mult praf de marmură, iar la partea superioară mai multă cenușă.

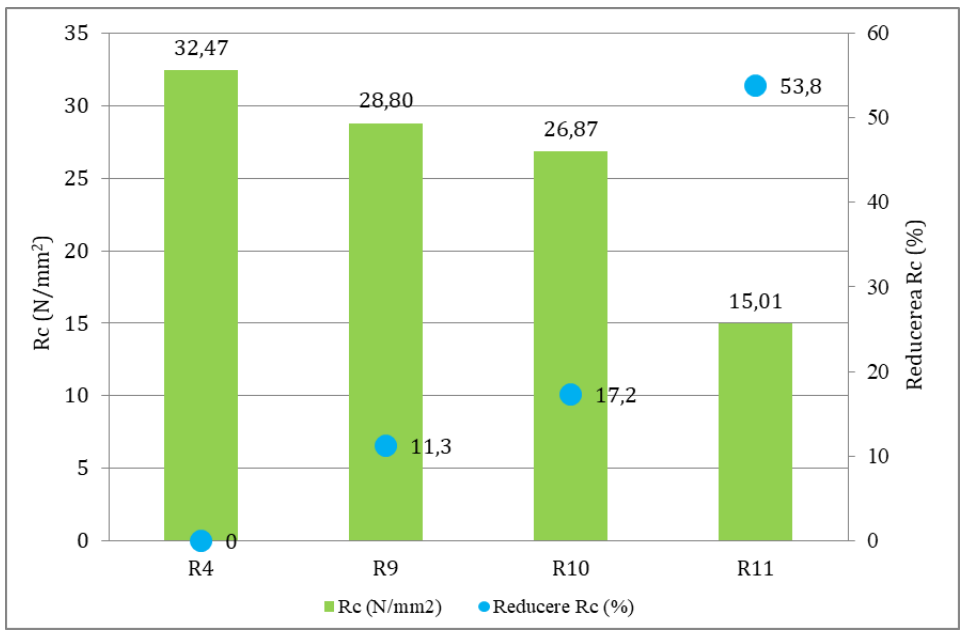


Fig. 5.54. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport Na₂SiO₃/NaOH =2,0)

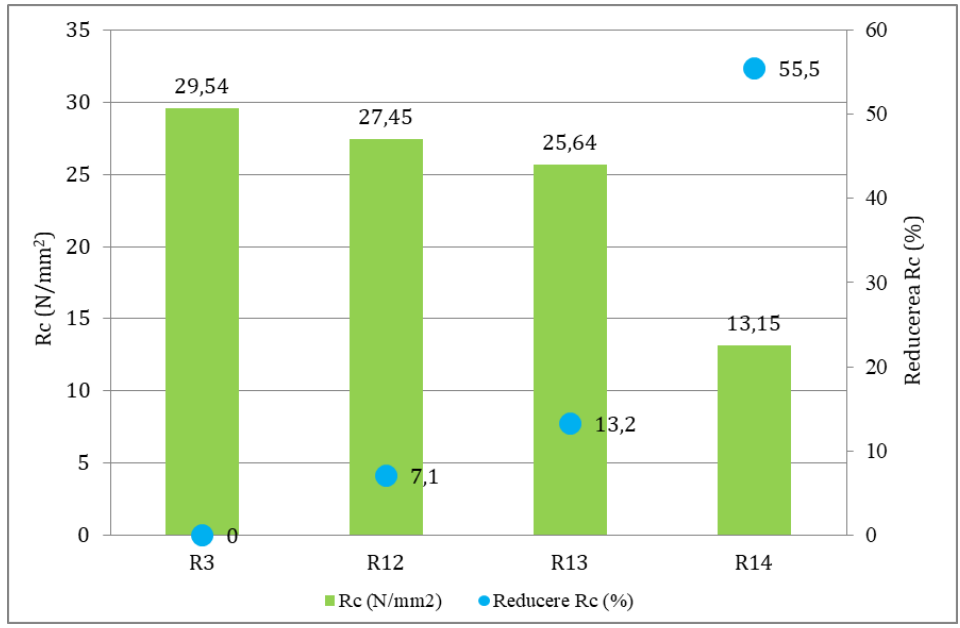


Fig. 5.55. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport Na₂SiO₃/NaOH =2)

În raport cu compoziția considerată martor, R3, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R12, R13, R14, rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 7,1% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 13,2%, respectiv cu 55,5% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Comparativ cu proba considerată martor și notată cu R2, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R15, R16, R17, rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 9% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 21,7%, respectiv cu 54,2% pentru cazurile substituirii cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

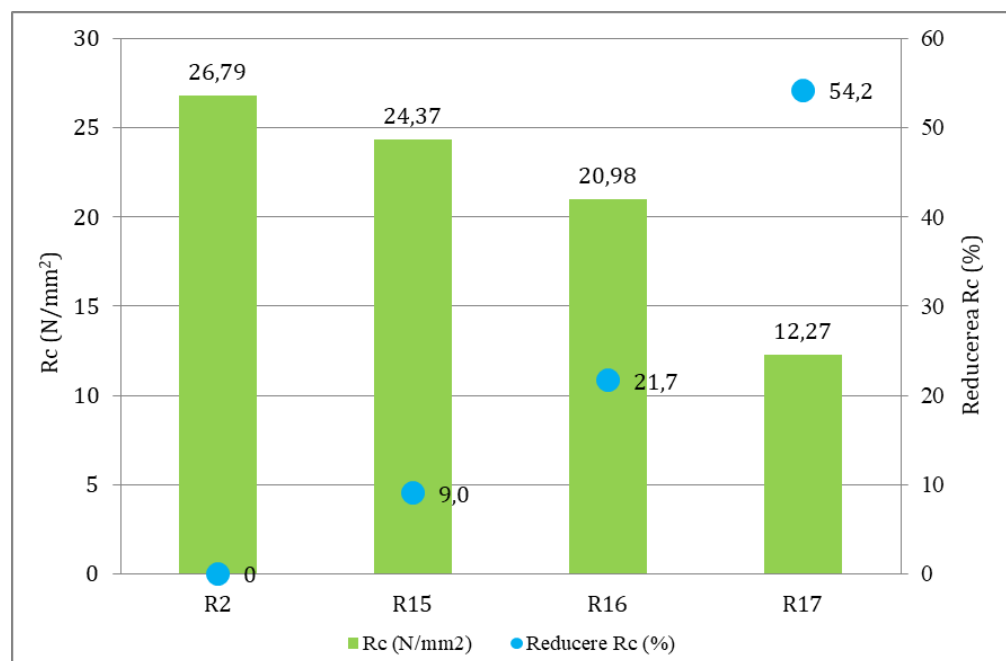


Fig.5.56. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile ale liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1,5$)

Comparând cu compoziția considerată martor R1, prin substituirea unei părți din cenușa zburătoare cu praf de marmură, respectiv compozițiile R18, R19, R20, rezistența la compresiune la

vârsta de 7 zile scade pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 7,5% pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, cu 14,8%, respectiv cu 36,9% pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

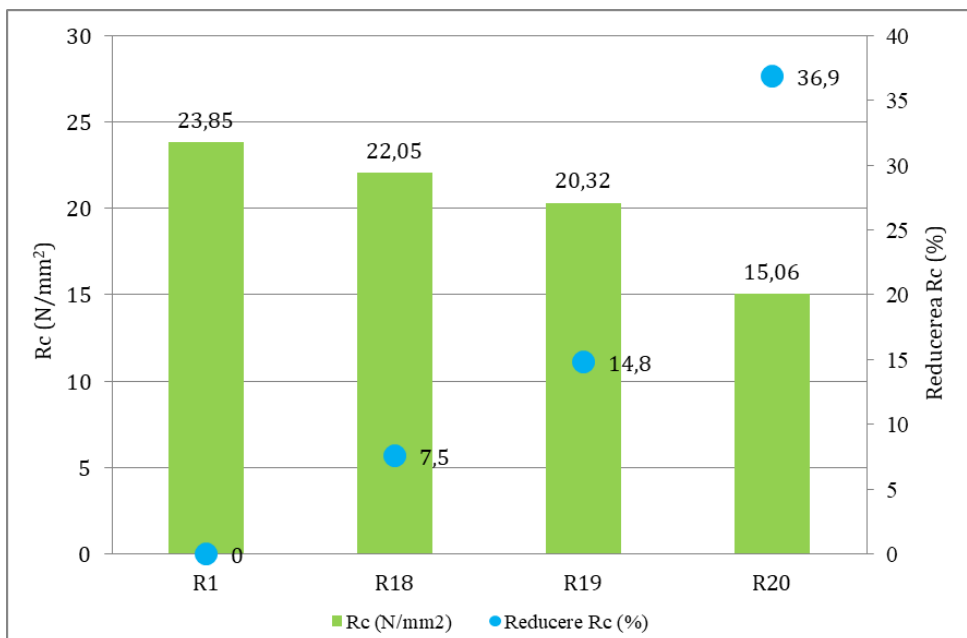


Fig. 5.57. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport Na₂SiO₃/NaOH =1,0)

❖ Fără tratament termic

Rezistențele la compresiune a probelor cu substituție de praf de marmură în procente de 10%, 25% și 50%, realizate fără tratament termic, s-au determinat la vârstele de 7, 14 și 28 zile.

Tabel 5.46. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a liantului cu substituție de praf de marmură fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)						
Rețeta	F.A.	M.D.	$\frac{Na_2SiO_3}{NaOH}$	R _{c,med} 7zile	R _{c,med} 14zile	R _{c,med} 28zile
Nr.	%	%	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R53FTT	90	10	2,5	23,40	26,65	20,26
R54FTT	75	25		18,06	26,35	26,13
R55FTT	50	50		10,80	12,46	15,58

Rezistențele la compresiune au scăzut odată cu creșterea procentului de marmură.

La vârsta de 28 zile, rezistența la compresiune cea mai mare a fost obținută pentru rețeta nota cu R54FTT cu o substituție de 25% praf de marmură.

Comparativ cu probele realizate cu tratament termic, cele realizate fără tratament termic, rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile sunt mai mici. Astfel au fost scăderi de 18,8%, 32,8% și 28% pentru cazurile de substituție cu praf de marmură în procente de 10%, 25% și 50%.

5.5.3.3. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare în proporții de 10%, 25% și 50% cu zgură de furnal

❖ Cu tratament termic

Așa cum se poate observa în Fig. 5.58. în raport cu compoziția considerată martor, R4, prin substituția unei părți din cenușa zburătoare cu zgură de furnal, respectiv compozițiile R34, R35, R36, rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce crește procentul de cenușă substituită. Astfel, s-au înregistrat scăderi de 21,0 % pentru o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal, cu 35,3%, respectiv cu 64,2% pentru cazurile substituției cu 25%, respectiv 50% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal. În ceea ce privește rezistențele la compresiune la vârsta de 14 zile, rezistențele au crescut cu 5,3%, respectiv 44,4%, pentru rețetele R35 și R36 în comparație cu cele la vârsta de 7 zile.

Tabel 5.47. Rezistența la compresiune a liantului cu substituție de zgură de furnal la vârsta de 7 și 14 zile

Rețeta	F.A.	B.F.S.	Na ₂ SiO ₃ NaOH	7 zile		14 zile	
				F _{med} (kN)	R _{c,med} (N/mm ²)	F _{med} (kN)	R _{c,med} (N/mm ²)
Nr.	%	%	-				
R4	100	0	2.5	51.95	32.47	-	-
R34	90	10		41.03	25.64	40.40	25.25
R35	75	25		33.59	21.00	35.39	22.12
R36	50	50		18.61	11.61	24.00	16.76

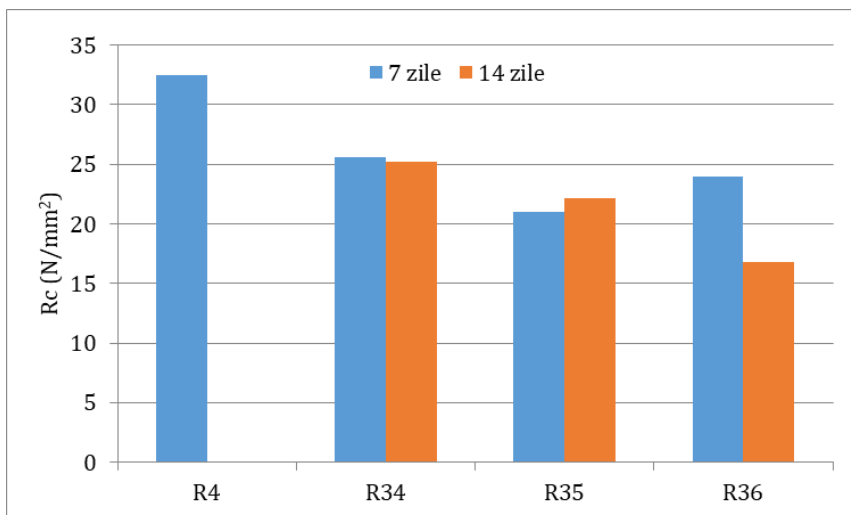


Fig. 5.58. Rezistența la compresiune a lianților cu substituție zgură de furnal, cu tratament termic

❖ **Fără tratament termic**

Rezistențele la compresiune a lianților ecologici realizați fără tratament termic au scăzut odată cu creșterea procentului de cenușă zburătoare substituită cu zgură de furnal, excepție făcând rețeta R35FTT care a avut o ușoară creștere, la vârsta de 7 zile.

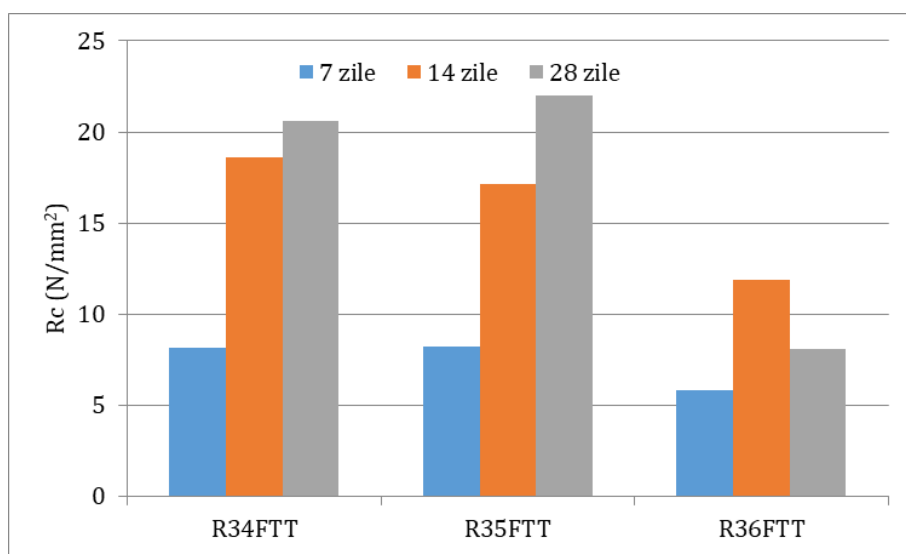


Fig. 5.59. Rezistența la compresiune a lianților cu substituție zgură de furnal, fără tratament termic

În ceea ce privește rezistențele la compresiune la vârsta de 14 zile, acestea au crescut semnificativ cu 127,5%, 108,6% și 104,6% pentru rețetele R34FTT, R35FTT și R36FTT, în comparație cu cele la vârsta de 7 zile. La vârsta de 28 zile, rezistențele la compresiune au crescut comparativ cu cele la 14 zile pentru rețetele R34FTT și R35FTT cu 10,5% și 28,3%, dar au scăzut pentru rețeta R36FTT cu 31,6%.

Probele realizate fără tratament termic au avut rezistențe la compresiune la vârstele de 7 și 14 zile mai mici, comparativ cu cele realizate cu tratament termic.

Analizând rezultatele obținute din punct de vedere al rezistențelor mecanice raportate în referințe din literatura de specialitate, se observă că, în cazul substituției cenușii zburătoare cu zgură de furnal, în general, are loc o creștere a acestor indicatori. Rezultatele experimentale obținute în cadrul acestui studiu nu păstrează această tendință, respectiv se înregistrează o reducere a rezistențelor mecanice odată cu substituția cenușii zburătoare cu zgură de furnal. Acest lucru poate fi pus pe seama compoziției oxidice specifice materiilor prime utilizate, precum și pe seama unei probabilități de diferență la nivel de structură cristalină a BFS utilizat (care ar putea avea o structură cristalină mai accentuată). Pentru validarea acestei prezumții se identifică astfel o primă oportunitate de dezvoltare a cercetărilor viitoare prin aprofundarea analizelor la nivel micro-structural în scopul obținerii de informații suplimentare care să permită înțelegerea fenomenului.

Raportând aceste rezultate experimentale privind substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură și zgură de furnal, la conținut procentual de oxizi de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 și CaO , total, calculate cumulativ pentru amestecul uscat de materii prime, Fig. 5.60., se poate spune că, în concordanță cu literatura de specialitate, spre deosebire de mecanismul de întărire al pastei de ciment în care conținutul de CaO este deosebit de important, în cazul mecanismului de întărire al geopolimerului activat alcalin, conținutul mare de CaO nu doar că nu ajută, dar poate fi chiar dăunător asupra performanțelor fizico-mecanice. Este posibil ca un conținut mare de CaO să contribuie la reducerea timpului de întărire al pastei geopolimerului activat alcalin în lipsa tratamentului termic, dar, din punct de vedere al rezistențelor mecanice, efectul dăunător depășește cu mult beneficiul reducerii timpului de întărire. Prin urmare, pentru a se obține rezistențe la întindere prin încovoiere și la compresiune cât mai mari, analiza oxidică a materiilor prime este deosebit de importantă, putându-se identifica

chiar și posibilități de substituie a cenușii zburătoare cu alte materiale, cu condiția ca acestea să contribuie eficient prin aportul propriu de SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 , principalii participanți în mecanismul de geopolimerizare.

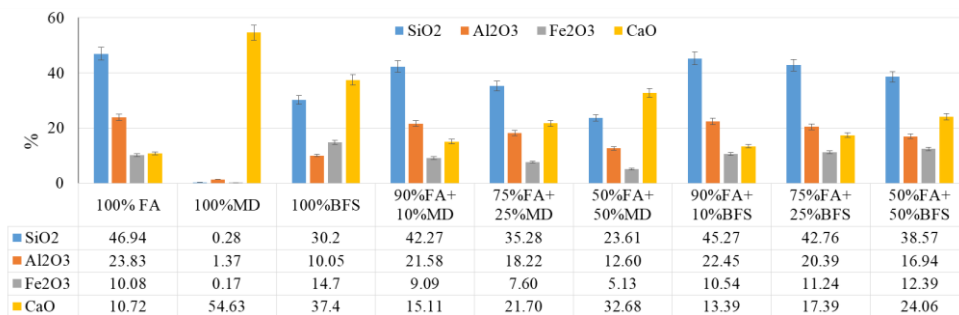


Fig. 5.60. Conținutul procentual de oxizi pentru diferiți lianți ecologici

Comparând rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile a pastelor geopolimere realizate prin substituția cenușii zburătoare (F.A.) în procente de 10, 25 și 50% cu praf de marmură (M.D. -R9,R10,R11) și cu zgură de furnal (B.F.S. -R34, R35, R36) cu proba martor R4, s-a observat că rezistențele au avut o scădere cuprinsă între 11,3%÷53,8% pentru substituția cu praf de marmură și de 21,3%÷64,2% pentru substituția cu zgură de furnal. Astfel, se poate concluziona că în ceea ce privește substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură este mai bună decât cea cu zgură de furnal.

Comparând rezultatele obținute pentru aceleași rețete de preparare, în cazul substituirii cenușii zburătoare (FA) cu zgura de furnal (BFS), cu și fără tratament termic (T vs. FT), se observă că lipsa tratamentului termic va determina o reducere a rezistenței la compresiune, cuprinsă între 50% și 68%, în funcție de cantitatea de cenușă zburătoare substituită. De asemenea, același lucru se observă și în cazul substituirii cenușii zburătoare (F.A.) cu praf de marmură (M.D.), scăderea rezistența la compresiune fiind cuprinsă între 18% și 33%.

5.5.3.4. Liant ecologic realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu perlit și praf de marmură

Comparativ cu liantul ecologic notat cu R4 (100% cenușă zburătoare) – proba martor, rezistențele la compresiune au avut o scădere de 39,8% pentru rețeta R1P (95% cenușă + 5% perlit), 47,9% pentru rețeta R2P (90% cenușă + 5% perlit + 5% praf de marmură), iar

cea mai mare pierdere de rezistență la compresiune și anume 78,4% s-a obținut pentru rețeta R3P (50% cenușă + 25% perlit + 25% praf de marmură).

Tabel 5.48. Rezistența la compresiune a lianților R4, R1P, R2P și R3P la vârsta de 7 zile

Rețeta	F.A.	Perlit	M.D.	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	P _{med}	R _{tmed}
Nr.	%	%		-	(kN)	(N/mm ²)
R4	100	0	0	2.5	51.95	32.47
R1P	95	5	0		31.27	19.54
R2P	90	5	5		27.04	16.91
R3P	100	25	25		11.20	7.00

5.5.3.5. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente la cenușa zburătoare

❖ *Adaos de trioxid de fier Fe₂O₃*

În urma determinărilor efectuate, se observă că rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile au crescut prin introducerea adaosului de trioxid de fier. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 21,7% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare, cu 15,3%, respectiv cu 14,8 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare.

Și Zailani et al. (2020) [84] au realizat teste pe paste geopolimere folosind o cenușă zburătoare clasa C cu un conținut ridicat de Fe₂O₃ (19,48%). Concentrația molară a soluției de NaOH a fost 12M și un raport Na₂SiO₃/NaOH=2.5. Rezistențele la compresiune pe pastele realizate la vârsta de 7 zile au fost peste 20 N/mm². De asemenea, Kaya et al. (2022) [222] au studiat adaosul de Fe₂O₃. Rezultatele obținute au aratat că înlocuirea zeolitului cu caolin și adăugarea de Fe₂O₃ și MgO au dus la creșterea greutateii, precum și a rezistenței la compresiune și încovoiere.

Tabel 5.49. Rezistența la compresiune a lianților R21, R22, R23 și R24 la vârsta de 7 zile

Rețeta	F.A.	Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	F _{med}	R _{cmed}
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)
R21	100	0	2	29.10	18.19
R22	100	1		35.40	22.13
R23	100	5		34.50	21.57
R24	100	10		34.23	21.39

Xiong (2012) [223], în urma cercetării efectuate, a constatat că adaosul de trioxide de fier a dus la scăderea rezistenței la compresiune pe pasta geopolimeră realizată din amestecuri de steril din mină și zgură de topitorie. Astfel, rezistența a scăzut de la 73,6MPa la 32,5 Mpa.

Rezultatele obținute în acest studiu sunt în corelație cu cele obținute de Zailani et al. (2020) [84] și Kaya et al. (2022) [222], dar în contradicție cu cele a lui Xiong (2012) [223].

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și zgură de aluminiu**

Rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile au avut scăderi cu 7% pentru un adaos 1% de zgură de aluminiu, cu 58,5%, respectiv cu 79,5 % pentru cazurile de adaos zgură de aluminiu 5%, respectiv 10% la cenușa zburătoare și trioxidul de fier.

Tabel 5.50. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a lianților cu adaos de Fe_2O_3 și zgură de aluminiu, realizați cu tratament termic

Rețeta	F.A.	Fe_2O_3	Zgură Al	F_m	$R_{c,med}$
Nr.	%	%		(kN)	(N/mm ²)
R22	100	1	0	35,40	22,13
R25	100	1	1	32,88	20,55
R26	100	1	5	14,70	9,187
R27	100	1	10	7,27	4,540

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și perlit**

Baran et al. (2021) [224] au arătat că adăugarea de 10% de perlit la cenușa zburătoare determină o creștere a elasticității materialului, reducând în același timp rezistența la compresiune cu 40%. Rezultatele obținute în acest studiu sunt în corelație cu cele obținute de Baran et al. (2021) [224].

Tabel 5.51. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului R28 realizat cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24H)			
Rețeta	$Na_2SiO_3 / NaOH$	AA/MUS	$R_{c,med}$ 7zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)
R28	2,0	0,78	7,689

Comparativ cu proba martor considerată R22, rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a fost redusă cu cca. 35%.

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 și SiO_2**

Rezistențele pastelor geopolimere pe bază de Fe_2O_3 și SiO_2 au fost reduse, niciuna nedepășind cel puțin 7 N/mm².

Creșterea procentului de adaos de Fe_2O_3 alături de o cantitate constantă adăugată de SiO_2 au dus la scăderea rezistenței la compresiune. Adăugarea de SiO_2 în procente de 34% nu au dus la creșterea rezistenței la compresiune în raport cu proba considerată martor și nu este în concordanță cu rezultatele altor cercetători.

Aly et al. (2012) [91] au arătat că adăugarea unei cantități mici de nano-silice de SiO_2 (până la 3 % în raport masic) accelerează activitatea puzzolanică, îmbunătățește lucrabilitatea, controlează reacția alcalino-silice și îmbunătățește rezistența și durabilitatea betonului

Khater (2016 a, b) [92] [93] au constatat o îmbunătățire a rezistenței și durabilității materialului geopolimer.

Tabel 5.52. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14, 28 și 95 zile a lianților pe bază de Fe_2O_3 și SiO_2 realizați cu tratament termic

Tratament termic (70°C, 24H)						
Rețeta	$\frac{Na_2SiO_3}{NaOH}$	AA/ MUS	$R_{c,med}$ 7zile	$R_{c,med}$ 14zile	$R_{c,med}$ 28zile	$R_{c,med}$ 95zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R29	2,0	1,31	1,9	2,3	3,0	6,6
R30			2,4	3,8	4,6	4,3
R31			2,3	2,3	2,2	4,1

❖ **Adaos de trioxid de fier Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$**

Se poate observa din Tabel 5.53. că pentru probele R45 la vârsta de 7 zile s-a atins 93,3% din rezistența la compresiune la 28 zile. Acest fapt arată că tratamentul termic este benefic reacției de geopolimerizare, rezultate obținute și în literatura de specialitate. Pe de altă parte, se poate observa că, pe măsură ce adaosul de $Ca(OH)_2$ crește, pentru obținerea unei lucrabilități satisfăcătoare a compozițiilor a fost necesară creșterea cantității de lichid alcalin, fapt care a dus la obținerea de rezistențe mecanice inferioare. Mai mult, se poate observa că rezistențele mecanice ale pastei geopolimere au scăzut odată cu creșterea vârstei de testare. De asemenea, și Temuujin et al. (2009) [65] au obținut rezistențe mai mici prin substituția cenușii zburătoare cu compuși de calciu (CaO și $Ca(OH)_2$) pentru geopolimerii realizați cu un tratament termic de 70°C, dar au crescut rezistențele pentru cele realizate fără tratament termic (20°C).

Tabel 5.53. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a lianților pe bază de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂ realizați cu tratament termic

Cu tratament termic (70°C, 24H)					
Rețeta	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	AA/MUS	R _{c,med} 7zile	R _{c,med} 14zile	R _{c,med} 28zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R45	2,0	0,96	10.34	10.86	11.05
R46		1,24	7.43	5.05	4.41
R47		1,35	4.67	3.62	3.21

Tabel 5.54. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 și 14 zile a lianților pe bază de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂ realizați fără tratament termic

Fără tratament termic (23°C)				
Rețeta	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	AA/MUS	R _{c,med} 7zile	R _{c,med} 14zile
Nr.	-	-	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R45FTT	2,0	0,96	5,03	10,11
R46FTT		1,24	6,44	11,59
R47FTT		1,35	10,79	13,18

Rezistențele la compresiune în cazul pastelor geopolimere fără tratament termic au crescut la vârsta de 14 zile, comparativ cu cele la 7 zile.

În comparație cu probele realizate cu tratament termic, deși pastele geopolimere realizate fără tratament termic au fost fisurate datorită contracției, au avut rezistențe la compresiune mai mari la vârsta de 14 zile, pentru probele cu adaos de 10% și 20% Ca(OH)₂. Rezistența cea mai mare a pastelor geopolimere la vârsta de 7 zile a fost obținută pentru rețeta notată cu R47FTT. Se poate spune că pastele geopolimere cu un adaos de 20% Ca(OH)₂, realizate fără tratament termic au rezistențe mai mari comparative cu cele cu tratament termic.

În primele 28 de zile, s-a observat că liantul ecologic cu un adaos de 1% Fe₂O₃ are rezistența la compresiune cea mai bună în raport cu ceilalți lianți ecologici. După 28 zile, rezistența probei considerate martor s-a dublat la vârsta de 95 zile și a fost mai mare decât a pastelor geopolimere cu adaos de trioxide de fier în proporție de 1% și 10%. S-a observat că adăugarea de MgO la pasta geopolimeră nu a redus contracția și au fisurat în cazul celor fără tratament termic. Rezultatele obținute nu sunt în concordanță cu cele obținute de Zhaoheng et al. (2019) [83], care au dispersat uniform în geopolimer pulberi de MgO pentru a compensa contracția uniformă a pastelor geopolimere. Rezultatele obținute de aceștia indică faptul că, contracția scade odată

cu adăugarea de MgO. Este posibil ca adaosul de MgO să fie redus de cantitatea de Ca(OH)₂.

❖ **Adaos de SiO₂ și Ca(OH)₂**

Comparativ cu proba considerată martor R22, rezistențele la compresiune a pastelor realizate cu tratament termic la vârsta de 7 zile au scăzut. Cea mai mare rezistență de 20,53 N/mm² s-a obținut pentru pasta geopolimeră notată cu R50, iar cea mai mică pentru pasta R52, și anume 1,55 N/mm².

Probele realizate fără tratament termic au fost testate la vârstele de 14 și 28 zile, deoarece la vârsta de 7 zile nu erau întărite complet. Rezistența la compresiune cea mai mare a probelor realizate fără tratament termic la vârsta de 14 zile s-a obținut pentru pasta geopolimeră notată cu R44FTT.

Analizând rezultatele obținute (TT vs FTT) la vârsta de 14 zile, rezistențele la compresiune au fost mai mari doar pentru probele R48, R49, R50 și R51. La vârsta de 28 zile doar rezistența la compresiune a liantului notat cu R51 a fost mai mare față de cel realizat fără tratament termic, celelalte fiind mai mici.

Tabel 5.55. Rezistențele la compresiune a lianților cu adaos de SiO₂ și Ca(OH)₂

Tratament termic (70°C, 24h)			
Rețeta	R _{c,med} 7zile	R _{c,med} 14zile	R _{c,med} 28zile
Nr.	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
R42	7.05	10.25	11.03
R48	15.46	17.04	12.64
R49	15.07	15.52	18.15
R50	20.53	16.26	15.52
R43	16.77	10.56	9.76
R51	8.56	14.03	14.07
R52	1.55	1.33	2.57
R44	11.17	6.61	9.11
Fără tratament termic (23°C)			
R42FTT	-	12.68	11.75
R48FTT	-	11.14	15.77
R49FTT	-	9.04	19.07
R50FTT	-	14.64	15.55
R43FTT	-	13.97	12.47
R51FTT	-	9.09	10.23
R52FTT	-	3.40	4.25
R44FTT	-	15.99	20.30

Rezistențele la compresiune mai mari ale pastelor geopolimere realizate fără tratament, comparativ cu cele cu tratament termic, sunt în conformitate cu cele obținute de Temuujin et al. (2009) [65], care au obținut rezistențe asemănătoare. Aceștia propun că adăugarea unui compus de calciu pentru probele realizate la temperatură ambientală ar crește rata de geopolimerizare, care este susținută de rezistențele mai mari la compresiune.

Concluzii lianți cologici cu adaosuri

Rezistențele la compresiune, ale pastelor geopolimere activate alcalin, realizate cu tratament termic (24H, 70°C), cu diferite adaosuri s-au determinat la diferite vârste și anume 7, 14 și 28 zile. Cea mai mare rezistență la compresiune la vârsta de 7 zile s-a obținut pentru liantul notat cu R22 (22,1 N/mm²), care a fost realizat cu un adaos de 1%Fe₂O₃ și a fost mai mare decât proba martor notată cu R21 (18,2 N/mm²).

Se observă că rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile au crescut prin introducerea adaosului de trioxid de fier. Astfel, s-au înregistrat creșteri cu 21,7% pentru un adaos 1% de trioxid de fier la cenușa zburătoare (R22), cu 15,3%, respectiv cu 14,8 % pentru cazurile de adaos trioxid de fier 5% (R23), respectiv 10% (R24) la cenușa zburătoare. De asemenea, odată cu introducerea adaosului de zgură de aluminiu, rezistențele la compresiune scad. Astfel, s-au înregistrat scăderi cu 7% pentru un adaos 1% de zgură de aluminiu la cenușa zburătoare și trioxidul de fier (R25), cu 58,5%, respectiv cu 79,5 % pentru cazurile de adaos zgură de aluminiu 5% (R26), respectiv 10% (R27) la cenușa zburătoare și trioxidul de fier.

Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere cu adaos de SiO₂ și Ca(OH)₂ au demonstrat că cele realizate fără tratament termic, la o temperatură ambientală au o rezistență la compresiune mai bună decât cele realizate cu un tratament termic de 70°C. Rezistența la compresiune a pastei geopolimere notată cu R44, la vârsta de 14 zile a fost de 6,61 N/mm² în cazul tratamentului termic, iar pentru cea fără tratament termic a fost de 15,99N/mm², pentru ca la vârsta de 28 zile aceasta să crească de la 9,11 N/mm² la 20,3 N/mm². Rezultatele obținute în urma cercetării sunt în corelație cu rezultatele altor cercetători, conform literaturii de specialitate.

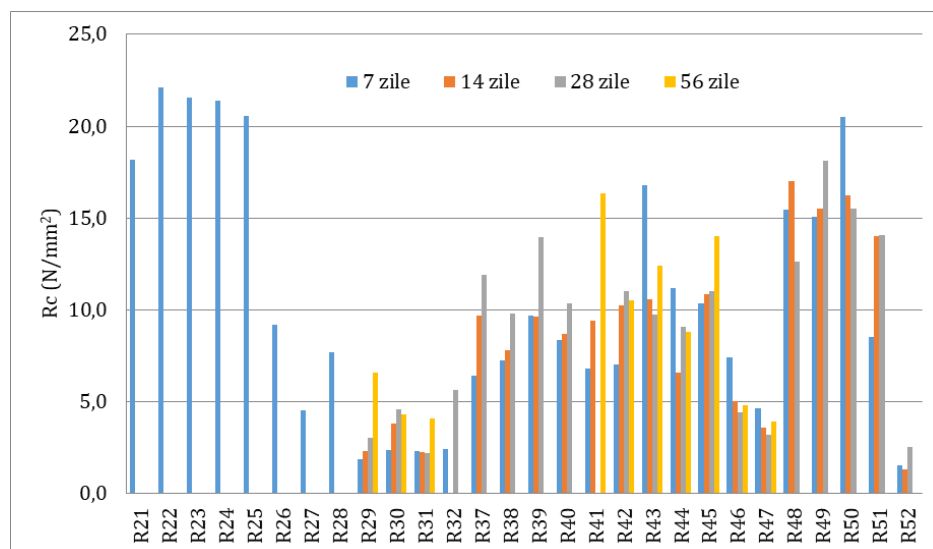


Fig. 5.61. Rezistența la compresiune a lianților ecologici cu diferite adaosuri realizați cu tratament termic

Analizând comparativ cu alte raportări de specialitate rezultatele obținute, se poate spune că, compoziția oxidică și caracterizările structurale, cristalografice, mineralogice ale materiilor prime utilizate, influențează performanțele materialului geopolimer obținut. Prin urmare, această cercetare contribuie prin gradul său de noutate la nivelul de cunoaștere actual.

5.5.4. Determinarea porozității deschise și a absorbției totale de apă

Absorbția totală și porozitatea deschisă a fost determinată pe lianții ecologici activați alcalin pe bază de cenușă zburătoare și cu substituție a acesteia cu praf de marmură în proporție de 10, 25 și 50%.

Porozitatea deschisă și absorbția totală de apă s-au efectuat pe bucăți din epruvetele încercate la încovoiere.

Tabel 5.56. Absorbția totală de apă și porozitatea deschisă a lianților ecologici pe bază de cenușă zburătoare și substituție de praf de marmură

Rețeta	F.A.	M.D.	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	W	Po
Nr.	%	%	-	%	%
R4	100	0	2.5	25.76	28.73
R9	90	10		17.76	22.64
R10	75	25		17.35	22.51
R11	50	50		16.84	21.92

Tabel 5.56. Absorbția totală de apă și porozitatea deschisă a lianților ecologici pe bază de cenușă zburătoare și substituție de praf de marmură (continuare)

Rețeta	F.A.	M.D.	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	W	Po
Nr.	%	%	-	%	%
R3	100	0	2,0	23.87	26.83
R12	90	10		21.02	24.91
R13	75	25		22.04	27.16
R14	50	50		20.69	26.04
R2	100	0	1,5	26.93	28.97
R15	90	10		34.74	40.26
R16	75	25		28.58	33.59
R17	50	50		29.16	33.24
R1	100	0	1,0	23.88	28.66
R18	90	10		21.02	25.53
R19	75	25		38.68	41.76
R20	50	50		26.97	34.00

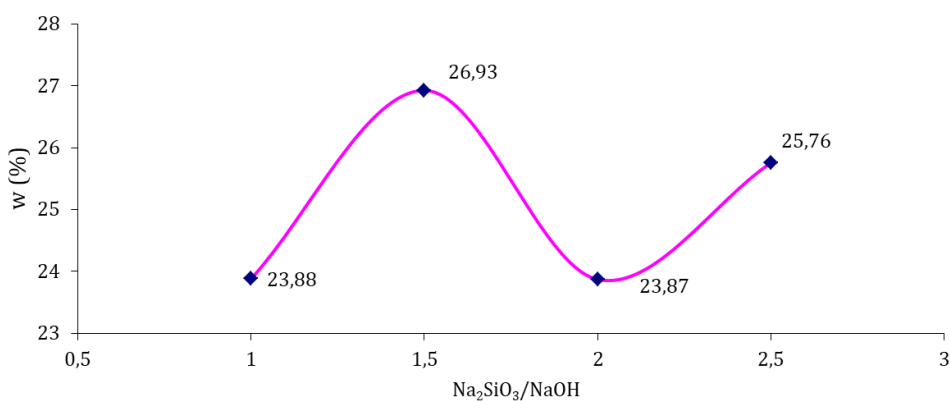


Fig. 5.62. Absorbția totală de apă a liantului ecologic NaOH-8M cu diferite raporturi Na₂SiO₃/NaOH

Din Fig. 5.62. se poate observa că cea mai mare absorbție totală de apă s-a înregistrat pentru liantul notat cu R2 cu un raport Na₂SiO₃/NaOH=1.5, iar cea mai mică absorbție s-a obținut pentru liantul notat cu R3 cu un raport Na₂SiO₃/NaOH=2.

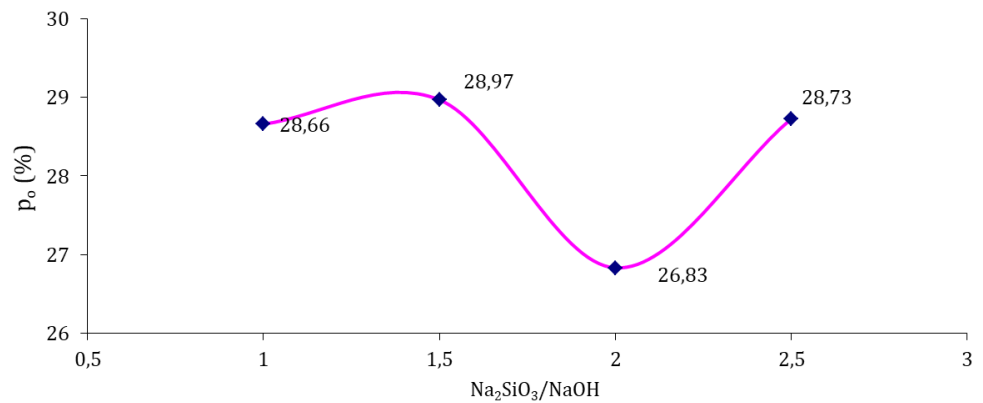


Fig. 5.63. Porozitatea deschisă a liantului ecologic 8M cu diferite raporturi Na₂SiO₃/NaOH

Din Fig. 5.63. se observă că porozitatea deschisă cea mai mare s-a obținut pentru un raport Na₂SiO₃/NaOH=1.5 (liantul R2), iar cea mai mică porozitate pentru un raport =2 (liantul R3).

Pentru un raport Na₂SiO₃/NaOH=1,0 cea mai mare absorbție totală de apă și cea mai mare porozitate s-au obținut pentru liantul R19 realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 25%.

Pentru un raport Na₂SiO₃/NaOH=1,5 se observă că cea mai mare absorbție totală de apă, respectiv cea mai mare porozitate deschisă s-a obținut pentru liantul R15 obținut prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 10%.

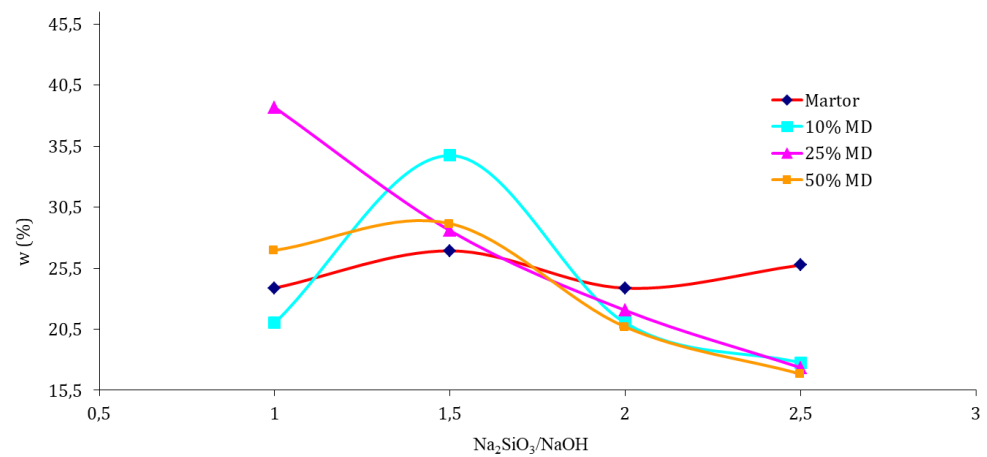


Fig. 5.64. Absorbția totală de apă a liantului martor și substituție de praf de marmură

Pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,0$ se constată că porozitatea deschisă cea mai mare, respectiv cea mai mare absorbție totală de apă s-a obținut pentru liantul notat cu R13 realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 25%. Pentru acest raport, valorile corespunzătoare porozității deschise, respectiv absorbției totale sunt de valori apropiate.

Pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$ se observă că atât porozitatea, cât și absorbția totală de apă a scăzut odată cu creșterea substituției de praf de marmură. Cea mai mică absorbție totală de apă a fost obținută pentru liantul R11 realizat prin substituție cu praf de marmură în proporție de 50% și anume 16,8%. Cea mai mică porozitate deschisă s-a obținut tot pentru rețeta R11. Cea mai mare absorbție totală de apă, respectiv porozitatea deschisă cea mai mare s-a obținut pentru liantul ecologic notat cu R9 realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în raport de 10%. La un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,5$ valorile pentru porozitățile deschise și absorbției totale sunt cele mai mici, exceptând proba martor.

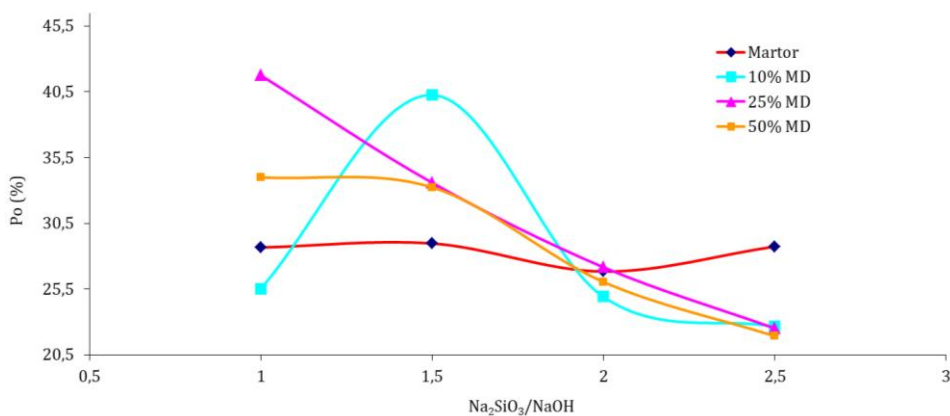


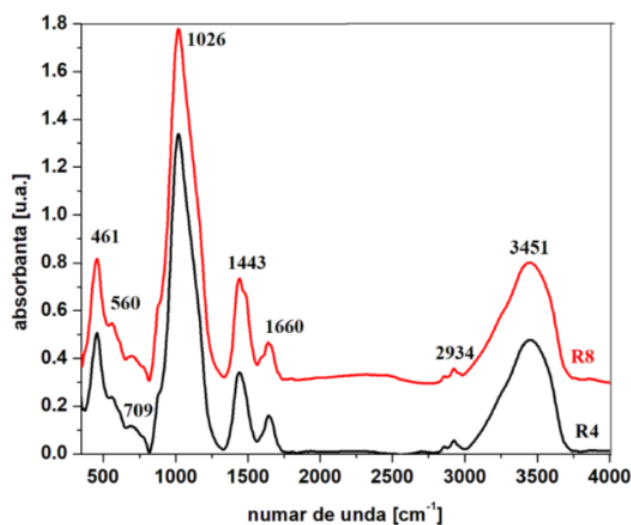
Fig. 5.65. Porozitatea totală a liantului ecologic martor și substituție de praf de marmură

Așa cum se poate observa în Figura 5.65, cea mai mare absorbție o au probele cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$. Odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, absorbțiile scad. Acest lucru este corelat cu creșterea rezistențelor la compresiune odată cu creșterea raportului dintre siliciatul de sodiu și hidroxidul de sodiu de la 1 la 2,5.

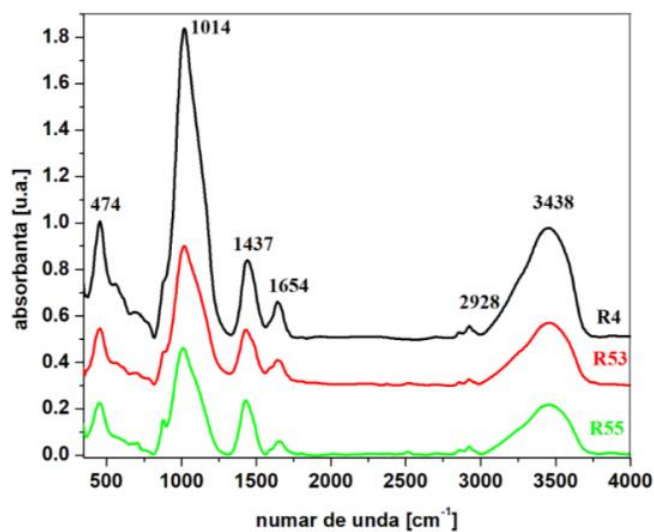
5.5.5. Spectroscopie cu IR cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrele FTIR ale lianților ecologici conținând 100% cenușă zburătoare și cenușă zburătoare substituită cu praf de marmură și cu zgură de furnal, cu sau fără tratament termic sunt prezentate în Figura 5.66.

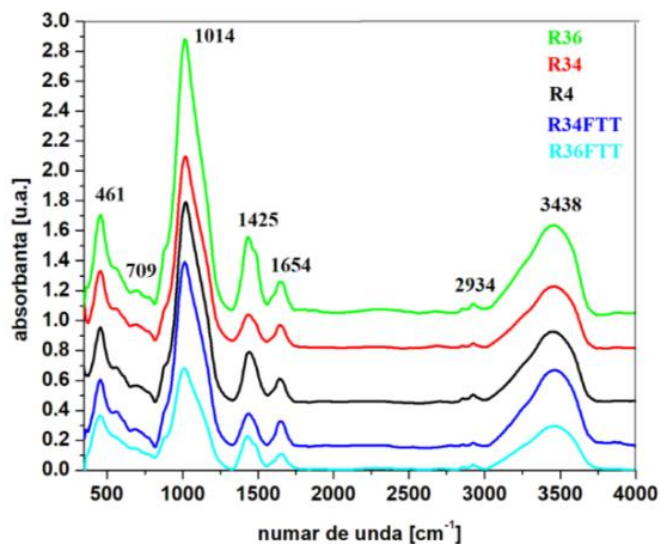
Banda IR de intensitate mărită, centrată la 1026 cm^{-1} corespunde unor vibrații de deformare ale unghiurilor Si-O-Si sau Si-O-Al din gelul aluminosilicatic și este responsabilă de formarea gelului de aluminosilicat amorf în sisteme binare [163]. Banda IR centrată la 1443 cm^{-1} provine de la vibrații de alungire ale legăturii C-O din ionul carbonat. Banda IR localizată la 3451 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de alungire simetrică și asimetrică al legăturii H-O din moleculele de apă. În Figura 5.66.a) se observă că intensitatea celor 3 benzi IR centrate la 1026 , 1443 și 3451 cm^{-1} crește pentru proba R8, respectiv cea cu un conținut de NaOH mai ridicat. Această evoluție structurală indică faptul că excesul de NaOH conduce la creșterea vibrațiilor de deformare Si-O-Si și/sau Si-O-Al, formarea de ioni carbonat și absorbția de apă. Acest rezultat conduce la folosirea pastei geopolimerice realizată cu 100% cenușă zburătoare și cu un volum de 8 mL soluție de NaOH ca potrivită în această lucrare, respectiv proba R4.



a)



b).



c).

Fig. 5.66. Spectrele FTIR al pastelor geopolimere realizate cu: (a) 100% cenușă zburătoare, (b) substituție de 10% sau 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură și fără tratament termic, (c) substituție de 10% sau 50% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal, cu sau fără tratament termic

Figura 5.66. b indică substituția cu 10% și respectiv 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură, probe notate cu R53FTT și R55FTT. În ambele cazuri poziția benzii IR centrate la 1026 cm⁻¹ se deplasează spre numere de undă mai mici, respectiv la 1014 cm⁻¹. Această deplasare reflectă formarea legăturilor Si-O/Al-O a rețelei

aluminosilicat caracteristică unui gel aluminosilicat din sisteme binare cu structură amorfă. Intensitatea benzilor IR scade pe întreg intervalul cuprins între 400 și 4000 cm^{-1} prin substituirea parțială a cenușii zburătoare cu praf de marmură până la 50%. Intensitatea benzilor IR centrate la 475 și 1100 cm^{-1} scade în intensitate, ceea ce sugerează faptul că conținutul de legături Al-O sau Si-O din diferite faze cristaline de tip SiO_2 din cuarț și $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ din mulit scade. Pentru proba R53 intensitatea benzii centrate la 1400 cm^{-1} scade, ceea ce indică scăderea numărului de legături Al-O. Cu cât conținutul de praf de marmură este mai mare, respectiv 50% o tendință de deplasare a benzii situate la 1014 cm^{-1} spre numere de undă mai mici și o scădere a conținutului de apă poate fi observată. Această evoluție evidențiază formarea unui gel aluminosilicat cu structură dezordonată, iar prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură se obțin materiale cu aport mai redus de faze cristaline SiO_2 sau $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 5.66 c indică spectrele IR ale probelor obținute prin substituirea a 10 și 50% cenușă zburătoare cu zgură de furnal, cu sau fără tratament termic. Prin tratament termic intensitatea benzilor IR crește. Benzile IR centrate la 1014 cm^{-1} și 1400 cm^{-1} se deplasează spre lungimi de undă mai mari, respectiv la 1022 și 1425 cm^{-1} . Intensitatea benzii IR centrate la 1100 cm^{-1} crește. Aceste evoluții structurale indică faptul că numărul de vibrații de deformare al unghiurilor Si-O-Al, Si-O-Si și al vibrațiilor de alungire Al-O cresc, iar ca rezultat gradul de cristalinitate al gelului crește.

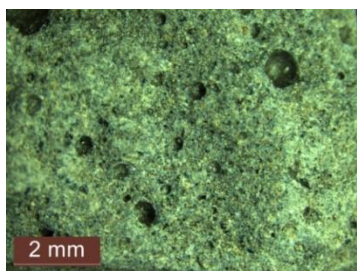
Pentru probele fără tratament termic gradul de polimerizare a geopolimerului crește, iar proba R36FTT indică o absorbție mai mică de apă. În cazul pastelor geopolimere realizate cu substituirea parțială a cenușii zburătoare cu praf de marmură (Fig. 5.66. b) sau cu zgură de furnal (Fig. 5.66.c), vibrațiile moleculelor de apă legate, înregistrate la 3438, 2934 / 2928 și 1654 cm^{-1} sunt atribuite întinderii (-OH) și respectiv îndoirii (H-O-H) [168] [157].

Benzile IR datorate unor vibrații de alungire asimetrică a legăturilor Al-O (1400 cm^{-1}) și O-H (1654 și 3438 cm^{-1}) sunt deplasate spre lungimi de undă mai înalte odată cu substituirea parțială a cenușii zburătoare. În cazul spectrelor înregistrate pentru pastele geopolimere realizate doar cu cenușă zburătoare, fără material de substituție, se înregistrează, în conformitate cu literatura de specialitate, o bandă indicator de formare a bicarbonatului de sodiu, pentru lungimea de undă 1443 cm^{-1} , bandă care, în corelare cu trendul de deplasare al probelor preparate cu substituție Fig. 5.66 b și c, ar putea fi deplasată

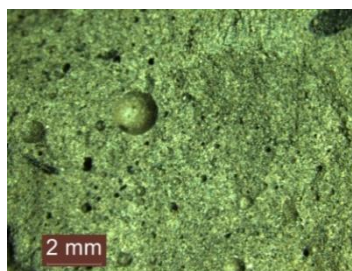
sub limita indicată de literatura de specialitate ($\sim 1440-1453 \text{ cm}^{-1}$, [142] [166] la lungimi de undă 1437 cm^{-1} , respectiv 1425 cm^{-1} . În cazul probei R34 conținutul de bicarbonat de sodiu este mai redus decât pentru proba notată cu R36.

5.5.6. Analiza microscopică a pastelor geopolimere cu substituție a cenușii zburătoare realizate cu/fără tratament termic.

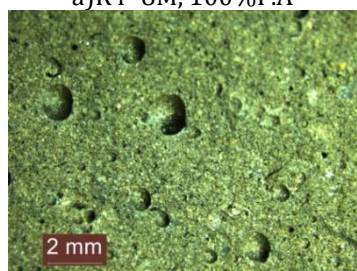
Comparând liantul geopolimer notat cu R4, realizat cu o soluție NaOH-8M, cu liantul notat cu R8, realizat cu o soluție de NaOH-10M, se observă că liantul R8 este mai poros. Fig. 5.67. demonstrează că, odată cu substituțirea cenușii în proporție de 10% cu praf de marmură MD (R9) și zgură de furnal BFS (R34) în lianții ecologici realizați cu tratament termic (70°C , 24h), dimensiunile și/sau numărul porilor scad. De asemenea, există diferențe între lianții (R9 și R34) realizați cu tratament termic față de cei realizați fără tratament termic (R53FTT, R34FTT). În cazul celor realizați fără tratament termic (23°C), structura acestora este mult mai compactă, iar porii sunt foarte mici și puțini.



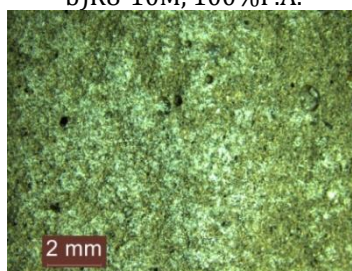
a)R4 -8M, 100%F.A



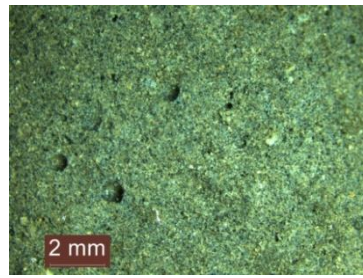
b)R8-10M, 100%F.A.



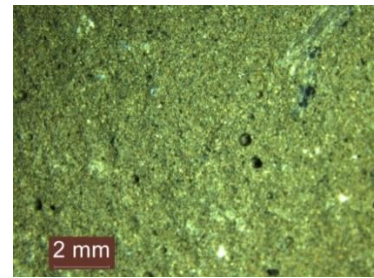
c)R9-8M, 90%F.A.+10%M.D



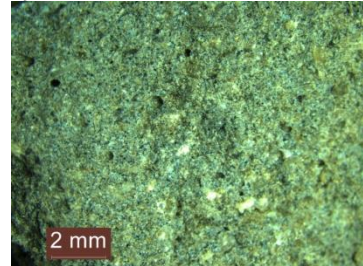
d)R53FTT-8M, 90%F.A.+10%M.D



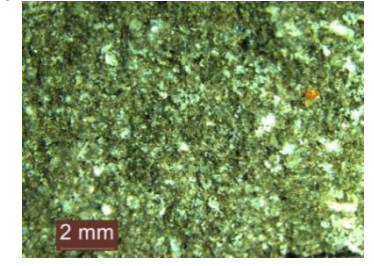
e)R34 -8M, 90%F.A.+10%B.F.S.



f)R34FTT-8M, 90%F.A.+10%B.F.S.



g)R36-8M, 50%F.A.+50%B.F.S.



h)R36FTT-8M, 50%F.A.+50%B.F.S.

Fig. 5.67. Imagini microscopice a lianților cu diferite substituții, realizate la o rezoluție 1x-2mm



Fig. 5.68. Epruvete din liant ecologic cu diferite substituții cu și fără tratament termic

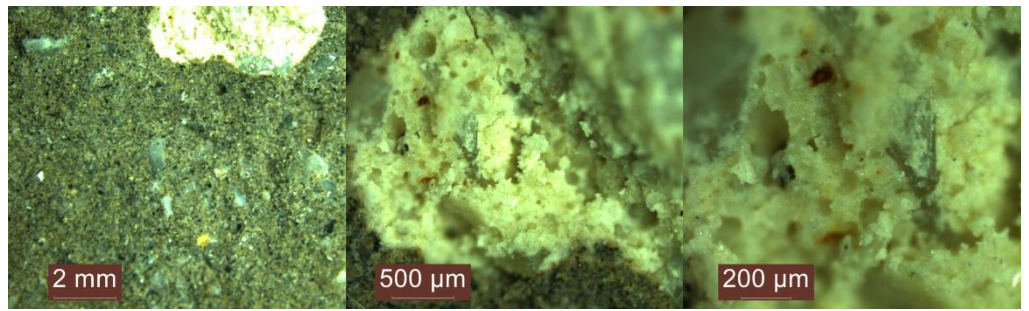


Fig. 5.69. Imagini microscopice cu liantul R55FTT realizat la diferite rezoluții (1x-2mm, 4x-500μm și 8x-200μm)

Disponibilitatea stereomicroscopului optic de a realiza poze la diferite rezoluții a dat posibilitatea de a observa la o rezoluție 8X-500μm (Fig. 5.69.), în liantul R53FTT, soluție de activator alcalin cristalizată, care nu a reacționat cu cenușa zburătoare (50%) și praful de marmură (50%). Datorită realizării acestui liant ecologic la o temperatură de 23°C, gelul geopolimer nu s-a format în totalitate și uniform în masa pastei, geopolimerizarea fiind parțială și ducând la scăderea rezistențelor mecanice, în comparație cu cele realizate cu un tratament termic (70°C, 24h).

Concluzii:

În urma analizării imaginilor microscopice realizate la o rezoluție de 1X-2mm s-a constatat că lianții conțin mai puțini pori odată cu substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10% cu praf de marmură și zgură de furnal. Pastele geopolimere realizate fără tratament termic (23°C), comparativ cu cele realizate cu tratament termic (70°C) sunt mult mai compacte. Deși pastele geopolimere sunt mult mai compacte, rezistențele mecanice ale acestora scad odată cu substituirea cenușii zburătoare și sunt mai mici, comparativ cu cele realizate cu tratament termic. Astfel, se poate spune că dimensiunile și numărul porilor nu influențează rezistențele acestora.

Lipsa tratamentului termic duce la nereacționarea materiilor prime cu activatorul alcalin, geopolimerizarea este incompletă, ducând la scăderea rezistențelor mecanice.

5.5.7. Influența raportului Na₂SiO₃/NaOH asupra rezistențelor mecanice a lianților ecologici pe bază de cenușă zburătoare, cu molarități diferite ale soluției de NaOH.

Tabel 5.57. Rezistențele la întindere prin încovoiere a lianților 8M și 10M, cu diferite raporturi Na₂SiO₃/ NaOH

Raport Activator Alcalin	8M	10M	Creștere procentuală
Na ₂ SiO ₃ / NaOH	R _{timed}	R _{timed}	De la 8M la 10M
(g)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	%
1.0	3.34	2.90	-13
1.5	2.49	2.57	3
2.0	3.05	3.65	20
2.5	3.45	3.05	-12

Așa cum se poate observa în Tabel 5.57. mai sus, rezistențele la întindere prin încovoiere au avut o creștere procentuală de 3 și 20% de la 8M la 10M pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1,5 respectiv 2, dar o scădere procentuală de 13 și 12% pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1, respectiv 2,5.

Tabel 5.58. Rezistențele la compresiune a lianților 8M și 10M, cu diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

Raport Activator Alcalin	8M	10M	Creștere procentuală
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	Rc	Rc	De la 8M la 10M
(g)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	%
1	23.9	26.3	10
1.5	26.8	29.9	11
2	29.5	32.5	10
2.5	32.5	34.5	6

Rezistențele la compresiune pe cuburi cu dimensiunile de 40x40x40mm, au crescut odată cu creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de la 1 la 2,5 în ambele cazuri de molarități utilizate, și anume 8M și 10M. Așa cum se poate observa, rezistențele la compresiune au crescut odată cu creșterea raportului între silicatul de sodiu și hidroxidul de sodiu pentru cele două molarități studiate, și anume 8M și 10M. Rezistențele la compresiune au avut creșteri procentuale de 10%, 11% și 6% pentru raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 1,0; 2,0; 1,5 și 2,5 odată cu creșterea molarității de la 8M la 10M.

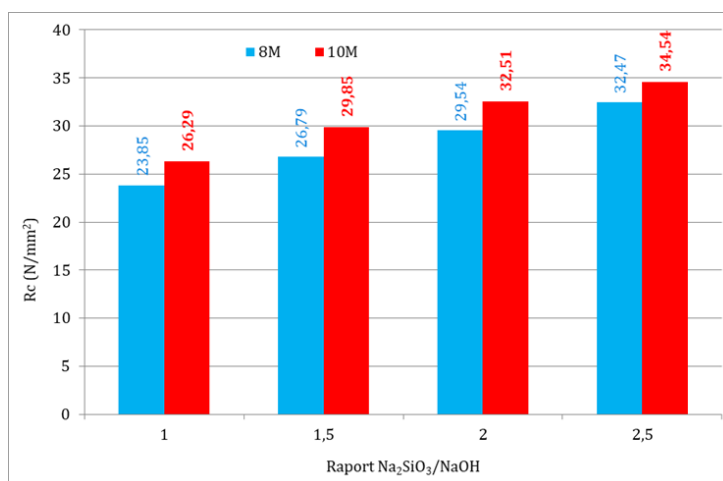


Fig. 5.70. Influența molarității soluției de NaOH asupra rezistenței la compresiune

În ceea ce privește realizarea materialelor geopolimere, fie că vorbim de o pastă, un microbeton sau un beton, conform studiilor de specialitate, nu se poate argumenta clar care este raportul și aportul exact al fiecărei componente pentru a obține rezultate optime.

Potrivit literaturii de specialitate studiate, rezistențele la compresiune pe pastele și betoanele geopolimere cresc odată cu creșterea raportului între $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$.

Pe baza rezultatelor obținute, se poate afirma faptul că, creșterea rezistențelor la compresiune a pastelor geopolimerer realizate pe bază de cenușă zburătoare și activatori alcalini (Na_2SiO_3 și NaOH), cu tratament termic (70°C, 24h), este influențată de creșterea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ și a creșterii molarității soluției de NaOH .

5.5.8. Influența raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ asupra rezistențelor la compresiune și încovoiere a probelor realizate cu substituție de praf de marmură (10%, 25% și 50%) în comparație cu probele martor.

În Tabel 5.59. sunt prezentate conținutul total de SiO_2 și Al_2O_3 conținut în cenușă zburătoare și praful de marmură pentru rețetele de paste geopolimere realizate pe bază de cenușă (R1, R2, R3, R4) precum și a celor prin substituirea cenușii cu praf de marmură în diferite proporții 10, 25 și 50%.

Tabel 5.59. Cantitatea parțială și totală de SiO_2 și Al_2O_3 pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură în proporție de 10%, 25% și 50%

$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}}$	M.D.	Rețeta	(F.A.)		(M.D.)		Total	
			SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
-	%	-	g	g	g	g	g	g
1	-	R1	375.52	190.64	0	0	375.52	190.64
1.5	-	R2	375.52	190.64	0	0	375.52	190.64
2	-	R3	375.52	190.64	0	0	375.52	190.64
2.5	-	R4	375.52	190.64	0	0	375.52	190.64
2.5	10	R9	337.97	171.58	0.224	0.14	338.194	171.72
	25	R10	281.64	142.98	0.56	0.34	282.2	143.32
	50	R11	187.76	95.32	1.12	0.68	188.88	96
2	10	R12	337.97	171.58	0.224	0.14	338.194	171.72
	25	R13	281.64	142.98	0.56	0.34	282.2	143.32
	50	R14	187.76	95.32	1.12	0.68	188.88	96

Tabel 5.59. Cantitatea parțială și totală de SiO₂ și Al₂O₃ pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură în proporție de 10%, 25% și 50% (continuare)

$\frac{Na_2SiO_3}{NaOH}$	M.D.	Rețeta	(F.A.)		(M.D.)		Total	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
-	%	-	g	g	g	g	g	g
1.5	10	R15	337.97	171.58	0.224	0.14	338.194	171.72
	25	R16	281.64	142.98	0.56	0.34	282.2	143.32
	50	R17	187.76	95.32	1.12	0.68	188.88	96
1	10	R18	337.97	171.58	0.224	0.14	338.194	171.72
	25	R19	281.64	142.98	0.56	0.34	282.2	143.32
	50	R20	187.76	95.32	1.12	0.68	188.88	96

Tabel 5.60. Rezistențele la compresiune și încovoiere pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură în proporție de 10%, 25% și 50%.

Na ₂ SiO ₃ / NaOH	F.A.	M.D.	Rețeta	R _{timed}	R _{Cmed}
-	%	%	Nr.	N/mm ²	N/mm ²
1	100	-	R1	3.34	23.85
1.5	100	-	R2	2.49	26.79
2	100	-	R3	3.05	29.54
2.5	100	-	R4	3.45	32.47
2.5	90	10	R9	3.31	28.8
	75	25	R10	3.45	26.87
	50	50	R11	2.71	15.01
2	90	10	R12	2.97	27.45
	75	25	R13	3.01	25.64
	50	50	R14	2	13.15
1.5	90	10	R15	2.57	21.89
	75	25	R16	2.45	19.98
	50	50	R17	2.05	12.63
1	90	10	R18	2.88	22.05
	75	25	R19	2.49	20.32
	50	50	R20	1.94	15.06

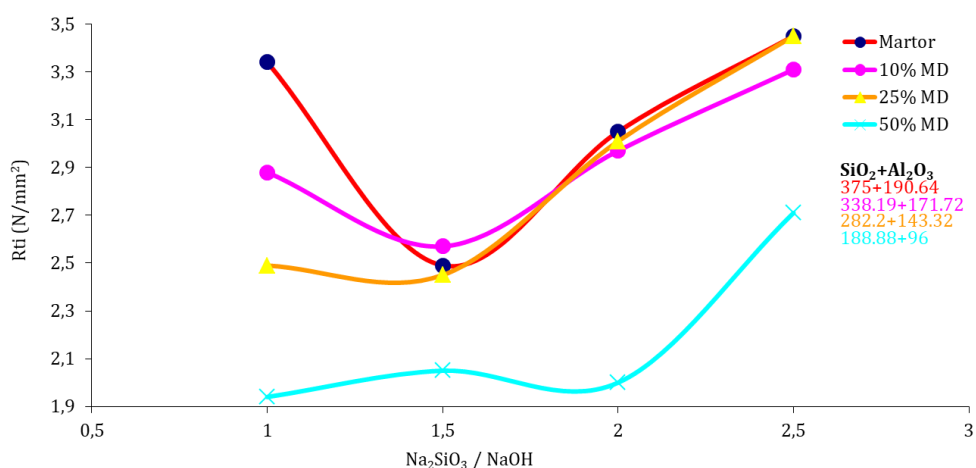


Fig. 5.71. Rezistențele la încovoiere pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură de 10%, 25% și 50%, cu diferite raporturi Na₂SiO₃/NaOH

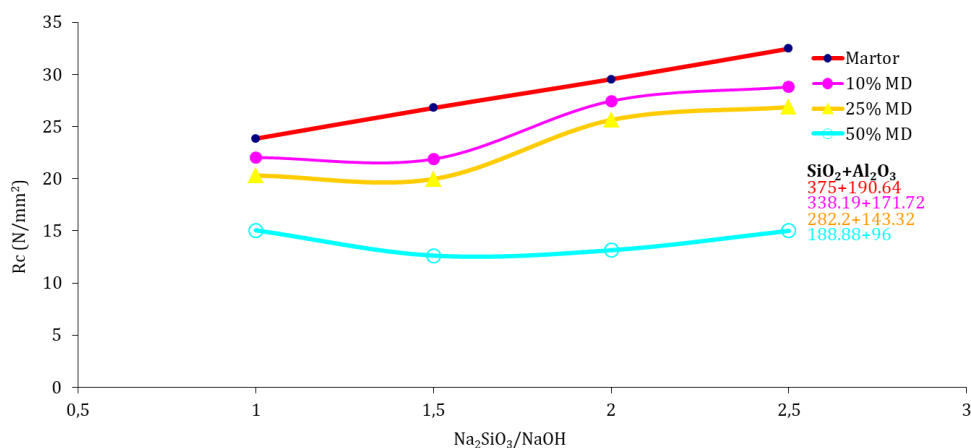


Fig. 5.72. Rezistențele la compresiune pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură de 10%, 25% și 50% cu diferite raporturi Na₂SiO₃/NaOH

Analizând graficele prezentate în Figura 5.72., se observă că rezistențele la compresiune pentru proba martor și pentru probele obținute prin substituție cu marmură 10% și 25% au valori apropiate indiferent de raportul Na₂SiO₃/NaOH cu ușoare scăderi pentru o valoare a raportului egal cu 1,5.

Scăderi semnificative ale rezistenței la compresiune față de proba martor apar la toate probele obținute prin substituție cu 50%

marmură de la 36,8% pentru o valoare a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$ la 53,7% pentru o valoare a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$.

Graficele prezentate în Figura 5.71. arată că rezistențele la încovoiere pentru proba martor și pentru probele obținute prin substituție cu marmură 10% și 25% au valori apropiate, indiferent de raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ exceptând probele obținute pentru o valoare a raportului egal cu 1. De asemenea, se observă o scădere a rezistențelor la încovoiere pentru o valoare a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ egală cu 1,5.

Scăderi semnificative ale rezistenței la încovoiere față de proba martor se constată pentru toate probele obținute prin substituție cu 50% marmură de la 41,9 % pentru o valoare a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$ la 21,4 % pentru o valoare a raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$.

Chiar dacă raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ este același pentru toate probele, există diferențe în rezistențele la compresiune. Diferența mare între valoarea rezistenței la compresiune pentru proba martor și pentru proba cu substituție 50% marmură se poate explica prin creșterea conținutului de carbon de la 2,7 în proba cu 25% substituție cu marmură la 5,5% în proba cu 50% substituție cu marmură.

5.5.9. Influența tratamentului termic asupra proprietăților mecanice ale liantului ecologic activat alcalin cu substituție de praf de marmură

Pentru a analiza influența tratamentului termic asupra proprietăților mecanice ale pastei geopolimere activate alcalin s-au comparat pastele geopolimer R9 realizată cu tratament termic (70°C, 24h) și pasta R53FTT realizată fără tratament termic (23±2°C). Pastele studiate au fost realizate cu cenușă zburătoare 90% și 10% praf de marmură, având o concentrație molară de 8M și un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$.

Rezistența la încovoiere la vârsta de 7 zile a fost realizată pe epruvete cu sau fără tratament termic cu dimensiunile de 40x40x160mm. Rezistența la încovoiere obținută ca medie a 3 epruvete din pastă geopolimeră cu tratament termic a fost de 3,31 N/mm² (Fig. 5.73.), iar fără tratament termic a fost de 2,49 N/mm². Se observă că pasta geopolimeră notată cu R9, realizată cu tratament termic (70°C, 24h) are o rezistență la încovoiere mai mare decât R53FTT, realizată fără tratament termic (23±2°C).

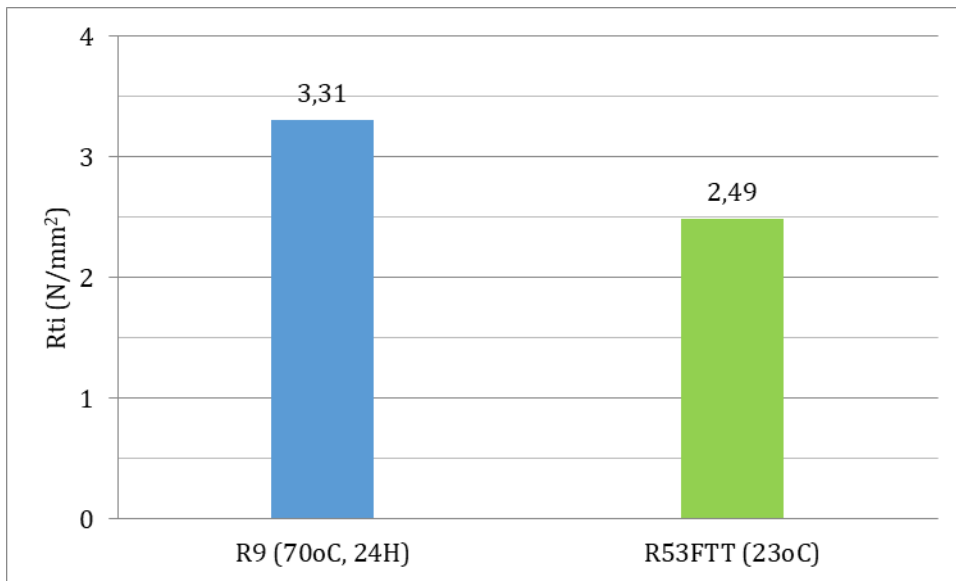


Fig. 5.73. Rezistența la întindere prin încovoiere

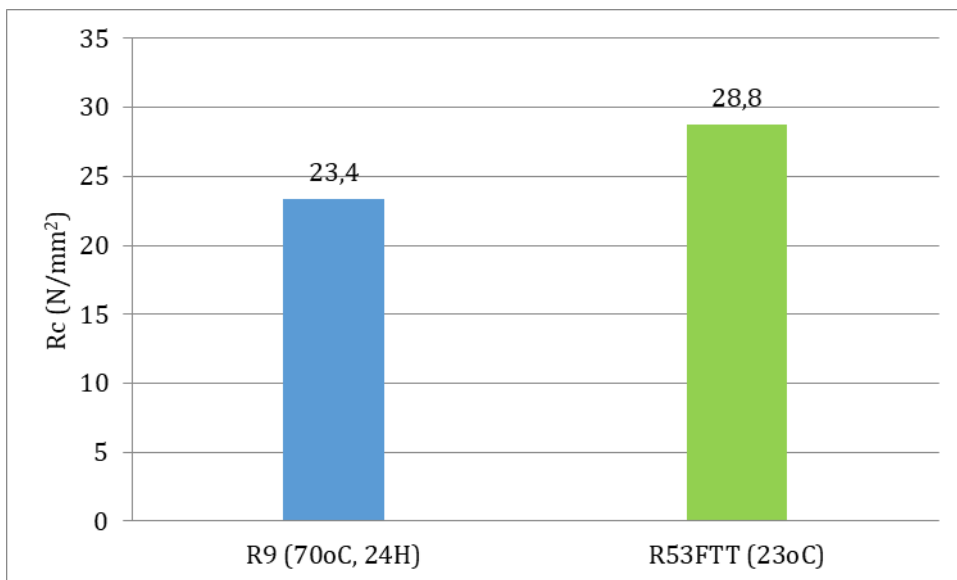


Fig. 5.74. Rezistența la compresiune

Conform literaturii de specialitate, au fost făcute mai multe încercări pentru a studia efectul diferitelor condiții de întărire asupra proprietăților pastelor geopolimere.

Rezultatele rezistențelor la compresiune au arătat că întărirea termică afectează în mare măsură rezistența timpurie a geopolimerului pe bază de cenușă zburătoare, deoarece rezistența la compresiune la

vârsta de 7 zile a probelor realizate cu tratament termic a fost cu aproximativ 2,5 % mai mare decât cea a probelor întărite la o temperatură ambientală, fără tratament termic.

După efectuarea testelor de tracțiune prin încovoiere, s-au efectuat teste de rezistență la compresiune pe jumătățile epruvetelor de pastă geopolimeră, pe cuburi de 40 x 40 mm. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile fost de 28,80 N/mm² pentru rețeta R9 (cu tratament termic) și 23,40 N/mm² pentru rețeta R53FTT (Fig. 5.74.). Este posibil ca, datorită temperaturii mai ridicate (70°C) și a duratei tratamentului termic (24h), legăturile compușilor formați în pasta geopolimeră să fie mai puternici decât în pasta geopolimeră fără tratament termic (23±2°C). O influență asupra rezistenței la compresiune o are în primul rând formarea gelului geopolimer care se dezvoltă mai rapid în prezența temperaturii ridicate (între 40-90°C).

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu literatura de specialitate în care se spune că rezistențele mecanice sunt mai mari în cazul probelor realizate cu tratament termic în comparație cu cele realizate fără tratament termic.

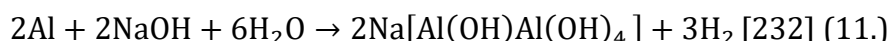
5.5.10. Influența substituției cenușii zburătoare cu zgură de aluminiu

Spumele geopolimere denumite Geopolymer Foam (GF) au fost studiate pe scară largă datorită proprietăților lor unice, cum ar fi conductivitatea termică scăzută, stabilitatea excelentă la temperaturi ridicate [225], modul de realizare simplu și temperatura de realizare mai mică [226], [227], [228], [229].

Spumele geopolimere au fost utilizate ca materiale izolatoare termice în construcție [227], absorbanți și umpluturi. Datorită conductivității termice scăzute, geopolimerii sunt proiectați pentru rezistența la foc, aceștia putând fi expuși la temperaturi ridicate pentru o perioadă îndelungată de timp.

Conform literaturii de specialitate, spumele geopolimere, cu o densitate mica, sunt eficiente în îmbunătățirea proprietăților izolante [230]. S-a constatat că, prin adăugarea mai multor pulberi metalice în realizarea spumei geopolimere, se creează o porozitate mai mare la o temperatură mai mică a tratamentului termic [231]. Formarea macroporilor din spumele geopolimere au loc datorită eliberării de hidrogen gazos, ca urmare a reacției aluminiului într-un mediu puternic alcalin [232].

Pulberea de aluminiu reacționează într-un mediu apos puternic alcalin prin apariția hidrogenului gazos.



Când se utilizează pulbere de aluminiu ca agent de formare a gazului, spuma geopolimeră se formează la temperaturi de (20-30°C). Formarea spumei geopolimere este mai intensă dacă se folosește pulbere de aluminiu, în comparație cu adaos de silica fume. [232].

Cantitatea de zgură de aluminiu, respectiv, mărimea porilor formați au un rol important asupra proprietăților finale ale spumei geopolimerice.

Pentru realizarea pastelor geopolimere activate alcalin pe bază de cenușă zburătoare (75%) și zgură de aluminiu (25 %) s-a folosit un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$, iar concentrația molară de NaOH a fost de 8M. Zgura de aluminiu utilizată în cercetare a provenit de la o firmă de prelucrare deșeuri.

Tabel 5.61. Liant ecologic pe baza de cenușă zburătoare și zgură de aluminiu

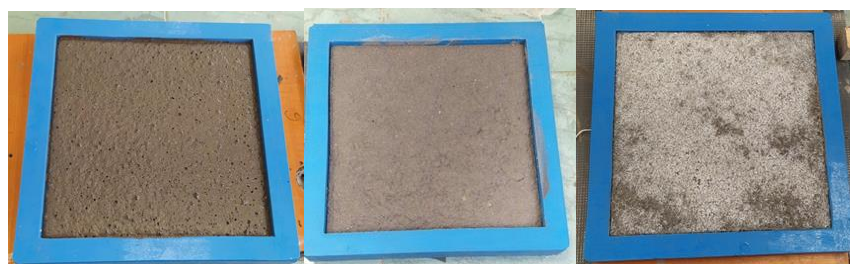
Rețeta	F.A.		Zgură de Al		F.A. + zgură de Al	AA		$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}}$	AA/MUS
	%	g	%	g	g	g	g		
R33-1	75	600	25	200	800	443	177	2.5	0.78
R33-2	75	600	25	200	800	443	177	2.5	0.78

Proba notată cu R33-1 a fost realizată cu un tratament termic de 70°C, 24h, iar proba R33-2 a fost realizată fără tratament termic (23°C).

Amestecarea cenușii zburătoare cu zgura de aluminiu s-a făcut timp de 3 minute și apoi s-a turnat treptat activatorul alcalin și s-a amestecat timp de 5 minute. S-a observat că, odată cu turnarea activatorului alcalin, zgura de aluminiu a produs pori prin care s-a eliminat hidrogenul. Spumele geopolimere obținute au fost turnate în tipare metalice de 40x40x160mm pentru epruvete supuse la încercări mecanice și în tipare de silicon cu dimensiunile de 300 mm x 300 mm x 50 mm pentru determinarea conductivității și rezistenței termice.



a) cu tratament termic, b) fără tratament termic
Fig. 5.75. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare și zgură de aluminiu



a) Turnare b) 70°C, 24h, c) fără tratament termic
Fig. 5.76. Epruvete pentru conductivitate

Densitățile aparente în stare proaspătă, după tratament termic și la vârsta de 7 zile s-au făcut pe epruvetele turnate în tipare metalice de 40x40x160mm (R33-1 și R33-2), cât și pe cele realizate în tipare de silicon cu dimensiunile 30x300x300 mm (R33-10 și R33-20).

Se poate observa în Fig. 5.75. crearea migrației ionilor de Na la suprafața amestecului întărit și apariția cristalelor de Na_2CO_3 pentru probele realizate fără tratament termic. Temuujin et al. (2009) [65] în cercetările lor, au constatat că toate probele de paste geopolimere realizate la temperatura ambiantă au prezentat eflorescență, și nu s-a observat nicio eflorescență pe probele realizate cu un tratament termic de 70°C. Eflorescența este considerată a fi unul dintre indiciile reacției insuficiente de geopolimerizare sau ale excesului de activator alcalin [233].

Tabel 5.62. Densitățile aparente a lianților R33-1, R33-2, R33-10, R33-20

Rețeta	F.A.	Zgură de Al	$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}}$	ρ_{turnare}	$\rho_{24h,70^\circ\text{C}}$	$\rho_{7\text{zile}}$
Nr.	%	%	-	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
R33-1	75	25	2.5	1210	663	660
R33-2				1210	-	830
R33-10				1210	365	302
R33-20				1210	-	528

Așa cum demonstrează în Tabel 5.62., densitățile aparente au fost mai mici pentru probele turnate în tiparele de silicon. Acest lucru se datorează porilor mai mari formați prin eliminarea H₂ gazos, ca urmare a reacției dintre aluminiu și NaOH, prin formarea de hidroxu-aluminat de sodiu.

Comparativ, între probele cu tratament termic și fără tratament termic, la vârsta de 7 zile densitatea aparentă a fost mai mare pentru probele realizate fără tratament termic.

Densitățile obținute sunt în corelație cu cele raportate de Aguilar et al. (2010) [234], care a precizat că spuma geopolimeră are o densitate foarte mică, care de obicei variază de la 300 la 1800 kg/m³.

Rezistența la întindere prin încovoiere și rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile a lianților ecologici realizați prin substituirea cenușii zburătoare cu zgură de aluminiu 25% cu și fără tratament termic sunt prezentate în Tabel 5.63.

Atât rezistențele la încovoiere, cât și la compresiune au fost mai mari pentru pastele geopolimere fără tratament termic.

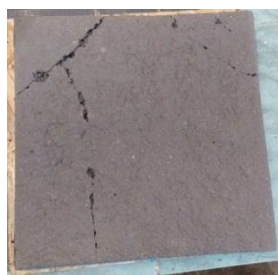
Tabel 5.63. Rezistența la întindere prin încovoiere și compresiune la vârsta de 7 zile

Rețeta	F.A.	Zgură de Al	Na ₂ SiO ₃ NaOH	Întindere		Compresiune	
				P	R _{ti}	F _{med}	R _{cmed}
Nr.	%	%	-	(kN)	(N/mm ²)	(kN)	(N/mm ²)
R33-1	75	25	2,5	0.61	1.42	4.14	2.59
R33-2				0.91	2.13	4.96	3.09

Determinarea conductivității liantului ecologic activat alcalin realizat prin substituție cu zgură de aluminiu s-a efectuat conform SR EN 12667:2002 [235], cu ajutorul unui conductivimetru tip FOX 314 Fig. 5.77. Domeniul de conductivitate termică a aparatului este: 0.005-0,35 W/mK.



Fig. 5.77. Conductivimetru Tip Fox 314



a) După decofrare



b) Secțiune prin probă

Fig. 5.78. Liantul ecologic R33-1



a) După decofrare



b) Secțiune prin probă

Fig. 5.79. Liantul ecologic R33-2

Tabel 5.64. Conductivitatea și rezistența termică a lianților R33-10 și R33--20

Rețeta	d	λ	R
Nr.	m	W/mK	m ² K/W
R33-10	0,02412	0,117965	0,20498
R33-20	0,02956	0,131100	0,22548

Rezultatele obținute sunt similare cu cele obținute de Skvara (2014), pentru un geopolimer pe bază de cenușă zburătoare și zgură de aluminiu cu un tratament termic la o temperatură de 80°C și o durată de 12h. Acesta a obținut rezistențe la compresiune cuprinse între 2 și 8 MPa, densitatea cuprinsă între 0,55-0,97g/cm³ și o conductivitate termică între 0,1-0,25 W/mK.

5.6. Concluzii

În urma cercetării efectuate, s-au obținut rețete de lianți ecologici activați alcalin pe bază de cenușă zburătoare cu ajutorul unei soluții pe bază de Na₂SiO₃ și NaOH. Soluția de NaOH cu o molaritate de 6, 8 și 10M a fost obținută din sodă caustică sub formă de micro perle cu o puritate de 99,7%. Cenușa zburătoare utilizată la obținerea acestor lianți ecologici a fost procurată de la termocentrala Rovinari. Pe baza

acestor paste geopolimere considerate martor, s-au realizate paste geopolimere fie prin substituirea cenușii, fie prin adaosuri la aceasta cu diferite materii prime.

Literatura clasică prezintă posibilitatea de realizare a pastelor/mortarelor sau betoanelor geopolimere cu sau fără tratament termic. Tratamentul termic oferă posibilitatea de obținere a unui gel geopolimer, respectiv a reacției de geopolimerizare mult mai rapid, comparativ cu cel fără tratament termic, precum și întărirea și creșterea rezistențelor la compresiune la vârste fragede a acestor paste geopolimere. Cele mai multe studii efectuate precizează faptul că menținerea pastei geopolimere timp de 24-72h la o temperatură cuprinsă între 60-90°C duce la o creștere a rezistențelor la compresiune. Pastele geopolimere prezentate în acest studiu au fost menținute timp de 24h la o temperatură de 70°C.

Totodată, majoritatea cercetărilor efectuate până acum prezintă ca vârstă de testare a geopolimerilor activați alcalini la vârste fragede de 7, 14 zile. În această cercetare s-a considerat ca pastele geopolimere să fie analizate din punct de vedere fizico-mecanic (încovoiere și compresiune) la vârsta de 7 zile ca vârstă de referință.

S-au realizat 9 paste geopolimere activate alcalin pe bază de cenușă zburătoare cu diferite molarități a soluției de NaOH.

Tabel 5.65. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare

Rețeta	NaOH	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	FA	70°C, 24H
Nr.	%	%	%	°C
R1	8	1.0	100	X
R2	8	1.5	100	X
R3	8	2.0	100	X
R4	8	2.5	100	X
R5	10	1.0	100	X
R6	10	1.5	100	X
R7	10	2.0	100	X
R8	10	2.5	100	X
R21	6	2.0	100	X

Pastele geopolimere activate alcalin pe baza de cenușă zburătoare au fost realizate cu diferite molarități ale soluției de NaOH (6, 8, 10M) și diferite rapoarte Na₂SiO₃ (1,0; 1,5; 2,0; 2,5). Pastele geopolimere au fost realizate cu un tratament termic (70°C, 24h) și au fost testate la vârsta de 7 zile.

Pe baza rezultatelor obținute, s-au realizat paste geopolimere prin substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10%, 25% și 50% (praf de marmură, zgură de furnal și zgură de aluminiu), sau au fost realizate prin diferite adaosuri la cenușa zburătoare (Fe_2SiO_3 , zgura de aluminiu, perlite, SiO_2 , MgO și $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

S-au realizat 12 paste geopolimere activate alcalin (Tabel 5.66.) prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10, 25 și 50%. Concentrația molară a soluției de NaOH a fost de 8M, iar raportul dintre $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ studiat a fost de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5. Dintre aceste paste geopolimere 9 au fost realizate cu tratament termic și trei fără tratament termic. Cele fără tratament termic au avut un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2,5$ și au fost codificate cu literele FTT.

Tabel 5.66. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu praf de marmură

Rețeta	NaOH	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH}$	FA	MD	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	%	-	%	%	°C	°C
R9	8	2.5	90	10	X	-
R10	8	2.5	75	25	X	-
R11	8	2.5	50	50	X	-
R12	8	2.0	90	10	X	-
R13	8	2.0	75	25	X	-
R14	8	2.0	50	50	X	-
R15	8	1.5	90	10	X	-
R16	8	1.5	75	25	X	-
R17	8	1.5	50	50	X	-
R18	8	1.0	90	10	X	-
R19	8	1.0	75	25	X	-
R20	8	1.0	50	50	X	-
R53FTT	8	2.5	90	10	-	X
R54FTT	8	2.5	75	25	-	X
R55FTT	8	2.5	50	50	-	X

S-au realizat 6 paste geopolimere (Tabel 5.67.) prin substituirea cenușii zburătoare în proporție de 10%, 25%, 50% cu zgură de furnal cu un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3=2,5$ și o molaritate a soluției de NaOH egala cu 8M. Trei dintre aceste paste geopolimere au fost realizate cu tratament termic (70°C) și trei fără tratament termic (23°C±2°C).

S-au realizat două paste geopolimere prin substituirea cenușii zburătoare cu zgura de aluminiu în proporție de 25%. Pastele au fost realizate cu tratament termic (R33-1) și fără tratament termic (R33-2) (Tabel 5.68).

Tabel 5.67. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu zgură de furnal

Rețeta	NaOH	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	F.A.	B.F.S.	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	M	-	%	%	°C	°C
R34	8	2.5	90	10	X	-
R35	8	2.5	75	25	X	-
R36	8	2.5	50	50	X	-
R34FTT	8	2.5	90	10	-	X
R35FTT	8	2.5	75	25	-	X
R36FTT	8	2.5	50	50	-	X

Tabel 5.68. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu zgură de aluminiu

Rețeta	NaOH	Na ₂ SiO ₃ / NaOH	F.A.	Zgura Al	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	M	-	%	%	°C	°C
R33-1	8	2.5	75	25	X	-
R33-2	8	2.5	75	25	-	

Pastele geopolimere activate alcalin, cu diferite adaosuri au fost realizate cu o soluție de NaOH de o concentrație 6M. Raportul utilizat dintre Na₂SiO₃/NaOH a fost de 2,0. Ca adaosuri s-au utilizat Fe₂SiO₃, zgură de aluminiu, perlit, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂. Aceste paste geopolimere au fost realizate cu și fără tratament termic.

Tabel 5.69. Liant ecologic realizat cu adaos de Fe₂O₃, zgură de aluminiu și perlit

Rețeta	NaOH	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	F.A.	Fe ₂ O ₃	Zgură Al	Perlit	70°C, 24H
Nr.	M	-	%	%	%	%	°C
R22	6	2	100	1	-	-	X
R23	6	2	100	5	-	-	X
R24	6	2	100	10	-	-	X
R25	6	2	100	1	1	-	X
R26	6	2	100	1	5	-	X
R27	6	2	100	1	10	-	X
R28	6	2	100	1	-	1	X

Tabel 5.70. Liant ecologic realizat cu adaos de Fe₂O₃, SiO₂, MgO și Ca(OH)₂

Rețeta	NaOH	$\frac{Na_2SiO_3}{NaOH}$	FA	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Ca(OH) ₂	70°C, 24H	23±2°C
Nr.	M	-	%	%	%	%	%	°C	°C
R29	6	2	100	-	34	-	-	X	-
R30	6	2	100	1	34	-	-	X	-
R31	6	2	100	10	34	-	-	X	-
R32	6	2	100	10	34	-	-	X	-
R37	6	2	100	0,4	24,3	3,4	-	X	-
R38	6	2	100	2,3	24,3	20,2	-	X	-
R39	6	2	100	-	-	-	-	X	-
R40	6	2	100	1,1	24,3	10,1	-	X	-
R41	6	2	100	-	24,3	-	5	X	X
R42	6	2	100	-	24,3	-	5	X	X
R43	6	2	100	-	24,3	-	10	X	X
R44	6	2	100	-	24,3	-	12,5	X	X
R45	6	2	100	-	24,3	-	6,2	X	X
R46	6	2	100	0,4	24,3	3,4	5	X	X
R47	6	2	100	0,4	24,3	3,4	10	X	X
R48	6	2	100	0,4	24,3	3,4	20	X	X
R49	6	2	100	-	24,3	-	7,5	X	X
R50	6	2	100	-	24,3	-	8,7	X	X
R51	6	2	100	-	24,3	-	11,2	X	X
R52	6	2	100	-	24,3	-	12,5	X	X

Cenușă zburătoare

Densitatea aparentă la vârsta de 7 zile a pastelor geopolimere activate alcalin cu diferite molarități NaOH-8 și 10M a fost cuprinsă între 1340-1380 kg/m³.

Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile s-a efectuat pe epruvete cu dimensiunile de 40x40x160mm. Rezistențele la încovoiere pe epruvetele din paste geopolimere cu NaOH-8M au fost cuprinse între 2,49-3,45 N/mm². Aceste rezistențe sunt ușor mai scăzute decât cele al pastelor geopolimere realizate cu o soluție NaOH-10M, fiind între 2,57-3,65 N/mm².

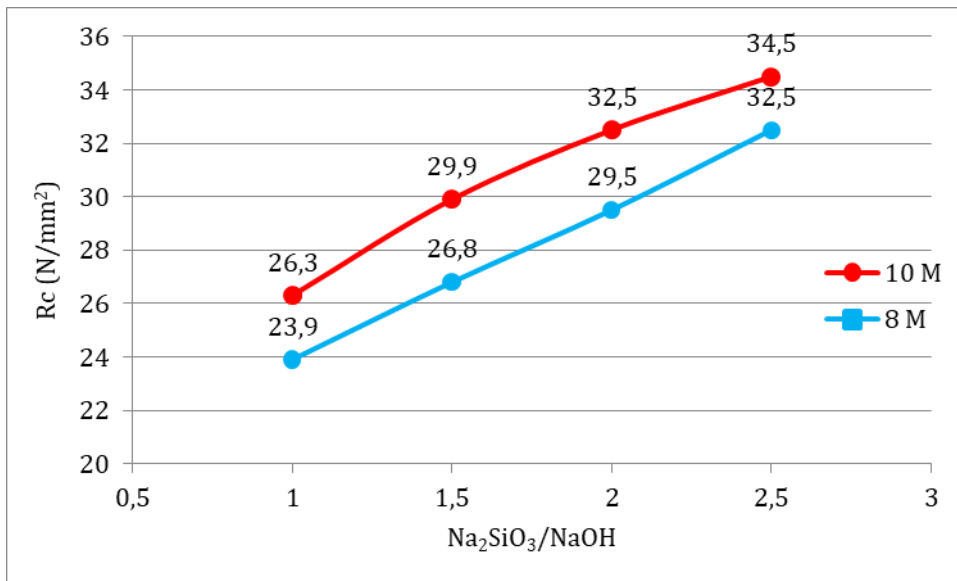


Fig. 5.80. Influența raportului Na₂SiO₃/ NaOH și a molarității (8 și 10M) asupra rezistențelor la compresiune

După efectuarea încercărilor la întindere prin încovoiere s-au efectuat încercări ale rezistențelor la compresiune pe jumătățile de epruvete din paste geopolimere. Rezistența la compresiune pe cuburi de 40x40 mm a crescut linear odată cu creșterea raportului Na₂SiO₃/NaOH de la 1 la 2,5 pentru cele două tipuri de soluție de NaOH cu molarități diferite 8 și 10. Rezistențele la compresiune la vârsta de 7 zile sunt influențate de raportul Na₂SiO₃/NaOH și de molaritatea soluției de NaOH. Dacă pentru pastele geopolimere pe bază de cenușă zburătoare activate alcalin cu ajutorul unei soluții de Na₂SiO₃ și NaOH-8M rezistențele au fost cuprinse între 23,85N/mm² și 32,47 N/mm², pentru cele cu o soluție NaOH-10M, rezistențele la compresiune au crescut, fiind între 26,3N/mm² și 34,5 N/mm².

Tabel 5.71. Influența molarității asupra rezistenței la compresiune

Raport Activator Alcalin	8M	10M	Creștere procentuală
Na ₂ SiO ₃ / NaOH	R _{cmed}	R _{cmed}	De la 8M la 10M
-	(N/mm ²)	(N/mm ²)	%
1	23.9	26.3	10
1.5	26.8	29.9	11
2	29.5	32.5	10
2.5	32.5	34.5	6

Așa cum se poate observa în Tabel 5.71., rezistențele la compresiune au crescut odată cu molaritatea soluției de NaOH de la 8 la 10M, pentru același raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Astfel, au fost creșteri de 10-11 % pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1, 1.5, 2$ și o creștere de 6 % pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.5$.

Substituție cu praf de marmură

Pe măsură ce cenușa zburătoare (F.A.) a fost substituită în proporție de 10%, 25% și 50% cu praf de marmură (M.D.), sau zgură de furnal (B.F.S.) comparativ cu proba martor s-a observat că:

- lucrabilitatea pastelor în stare proaspătă, la turnare a scăzut odată cu introducerea procentuală a prafului de marmură
- densitatea la turnare crește cu 5,1% până la 12,2%.
- densitatea pastei geopolimere imediat după parcurgerea celor 24 ore de tratament termic, crește cu 6,8% până la 20,8%
- densitatea pastei geopolimere maturată la 7 zile de la turnare crește cu 7,4% până la 23,1%
- rezistențele mecanice ale pastei geopolimere la vârsta de 7 zile de la turnare sunt reduse cu până la 41,9% în cazul rezistenței la întindere prin încovoiere și cu minim 7.1% și maxim 55.5% în cazul rezistenței la compresiune.

Tabel 5.72. Reducerea rezistenței la întindere prin încovoiere a lianților cu și fără substituție de praf de marmură

Proba	Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$			
	2.5	2	1.5	1
	Reducerea rezistenței la întindere			
	%	%	%	%
Martor fără substituție	0	0	0	0
Substituție cu praf de marmură 10%	4.1	2.6	+3.2	13.8
Substituție cu praf de marmură 25%	0	1.3	1.6	25.4
Substituție cu praf de marmură 50%	21.4	34.4	17.7	41.9

Tabel 5.73. Reducerea rezistenței la compresiune a lianților cu și fără substituție de praf de marmură

Proba	Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$			
	2.5	2	1.5	1
	Reducerea rezistenței la compresiune			
	%	%	%	%
Martor fără substituție	0	0	0	0
Substituție cu praf de marmură 10%	11.3	7.1	9.0	7.5
Substituție cu praf de marmură 25%	17.2	13.2	21.7	14.8
Substituție cu praf de marmură 50%	53.8	55.5	54.2	36.9

În ceea ce privește absorbția totală de apă, cele mai mari valori pentru raporturile $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$ și 2 s-au înregistrat pentru pastele geopolimere cu un procent de 25% substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură. În raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1.5$, cea mai mare absorbție totală de apă, și anume 34,74%, s-a înregistrat pentru pasta geopolimeră cu o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură. Pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.5$ absorbția totală de apă cea mai mare s-a înregistrat pentru pasta geopolimeră martor, fără substituție de praf de marmură.

Tabel 5.74. Absorbția totală de apă a lianților cu și fără substituție de praf de marmură

Proba	Raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$			
	2.5	2	1.5	1
	Absorbție totală de apă w			
	%	%	%	%
Martor fără substituție	25.76	23.87	26.93	23.88
Substituție cu praf de marmură 10%	17.76	21.02	34.74	21.02
Substituție cu praf de marmură 25%	17.35	22.04	28.58	38.68
Substituție cu praf de marmură 50%	16.84	20.69	29.16	26.97

Conform Tabel 5.74. pentru un raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.5$, porozitatea deschisă a scăzut odată cu substituția cenușii zburătoare cu praful de marmură în diferite procente: 10, 25 și 50%. Pentru pastele geopolimere cu raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$ și 2 , cea mai mare porozitate deschisă a fost pentru pastele obținute prin substituția cenușii zburătoare cu praf de marmură în procent de 25%. În ceea ce privește raportul $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1.5$, cea mai mare porozitate deschisă s-a înregistrat pentru pasta geopolimeră cu o substituție de 10% a cenușii zburătoare cu praf de marmură.

Cele mai bune proprietăți fizico-mecanice pentru lianții realizați cu diferite adaosuri s-au obținut pentru adaosul de trioxid de fier, ducând la creșteri cu 21,7 % pentru un adaos de 1% Fe_2O_3 la cenușa zburătoare (R21), 15,3 % respectiv 14,8% pentru cazurile de adaos de trioxid de fier de 5% (R23), respectiv 10% (R24).

Prin adaosul de SiO_2 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la cenușa zburătoare, s-au obținut rezistențe mai bune pentru lianții ecologici realizați fără tratament termic în comparație cu cele realizate la o temperatură de 70°C, 24h.

6. Beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin

6.1. Introducere

În acest capitol sunt prezentate betoanele ecologice pe bază de liant mineral activat alcalin realizate cu sau fără tratament termic. Betoanele ecologice au fost realizate pe bază de cenușă și prin substituirea acesteia cu praf de marmură în procente de 10% și 25%. Tot capitolul de față sunt prezentate și caracterizările acestor betoane atât din punct de vedere fizico-mecanic, cât și microstructural.

6.2. Obiective

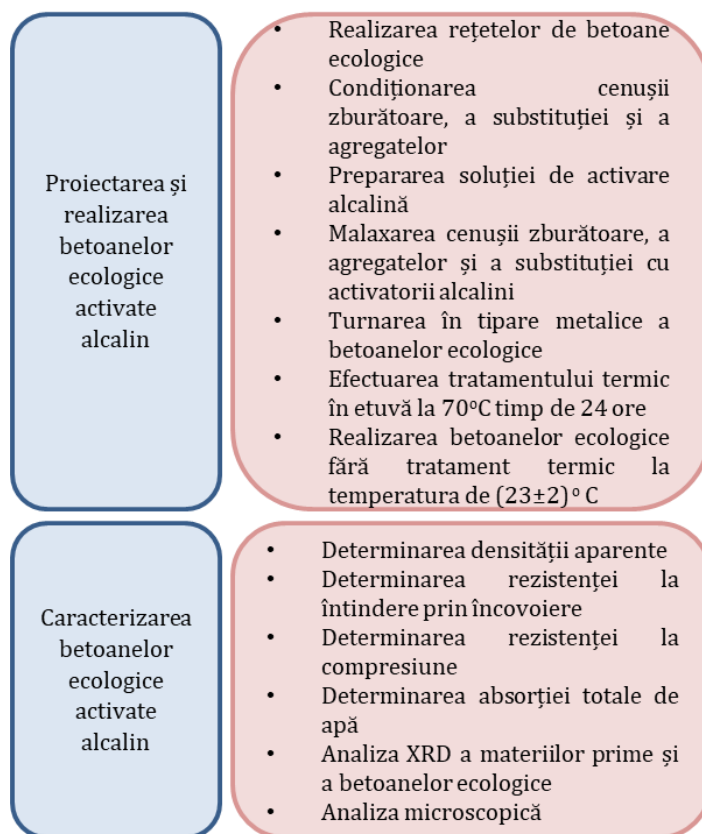


Fig. 6.1. Metodologia de cercetare a betonului ecologic activat alcalin și etapele parcurse

6.3. Materiale și metode

Plecând de la rețetele pastelor ecologice activate alcalin, s-a trecut la realizarea unor betoane ecologice pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură ca substituție.

Betoanele prezentate în acest studiu s-au realizat prin două metode: cu tratament termic (70°C și o durată de 24h) și fără tratament termic, la o temperatură ambientală (23±2°C).

Pentru proiectarea și realizarea betonului ecologic, s-au utilizat următoarele materiale componente:

- Cenușă zburătoare (F.A.)
- Praf de marmură (M.D.) ca substituție 10% și 25%
- Agregate de râu sort 0-4 și 4-8 mm
- Soluție de hidroxid de sodiu NaOH (8M)
- Soluție de silicat de sodiu (Na₂SiO₃)



Fig. 6.2. Materiile prime utilizate în compoziția M3

Ca activator alcalin în realizarea acestor betoane ecologice s-a utilizat o soluție pe bază de NaOH cu o concentrație molară de 8 și silicat de sodiu. Raportul între Na₂SiO₃/NaOH a fost de 2,5.

Tabel 6.1. Rețetele betoanelor ecologice cu și fără tratament termic

Rețeta	F.A.		M.D.		F.A. + M.D.	Soluție Na ₂ SiO ₃	Soluție NaOH (8M)	Total soluție	Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Soluție / (F.A. +M.D.)	Agregate		Total agregate
	%	g	%	g	g	g	g	g	-	g	0÷4	4÷8	0÷8
Tratament termic (70°C, 24h)													
M2	100	600	0	0	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114
M3	90	540	10	60	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114
M4	75	450	25	150	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114
Fără tratament termic (23°C)													
M5	100	600	0	0	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114
M6	90	540	10	60	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114
M7	75	450	25	150	600	428.6	171.4	600	2.5	1.00	557	557	1114

6.4. Rezultate

6.4.1. Determinarea densității aparente

Densitatea aparentă a fost determinată atât în stare proaspătă cât și în stare întărită, la vârsta de testare a epruvetelor, conform SR EN 12390-7:2019 [220].

Densitățile aparente determinate ale betoanelor ecologice realizate cu tratament termic sunt prezentate în Fig. 6.2. și Fig. 6.3.

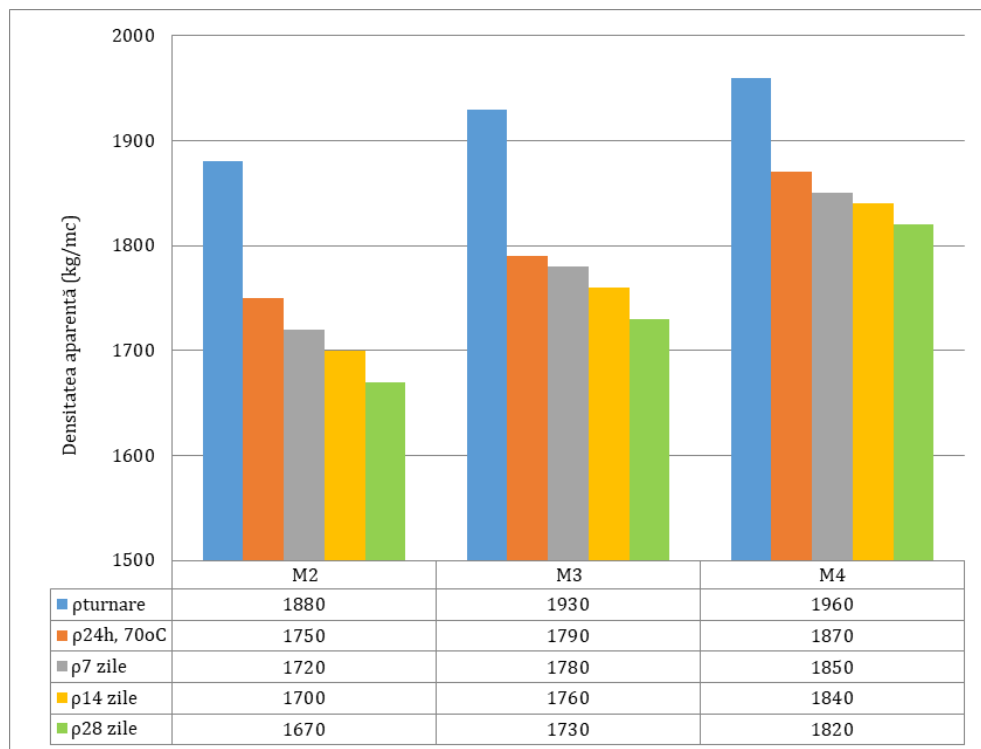


Fig. 6.3. Densitatea aparentă a compozițiilor M2, M3 și M4 (70°C, 24h)

Odată cu creșterea substituției cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10 și 25% cresc și densitățile aparente. În raport cu proba martor M2, densitățile aparente au crescut cu 2,7% și 4,3 % în stare proaspătă, cu 3,5% și 7,6% la vârsta de 7 zile, respectiv cu 3,6% și 9% la vârsta de 28 zile.

Față de proba martor M2, densitatea aparentă a probei M4 (realizată cu substituție 25% praf de marmură) a avut o creștere mult mai mare decât proba M3 (realizată cu substituție 10% praf de

marmură). Astfel, creșterea procentuală a fost cuprinsă între 2,7÷3,6% pentru proba M3, iar pentru proba M4 a fost cuprinsă între 4,3÷9%.



a) În stare proaspătă



b) După efectuarea tratamentului termic

Fig. 6.4. Beton ecologic activat alcalin – compoziția M2

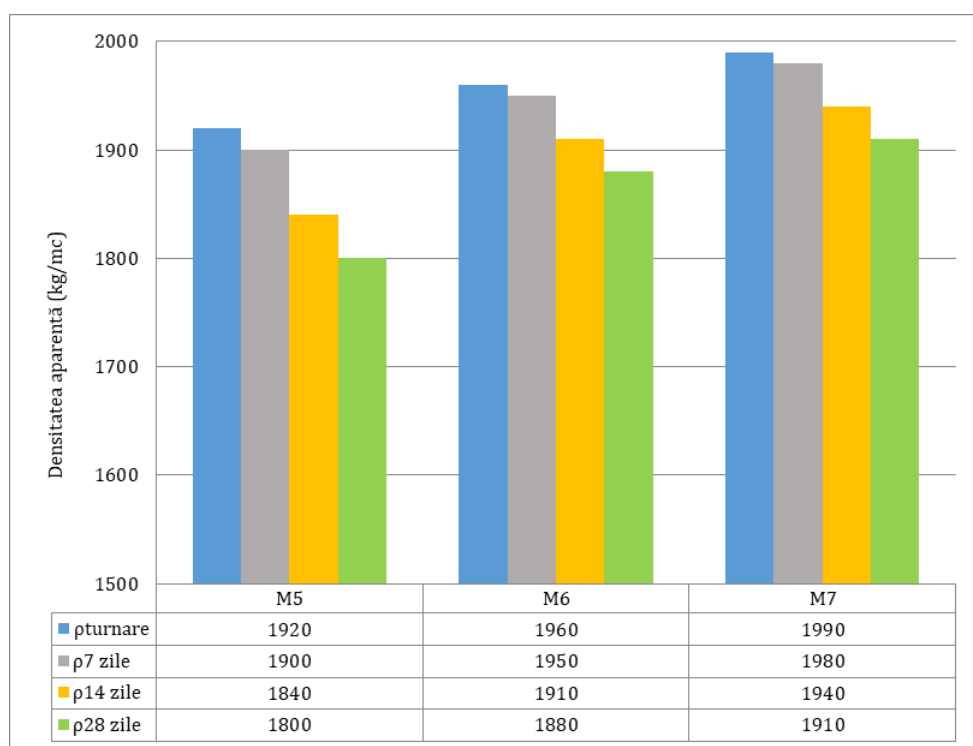


Fig. 6.5. Densitatea aparentă a compozițiilor M5, M6 și M7 (23°C)

Pentru rețetele geopolimere M5, M6 și M7, realizate fără tratament termic, epruvetele au fost decofrat doar după 7 zile, pentru a evita fisurarea acestora. Se poate observa că la vârsta de 7 zile, acestea au aproximativ aceeași densitate ca și la turnare.



a) În stare proaspătă



b) La vârsta de 14 zile

Fig. 6.6. Beton ecologic activat alcalin – compoziția M5

Și în cazul betoanelor ecologice realizate fără tratament termic, densitatea aparentă a crescut odată cu substituția cenușii zburătoare cu praful de marmură. În raport cu proba martor M5 s-au înregistrat creșteri de 3,8% și 5,4% la vârsta de 14 zile și 4,4% și 6,1%.

Față de proba martor M4 (realizată cu tratament termic cu substituție 25% praf de marmură), proba M7 (realizată fără tratament termic, prin substituția cenușii zburătoare cu 25% praf de marmură), a avut o creștere procentuală mai mică a densității. Prin tratament termic este eliminat surplusul de lichid din matricea betonului.

6.4.2. Determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere

Valorile medii ale rezistențelor la încovoiere a epruvetelor din beton ecologic realizate printr-un tratament termic 70°C, 24h sau fără tratament termic, sunt prezentate în Tabel 6.4 și 6.5.

6.4.2.1. Compozițiile M2, M3 și M4 (70°C, 24h)

Se observă că odată cu creșterea substituției cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10 și 25% scad rezistențele la încovoiere. În raport cu proba martor M2, rezistențele au scăzut cu 20% și 32,7 % la vârsta de 7 zile respectiv cu 19,7% și 30,2% la vârsta de 28 zile.

Față de proba considerată martor M2, rezistența la întindere prin încovoiere a probei M4 (realizată cu substituție 25% praf de marmură) a avut o scădere mult mai mare decât proba M3 (realizată cu substituție 10% praf de marmură). Astfel, scăderea procentuală a fost

cuprinsă între 19,7÷25,8% pentru proba M3 iar pentru proba M4 a fost cuprinsă între 30,2÷32,7%.

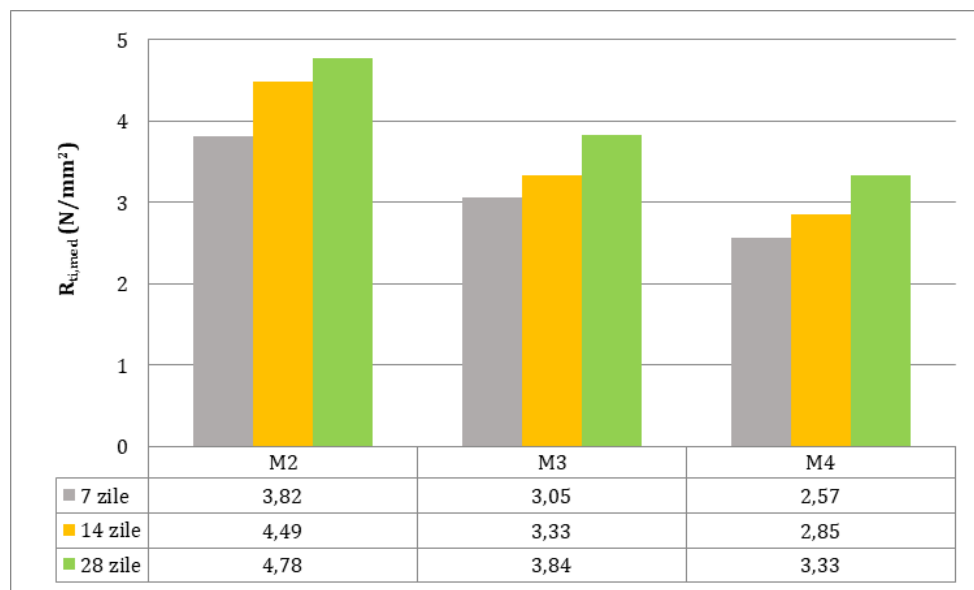


Fig. 6.7. Rezistența la întindere prin încovoiere a compozițiilor M2, M3 și M4

6.4.2.2. Compozițiile M5, M6 și M7 (23°C)

Și în cazul betoanelor ecologice realizate fără tratament termic, rezistența la întindere prin încovoiere a scăzut odată cu substituția cenușii zburătoare cu praful de marmură. În raport cu proba martor M5 s-au înregistrat scăderi de 15,8% și 12,8% la vârsta de 14 zile. La vârsta de 28 zile, rezistențele au crescut în raport cu proba martor. Creșterile au fost de 6,7% pentru proba M6 și 21% pentru proba M7.

În cazul probei M7 (realizată prin substituția cenușii zburătoare cu 25% praf de marmură, fără tratament termic) în raport cu proba martor, a avut o scădere procentuală mai mică a rezistenței la încovoiere la vârsta de 7 și 14 zile comparativ cu proba M4 (realizată prin substituția cenușii zburătoare cu 25% praf de marmură, cu tratament termic).

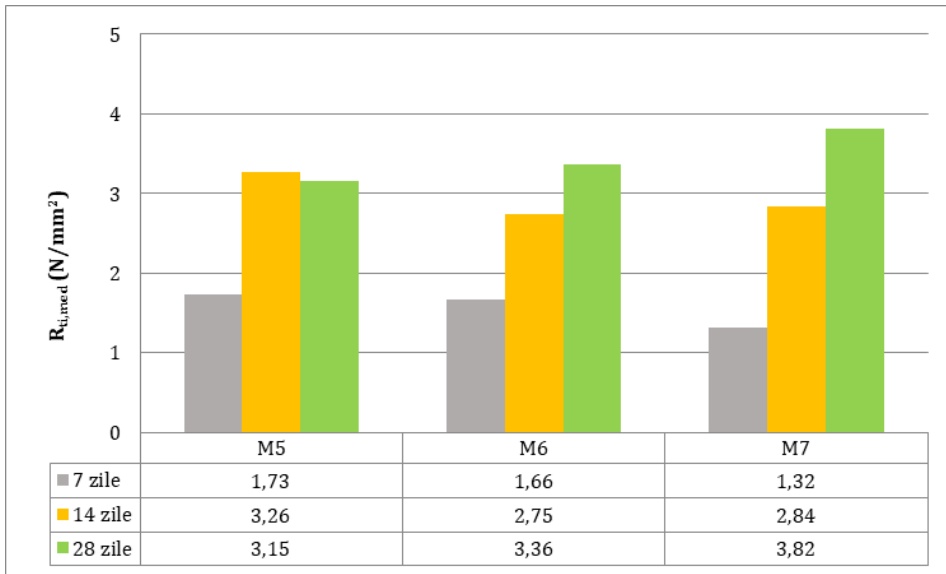


Fig. 6.8. Rezistența la întindere prin încovoiere a compozițiilor M5, M6 și M7



Fig. 6.9. Epruveta compoziției M2 în timpul determinării rezistenței la întindere prin încovoiere



a) M2, M3, M4 cu tratament termic 70°C, 24h b) M5, M6, M7 fără tratament termic

Fig. 6.10. Prisme de beton ecologic după efectuarea încovoierii

6.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune

6.4.3.1. Compozițiile M2, M3 și M4 (70°C, 24h)

Ca și în cazul rezistenței la încovoiere, se observă că odată cu creșterea substituției cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10 și 25% scad rezistențele la compresiune. În raport cu proba martor M2, rezistențele au scăzut cu 1,8% și 24,6 % la vârsta de 7 zile respectiv cu 4,2% și 23,0% la vârsta de 28 zile.

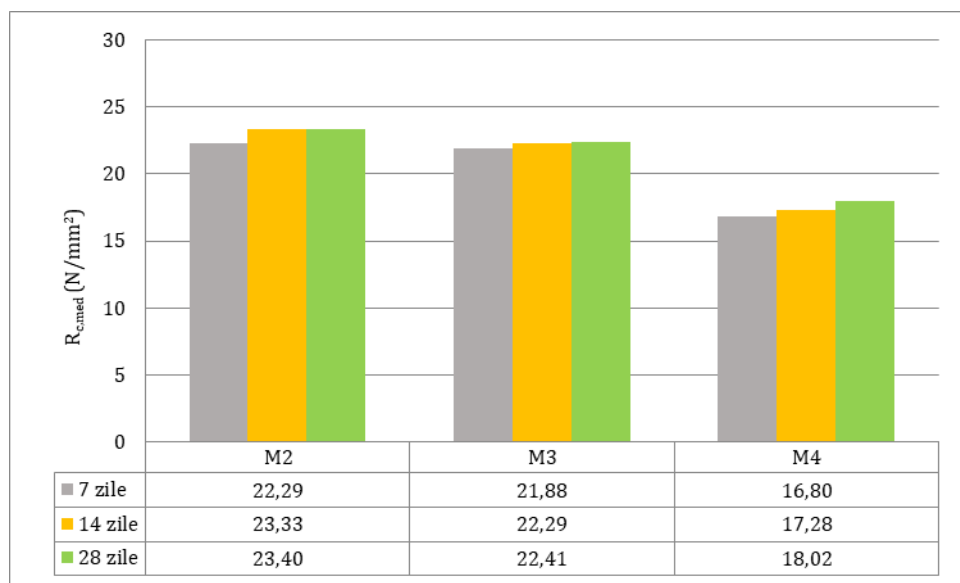


Fig. 6.11. Rezistența la compresiune a compozițiilor M2, M3 și M4

Față de martor M2, rezistența la compresiune a probei M4 (realizată cu substituție 25% praf de marmură) a avut o scădere mult mai mare decât proba M3 (realizată cu substituție 10% praf de marmură). Astfel, scăderea procentuală a fost cuprinsă între 1,8÷4,2% pentru proba M3, iar pentru proba M4, între 23,0÷24,6%.

6.4.3.2. Compozițiile M5, M6 și M7 (23°C)

În urma determinării rezistenței la compresiune a cuburilor de beton ecologic realizate fără tratament termic, s-a observat că rezistențele au scăzut odată cu substituția cenușii zburătoare cu praful de marmură. În raport cu proba martor M5 s-au înregistrat scăderi de 18,4% și 20,7% la vârsta de 14 zile. La vârsta de 28 zile, rezistența a fost aproape similară cu proba martor în cazul substituirii cenușii zburătoare cu 25%.

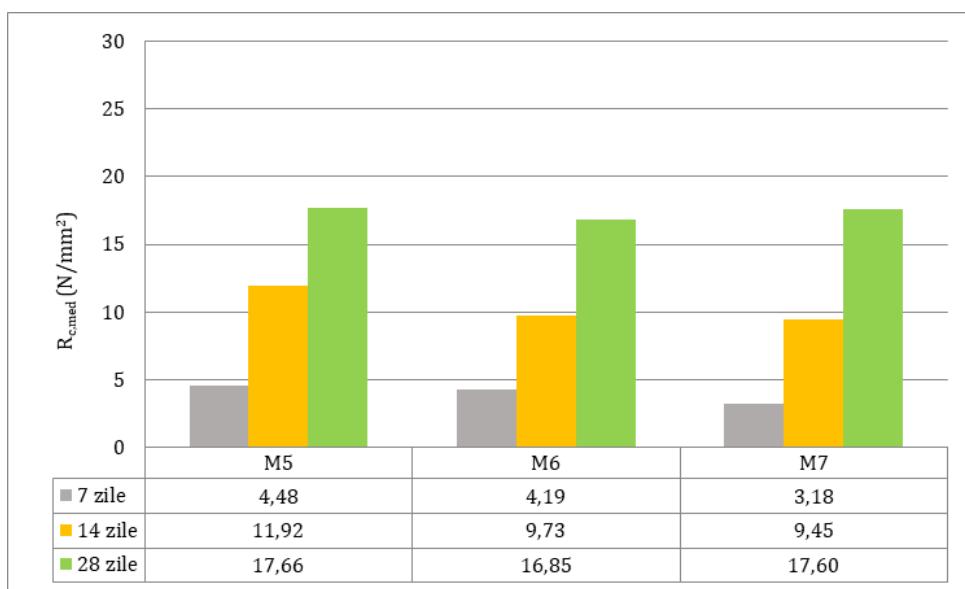


Fig. 6.12. Rezistența la compresiune a compozițiilor M5, M6, M7

Așa cum se poate observa în Fig. 6.12., rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a betoanelor ecologice realizate fără tratament termic, este foarte mică (4,48÷3,18 N/mm²). Această rezistență mică se poate datora și faptului că probele au stat în tipare metalice și au fost umede la testare. Cu toate acestea, pe măsură ce materialul se maturează, se înregistrează o creștere substanțială a rezistențelor la 28

zile, în raport cu cele la 7 zile. Creșterile rezistențelor la 28 zile comparativ cu cele la 7 zile au fost de 294%, 302% și 452% pentru betoanele ecologice notate cu M5, M6 și respective M7.

Acest comportament poate să semnifice, pe de o parte, nevoia de tratament termic, iar, pe de altă parte, posibilitatea de a atinge rezistența mecanică dorită, dar într-o perioadă mai lungă de timp. Cu alte cuvinte, tratamentul termic este un factor accelerator al proceselor de geopolimerizare care au loc în matricea geocompozitului.



Fig. 6.13. Epruveta compoziției M2 în timpul determinării rezistenței la compresiune

6.4.4. Determinarea absorbției de apă

Absorbția de apă s-a determinat pe epruvetele din beton ecologic pe bază de liant mineral activat alcalin cu tratament termic (70°C, 24h) și fără tratament termic (23°C), și cu substituția cenușii cu praf de marmură în procente de 10, respectiv 25%.

Probele au fost scufundate în apă timp de 72h, iar apoi au fost introduse în etuvă la o temperatură de 105°C, până la masă constantă. Absorbția de apă a fost calculată ca diferență între masa saturată și masa în stare uscată, raportată la masa în stare uscată. Valorile obținute sunt prezentate în Fig. 6.13. mai jos.

Așa cum se poate observa în graficul de mai sus, pentru probele M5, M6 și M7, realizate fără tratament termic, absorbțiile au fost mai mici (12,9%÷14,7%), comparativ cu cele tratate termic M2, M3 și M4

(17,4%÷18,8%). Acest lucru poate semnifica fie porozități mai reduse, fie existența porilor închiși în mai mare măsură în cazul probelor fără tratament termic.

Cele mai mici valori ale absorbției apei prin capilaritate au fost obținute în ambele cazuri cu/fără tratament termic pentru probele (M4 și M7), în care cenușa zburătoare a fost substituită cu praf de marmură în proporție de 25%. Se poate concluziona că, odată cu substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură, betoanele geopolimere devin mai puțin poroase, excepție făcând proba M5 cu tratament termic și substituție 10% praf de marmură, care a avut o absorbție mai mare decât proba martor (M4). Între probele realizate (TT vs FTT) au fost diferențe de absorbție de 3,10%, pentru probele realizate doar cu cenușă zburătoare, 4,40% pentru probele cu substituție cu praf de marmură 10 % respectiv 4,50% pentru o substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 25%.

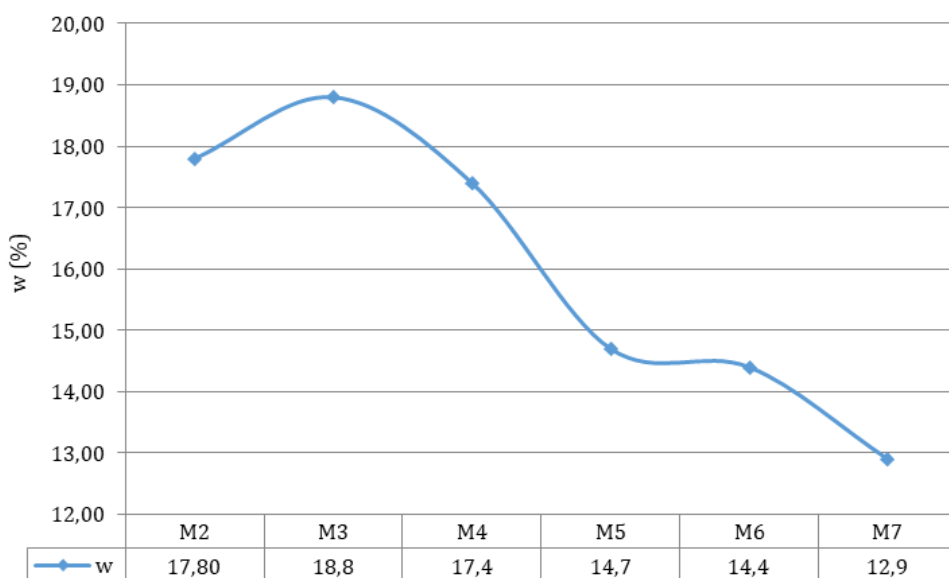


Fig. 6.14. Absorbția de apă a betoanelor ecologice cu și fără tratament termic

Ipoteza conform căreia există modificări la nivel structural a matricii compozite, respectiv la nivelul porozității este confirmat și prin imaginile realizate cu ajutorul unui Stereomicroscop de tip Leica DNC2900 și prezentate în Fig. 6.15. Porii sunt mai mari și mai mulți pentru rețeta M5 în comparație cu M2 și M4. Pentru rețeta M5 porii au avut dimensiunea de cca. 2 mm, de cca. 1 mm pentru M6 și cca. 0,4 pentru rețeta M7.

6.4.5. Evaluare microscopică

Cu ajutorul stereomicroscopului s-au realizat imagini microscopice pe betoanele geopolimere realizate.

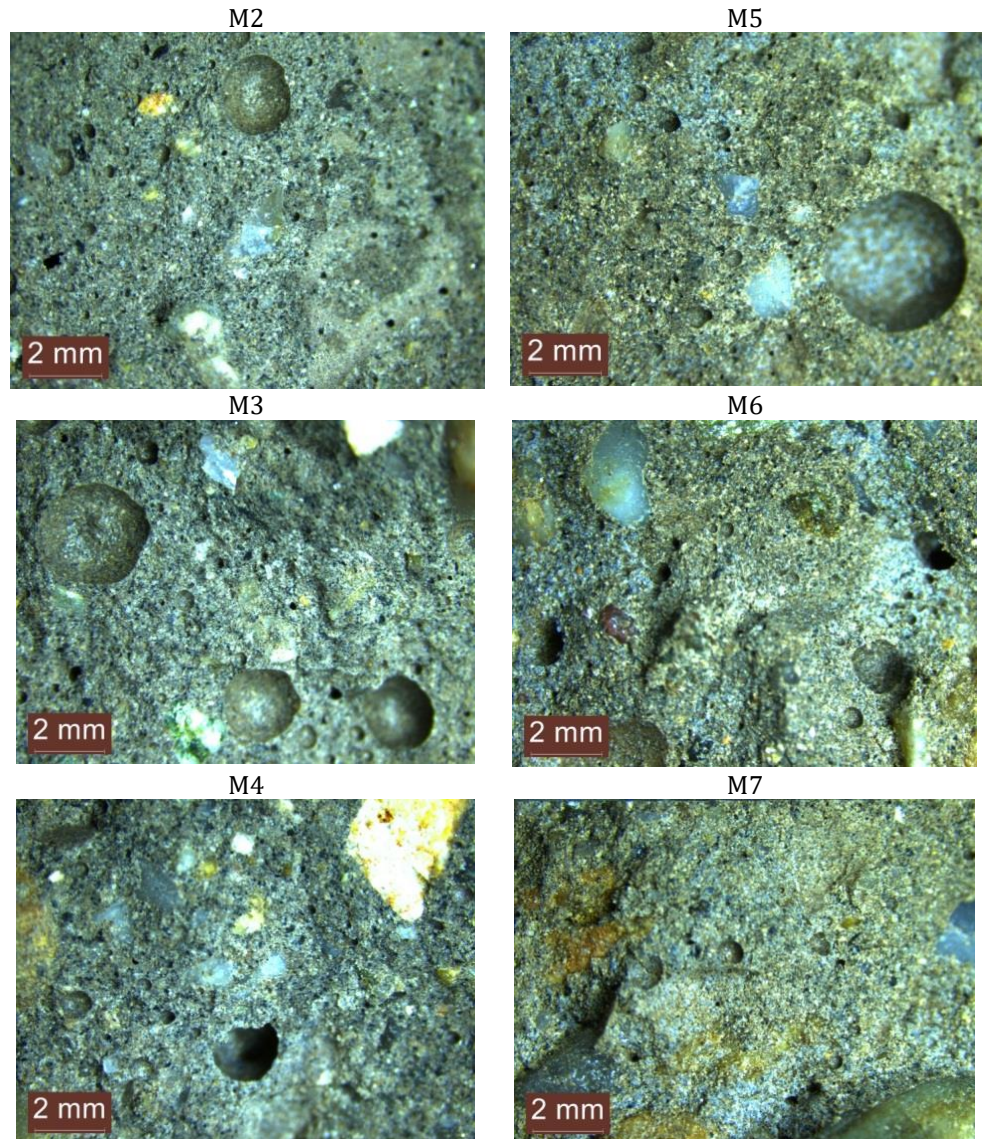


Fig. 6.15. Imagini microscopice a betoanelor ecologice

6.4.6. Evaluarea compozițională prin metoda difracției cu raze X (XRD)

Analiza XRD a fost efectuată cu ajutorul unui difractometru de raze X de tip Bruker D8 ADVANCE. Au fost colectate scanări între $5-60^\circ$ (2θ) cu o dimensiune a pasului de $0,02^\circ$ și o viteză de scanare de 10s pe pas. Difracția cu raze X a fost efectuată pe pulberi de cenușă zburătoare, praf de marmură și microbeton geopolimer activat alcalin cu/fără substituție și cu/fără tratament, fin măcinate. Difracția cu raze X a fost utilizată pentru a cuantifica compozițiile mineralogice prezente în materiile prime și în betoanele ecologice activate alcalin.

Atât materiile prime cât și betoanele ecologice activate alcalin au fost mojarate cu ajutorul unui mojar de agat, iar pulberea fină obținută a fost dispusă pe lentile speciale și introduse în aparatul cu difracției de raze x pentru a fi analizate.



Fig. 6.16. Aparat de difracție cu raze x tip Bruker D8 ADVANCE



Fig. 6.17. Pulberi din materii prime și microbetoane geopolimere activate alcalin supuse difracției cu raze x

6.4.6.1. Caracterizarea materiilor prime prin metoda difracției cu raze X (XRD)

➤ Cenușă zburătoare

Identificarea fazelor obținute prin XRD pe cenușă zburătoare (Figura 6.18.) arată că principalii compuși sunt:

- cuarțul (SiO_2),
- albitul ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8$),
- muscovitul-2M1 ($\text{K}_{0,93}\text{Na}_{0,07}\text{Al}_{1,66}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,16}\text{Al}_{0,82}\text{Si}_{3,18}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
- hematitul (Fe_2O_3).

Cuarțul a avut marele vârf de difracție difuză centrat la $26,59^\circ$ (2θ) și mai mici la $20,82^\circ$ și $50,14^\circ$ (2θ). Albitul a fost identificat la $13,88^\circ$; $23,53^\circ$ și $27,90^\circ$ (2θ). Muscovitul M1 este identificat la diferite unghiuri $19,91^\circ$; $22,93^\circ$; $25,50^\circ$; $26,78^\circ$; $27,90^\circ$; $29,84^\circ$; și $35,06^\circ$ (2θ). Hematitul a fost identificat cu ajutorul difracției X la unghiurile de $24,02^\circ$; $33,09^\circ$; $35,47^\circ$; $40,82^\circ$; $49,28^\circ$; $53,96^\circ$ și $57,29^\circ$ (2θ). Peak-ul de cea mai mare intensitate **$2\theta_{\text{max}}$ la $26,59^\circ$ (2θ)** a fost atribuit cuarțului.

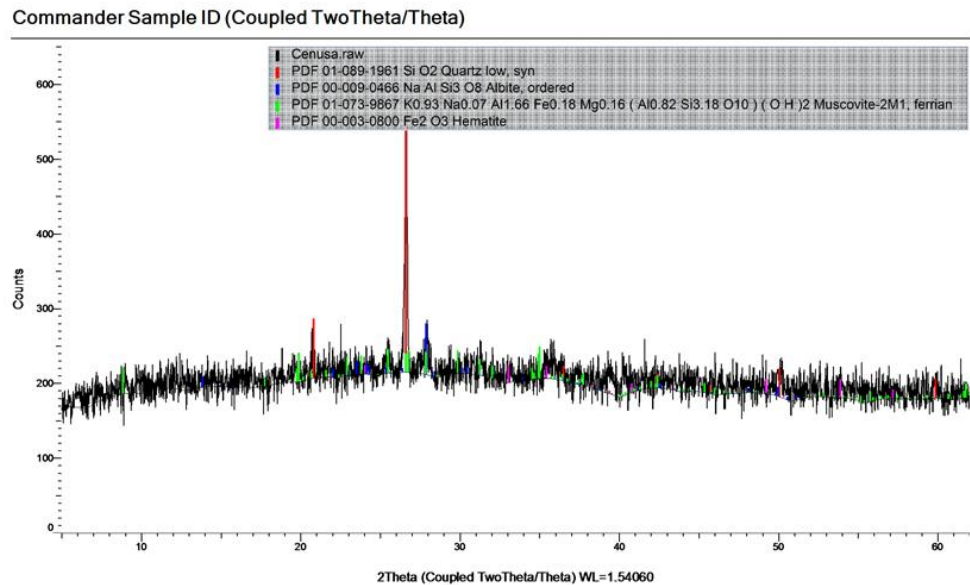


Fig. 6.18. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a cenușii zburătoare

➤ Praf de marmură

Difractograma prafului de marmură (Figura 6.18.) prezintă mai multe vârfuri de intensitate mai mare specifice atribuite calcitei magneziene $(Mg_{0.64}Ca_{9.36})(CO_3)$ și mult mai mici atribuite muscovitului Chromian $K(Al, Cr)_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$ și cuarțului (SiO_2) . Vârfurile cu cele mai mari intensități specifice calcitei au fost identificate la unghiurile de $23,01; 29,58; 36,26; 43,40; 47,33; 47,80; 48,81$ și $57,72^\circ$ (2θ), și peak-ul de cea mai mare intensitate $2\theta_{max}$ la $29,58^\circ$ (2θ). Muscovit chromian a fost identificat la unghiurile de $17,90; 19,95; 24,50; 26,95; 29,40; 35,14; 37,87; 46,76$ și $55,79^\circ$ (2θ), iar cuarțul la $26,63^\circ$ (2θ).

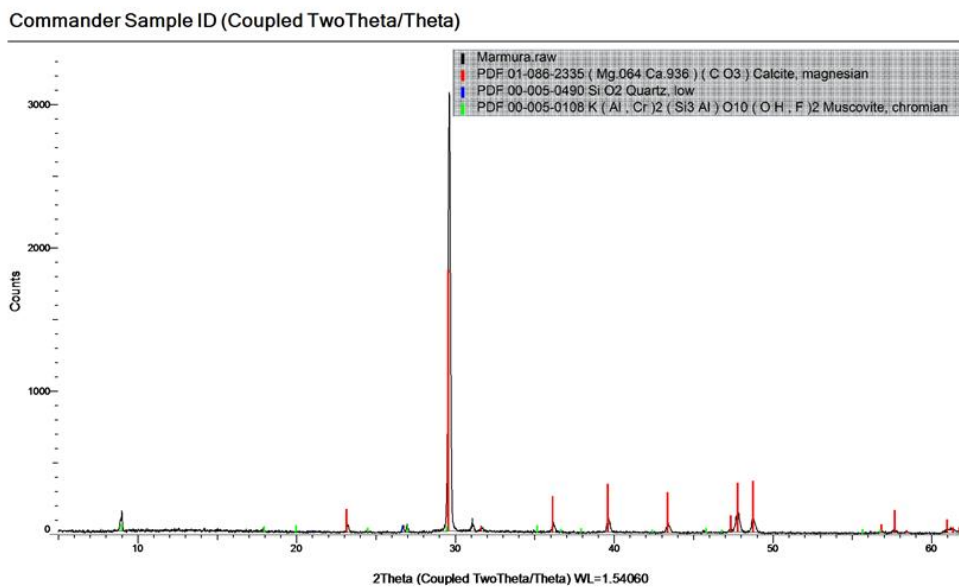


Fig. 6.19. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a prafului de marmură

În Tabel 6.2. se prezintă fazele mineralogice ale materiilor prime utilizate la realizarea betoanelor geopolimere identificate cu ajutorul difracției cu raze X.

Tabel 6.2. Faze cristaline identificate pe cenușa zburătoare și praful de marmură

Numele fazei cristaline	Formula chimică	F.A.	M.D.
Cuarț	SiO ₂	X	X
Albit	Na ₂ AlSi ₃ O ₈	X	-
Muscovit-2M1	K _{0,93} Na _{0,07} Al _{1,66} Fe _{0,18} Mg _{0,16} Al _{0,82} Si _{3,18} O ₁₀ (OH) ₂	X	-
Muscovit Chromian	K(Al, Cr) ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	-	X
Hematit	Fe ₂ O ₃	X	-
Calcit magnezian	Mg _{0,64} Ca _{0,36} CO ₃	-	X

6.4.6.2. Caracterizarea betonului ecologic prin metoda difracției cu raze X (70°C, 24h)

➤ Analiza compoziției M2

În microbetonul geopolimer notat cu M2 pe bază de cenușă zburătoare (100% F.A.) supus unui tratament termic de 24H la o temperatură de 70°C, cu ajutorul difracției cu raze X au fost identificate cuarț -SiO₂, muscovit-2M1 -KAl₂(SiAl)₄O₁₀(OH)₂ și calcit - Ca(CO₃) albit -NaAlSi₃O₈. Cuarțul a fost identificat la unghiurile de 20,81; 26,63; 36,46; 39,42; 42,40; 50,03 și 59,84° (2θ), cu peak-ul de cea mai mare intensitate **2θmax la 26,63° (2θ)**. Calcita a fost identificată la unghiurile de 29,38; 39,27; 43,04; 47,40; 48,46 și 57,26° (2θ), muscovit-2M1 la 17,73; 26,75 și 45,33° (2θ) și albit la 13,92; 23,46; 27,85; 30,42; 34,91 și 50,49° (2θ). Analizând diagramele de difracție cu raze x (Fig. 6.18. și 6.20) s-a observat că peak-ul 2θmax atribuit cuarțului migrează de la 26,59° (2θ) pentru cenușă la 26,63° (2θ) pentru proba M2.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

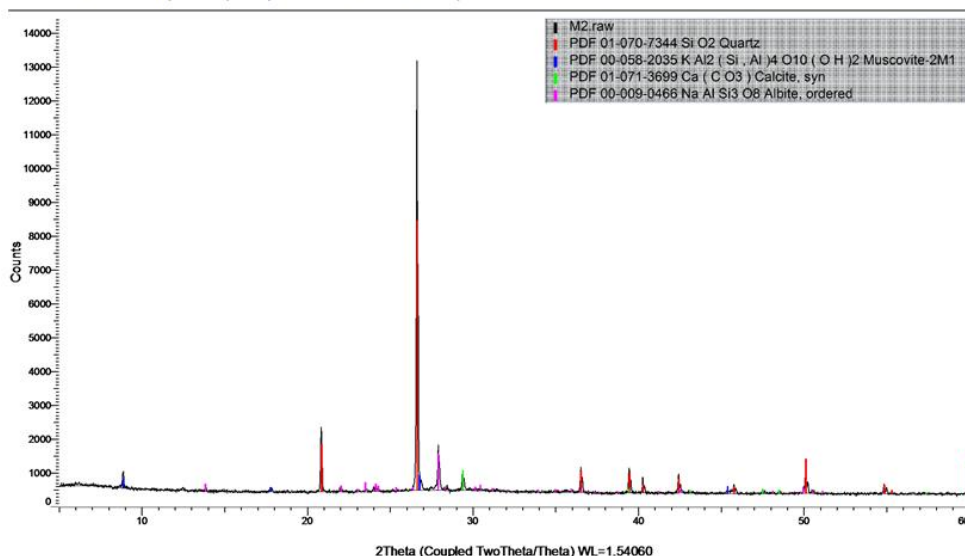


Fig. 6.20. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M2

➤ Analiza compoziției M3

În betonul ecologic M3 realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură (10%) supus unui tratament termic de 24H la o temperatură de 70°C, cu ajutorul difracției cu raze X au fost identificate cuarț - SiO_2 , muscovit-2M1 - $\text{KAl}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, calcit - CaCO_3 , albit - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ și feldspat KAlSi_3O_8 . Cuarțul a fost identificat la unghiurile de 20,81; 26,63; 36,46; 39,42; 42,40; 50,03 și 59,84° (2 θ), cu peak-ul de cea mai mare intensitate 2 θ max la 26,63° (2 θ). Calcita a fost identificată la unghiurile de 29,38; 39,27; 43,04; 47,40; 48,46 și 57,26° (2 θ), muscovit-2M1 la 17,73; 26,75 și 45,33° (2 θ), și albit la 13,92; 23,46; 27,85; 30,42; 34,91 și 50,49° (2 θ). Feldspatul a fost identificat la 20,67; 23,05; 25,57; 27,39; 30,32; 41,75; 50,63.

Analizând diagramele de difracție cu raze X (Fig. 6.19. și 6.21) s-a observat că peak-ul 2 θ max atribuit cuarțului la 26,63° (2 θ) pentru betonul geopolimer M2 apare mai repede la 26,56° (2 θ) în cazul betonului geopolimer M3, prin substituirea cenușii cu praf de marmură.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

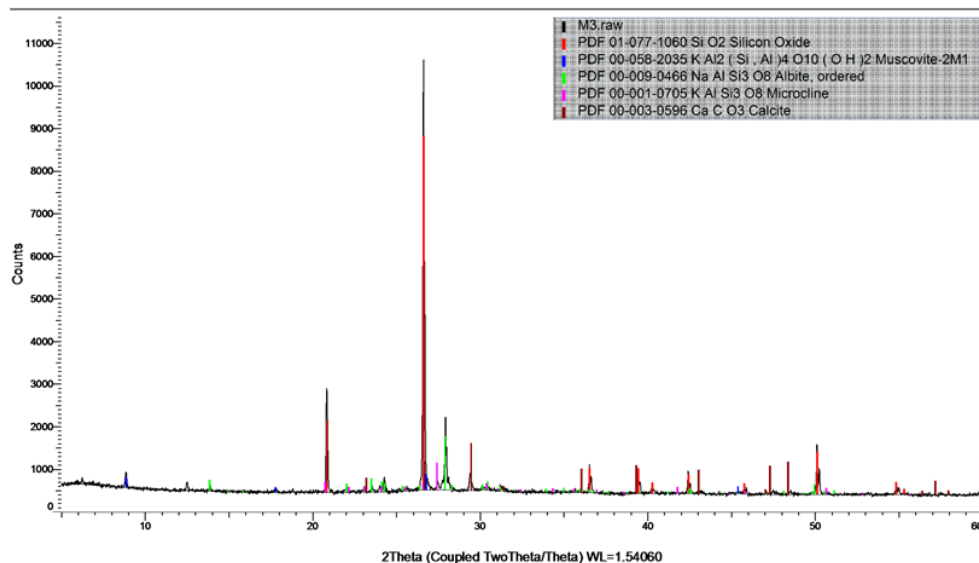


Fig. 6.21. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M3

Tabel 6.3. Fazele cristaline identificate în betoanele ecologice M2 și M3

Numele fazei cristaline	Formula chimică	M2 (100%FA)	M3 (90%FA+10%MD)
Cuarț	SiO ₂	X	X
Albit	Na ₂ AlSi ₃ O ₈	X	X
Muscovit-2M1	KAl ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	X	X
Feldspat	KAlSi ₃ O ₈	-	X
Calcit	CaCO ₃	X	X

Comparând probele de beton ecologic M2 (100% F.A.) cu M3 (90%F.A.+10%M.D.), se observă apariția în proba cu praf de marmură M3 a feldspatului care nu a fost identificat în proba M2.

6.4.6.3. Caracterizarea betonului ecologic prin metoda difracției cu raze X (23°C)

➤ Analiza compoziției M5

În betonul ecologic M5 pe bază de cenușă zburătoare (100% F.A.), realizat fără tratament termic, la o temperatură de 23°C, cu ajutorul difracției cu raze X, au fost identificate cuarț -SiO₂, muscovit-2M1 -KAl₂(SiAl)₄O₁₀(OH)₂, calcit - Ca(CO₃) și albit -NaAlSi₃O₈. Cuarțul a fost identificat la unghiurile de 20,94; 26,57; 36,66; 39,60; 42,64, 45,90;

60,15° (2θ), cu pick-ul de cea mai mare intensitate **2θmax la 26,57° (2θ)**. Calcitul a fost identificat la unghiurile de 23,26; 29,50; 39,17; 43,07; 47,20; 48,56; 57,44° (2θ), muscovit-2M1 la 8,78; 17,58; 27,41; 35,55; 41,36; 45,18; 54,41° (2θ) și albit la 22,01; 24,35; 27,97; 30,47; 33,92; 51,55° (2θ). Analizând diagramele de raze X (Fig. 6.18-și 6.22), s-a constatat că peak-ul 2θmax atribuit cuarțului la 26,57° (2θ) pentru betonul ecologic M5 este aproape identic cu cel din cenușă care apare la 26,59° (2θ).

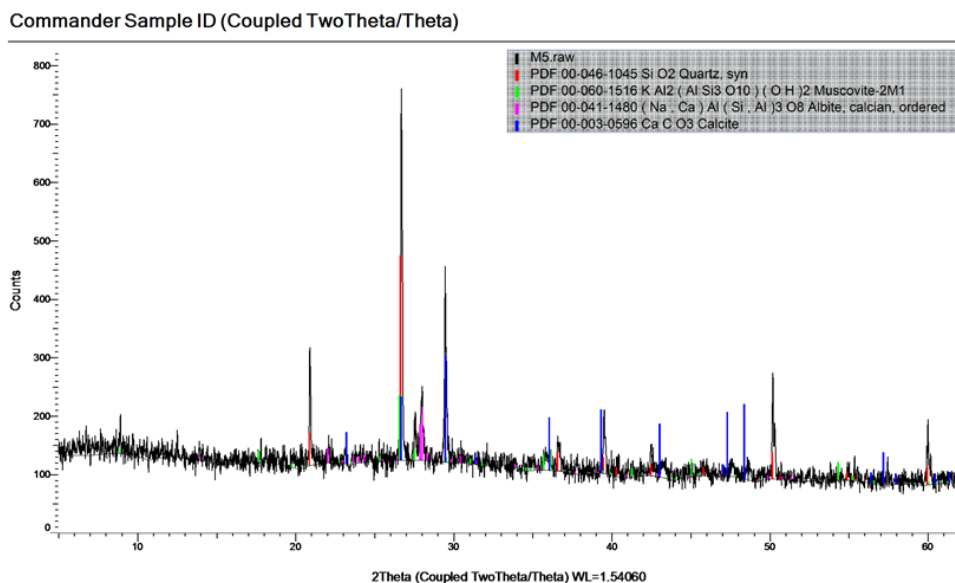


Fig. 6.22. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M5

➤ Analiza compoziției M6

În betonul ecologic M6 realizat prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură (10%), realizat fără tratament termic la o temperatură de 23°C, cu ajutorul difracției cu raze X au fost identificate: cuarț -SiO₂, muscovit -H₂KAl₃(SiO₄)₃, calcit magnezian -Mg_{0.64}Ca_{0.36}CO₃ și feldspat KAlSi₃O₈. Cuarțul a fost identificat la unghiurile de 26,78; 50,33; 60,16° (2θ), cu pick-ul de cea mai mare intensitate **2θmax la 26,78° (2θ)**. Calcita magneziană a fost identificată la unghiurile de 23,10; 29,42; 36,02; 39,49; 43,26; 47,68; 48,82; 57,73° (2θ), muscovit la 8,84; 17,76; 19,89; 29,96; 35,14; 42,55; 45,71; 56,22° (2θ) și feldspat la 13,41; 20,91; 23,95; 25,30; 27,33; 30,82; 31,99; 34,54° (2θ). Comparând cele două diagrame de difracție cu raze X (Fig. 6.22. și

6.23.), s-a observat că peak-ul $2\theta_{max}$ atribuit cuarțului migrează de la $26,57^\circ$ (2θ) pentru betonul ecologic M5 pe bază de cenușă la $26,78^\circ$ (2θ) pentru betonul ecologic M6 pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură.

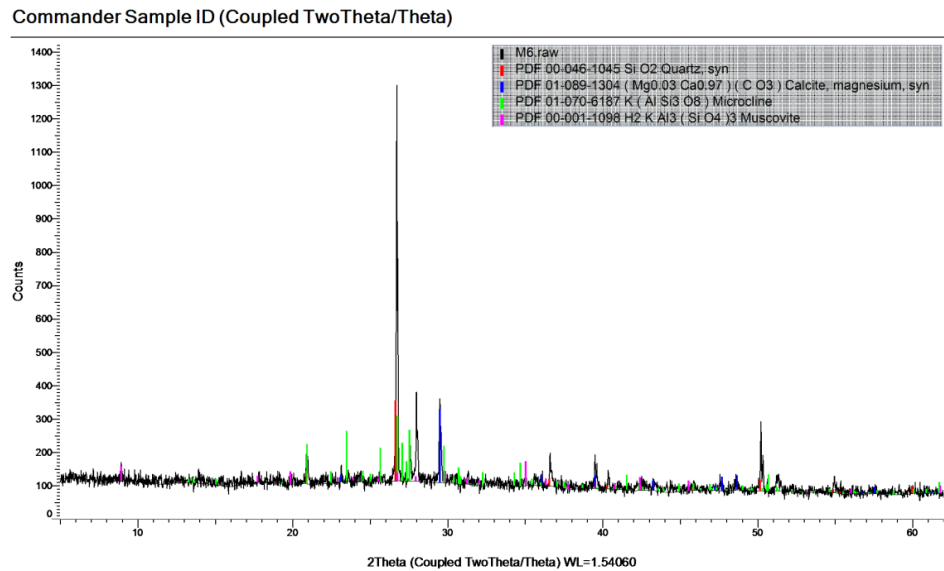


Fig. 6.23. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M6

Tabel 6.4. Fazele cristaline identificate în betoanele ecologice M5 și M6

Numele fazei cristaline	Formula chimică	M5 (100%FA)	M6 (90%FA+10%MD)
Cuarț	SiO_2	X	X
Albit	$\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8$	X	-
Muscovit-2M1	$\text{KAl}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	X	-
Muscovit	$\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$	-	X
Feldspat	KAlSi_3O_8	-	X
Calcit	CaCO_3	X	-
Calcit magnezian	$\text{Mg}_{0.64}\text{Ca}_{9.36}\text{CO}_3$	-	X

În tabelul de mai jos este prezentat peak-ul de cea mai mare intensitate în urma difracției cu raze X pe materii prime și betoanele ecologice activate alcalin.

Tabel 6.5. $2\theta_{max}$ identificate în materii prime și betoanele ecologice

Proba	$2\theta_{max}$	
Cenușă	26,59° (2 θ)	cuarț
Praf de marmură	29,58° (2 θ)	calcit
M2 (100% FA, 70°C, 24H)	26,63° (2 θ)	cuarț
M3 (90% FA+10%MD, 70°C, 24H)	26,56° (2 θ)	cuarț
M5 (100% FA, 23°C)	26,57° (2 θ)	cuarț
M6 (90% FA+10%MD, 23°C)	26,78° (2 θ)	cuarț

Cuarțul (SiO₂) identificat în cenușa zburătoare la 20,81° (2 θ) a fost identic în betoanele ecologice M2 și M3 și ușor deplasat în betonul M5 și anume la un unghi de 20,94° (2 θ). De asemenea, cuarțul identificat la un unghi de 26,6° (2 θ) în cenușa zburătoare s-a regăsit în toate cele patru betoane geopolimere realizate cu/fără substituție și cu/fără tratament termic. Cuarțul din praful de marmură detectat la un unghi de 26,6° (2 θ) a fost identificat și în betoanele ecologice cu praf de marmură (M3 și M6), ușor deplasat la un unghi de 26,78° (2 θ) pentru geopolimerul fără tratament termic (M6).

Albitul (Na₂AlSi₃O₈) identificat în cenușa zburătoare la unghiuri de 13,9, 23,5 și 27,9° (2 θ) s-au regăsit în betoanele geopolimere realizate cu tratament termic.

Calcitul magnezian (Mg₀₆₄Ca₉₃₆ CO₃) identificat în praful de marmură la unghiuri de 23,01; 43,4 și 48,8° (2 θ) s-a regăsit în geopolimerul M6 realizat fără tratament termic cu o substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporție de 10%.

Feldspațul (KAlSi₃O₈) identificat în geopolimerul M3 (90%FA+10%MD), realizat cu tratament termic, la unghiuri de 23,01; 43,4 și 48,8° (2 θ) s-a regăsit și în betonul geopolimer M6 (90%FA+10%MD) realizat fără tratament termic.

Muscovitul-2M1 (KAl₂(SiAl)₄O₁₀(OH)₂) identificat în geopolimerul M2 (100%FA) realizat cu tratament termic, la unghiuri de 29,4; 43,0; 47,4 și 48,5° (2 θ) s-a regăsit și în geopolimerul M3 (90%FA+10%MD), realizat cu tratament termic, și M5 (100%FA), realizat fără tratament termic.

Calcitul identificat în geopolimerul M2 (100%FA) realizat cu tratament termic, la unghiuri de 17,7 și 45,3° (2 θ) s-a regăsit și în geopolimerul M5 (100%FA) realizat fără tratament termic.

Pe baza rezultatelor obținute în urma difracției cu raze X, comparând diagramele pentru betoanele geopolimere realizate pe bază de cenușă zburătoare cu tratament termic M2 (70°C) cu cea fără tratament termic (23°C), au fost identificate aceleași cristale, și anume

cuart, albit, muscovit-2M1 și feldspaț. Difracțiile cu raze X au identificat aceleași cristale în probele cu tratament termic, apărând în plus feldspațul în betonul geopolimer M3 pe bază de cenușă și praf de marmură. Acest feldspaț apare și în proba M6 fără tratament termic pe bază de cenușă 90% și praf de marmură 10%.

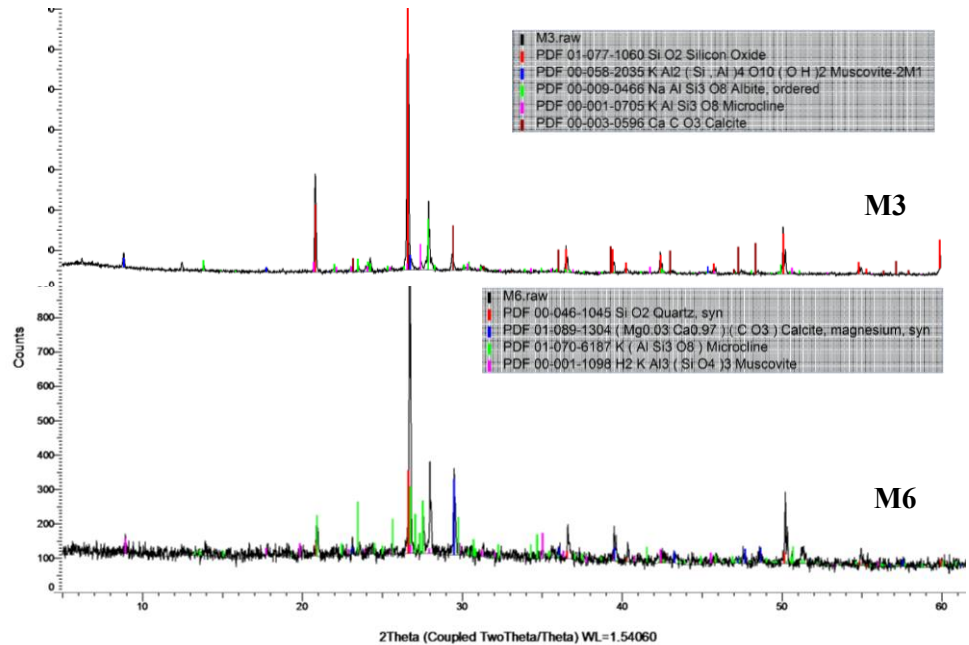


Fig. 6.24. Diagramele de difracție cu raze X (XRD) a compozițiilor M3 și M6

6.5. Concluzii

În urma realizării betoanelor ecologice pe bază de liant mineral activat alcalin, cu tratament termic (M2, M3, M4), cât și fără tratament termic (M5, M6, M7), prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură în procente de 10% și 25%, s-a observat că:

- densitățile aparente ale betoanelor realizate fără tratament termic au fost mai mari decât cele realizate cu tratament termic. Astfel, s-au înregistrat creșteri de 7,78%; 8,67% și 4,95% pentru betonul pe bază de cenușă și substituție cu praf de marmură în procente de 10% și 25%, la vârsta de 28 zile.

- rezistența la întindere prin încovoiere, la vârsta de 28 zile a fost mai mică în cazul betoanelor ecologice realizate fără tratament termic pentru cele realizate pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură

10%. Scăderile de rezistență au fost de 34% și 12%. În ceea ce privește rezistența betonului M7, acesta a avut o creștere de 14% față de cea a betonului M4, realizat cu tratament termic.

- comparativ cu betoanele ecologice (M2, M3 și M4), realizate cu tratament termic, rezistențele la compresiune la vârsta de 28 zile au scăzut cu 25% pentru betoanele ecologice M5 și M6 (realizate fără tratament termic) și doar cu 2% pentru betonul ecologic M7 (realizat cu substituție de 25% praf de marmură).

- cea mai mare rezistență la întindere prin încovoiere și cea mai mare rezistență la compresiune la vârsta de 7 zile s-a obținut pentru betonul ecologic notat M2 (realizat cu un tratament termic 70°C pe bază de cenușă zburătoare 100%).

- absorbția de apă a betoanelor ecologice realizate fără tratament termic a fost mai mică în comparație cu a betoanelor cu tratament termic. De asemenea, s-a observat că absorbția de apă a acestora a scăzut odată cu procentul de cenușă substituit cu praf de marmură.

- pe baza rezultatelor obținute în urma difracției cu raze X, comparând diagramele pentru betoanele geopolimere realizate pe bază de cenușă zburătoare cu tratament termic M2 (70°C) cu cea fără tratament termic M5 (23°C), au fost identificate aceleași cristale și anume cuarț, albit, muscovit-2M1 și feldspat. 2θ maxim (26,59) identificat în cenușa zburătoare s-a regăsit și în probele M2, M3, M5 și M6, aproape identic, fiind foarte puțin deplasat (max. 26,78).

- cristalitele de cuarț, prezente în proba M2 se observă la un unghi $26,63^\circ$ (2θ), ceea ce corespunde unei direcții preferențiale de creștere a cristalului. Având în vedere că proba M2 prezintă cea mai mare rezistență la compresiune, se poate presupune că, creșterea cristalului după direcția corespunzătoare unui unghi $26,63^\circ$ (2θ) conferă o structură mai puternică decât celelalte.

7. Concluzii finale

7.1. Concluzii generale

Concluziile generale ale acestei teze de doctorat sunt evidențiate în cele ce urmează.

În **Capitolul 1** este prezentată justificarea abordării temei de doctorat “Beton ecologic pe bază de lianți minerali, activați alcalin”. Pentru a proteja mediul înconjurător, industria construcțiilor trebuie să se alinieze la standardele de dezvoltare sustenabilă și economie circulară prin realizarea de materiale durabile, utilizând ca materie primă deșeurile industriale. O alternativă la betonul tradițional cu ciment Portland poate fi betonul ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin. Beton ecologic poate fi considerat un “beton verde”, care nu folosește ciment Portland. O proprietate a betoanelor geopolimere o reprezintă întărirea rapidă a acestora, ajungând la 90% din rezistența la compresiune după șapte zile, comparativ cu un beton tradițional cu ciment Portland care ajunge la maturitate din punct de vedere al rezistenței doar la vârsta de 28 de zile. Acest beton este realizat utilizând ca materii prime deșeurile industriale bogate în siliciu și aluminiu, care, activate alcalin cu ajutorul unei amestec de soluții de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, produc o reacție de geopolimerizare, ducând la întărirea materialului. Prin adaosul de agregate sort 0-8 mm se realizează betonul geopolimer. Lianții și betoanele ecologice au fost realizate prin două metode, și anume: cu un tratament termic (70°C, 24H) sau fără tratament termic (temperatură ambientală 23°C).

Costul de realizare al betoanelor geopolimere variază în funcție de materiile prime care sunt utilizate și de concentrația soluției alcaline folosite. Astfel, scopul este de a realiza betoane geopolimere cu proprietăți mecanice foarte bune, mai convenabile, prin descoperirea unei materii prime ieftine, bogate în Si și Al, utilizând o concentrație cât mai mică a activatorului alcalin.

Capitolul 2 prezintă aspecte legate de istoricul materialelor geopolimere, perspectivele globale în contextul implementării conceptului de “economie circulară”, structura materialelor geopolimere, tipurile și mecanismele reacțiilor de geopolimerizare,

materii prime și tipurile de activatori alcalini utilizați în realizarea materialelor geopolimere, influența tratamentului termic asupra reacției de geopolimerizare, precum factorii care influențează proprietățile materialelor geopolimere și rezistențele la compresiune ale geopolimerilor realizați cu tratament termic sau fără, la o temperatură ambientală, toate acestea raportate la diverși autori din literatura de specialitate.

Ipotezele de lucru ale acestei teze de doctorat sunt prezentate în **Capitolul 3**.

Metodologia generală de realizare a liantului și a betonului ecologic precum și aparatura utilizată în realizarea și testarea acestui material geopolimer sunt descrise în **Capitolul 4**.

Capitolul 5 aprofundează liantul ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin, modul de realizare a acestui liant, caracteristicile materiilor prime, adaosurile și substituțiile cenușii zburătoare utilizate. Ca substituenți ai cenușii zburătoare au fost utilizați praful de marmură, zgura de furnal și de aluminiu în diferite proporții (10%, 25% și 50%). Ca adaosuri în amestecul de materii prime, au fost folosiți trioxidul de fier, oxidul de magneziu, dioxidul de siliciu, hidroxidul de calciu sau perlitul. Liantul ecologic a fost realizat prin două metode: cu tratament termic (70°C, 24H) sau fără (temperatură ambientală 23°C). Concentrația molară a soluției de NaOH utilizată a fost 6M, 8M și 10M. Raportul dintre Na₂SiO₃/NaOH studiat a fost de 1; 1,5; 2 și 2,5. Influența substituțiilor și adaosurilor în ceea ce privește proprietățile fizico-mecanice, microstructura lianților și absorbția de apă sunt prezentate tot în acest capitol.

Tabel 7.1 Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare – proprietăți fizico-mecanice

Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Densitate aparentă									Rezistența la întindere prin încovoiere R _t (N/mm ²)	Rezistența la compresiune R _c (N/mm ²)			
	Turnare			Tratament termic (70°C, 24H)			7 zile							
	Soluție NaOH			Soluție NaOH			Soluție NaOH							
	6M	8M	10M	6M	8M	10M	6M	8M	10M			6M	8M	10M
1,0	1560	1570	1570	1450	1460	1460	1340	1350	1350	3,3	2,9	23,8	26,3	
1,5	1580	1590	1590	1460	1465	1465	1380	1370	1370	2,5	2,6	26,8	29,8	
2,0	1580	1590	1595	1380	1440	1460	1290	1370	1380	2,1	3,0	18	29,5	32,5
2,5	1580	1600	1600	1470	1470	1470	1360	1380	1380	3,4	3,0	32,5	34,5	

Tabel 7.2. Rezistențele la compresiune a pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare

Molaritate / Soluții alcaline		Rc (N/mm ²)	Zile	Materie primă (%)	Tratament termic		Ref.	Rezultate obținute experimental
					°C	ore		
CENUȘĂ ZBURĂTOARE (FA)								
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	42,0	28	FA (100)	65	48	[203]	-
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	34,5	7	FA (100)	70	24	-	X
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	34,0	7	FA (100)	65	6	[135]	-
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	25,4	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (10)	Na ₂ SiO ₃	21,6	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	32,5	7	FA (100)	70	24	-	X
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	25,3	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	20,1	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	25,0	7	FA (100)	70	24	[198]	-
NaOH (6)	Na ₂ SiO ₃	18,0	7	FA (100)	70	24	-	X

Tabel 7.3 Liant ecologic cu substituție de praf de marmură- proprietăți fizico-mecanice

Materii prime Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2,5	Densitatea aparentă (kg/m ³)		Rezistența la întindere prin încovoiere R _{ti} (N/mm ²)		Rezistența la compresiune R _c (N/mm ²)	
	70°C, 24H	23°C	70°C, 24H	23°C	70°C, 24H	23°C
	Zile	7/14/28	7/14/28	7/14/28	7/14/28	7 14 28
100%FA	1360/-/-	-/-/-	3,4/-/-	-/-/-	32,5/-/-	-/-/-
90%FA+10%MD	1550/-/-	1620/1560/1550	3,3/-/-	2,5/2,3/3,5	28,8/-/-	23,4/26,6/20,3
75%FA+25%MD	1580/-/-	1700/1650/1580	3,4/-/-	3,0/3,0/4,0	26,9/-/-	18,1/26,3/26,1
50%FA+50%MD	1670/-/-	1740/1720/1650	2,7/-/-	3,7/1,5/4,1	15,0/-/-	10,8/12,5/15,6

Tabel 7.4. Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură

Rețetă	Materii prime (%)		Raport activator alcalin/ precursor	NaOH	Raport Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Densitatea aparentă (kg/m ³)	Rc _{7zile} (N/mm ²)	Ref.	Rezultate obținute experiment - tal
	F.A. Clasa F	M.D.							
Tratament termic 70°C, 24H									
2M-10	90	10	0,22	2M	1	1450	1,82	[57]	
4M-10	90	10	0,22	4M	1	1550	3,34	[57]	
R18	90	10	0,78	8M	1	1550	22,05		X
2M-50	50	50	0,27	2M	1	1550	3,38	[57]	
4M-50	50	50	0,27	4M	1	1680	5,92	[57]	
R20	50	50	0,78	8M	1	1670	15,06		X
Temperatură ambientală (23°C)									
R53FTT	90	10	0,78	8M	1	1620	20,26		X
R55FTT	50	50	0,78	8M	1	1750	15,58		X

Tabel 7.5. Liant ecologic cu substituție zgură de furnal- proprietăți fizico-mecanice

Materii prime Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2,5	Densitatea aparentă (kg/m ³)		Rezistența la întindere prin încovoiere R _{ti} (N/mm ²)		Rezistența la compresiune R _c (N/mm ²)	
	70°C, 24H	23°C	70°C, 24H	23°C	70°C, 24H	23°C
	Zile	7	7/14/28	7/14/28	7/14/28	7 14 28
100%FA	1360/-/-	-/-/-	3,4/-/-	-/-/-	32,5/-/-	-/-/-
90%FA+10%BFS	1460	1615/1610/1610	3,3/-/-	3,7/-/-	25,6/25,5/	8,2/18,6/20,6
75%FA+25%BFS	1520	1640/1630/1620	2,3/-/-	1,7/-/-	21,0/22,1/	8,2/17,1/22,0
50%FA+50%BFS	1630	1700/1680/1630	1,7/-/-	1,4/-/-	11,6/16,8/	5,8/11,9/8,1

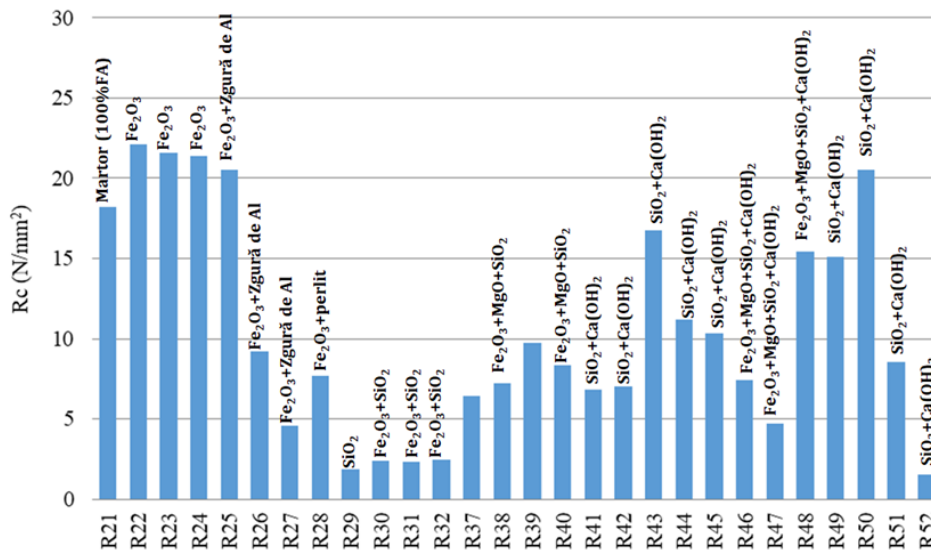


Fig. 7.1 Lianți ecologici cu diferite adaosuri realizați cu tratament termic (70°C, 24H)
Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile

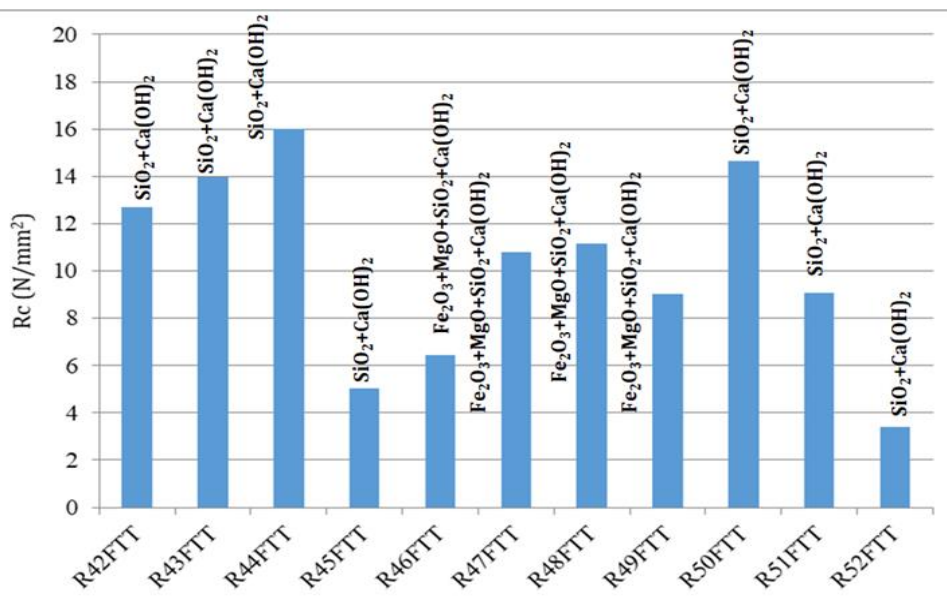


Fig. 7.2 Lianți ecologici cu diferite adaosuri realizați fără tratament termic (23°C)
Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile

Capitolul 6 se concentrează asupra betonului ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin. Ca și materii prime în realizarea acestor betoane s-au utilizat cenușă zburătoare și praf de marmură și agregat

de râu (sort 0-8 mm). Activator alcalin realizat a fost un amestec de soluție de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu (8M). Raportul dintre soluțiile de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu a fost 2,5. Proprietățile fizico-mecanice ale betoanelor ecologice realizate pe bază de cenușă zburătoare sau substituție a acesteia cu praf de marmură (10% și 25%), realizate atât cu tratament termic (70°C, 24H) sau fără (23°C) sunt prezentate în acest capitol, împreună cu evaluarea compozițională prin metoda difracției cu raze X (XRD) pe materii prime, caracterizarea betonului ecologic realizat cu tratament termic sau fără, absorbțiile de apă ale betoanelor ecologice și evaluarea microscopică a acestora.

Tabel 7.6. Proprietățile fizico mecanice ale betoanelor ecologice

Materii prime Na ₂ SiO ₃ /NaOH =2,5	Densitatea aparentă (kg/m ³)						Rezistența la întindere prin încovoiere R _n (N/mm ²)						Rezistența la compresiune R _c (N/mm ²)					
	70°C, 24H			23°C			70°C, 24H			23°C			70°C, 24H			23°C		
	Zile	7	14	28	7	14	28	7	14	28	7	14	28	7	14	28	7	14
100%FA	1720	1700	1670	1900	1740	1800	3,8	4,5	4,8	1,7	3,3	3,2	22,3	23,3	23,4	4,5	11,9	17,7
90%FA+10%MD	1780	1760	1730	1950	1910	1880	3,1	3,3	3,8	1,7	2,8	3,4	21,9	22,3	22,4	4,2	9,7	16,9
75%FA+25%MD	1850	1840	1820	1980	1940	1910	2,6	2,9	3,3	1,3	2,8	3,8	16,8	17,3	18,0	3,2	9,5	17,6

Tabel 7.7. Rezistențe la compresiune ale betoanelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare

Molaritate / Soluții alcaline		R _c (N/mm ²)	Zile	Materie primă (%)	Tratament termic		Ref.	Rezultate obținute experimental
				°C		ore	-	
Tratament termic 70°C, 24H								
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	17,0	7	FA (100)	60	24	[71]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	20,0	7	FA (100)	30	24	[71]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	20,3	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	20,5	7	FA (100)	70	24	[61]	
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	22,3	7	FA (100)	70	24	-	X
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	57,0	7	FA (100)	60	24	[71]	
Temperatură ambientală (23°C)								
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	4,5	7	FA (100)	70	24	-	X
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	11,9	14	FA (100)	70	24	-	X
NaOH (8)	Na ₂ SiO ₃	17,7	28	FA (100)	70	24	-	X

Capitolul 7 însușește concluziile generale ale temei prezentate, precum și originalitatea și contribuțiile inovative ale prezentei teze de doctorat.

Având în vedere rezultatele obținute în ceea ce privește rezistența la compresiune (22,3 N/mm²) la vârsta de 7 zile, parametrul fundamental pentru stabilirea direcțiilor de utilizare preconizate, betonul ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalini pe bază de cenușă zburătoare, poate fi asimilat cu betonul clasic cu ciment Portland, încadrat în clasa de beton C16/20. Prin optimizarea și

testarea rețetelor propuse în prezenta cercetare se va avea în vedere dezvoltarea de elemente de construcții prefabricate de mici dimensiuni (dale, pavele, borduri, panouri, etc.)

7.2. Originalitatea și contribuțiile inovative ale tezei

Originalitatea și contribuțiile inovative ale programului de cercetare derivă din următoarele:

- Abordarea cercetării aplicate pentru materii prime locale, provenite din industria românească, cu compoziție oxidică și caracteristici structurale specifice, imprimă un puternic caracter de noutate acestei cercetări

- Proiectarea compozițională a liantului geopolimer pe baza analizei și sintezei raportărilor din literatura de specialitate care au fost aplicate în corelație cu specificul materiilor prime locale utilizate

- Identificarea raportului $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ și a concentrației molare a soluției de NaOH astfel încât, în condițiile specifice de compoziție oxidică și caracteristici ale materiilor prime, să se obțină materiale geopolimere cu performanțele cele mai bune

- Analiza posibilităților de substituție a cenușii zburătoare (F.A.) cu praf de marmură (M.D.) în diferite procente (10%, 25%, 50%) și impactul acestora asupra performanțelor fizico-mecanice și aspectelor de microstructură a noului compozit geopolimer

- Studiarea posibilității de substituție a cenușii zburătoare (F.A.) cu zgură de furnal (B.F.S.) în diferite procente (10%, 25%, 50%) și studiarea impactului acestora asupra performanțelor fizico-mecanice și aspectelor de microstructură a noului compozit geopolimer

- Introducerea diferitelor adaosuri în amestecul de materii prime precum trioxid de fier (Fe_2O_3), hidroxid de calciu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dioxid de siliciu (SiO_2), oxid de magneziu (MgO), precum și perlit și analiza și impactul acestora asupra performanțelor fizico-mecanice ale geopolimerului

- Realizarea lianților ecologici și a betonului ecologic activat alcalin prin două metode: cu tratament termic (70°C , 24H) și fără tratament termic, la o temperatură ambientală (23°C), constituie un alt element de originalitate a acestui studiu.

- Studiarea performanțelor geopolimerilor și analiza influenței tratamentului termic asupra acestora

- Proiectarea compozițională a betonului ecologic activat alcalin prin substituirea cenușii zburătoare cu praf de marmură (în proporție de 10% și 25%) și introducerea agregatelor de râu sort 0-8 mm.

- Analiza impactului asupra performanțelor fizico - mecanice a acestor betoane ecologice realizate cu tratament termic (70°C, 24H) sau lipsei acestuia la o temperatură ambientală 23°C.

- Dezvoltarea tehnologiei de realizare a unui *produs de tip element de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*, cu protejarea dreptului de autor prin Cerere de Brevet de Invenție: nr. A/00481 din 09.08.2022.

Rezultatele cercetărilor au fost diseminate prin:

- Patru rapoarte de progres științific susținute în fața comisiei de îndrumare și examinare

- Publicarea de diferite articole în reviste indexate ISI sau BDI.

- Participare la diferite Saloane de invenție, unde s-au obținut diferite medalii.

- Depunerea unei Cereri de Brevet de Invenție: nr. A/00481 din 09.08.2022 *Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*, titular Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Construcții, Urbanism și Dezvoltare Teritorială Durabilă URBAN-INCERC (Anexa A).

REFERINȚE

- [1] M. I. Abdul Alem and P. D. Arumairaj, "Geopolymer concrete - A review," *International Journal of Engineering Science and Engineering Technologies*, vol. 1, no. 2, pp. 118-122, 2012.
- [2] J. Davidovits, "Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement," *Journal of Material Education*, vol. 16, pp. 911-939, 1994a.
- [3] D. Roy, "Alkali-activated cements opportunities and challenges," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 2, pp. 249-254., 1999.
- [4] C. Shi and J. Qian, *High Performance Cementing Materials from Industrial Recommended practice*, Australia: Concrete institute, 2011.
- [5] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast-furnace slag," *J Soc Chem Ind*, vol. 59, pp. 191-202, 1940.
- [6] V. Glukhovskiy, *Soil silicates*, Kiev: Gosstroyizdat Ukrainy Publishing, 1959.
- [7] J. Davidovits, "Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer, Geopolymer Institute.," 2005.
- [8] J. T. van Dam, "Federal highway administration office of pavement technology," *CPTP TechBrief: Geopolymer concrete*.
- [9] S. J. Nematollahi B., "Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer," *Materials and Design*, vol. 57, pp. 667-672, 2014.
- [10] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon, "Kinetics of geopolymerisation: Role of Al_2O_3 and SiO_2 ," *Cem. Conc. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512-518, 2007.
- [11] O. Bosoaga Masek and J. E. Oakey, "CO₂ capture technologies for cement Industry," *Energy. Procedia*, vol. 1, pp. 133-140, 2009.
- [12] L. Barcelo, L. Kline, G. Walenta and E. Gartner, "Cement and carbon emissions," *Mater. Struct.*, vol. 47, pp. 1055-1065, 2014.
- [13] P. Duxon, A. Fernande-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A.

- Palomo and J. S. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 2917-2933, 2007c.
- [14] P. Duxon, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo and J. S. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res*, vol. 37, pp. 1590-1597, 2007b.
- [15] "<http://www.sciencedirect.com>," [Online].
- [16] "Directive 203/87/Ec, European Union CO2 emissions trading Scheme".
- [17] C. Bohringer and A. Lange, Efficiency, compensation and discrimination: what is at stake when implementing the EU emissions trading scheme?, Centre for European Economic Research, University of Heidelberg, Germany., 2003.
- [18] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Minerals Engineering*, vol. 20, pp. 1261-1277, 2007.
- [19] J. Davidovits, in *43. Geopolymer chemistry and applications 3rd edition, Saint-Quentin: Institute Geopolymer - France.*, 2011.
- [20] J. Giancaspro, P. N. Balaguru and R. E. Lyon, "Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 18, pp. 390-397, 2006.
- [21] K. Goretta, J. Fuller and E. Crawley, "Geopolymers," Air Force Office of Scientific Research Report, Document # OSR-H-05-05., 2006.
- [22] J. Davidovits, "Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement," *Journal of Material Education*, vol. 16, pp. 911-939, 1994a.
- [23] J. Davidovits, "Properties of geopolymer cements.," in *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine, Technical University, 1994b, pp. 131-149.
- [24] J. Davidovits, "30 years of successes and failures in geopolymer applications, market trends and potential breakthroughs," in

Geopolymer Conference, Melbourne, Australia., 2002.

- [25] M. M. Abullah, K. Hussin, M. Bnhussain, K. Ismail and N. Ibrahim, "Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement - A Review," *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 35-44, 2011.
- [26] C. G. Arenas, M. Marrero, C. Leiva, J. S. Guzman and L. F. Arenas, "High fire resistance in blocks containing coal combustion fly ashes and bottom Ash," *Waste Management*, vol. 31, no. 8, pp. 1783-1788, 2011.
- [27] C. Arenas, C. Leiva, L. F. Vilches and H. Cifuentes, "Use of co-combustion bottom ash to design an acoustic absorbing material for highway noise barriers," *Waste Management*, vol. 33, no. 11, pp. 2316-2321, 2013.
- [28] I. B. Topcu and M. U. Toprak , "Properties of geopolymer from circulating fluidized bed combustion coal bottom ash," *Materials Science and Engineering*, vol. A528, pp. 1472-1477, 2011.
- [29] S. H. Kim, G. S. Ryu, K. T. Koh and J. H. Lee, "Flowability and strength development characteristics of bottom ash based geopolymer," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 70, pp. 53-59, 2012.
- [30] J. C. Swanepoel and C. A. Strydom, "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material," *Applied Geochemistry*, vol. 17, pp. 1143-1148, 2002.
- [31] K. C. Goretta, F. Gutierrez-Mora, D. Singh, J. L. Routbort, G. C. Lukey and J. S. van Deventer, "Erosion of geopolymers made from industrial waste," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 3066-3072, 2007.
- [32] J. van Jaarsveld, J. van Deventer and G. Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers," *Chemical Engineering Journal*, vol. 89, no. 1, pp. 63-73, 2002.
- [33] E. A. Wovchko, J. C. Camp, J. A. Glass and J. T. Yates, "Active Sites on SiO₂ - Role in CH₃OH Decomposition," *Jr. Langmuir*, vol. 11, p. 2592, 1995.
- [34] S. E. Wallah and B. V. Rangan, "Low-Calcium Fly Ash based

- Geopolymer Concrete: Long term properties," Research Report GC 2. 1 (1), 5., 2006.
- [35] X. Y. Zhuang, L. Chen, S. Komarneni , C. H. Zhou, D. S. Tong, H. M. Yang, W. H. Yu and H. Wang, "Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications," *Journal of Cleaner Production*, vol. 125, pp. 253-267, 2016.
- [36] A. Fernandez-Jimenez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1984-1992, 2005b.
- [37] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo and M. Criado, "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators," *Materiales de Construcción*, vol. 56, pp. 51-65, 2006.
- [38] J. L. Provis, C. Z. Yong, P. Duxson and J. van Deventer, "Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 336, pp. 57-63, 2009.
- [39] J. Davidovits, "Polymers and geopolymers," Geopolymer chemistry and Applications, Institut Géopolymère, France, 1-16, 2008.
- [40] A. Koleżyński , M. Król and M. Żychowicz , "The structure of geopolymers – Theoretical studies," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1163, pp. 465-471, 2018.
- [41] S. V. Patankar, S. S. Jamkar and D. D. More, "Effect of Concentration of Alkaline Solutions on the development of Geopolymer Mortar," in *2nd International conference on Engineering Technology, Science and Management Innovation*, Chandigarh, India, 2017.
- [42] T. Swan, "Development of self-cured geopolymer cement A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy," Department of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering Brunel University London, London, 2016.
- [43] T. Sujatha, K. Kannapiran and S. Nagan, "Strength assessment of

- heat cured geopolymer concrete slender column," *Asian Journal of Civil Engineering*, vol. 13, no. 5, pp. 635-646, 2012.
- [44] A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco , "Alkali-Activated Fly Ashes, A Cement for the Future," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1323-1329, 1999.
- [45] T. Cheng and J. Chiu, "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 3, pp. 205-210, 2003.
- [46] V. Barbosa, K. MacKenzie and C. Thaumaturgo, "Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 309-317, 2000.
- [47] H. Xu and J. S. van Deventer, "The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, no. 3, pp. 247-266, 2000.
- [48] J. Davidovits, "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology," in *Geopolymer '99 International Conference, France, 9-93.*, 1999.
- [49] A. Teixeira-Pinto, P. Fernandes and S. Jalali, "Geopolymer Manufacture and Application – Main problems When Using Concrete Technology," in *Geopolymers 2002 International Conference, Melbourne, Australia, Siloxo Pty. Ltd.*, 2002.
- [50] R. E. Davis, R. W. Carlson, J. W. Kelly and H. E. Davis, "Properties Of Cements And Concretes Containing Fly Ash," *Journal Proceedings*, vol. 33, no. 5, pp. 577-612, 1937.
- [51] R. C. Joshi and R. P. Lohtia, *Fly Ash in Concrete: Production, Properties and Uses*, Overseas Publishers Association, Amsterdam, Netherlands., 1997.
- [52] "ASTM C 618 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete," 2003.
- [53] "ACI Committee 232," 2004.
- [54] A. Islam, U. Alengaram, M. Jumaat and I. Bashar, "The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer

- mortar.," *Materials & Design.*, vol. 56, pp. 833-841, 2014.
- [55] P. K. Mehta, "Concrete technology for sustainable development," *Concrete International*, vol. 21, pp. 47-53, 1999.
- [56] V. Malhotra, "Making concrete" greener" with fly ash," *Concrete International*, vol. 21, pp. 61-66, 1999.
- [57] A. K. Thakur, A. Pappu and V. K. Thakur, "Synthesis and characterization of new class of geopolymer hybrid composite materials from industrial wastes," *Journal of Cleaner Production*, vol. 230, pp. 11-20, 2019.
- [58] ACCA, "Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report," CO: American Coal Ash Association. Retrieved from: <http://www.acausa.org/Portals/9/Files/PDFs/revisedFINAL2012CCPSurveyReport.pdf>, Aurora,U.S.A., 2013.
- [59] S. Dhadse, P. Kumari and L. J. Bhagia, "Fly ash Characterization, Utilization and Government Initiatives in India - A review," *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 67, pp. 11-18, 2008.
- [60] "<https://www.greenpeace.org/romania>," [Online].
- [61] A. V. Lăzărescu, "Teză de doctorat - Betoane alternative - betonul geopolimer," Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, Facultatea de Construcții, Cluj Napoca, 2019.
- [62] F. C. Christy and D. Tensing, "Greener building material with fly ash," *Asian Journal of Civil Engineering*, vol. 12, pp. 87-105, 2010.
- [63] N. Moreno, X. Querol, J. M. Andrés, . K. Stanton, M. Towler, M. Jurcovicova and R. Jones, "Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes," *Fuel*, vol. 84, pp. 1351-1563, 2005.
- [64] N. W. Chen-Tan, A. Van Riessen, C. V. Ly and D. Southam, "Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 881-887, 2009.
- [65] J. Temuujin, A. van Riessen and R. Williams, "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer

- pastes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, pp. 82-88, 2009.
- [66] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 1224-1232, 2005.
- [67] T. Tho-in, V. Sata, P. Chindaprasirt and C. Jaturapit, "Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 366-371, 2012.
- [68] E. I. Diaz and E. N. Allouche, "Recycling of Fly Ash into Geopolymer Concrete: Creation of a Database," in *Green Technologies Conference*, Grapevine, Texas, USA, 1-7, 2010.
- [69] F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso and T. Vazquez, "Alkali activated fly ash/slag cements: Strength behavior and hydration products," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 10, pp. 1625-1632, 2000.
- [70] A. Fernandez-Jimenez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1984-1992, 2005b.
- [71] D. Hardjito and . B. V. Rangan, "Development and Properties of Low-calcium Fly ash-based geopolymer concrete," Technical Report GC1, Civil Engineering Faculty, Technical University, Perth, Australia., 2005.
- [72] S. E. Wallah and B. V. Rangan, "Low-Calcium Fly Ash based Geopolymer Concrete: Long term properties," Research Report GC 2. 1 (1), 5., 2006.
- [73] D. Sumajouw , D. Hardjito, S. Wallah and B. Rangan, "Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced columns," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 3124-3130, 2007.
- [74] M. Olivia and H. R. Nikraz, "Durability of Fly Ash Geopolymer Concrete in a Seawater Environment," in *25th Biennial Conference of Concrete Institute of Australia Perth*, Perth Australia, 2011.
- [75] H. Baykara, M. Cornejo, A. Espinoza, E. García and N. Ulloa,

- "Preparation, characterization, and evaluation of compressive strength of polypropylene fiber reinforced geopolymer mortars," *Heliyon* 6, vol. 6, pp. 1-10, 2020.
- [76] H. A. Abdel-Gawwad and S. Abd El-Aleem, "Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali activated slag geopolymer cement pastes," *Ceramics – Silikáty*, vol. 59, no. 1, pp. 37-47, 2015.
- [77] Z. Lou, Q. Ye , H. Chen, Y. Wang and J. Shen, *J. Chin. Ceram. Soc.*, vol. 430, p. 26, 1998.
- [78] P. Gao, S. Wu, P. Lin , . Z. Wu and M. Tang, *Chin. J. Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 1063, 2007.
- [79] W. Shen, Y. Wang, T. Zhang, M. Zhou, J. Li and X. Cui, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci.*, vol. 26, p. 121, 2011.
- [80] C. Shi, P. V. Krivenko and D. M. Roy, "Alkali-activated cements and concretes," *Taylor & Francis*, 2006.
- [81] M. A. Shand, "The chemistry and technology of magnesia," in *John Wiley & Sons, Ltd.*, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [82] M. A. Hossain, K. M. Hossain, T. Manzur, M. J. Hassan and D. Sood, "Fresh and Hardened Properties of Engineered Geopolymer Composite with MgO," in *Proceedings of the 5rd International Conference on Civil Structural and Transportation Engineering (ICCSTE'20)*, Niagara Falls, Canada Virtual conference, November 2020, doi:10.11159/iccste20.244, 2020, p. 244.
- [83] L. Zhaoheng, Z. Wei, W. Ruilan, C. Fangzhu, J. Xichun and G. Peitong, "Effects of Reactive MgO on the Reaction Process of Geopolymer," *Materials*, vol. 12, p. 526, 2019.
- [84] W. W. Zailani, M. M. Abdullah, M. F. Arshad, D. D. Burduhos-Nergis and M. F. Tahir, "Effect of Iron Oxide (Fe₂O₃) on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer," *Materials Science and Engineering, International Conference on Innovative Research - ICIR EUROINVENT 2020*, p. 877, 2020.
- [85] J. Davidovits, "Geopolymers: inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, no. 8, pp. 1633-1656, 1991.

- [86] M. Al Bakri, H. Mohammed, H. Kamarudin, K. Niza and Y. Zarina, "Review of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete Without Portland Cement," *Journal of Engineering and Technology Research*, vol. 3, no. 1, pp. 1-4, 2011.
- [87] M. Cannio, R. Cyriaque, L. Myllyam, R. Rosa, E. Kamseu, U. Chinje and C. Leonelli, "Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites," *J. Clean. Prod.*, vol. 199, pp. 849-859, 2018.
- [88] D. D. Burduhos Nergis, P. Vizureanu and O. Corbu, " Synthesis and Characteristics of Local Fly Ash Based Geopolymers Mixed with Natural Aggregates" *Revista de chimie*, vol. 70, no. 4, pp. 1262-1267, 2019.
- [89] C. Rahmawati, S. Aprilia, T. Saidi and T. B. Aulia, "Rahmawati C., ApriliaS., Saidi T., Aulia T. B. (2021) Current development of geopolymer cement with nanosilica and cellulose nanocrystals," *Annual Conference on Science and Technology Research (ACOSTER) 2020, Journal of Physics: Conference Series 1783 (202, 2021.*
- [90] K. Gao, L. K. Lin, D. Wang and K. L. Hwang, "Effect of nano - SiO₂ on the alkali - activated characteristics of metakaolin – based geopolymers," *Construct. Build. Mater.*, vol. 48, pp. 441-447, 2013.
- [91] M. Aly, M. S. Hashmi, A. G. Olabi and M. Messeiry, "Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar," *Mater. Des.*, vol. 33, pp. 127-135, 2012.
- [92] M. H. Khater, "Effect of nano - silica on microstructure formation of low – cost geopolymer binder," *Nanocomposites*, vol. 2, pp. 84-97, 2016a.
- [93] M. H. Khater, "Physicomechanical properties of nano - silica effect on geopolymer composites," *J. Build. Mater. Struct.*, vol. 3, pp. 1-14, 2016b.
- [94] H. Assaedi, F. U. Shaikh and I. M. Low, "Effect of nanoclay on durability and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 1, pp. 62-

70, 2017.

- [95] D. Adak, M. Sarkar and S. Mandal, "Effect of nano - silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar," *Construct. Build. Mater.*, vol. 70, pp. 453-459, 2014.
- [96] F. U. Shaikh, S. W. Supit and P. K. Sarker, "A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes," *Mater. Des.*, vol. 60, pp. 433-442, 2014.
- [97] L. Senff, D. Hotza, W. Repette, V. Ferreira and J. Labrincha, "Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 109, no. 2, pp. 104-110, 2010.
- [98] H. Assaedi, F. U. Shaikh and I. M. Low, "Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites," *Construct. Build. Mater.*, vol. 123, pp. 541-552, 2016.
- [99] S. Nasir, K. Rabinder, Z. Muhammad and F. T. Rana, "Effects of modified metakaolin using nano - silica on the mechanical properties and durability of concrete," *Materilas*, vol. 12, no. 14, p. 2291, 2019.
- [100] Z. Zeidi, M. Ltfi and I. Zafar, "Synthesis and attributes of nano - SiO₂ local metakaolin based - geopolymer," *Journal of Building Engineering*, vol. 33, 2021.
- [101] A. M. Rashad, "A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash," *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 1005-1025, 2014.
- [102] S. Saha and C. Rajasekaran, "Enhancement of the properties of fly ash based geopolymer paste by incorporating ground granulated blast furnace slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 146, pp. 615-620, 2017.
- [103] J. Shang, J. G. Dai, T. J. Zhao, S. Y. Guo and P. Zhang, "Alternation of traditional cement mortars using fly ash-based geopolymer mortars modified by slag," *J. Clean. Prod.*, vol. 203, pp. 746-756, 2018.
- [104] N. K. Lee and H. K. Lee, "Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room

- temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 49, pp. 1201-1209, 2013.
- [105] I. Pern and T. Hanzlíček, "The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 1150-1155, 2016.
- [106] A. Pappu, M. Saxena and S. R. Asolekar, "Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials," *Build. Environ.*, vol. 42, pp. 2311-2320, 2007.
- [107] A. K. Thakur, A. Pappu and V. K. Thakur, "Resource efficiency impact on marble waste recycling towards sustainable green construction materials," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 13, pp. 91-101, 2018.
- [108] Y. Zhang, X. Guo, Y. Yao, F. Wu, C. Zhang and J. Lu, "Synthesis of Mg-Decorated Carbon Nanocomposites from MesoCarbon MicroBeads (MCMB) Graphite: Application for Wastewater Treatment," *ACS Omega*, vol. 1, pp. 417-423, 2016.
- [109] K. Yamanel, "Investigation of Kayseri area properties of waste marble powder mortar," Graduate School of Natural and Applied Sciences, Erciyes University, MSc Thesis, 2015.
- [110] T. W. Cheng, Y. C. Ding, W. H. Lee and P. C. Lu, "A Study on Marble-Based Geopolymer," in *MATEC Web of Conferences 97*, 2017.
- [111] C. Chen , W. Gong , W. Lutze , I. L. Pegg and J. Zhai , "Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions," *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 590-597, 2011.
- [112] D. Khale and R. Chaudhary, "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 729-746, 2007.
- [113] W. K. Lee and J. S. van Deventer, "Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions," *Colloids Surf.*, vol. 211, no. 1, pp. 49-66, 2002.
- [114] A. Mikuni, R. Komatsu and K. Ikeda, "Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 2953-2957, 2007.

- [115] O. M. Omar, G. D. Abd Elhameed, H. A. Mohamadien and M. A. Sherif, "Influence of limestone waste as partial replacement material for sand and marble powder in concrete properties," *HBRC Journal*, vol. 8, pp. 193-203, 2012.
- [116] G. C. Ulubeyli and . R. Artir, "Properties of Hardened Concrete Produced by Waste Marble Powder," *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, vol. 195, pp. 2181-2190, 2015.
- [117] J. L. Provis and J. S. van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*, 2009.
- [118] M. Esaifan, H. Khoury, I. Aldabsheh, H. Rahier, M. Hourani and J. Wastiels, "Hydrated lime/potassium carbonate as alkaline activating mixture to produce kaolinitic clay based inorganic polymer," *Applied Clay Science*, vol. 126, pp. 278-286, 2016.
- [119] C. Monnin and M. Dubois, "Thermodynamics of the LiOH+H₂O system.," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1109-1113, 2005.
- [120] C. Kurt and J. Bittner, "Sodium hydroxide.," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [121] J. M. Simonson, R. E. Mesmer and P. S. Rogers, "The enthalpy of dilution and apparent molar heat capacity of NaOH(aq) to 523 K and 40 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 21, pp. 561-584, 1989.
- [122] R. T. Pabalan and K. S. Pitzer, "Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 829-837, 1987.
- [123] J. L. Provis and J. S. van Deventer, "Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications," *Materials, Science, Engineering , Geology*, 2009.
- [124] S. Alonso and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures:influence of temperature, activator concentration and solids ratio," *Materials Letters*, vol. 47, no. 1, pp. 55-62, 2001.
- [125] P. Chindaprasirt and W. Chalee, "Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site," *Construction and Building Materials*, vol. 63, pp. 303-310, 2014.

- [126] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee and U. Rattanasak, "Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers," *Waste Management*, vol. 29, pp. 539-543, 2009.
- [127] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul and P. Chindaprasit, "NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature," *Fuel*, vol. 90, pp. 2118-2124, 2011.
- [128] D. B. Raijiwala, H. S. Patil and I. U. Kundan, "Effect of Alkaline Activator on the Strength and Durability of Geopolymer Concrete," *Journal of Engineering Research and Studies*, vol. 3, pp. 18-21, 2012.
- [129] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven and J. S. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, vol. 292, no. 1, pp. 8-20, 2007.
- [130] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489-1498, 2004.
- [131] V. C. Wiley, ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry (7th ed). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [132] T. Y. Yang, C. C. Chou and C. C. Chien, "The effects of foaming agents and modifiers on a foamed-geopolymer," in *The 2012 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM'12)*, Seoul, Korea, 2012.
- [133] "Recommended practice," Geopolymer concrete – Concrete Institute of Australia, 2011.
- [134] B. Chatveera and N. Makul, "Properties of geopolymer mortar produced from fly ash and rice husk ash: Influences of fly ash-rice husk ash ratio and Na₂SiO₃-NaOH ratio under curing by microwave energy," *KMUTT Research and Development Journal*, vol. 35, no. 3, pp. 299-309, 2012.
- [135] S. Taebuanhuad, U. Rattanasak and S. Jenjirapanya, "Strength behavior of fly ash geopolymer with microwave pre-radiation curing," *The Journal of Industrial Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 1-8, 2012.

- [136] D. Dutta, S. Thokchom, P. Ghosh and S. Ghosh, "Effect of silica fume additions on porosity of fly ash geopolymers," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 5, no. 10, pp. 74-79, 2010.
- [137] T. Suwan, "Development of self-cured geopolymer cement," A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering Brunel University London, 2016.
- [138] Recommended practice, Geopolymer concrete, Sydney, Australia: Concrete Institute of Australia, 2011.
- [139] A. Hajimohammadi, J. L. Provis and J. S. van Deventer, "Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 357, pp. 384-392, 2011.
- [140] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. van Deventer, "Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging," *Langmuir*, vol. 23, no. 15, pp. 8170-8179, 2007a.
- [141] C. H. Ruscher, E. Mielcarek, W. Lutz, A. Ritzmann and W. M. Kriven, "Weakening of alkali-activated metakaolin during aging investigated by the molybdate method and infrared absorption spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, p. 2585, 2010.
- [142] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure," *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 86, no. 1-3, pp. 207-214, 2005a.
- [143] N. Jaggi and D. R. Vij, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY," *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer US., pp. 411-450, 2006.
- [144] S. J. Lyu, T. T. Wang, T. W. Cheng and T. H. Ueng, "Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis," *Construction and Building Materials*, vol. 43, no. 0, pp. 589-597, 2013a.
- [145] I. García-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez and A. Palomo, "Effect of

Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels," *Journal of the American Ceramic Society*, 2010.

- [146] M. Criado, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Alkali activation of fly ash:Effect of the SiO₂/Na₂O ratio," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, no. 1-3, pp. 1480-191, 2007.
- [147] I. Ismail, S. A. Bernal, J. Provis and S. Hamdam, "Drying-induced changes in the structure of alkali-activated pastes," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 9, pp. 3566-3577, 2013.
- [148] X. Guo, H. Shi and W. A. Dick, "Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 2, pp. 142-147, 2010.
- [149] Y. M. Liew, H. Kamarudin, A. M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul, C. M. Ruzaidi and C. V. Heah, "Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder," *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp. 440-451, 2012.
- [150] G. M. Nasab, F. Golestanifard and K. J. Mac Kenzie, "The Effect of the SiO₂/Na₂O Ratio in the Structural Modification of Metakaolin-Based Geopolymers Studied by XRD, FTIR and MAS-NMR," *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 5, no. 3, pp. 185-192, 2014.
- [151] Z. Zhang, J. Provis, H. Wang and F. Bullen, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide," *Thermochimica Acta*, vol. 539, pp. 23-33, 2012.
- [152] D. Jozić, D. Tiblijas, S. Zorica and S. Bernstorff, "Insitu saxs / waxes study of the developing process of geopolymer structures," in *ECCM15 - 15th European conference on composite materials*, Venice, Italy., 2012.
- [153] S. J. Lyu, Y. H. Hsiao, T. T. Wang and T. W. Cheng, "Microstructure of geopolymer accounting for associated mechanical characteristics under various stress states," *Cement and Concrete Research*, vol. 54, pp. 199-207, 2013 b.
- [154] Z. Zhang, J. Provis, H. Wang and F. Bullen, "Quantitative kinetic

- and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin," *Thermochimica Acta*, vol. 565, no. 0, pp. 163-171, 2013.
- [155] Z. Yunsheng, S. Wei and L. Zongjin, "Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement," *Applied Clay Science*, vol. 47, pp. 271-275, 2010.
- [156] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro and L. Santoro, "Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products," *Waste Management*, vol. 28, no. 2, pp. 416-423, 2008.
- [157] I. N. Tchadjié, J. N. Djobo, N. Ranjbar, H. E. Tchakouté, A. Elimbi and B. B. Kenne, "Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis," *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 3046-3055, 2016.
- [158] M. Krol, J. Minkiewicz and W. dan Mozgawa, "IR Spectroscopy Studies of Zeolites in Geopolymeric Materials derived from Kaolinite," *Journal of Molecular Structure*, pp. 200-206, 2016.
- [159] J. N. Djobo, A. Elimbi, H. K. Tchakouté and S. Kumar, "Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 10301-10307, 2016.
- [160] M. F. Zawrah, R. A. Gado and R. M. Khattab, "Optimization of Slag Content and Properties Improvement of," *The Open Materials Science Journal*, vol. 12, pp. 40-57, 2018.
- [161] C. A. Rees, "Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers," The University of Melbourne., 2007.
- [162] I. Spătaru, "Contribuții privind obținerea de geopolimeri prin valorificarea unor reziduuri de producție : teză de doctorat," Facultatea Dunărea de Jos Galați, Galați, 2016i.
- [163] R. A. Robayo-Salazar, R. Mejía, D. Gutiérrez and F. Puertas, "Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement," *Appl. Clay Sci.*, Vols. 132-133, pp. 491-497, 2016.

- [164] Y. M. Liew, H. Kamarudin, A. M. Mustafa Al Bakri, C. M. Ruzaidi and C. V. Heah , "Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder," *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp. 440-451, 2012.
- [165] Z. Yunsheng, S. Wei and L. Zongjin, "Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement," *Applied Clay Science*, Vols. 473-4, pp. 271-275, 2010.
- [166] Z. Yunsheng, S. Wei and L. Zongjin, "Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement," *Applied Clay Science*, vol. 47, no. 3-4, pp. 271-275, 2010.
- [167] S. H. Kim, G. S. Ryu, K. T. Koh and J. H. Lee, "Flowability and strength development characteristics of bottom ash based geopolymer," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 70, pp. 53-59, 2012.
- [168] J. N. Djobo, A. Elimbi, H. K. Tchakouté and S. Kumar, "Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 10301-10317, 2016.
- [169] X. Gao, Q. L. Yu and H. J. Brouwers, "Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends," *Construction and Building Materials*, vol. 80, pp. 105-115, 2015.
- [170] H. Xu and J. van Deventer, "The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspats," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, no. 1, pp. 27-44, 2013.
- [171] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2997-3006, 2007.
- [172] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro and L. Santoro, "13. Coal fly ash as raw material for the manufacture of

- geopolymer-based products," *Waste Management*, vol. 28, no. 2, pp. 416-423, 2008.
- [173] M. Hu, X. Zhu and F. Long, "Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 10, pp. 762-768, 2009.
- [174] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 1224-1232, 2005.
- [175] C. D. Atis, E. B. Görür, O. Karahan, C. Bilim, S. Ilkentapar and E. Luga, "Very high strength (120 MPa) Class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration," *Constr Build. Mater.*, vol. 96, pp. 673-678, 2015.
- [176] A. M. Al Bakri Mustafa, H. Kamarudin, M. Bnhussain, I. K. Nizar, A. R. Rafiza and Y. Zarina, "The processing, characterization, and properties of fly ash based geopolymer concrete," vol. 30, pp. 90-97, 2012.
- [177] M. S. Morsy, S. H. Alsaye, Y. Al-Salloum and T. Almusallam, "Effect of sodium silicate to sodium hydroxide ratios on strength and microstructure of fly ash geopolymer binder," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 39, no. 6, pp. 4333-4339, 2014.
- [178] P. Chindaprasirt, T. Chareerat and V. Sirivivatnano, "Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer," *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 3, pp. 224-229, 2007.
- [179] E. Álvarez-Ayuso, X. Querol X., F. Plana F., A. Alastuey, N. Moreno , M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, K. Vasquez and M. Barra, "Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion f," *Moreno N., Izquierdo M., Font O., Moreno T., Diez S., Vázquez E., Barra M.*, vol. 154, pp. 175-183, 2008.
- [180] Sindhunata, J. S. van Deventer, G. C. Lukey and H. Xu, "Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 3559-3569, 2006.
- [181] D. Hardjito and S. Fung, "Fly ash-based geopolymer mortar

- incorporating bottom ash," *Modern Applied Science*, vol. 4, no. 1, pp. 44-52, 2010.
- [182] D. Raijiwala and H. Patil, "Geopolymer concrete: A green concrete," in *2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering (ICBEE 2010)*, 2 to 4 November 2010, Cairo, Egypt, 2010.
- [183] A. Mishra, D. Choudhary, N. Jain, M. Kumar, N. Sharda and D. Dutta, "Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 14-18, 2008.
- [184] F. Memon, M. F. Nuruddin, S. H. Khan and N. R. Shafiq, "Effect of sodium hydroxide concentration on fresh properties and compressive strength of self-compacting geopolymer concrete," *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 44-56, 2013.
- [185] T. Phoo-ngernkham and T. Sinsiri, "Workability and compressive strength of geopolymer mortar from fly ash containing diatomite," *Engineering Journal*, vol. 38, no. 1, pp. 11-26, 2011.
- [186] K. Anuar, A. Ridzuan and S. Ismail, "Strength characteristics of geopolymer concrete containing recycled concrete aggregate," *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, vol. 11, no. 1, pp. 59-62, 2011.
- [187] P. Chindaprasirt, T. Chareerat and V. Siricicatnanon, "Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer," *Cement Concrete Compos*, vol. 29, pp. 224-229, 2007.
- [188] V. Barbosa, K. Mackenzie and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica," in *Geopolymer'99 International Conference, 30 June to 2 July 1999. Saint-Quentin, Geopolymer Institute.*, Saint-Quentin, 1999.
- [189] P. Sukmak, S. Horpibulsuk and S. Shen, "Strength development in clay-fly ash geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 566-574, 2013.

- [190] Y. Ma, J. Hu and G. Ye, "The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali-activated fly ash," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 11, pp. 4568-4578, 2012.
- [191] J. Xie, J. Yin, J. Chen and J. Xu, "Study on the geopolymer based on fly ash and slag," *Energy and Environment Technology*, vol. 3, pp. 578-581, 2009.
- [192] A. Al Bakri, H. Kamarudin, M. Binhussain and I. K. Niza, "The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers," *Physics Procedia*, vol. 22, pp. 286-291, 2011b.
- [193] P. Vora and U. Dave, "Parametric Studies on Compressive Strength of Geopolymer Concrete," *Procedia Engineering*, vol. 51, pp. 210-219, 2013.
- [194] S. Patil and Manojkumar, "Factors Influencing Compressive Strength of Geopolymer Concrete," *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2013372-375.
- [195] P. Rovnaník, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 1176-1183, 2010.
- [196] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka and T. Cao, "High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 23, no. 3, pp. 264-270, 2010.
- [197] A. Hounsi, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli and P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process," *Construction and Building Materials*, vol. 42, pp. 105-113, 2013.
- [198] A. V. Lăzărescu, H. Szilagyi, C. Baeră and A. Ioani, "Parameters Affecting the Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Binders—Experimental Results," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 374, no. 1, 2018.
- [199] A. Fernández-Jiménez, I. Garcia-Lodeiro and A. Palomo, "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 3055-3065, 2007.
- [200] D. Kong and J. Sanjayan, "Effect of elevated temperatures on

- geopolymer paste, mortar and concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 2, pp. 334-339, 2010.
- [201] X. Guo and H. Shi, "Self-solidification/stabilization of heavy metal wastes of class C fly ash-based geopolymers," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 25, no. 4, pp. 491-496, 2012.
- [202] A. Rashad and S. Zeedan, "The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 3098-3107, 2011.
- [203] P. Sukmak, S. Horpibulsuk and S. Shen, "Strength development in clay-fly ash geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 566-574, 2013.
- [204] O. M. Omar, A. . M. Heniegal, G. D. Abd Elhameed and H. A. Mohamadien, "Effect of Local Steel Slag as a Coarse Aggregate on Properties of Fly Ash Based-Geopolymer Concrete," *International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, vol. 3, no. 11, pp. 1452-1460, 2015.
- [205] A. Patil, H. S. Chore and P. A. Dode, "Effect of curing condition on strength of geopolymer concrete," *Advances in Concrete Construction*, vol. 2, no. 1, pp. 29-37, 2014.
- [206] S. Hu, H. Wang, G. Zhang and Q. Ding, "71. Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag," *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no. 3, pp. 239-244, 2008.
- [207] K. Anuar, A. Ridzuan and S. Ismail, "Strength characteristics of geopolymer concrete containing recycled concrete aggregate," *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, vol. 11, no. 1, pp. 59-62, 2011.
- [208] S. Ahmari and L. Zhang, "Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerisation," *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 323-331, 2012.
- [209] J. Davidovits and J. Orlinski, "Soft mineralurgy and geopolymers," in *33. Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88. Compiègne, France, 1, 19-24.*

1988.

- [210] H. Xu, "Geopolymerisation of aluminosilicate minerals," Ph.D. Thesis, department of chemical engineering, University of Melbourne, Australia..
- [211] F. Winnefeld, A. Leemann , M. Lucuk, P. Svoboda and M. Neuroth, "Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 1086-1093, 2010.
- [212] D. S. Perera, O. Uchida, E. R. Vance and K. S. Finnie, "Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 3099-3106, 2007.
- [213] J. Davidovits, "Properties of geopolymer cements," *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes; Kiev, Ukraine, 1994: SRIBM, Kiev State Technical University*, pp. 131-149, 1994.
- [214] M. Albitar, "Mechanical, Durability and Structural Evaluation of Geopolymer Concretes," Thesis submitted to the Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Sciences in total to fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philoso, 2016.
- [215] L. Tian, D. He, J. Zhao and H. Wang, "Durability of geopolymers and geopolymer concretes: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 1-14, 2021.
- [216] A. Patak, "A laboratory scale synthesis of geopolymer from construction wastes,," A thesis submitted to the central department of Chemistry Institute of Science and Technology Tribhuvan University Nepal., 2016.
- [217] E. Jean-Baptiste, "Experimental evaluation of the durability of fly ash-based geopolymer concrete in the marine environment, A Thesis," Faculty of The College of Engineering and Computer Science in Partial Fulfillment of the Requirements for degree of master of science, Florida, Atlantic University Boca Raton, 2011.
- [218] "www.geopolymer.org," [Online].
- [219] "Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates," S.U.A., 2015.

- [220] ASRO, "SR EN 12390-7:2019/AC:2021 Încercări pe beton întărit. Partea 7: Densitatea betonului întărit," 2019.
- [221] ASRO, "SR EN 196-1:2016 Metode de încercare ciment. Partea 1: Determinarea rezistenței," 2016.
- [222] M. Kaya, F. Koksall, O. Gencil and M. J. Munir, "Influence of micro Fe₂O₃ and MgO on the physical and mechanical properties of the zeolite and kaolin based geopolymer mortar," *Journal of building Engineering*, vol. 52, no. 3, 2022.
- [223] J. Xiong, "Effect of Fe₂O₃ on the physical property of geopolymer paste," *Advanced Materials Research*, vol. 586, pp. 126-129, 2012.
- [224] P. Baran, M. Nazarko, E. Wlosinka, A. Kanciruk and K. Zarebska, "Synthesis of geopolymers derived from fly ash with an addition of perlite," *Journal of Cleaner Production*, vol. 293, 2021.
- [225] C. Bai, G. Franchin, H. Elsayed, A. Zaggia and L. Con, "High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment," *Journal of Materials Research*, vol. 33, pp. 3251-3259, 2017.
- [226] I. Lecomte, M. Liégeois, A. Rulmont and R. Cloots, "Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag," *Journal of materials research*, vol. 18, pp. 2571-2579, 2003.
- [227] P. Palmero, A. Formia, P. Antonaci, S. Brini and I. M. Tulliani, "Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 12967-12979, 2015.
- [228] R. M. Novais, L. Buruberri, G. Ascensão and M. Seabra, "Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity," *Journal of cleaner production*, vol. 119, pp. 99-107, 2016.
- [229] P. Hlaváček, V. Šmilauer, F. Škvára, L. Kopecký and R. Sulc, "Inorganic foams made from alkali-activated fly ash: Mechanical, chemical and physical properties," *Journal of the European*

Ceramic Society, vol. 35, pp. 703-709, 2015.

- [230] G. Masi, W. D. Rickard, M. C. Bignozzi and A. van Riessen, "The influence of short fibres and foaming agents on the physical and thermal behaviour of geopolymer composites," *Advances in Science and Technology*, vol. 92, p. 56, 2014.
- [231] T. Y. Yang, C. C. Chou and C. C. Chien, "The effects of foaming agents and modifiers on a foamed-geopolymer," in *The 2012 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM'12)*, Seoul, Korea, 2012.
- [232] F. Skvara, R. Sulc, T. Zdenek, S. Petr, S. Vit and Z. Cilova, "Preparation and properties of fly ash-based geo-polymer foams," *Ceramics-Silikaty*, vol. 58, pp. 188-197, 2014.
- [233] J. Temuujin and A. van Riessen, "Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer," *Journal Hazard. Mater.*, vol. 164, pp. 634-639, 2009a.
- [234] A. R. Aguilar, B. O. Díaz and E. J. García, "Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, pp. 1166-1175, 2010.
- [235] M. I. Abdul Aleem and P. D. Arumairaj, "Geopolymer concrete-a review," *International Journal of Engineering Science & Emerging Technologies*, vol. 1, no. 2, pp. 118-122, 2012.

LISTA FIGURILOR

Fig. 2.1. Cercetări despre betonul geopolimer [15].....	18
Fig. 2.2. Procesul de geopolimerizare pentru cenușă [35].....	23
Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a diferitelor etape ale procesului de geopolimerizare [14].....	24
Fig. 2.4. Structurile a cinci oligomeri constând din doi oligomeri bazici (a-e), f): c + e, g): c + e conectați prin 2 punți de oxigen, h): b + d, i): b + e, j): c + e conectați prin 3 punți de oxigen. Atomii Si, Al, O, Na și H sunt prezentați în culorile albastru, argintiu, roșu, galben și bej [40]....	25
Fig. 2.5. Modele structurale geopolimere realizate din aproximativ 200 de atomi [40].....	25
Fig. 2.6. Exemplu de model geopolimer structural care include mai mult de 800 [40].....	26
Fig. 2.7. Materii prime și principalii activatori alcalini pentru realizarea betonului geopolimer.....	27
Fig. 2.8. Centrală electrică pe cărbune și colectarea cenușii zburătoare [42].....	29
Fig. 2.9. Producția de cenușă zburătoare (milioane de tone pe an) în diferite țări [58], [59].....	31
Fig. 2.10. Utilizarea procentuală a cenușii de termocentrală în diferite țări [58], [59].....	31
Fig. 2.11. Termocentrale pe cărbune în România, în 2016 [60].	32
Fig. 2.12. Rezistența la compresiune în funcție de procentul de CaO adăugat [65].....	37
Fig. 2.13. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a mortarelor realizate pe bază de zeoliți naturali [75].....	38
Fig. 2.14. Rezistența la compresiune a compozitelor geopolimere [82].....	40
Fig. 2.15. Efectul MgO asupra proprietăților mecanice ale geopolimerului a) compresiune b) încovoiere [83].....	41
Fig. 2.16. Efectul raportului praf de marmură/zgură de furnal asupra rezistenței la compresiune [110].....	47
Fig. 2.17. Efectul raportului praf de marmură/zgură de furnal asupra rezistenței la compresiune [110].....	47
Fig. 2.18. Rezistența la compresiune cu diferite molarități de NaOH [192].....	59

Fig. 2.19. Variația rezistenței la compresiune pentru diferite raporturi NaOH/Na ₂ SiO ₃ cu diferite concentrații de NaOH , un raport soluție alcalină/cenușă zburătoare=0,35 și superplastifiant 2% [194].60	60
Fig. 2.20. Variația rezistenței la compresiune pentru diferite raporturi NaOH/Na ₂ SiO ₃ cu concentrații diferite de NaOH , un raport soluție alcalină/cenușă zburătoare=0,40 și superplastifiant 2% [194].61	61
Fig. 2.21. Rezistențe la compresiune ale unor geopolimeri realizați cu tratament termic (60°C, 24h) [204].....65	65
Fig. 2.22. Rezistența la compresiune a unui geopolimer realizat cu un tratament termic (60°C, 24h) în funcție de vârsta de testare [71].....66	66
Fig. 2.23. Rezistențe la compresiune a unui geopolimer cu un tratament termic la o temperatură de 60°C, cu durate diferite de tratament termic, la vârsta de 7 zile66	66
Fig. 2.24. Rezistența la compresiune ale geopolimerului cu o durată de tratament termic de 24 de ore, la temperaturi diferite de 50°C, 60°C, 70°C, 80°C la vârsta de 7 zile.....67	67
Fig. 2.25. Rezistența la compresiune ale geopolimerilor, raportată de diverși cercetători, în funcție de tratament termic și vârsta de testare68	68
Fig. 2.26. Rezistențe la compresiune cu un tratament termic la o temperatură ambientală, raportată de diverși cercetători68	68
Fig. 5.1. Metodologia de cercetare a lianților ecologici activați alcalin și etapele parcurse.....75	75
Fig. 5.2. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a cenușii zburătoare.....77	77
Fig. 5.3. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a prafului de marmură.....78	78
Fig. 5.4. Reprezentarea grafică a trecerilor prin site a zgurei de furnal.....78	78
Fig. 5.5. Materii prime utilizate la realizarea lianților ecologici activați alcalin.....80	80
Fig. 5.6. Malaxor cu paletă.....83	83
Fig. 5.7. Tipar metalic.....83	83
Fig. 5.8. Etuvă termoreglabilă.....83	83
Fig. 5.9. Balanță KERN.....85	85
Fig. 5.10. Șubler electronic.....85	85

Fig. 5.11. Mașină de încercare a rezistenței la încovoiere și la compresiune, de tip digital.....	86
Fig. 5.12. Schema de punere sub sarcină a probelor de pastă geopolimeră activată alcalin [221].....	87
Fig. 5.13. Testarea rezistenței la întindere prin încovoiere (3PB).....	87
Fig. 5.14. Mod de încercare a epruvetelor pentru determinarea R_c	88
Fig. 5.15. Epruvete după determinarea rezistenței la compresiune.....	88
Fig. 5.16. Balanță hidrostatică KERN.....	89
Fig. 5.17. Balanță PRECISA.....	89
Fig. 5.18. Aparat Jasko FT/IR -6200 Fourier Infrared Spectrometer.....	90
Fig. 5.19. Realizarea epruvetelor de analizat.....	91
a) KBr, b) Pastă geopolimeră măcinată c) Mojar de ajac d) Dispozitiv metalic, e) Presă de 5 bari cu vid f) Epruveta realizată	
Fig. 5.20. Stereomicroscop optic tip Leica DNC2900.....	91
Fig. 5.21. Liant ecologic activat alcalin realizat.....	93
Fig. 5.22. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu diferite molarități și rapoarte $Na_2SiO_3/NaOH$	97
Fig. 5.23. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu diferite molarități 6M-8M-10M.....	98
Fig. 5.24. Aspecte din realizarea liantului ecologic pe bază de cenușă zburătoare+praf de marmură, cu un raport $Na_2SiO_3/NaOH = 2.5$	99
Fig. 5.25. Liant ecologic cu praf de marmură fără tratament termic la vârsta de 7 zile.....	103
Fig. 5.26. Densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin cu substituții de praf de marmură și zgură de furnal, realizați cu tratament termic.....	104
Fig. 5.27. Densitățile aparente ale lianților ecologici activați alcalin cu substituții de zgură de furnal și praf de marmură realizate fără tratament termic.....	105
Fig. 5.28. Liant ecologic cu/fără adaos de trioxid de fier în stare proaspătă.....	107
Fig. 5.29. Liant ecologic cu/fără adaos de trioxid de fier.....	109

Fig. 5.30. Liant ecologic activat alcalin a) în stare proaspătă și b) după efectuarea tratamentului termic 24h, 70°C.....	109
Fig. 5.31. Liantul ecologic R28 la vârsta de 7 zile.....	111
Fig. 5.32. Lianții ecologici R29, R30 și R31 în stare proaspătă.....	112
Fig. 5.33. Epruvete din liant ecologic R45, R46 și R47.....	114
Fig. 5.34. Liantul ecologic R47FTT la vârsta de 7 zile.....	114
Fig. 5.35. Liant ecologic R42, R43 și R44.....	116
Fig. 5.36. Liantul ecologic R52 la vârsta de 14 zile.....	116
Fig. 5.37. Liantul ecologic R48FTT.....	117
Fig. 5.38. Lianții ecologici R48, R49, R50, R51, R52 cu și fără tratament termic.....	117
Fig. 5.39. Densitățile aparente în stare proaspătă a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri	118
Fig. 5.40. Densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri după tratament termic.....	118
Fig. 5.41. Densitățile aparente a lianților ecologici activați alcalin cu diferite adaosuri la diferite vârste de testare.....	119
Fig. 5.42. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$).....	121
Fig. 5.43. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2$).....	122
Fig. 5.44. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1.5$).....	122
Fig. 5.45. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$).....	123
Fig. 5.46. Liantul ecologic R20 cu dispunerea prafului de marmură în cantitate mai mare la partea inferioară a epruvetei.....	124
Fig. 5.47. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților ecologici realizați fără tratament termic, cu diferite substituții.....	127
Fig. 5.48. Lianții R1P, R2P și R3P după efectuarea rezistenței la întindere prin încovoiere.....	128

Fig. 5.49. Imagini din timpul determinării rezistenței la întindere prin încovoiere.....	129
Fig. 5.50. Lianți ecologici activați alcalin după determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere.....	129
Fig. 5.51. Lianți ecologici activați alcalin cu adaos de zgură de aluminiu în diferite procente, după determinarea rezistenței la întindere prin încovoiere.....	130
Fig. 5.52. Liant ecologic realizat cu tratament termic, cu diferite adaosuri, la vârsta de 7 zile.....	133
Fig. 5.53. Liant ecologic realizat fără tratament termic, cu diferite adaosuri.....	134
Fig. 5.54. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,5$).....	137
Fig. 5.55. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2$).....	137
Fig. 5.56. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile ale liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1,5$).....	138
Fig. 5.57. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură 10, 25 și 50% (NaOH-8M, raport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1,0$).....	139
Fig. 5.58. Rezistențe la compresiune a lianților cu substituție zgură de furnal, cu tratament termic.....	141
Fig. 5.59. Rezistențe la compresiune a lianților cu substituție zgură de furnal, fără tratament termic.....	141
Fig. 5.60. Conținutul procentual de oxizi pentru diferiți lianți ecologici.....	143
Fig. 5.61. Rezistențe la compresiune a lianților ecologici cu diferite adaosuri realizate cu tratament termic.....	150
Fig. 5.62. Absorbția totală de apă a liantului ecologic NaOH-8M cu diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	151
Fig. 5.63. Porozitatea deschisă a liantului ecologic 8M cu diferite raporturi $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	152
Fig. 5.64. Absorbția totală de apă a liantului martor și cu substituție de praf.....	152

Fig. 5.65. Porozitatea totală a liantului ecologic martor și substituție de praf de marmură.....	153
Fig. 5.66. Spectrele FTIR al pastelor geopolimere realizate cu: (a) 100% cenușă zburătoare, (b) substituție de 10% sau 50% a cenușii zburătoare cu praf de marmură și fără tratament termic, (c) substituție de 10% sau 50% a cenușii zburătoare cu zgură de furnal, cu sau fără tratament termic.....	155
Fig. 5.67. Imagini microscopice a lianților cu diferite substituții, realizate la o rezoluție 1x-2mm.....	158
Fig. 5.68. Epruvete din liant ecologic cu diferite substituții cu și fără tratament termic.....	158
Fig. 5.69. Imagini microscopice cu liantul R55FTT realizat la diferite rezoluții (1x-2mm, 4x-500μm și 8x-200μm).....	158
Fig. 5.70. Influența molarității soluției de NaOH asupra rezistenței la compresiune.....	160
Fig. 5.71. Rezistențele la încovoiere pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură de 10%, 25% și 50%, cu diferite raporturi Na ₂ SiO ₃ /NaOH.....	163
Fig. 5.72. Rezistențele la compresiune pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură de 10%, 25% și 50% cu diferite raporturi Na ₂ SiO ₃ /NaOH.....	163
Fig. 5.73. Rezistența la întindere prin încovoiere.....	165
Fig. 5.74. Rezistența la compresiune.....	165
Fig. 5.75. Liant ecologic bază de cenușă zburătoare și zgură de aluminiu.....	168
Fig. 5.76. Epruvete pentru conductivitate.....	168
Fig. 5.77. Conductivimetru Tip Fox 314.....	169
Fig. 5.78. Liantul ecologic R33-1.....	170
Fig. 5.79. liantul ecologic R33-2.....	170
Fig. 5.80 Influența raportului Na ₂ SiO ₃ /NaOH și a molarității (8 și 10M) asupra rezistențelor la compresiune.....	175
Fig. 6.1. Metodologia de cercetare a betonului ecologic activat alcalin și etapele parcurse.....	178
Fig. 6.2. Materiil prime utilizate în compoziția M3.....	179
Fig. 6.3. Densitatea aparentă a compozițiilor M2, M3 și M4 (70°C, 24h).....	181
Fig. 6.4. Beton ecologic activat alcalin – compoziția M2.....	182

Fig. 6.5. Densitatea aparentă a compozițiilor M5, M6 și M7 (23°C).....	182
Fig. 6.6. Beton ecologic activat alcalin – compoziția M5.....	183
Fig. 6.7. Rezistența la întindere prin încovoiere a compozițiilor M2, M3 și M4.....	184
Fig. 6.8. Rezistența la întindere prin încovoiere a compozițiilor M5, M6 și M7.....	185
Fig. 6.9. Epruveta compoziției M2 în timpul determinării rezistenței la întindere prin încovoiere.....	185
Fig. 6.10. Prisme de beton ecologic după efectuarea încovoierii.....	186
Fig. 6.11. Rezistența la compresiune a compozițiilor M2, M3 și M4.....	186
Fig. 6.12. Rezistența la compresiune a compozițiilor M5, M6, M7.....	187
Fig. 6.13. Epruveta compoziției M2 în timpul determinării rezistenței la compresiune.....	188
Fig. 6.14. Absorbția de apă a betoanelor ecologice cu și fără tratament termic.....	189
Fig. 6.15. Imagini microscopice a betoanelor ecologice.....	190
Fig. 6.16. Aparat de difracție cu raze x tip Bruker D8 ADVANCE.....	191
Fig. 6.17. Pulberi din materii prime și microbetoane geopolimere activate alcalin supuse difracției cu raze X.....	191
Fig. 6.18. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a cenușii zburătoare.....	192
Fig. 6.19. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a prafului de marmură.....	193
Fig. 6.20. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M2.....	195
Fig. 6.21. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M3.....	196
Fig. 6.22. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M5.....	197
Fig. 6.23. Diagrama de difracție cu raze X (XRD) a compoziției M6.....	198

Fig. 6.24. Diagramele de difracție cu raze X (XRD) a compozițiilor M3 și M6.....	200
Fig. 7.1. Lianți ecologici cu diferite adaosuri realizați cu tratament termic (70°C, 24H) - - Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile.....	205
Fig. 7.2. Lianți ecologici cu diferite adaosuri realizați fără tratament termic (23°C) - - Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile.....	205

LISTA TABELELOR

Tabel 2.1. Compoziția oxidică a cenușilor zburătoare de la trei termocentrale din România [61].....	33
Tabel 2.2. Clasificarea cenușii zburătoare, conform Standardului ASTM-C618 [52].....	33
Tabel 2.3. Variația compoziției oxidice a cenușii zburătoare de clasa F [62].....	34
Tabel 2.4. Variația compoziției oxidică a cenușii zburătoare de clasa C [62].....	35
Tabel 2.5. Compoziția oxidică a prafului de marmură în diferite țări.....	44
Tabel 2.6. Compoziția unor materiale geopolimere compozite cu praf de marmură [57].....	45
Tabel 2.7. Rezistențele la compresiune a unor materiale geopolimere compozite cu praf de marmură [57].....	46
Tabel 2.8. Geopolimeri realizați pe bază de marmură și zgură în diferite raporturi [110].....	47
Tabel 2.9. Atribuirea benzilor IR din structura geopolimerilor conform literaturii de specialitate.....	55
Tabel 2.10. Rezistențe la compresiune a betonului geopolimer utilizând diferite concentrații NaOH și rapoarte $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ [69]..	61
Tabel 2.11. Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic...63	63
Tabel 2.12. Rezistențele la compresiune ale mortarelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic.....	63
Tabel 2.13. Rezistențele la compresiune ale betoanelor geopolimere în funcție de materia primă, activatorii alcalini și tratamentul termic.....	63
Tabel 2.14. Aplicații ale geopolimerilor în funcție de raportul Si:Al [216].....	71
Tabel 2.15. Domenii de utilizare a geopolimerilor [217].....	71
Tabel 5.1. Caracterizare oxidică a materiilor prime.....	76
Tabel 5.2. Caracteristici chimice ale cenușii zburătoare conform Clasei F.....	77
Tabel 5.3. Densitatea în vrac a materiilor prime.....	80
Tabel 5.4. Rețete de lianți ecologici pe bază de cenușă zburătoare.....	93

Tabel 5.5. Rețete de lianți ecologici cu substituție a cenușii zburătoare cu praf de marmură în proporții de 10%, 25% și 50%.....	94
Tabel 5.6. Rețete de lianți ecologici cu substituție a cenușii zburătoare cu zgură de furnal în proporții de 10%, 25% și 50%.....	95
Tabel 5.7. Liant ecologic realizat cu diferite adaosuri și procente.....	95
Tabel 5.8. Densitatea aparentă în stare proaspătă a liantului ecologic cu substituție praf de marmură.....	99
Tabel 5.9. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură după tratament termic.....	101
Tabel 5.10. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură la 7 zile.....	101
Tabel 5.11. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție praf de marmură, fără tratament termic.....	103
Tabel 5.12. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție zgură de furnal cu tratament termic.....	103
Tabel 5.13. Densitatea aparentă a liantului ecologic cu substituție zgură de furnal fără tratament termic.....	104
Tabel 5.14. Proporțiile compozițiilor R1P, R2P și R3P.....	106
Tabel 5.15. Densitatea aparentă a compozițiilor R1P, R2P și R3P.....	106
Tabel 5.16. Proporțiile compozițiilor cu și fără adaos de trioxid de fier R21, R22, R23 și R24.....	107
Tabel 5.17. Densitatea aparentă în stare proaspătă a compozițiilor R21, R22, R23 și R24.....	108
Tabel 5.18. Densitatea aparentă în stare întărită a compozițiilor R21, R22, R23 și R24.....	108
Tabel 5.19. Proporțiile compozițiilor R25, R26 și R27.....	109
Tabel 5.20. Densitatea aparentă a compozitelor R25, R26 și R27.....	110
Tabel 5.21. Proporțiile compozițiilor R22 și R28.....	111
Tabel 5.22. Densitatea aparentă a liantului R28.....	111
Tabel 5.23. Proporțiile compozițiilor R29, R30 și R31.....	111
Tabel 5.24. Densitățile aparente ale compozițiilor R29, R30 și R31.....	112
Tabel 5.25. Proporțiile compozițiilor R45, R46 și R47.....	113
Tabel 5.26. Densitățile aparente a lianților ecologici cu adaos de Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO și Ca(OH) ₂	113

Tabel 5.27. Proporțiile compozițiilor R42, R43, R44, R48, R49, R50, R51 și R52.....	115
Tabel 5.28. Densitățile aparente a lianților cu adaos de SiO ₂ și Ca(OH) ₂	115
Tabel 5.29. Densitățile aparente a lianților cu adaos de SiO ₂ și Ca(OH) ₂ fără tratament termic la vârsta de 14 zile.....	116
Tabel 5.30. Rezistența la întindere prin încovoiere la 7 zile a lianților pe bază de cenușă zburătoare.....	119
Tabel 5.31. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților cu substituție de praf de marmură și a probelor martor.....	120
Tabel 5.32. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7, 14 și 28 zile a liantului ecologic cu substituție de praf de marmură fără tratament termic.....	124
Tabel 5.33. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului cu substituție zgură de furnal cu tratament termic.....	126
Tabel 5.34. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului cu substituție zgură de furnal fără tratament termic...	126
Tabel 5.35. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R4, R1P, R2P și R3P la vârsta de 7 zile.....	127
Tabel 5.36. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R21, R22, R23 și R24 la vârsta de 7 zile.....	128
Tabel 5.37. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților R22, R26, R27 și R28 la vârsta de 7 zile.....	129
Tabel 5.38. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a liantului ecologic R28 realizat cu tratament termic.....	130
Tabel 5.39. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 și 14 zile a lianților ecologici pe bază de Fe ₂ O ₃ și SiO ₂ realizați cu tratament termic.....	131
Tabel 5.40. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7, 14 și 28 zile lianților pe bază de Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO și Ca(OH) ₂ realizați cu tratament termic.....	131
Tabel 5.41. Rezistența la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile a lianților pe bază de Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO și Ca(OH) ₂ realizați fără tratament termic.....	131
Tabel 5.42. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților cu adaos de SiO ₂ și Ca(OH) ₂ realizați cu tratament termic.....	132
Tabel 5.43. Rezistența la întindere prin încovoiere a lianților cu adaos de SiO ₂ și Ca(OH) ₂ realizați fără tratament termic.....	132

Tabel 5.44. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a lianților pe bază de cenușă zburătoare.....	135
Tabel 5.45. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului cu substituție de praf de marmură.....	136
Tabel 5.46. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a liantului cu substituție de praf de marmură fără tratament termic.....	139
Tabel 5.47. Rezistența la compresiune a liantului cu substituție de zgură de furnal la vârsta de 7 și 14 zile.....	140
Tabel 5.48. Rezistența la compresiune a compozitelor R4, R1P, R2P și R3P la vârsta de 7 zile.....	144
Tabel 5.49. Rezistența la compresiune a compozitelor R21, R22, R23 și R24 la vârsta de 7 zile.....	144
Tabel 5.50. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a lianților cu adaos de Fe_2O_3 și zgură de aluminiu, realizați cu tratament termic.....	145
Tabel 5.51. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 zile a liantului R28 realizat cu tratament termic.....	145
Tabel 5.52. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14, 28 și 95 zile a lianților pe bază de Fe_2O_3 și SiO_2 realizați cu tratament termic.....	146
Tabel 5.53. Rezistența la compresiune la vârsta de 7, 14 și 28 zile a lianților pe bază de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$ realizați cu tratament termic.....	147
Tabel 5.54. Rezistența la compresiune la vârsta de 7 și 14 zile a lianților pe bază de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$ realizați fără tratament termic.....	147
Tabel 5.55. Rezistențele la compresiune ale lianților cu adaos de SiO_2 și $Ca(OH)_2$	148
Tabel 5.56. Absorbția totală de apă și porozitatea deschisă a lianților ecologici pe bază de cenușă zburătoare și substituție de praf de marmură.....	150
Tabel 5.57. Rezistențele la întindere prin încovoiere a lianților 8M și 10M, cu diferite raporturi $Na_2SiO_3/NaOH$	159
Tabel 5.58. Rezistențele la compresiune a lianților 8M și 10M, cu diferite raporturi $Na_2SiO_3/NaOH$	160
Tabel 5.59. Cantitatea parțială și totală de SiO_2 și Al_2O_3 pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură în proporție de 10%, 25% și 50%.....	161

Tabel 5.60. Rezistențele la compresiune și încovoiere pentru probele martor și cu substituție de praf de marmură în proporție de 10%, 25% și 50%.....	162
Tabel 5.61. Liant ecologic pe baza de cenușă zburătoare și zgură de aluminiu.....	167
Tabel 5.62. Densitățile aparente a lianților R33-1, R33-2, R33-10, R33-20.....	168
Tabel 5.63. Rezistența la întindere prin încovoiere și compresiune la vârsta de 7 zile.....	169
Tabel 5.64. Conductivitatea și rezistența termică a lianților R33-10 și R33—20.....	170
Tabel 5.65. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare.....	171
Tabel 5.66. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu praf de marmură.....	172
Tabel 5.67. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu zgură de furnal.....	173
Tabel 5.68. Liant ecologic realizat prin substituția cenușii zburătoare cu zgură de aluminiu.....	173
Tabel 5.69. Liant ecologic realizat cu adaos de Fe_2O_3 , zgură de aluminiu și perli.....	173
Tabel 5.70. Liant ecologic realizat cu adaos de Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO și $Ca(OH)_2$	174
Tabel 5.71. Influența molarității asupra rezistenței la compresiune.....	175
Tabel 5.72. Reducerea rezistenței la întindere prin încovoiere a lianților cu și fără substituție de praf de marmură.....	176
Tabel 5.73. Reducerea rezistenței la compresiune lianților cu și fără substituție de praf de marmură.....	176
Tabel 5.74. Absorbția totală de apă al lianților cu și fără substituție de praf de marmură.....	177
Tabel 6.1. Rețetele betoanelor ecologice cu și fără tratament termic.....	180
Tabel 6.2. Faze cristaline identificate pe cenușa zburătoare și praful de marmură.....	194
Tabel 6.3. Fazele cristaline identificate în betoanele ecologice M2 și M3.....	196
Tabel 6.4. Fazele cristaline identificate în betoanele ecologice M5 și M6.....	198
Tabel 6.5. $2\theta_{max}$ identificate în materii prime și betoanele ecologice.....	199

Tabel 7.1. Liant ecologic pe bază de cenușă zburătoare – proprietăți fizico-mecanice.....	203
Tabel 7.2. Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare.....	204
Tabel 7.3. Liant ecologic cu substituție de praf de marmură– proprietăți fizico-mecanice.....	204
Tabel 7.4. Rezistențele la compresiune ale pastelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare și praf de marmură.....	204
Tabel 7.5. Liant ecologic cu substituție zgură de furnal– proprietăți fizico-mecanice.....	204
Tabel 7.6. Proprietățile fizico-mecanice ale betoanelor ecologice.....	206
Tabel 7.7. Rezistențele la compresiune a betoanelor geopolimere pe bază de cenușă zburătoare.....	206

ANEXE



CERERE DE BREVET DE INVENTIE

Nr. referinta solicitant/mandatar 4235/08.08.2022	Registratura OSIM (numarul si data primirii): A/00491 09 AUG 2022
--	--

Se completeaza de catre OSIM

Numarul cererii de brevet de inventie	
Data primirii la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit	
Data primirii partii lipsa la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit dupa primirea partii lipsa la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit atribuita cererii de brevet	

1. Solicitanți (nume și prenume/denumire, adresă de domiciliu/sediu, telefon, fax, e-mail)

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare în Construcții, Urbanism și Dezvoltare Teritorială Durabilă URBAN-INCERC
 CUI 26752660, J40/3660/2010, adresă: Șos. Pantelimon, nr. 266, Sector 2, București, cod 021652
 Tel.: +4.021.627.27.40, Fax: +4.021.255.18.52, E-mail: urban-incerc@imed.ro

continuare pe pag.3

2. Solicitam în baza Legii nr. 64/1991 privind brevetele de invenție, republicată, modificată prin Legea nr.83/2014 privind invențiile de serviciu acordarea unui brevet de invenție cu titlul:
Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment

2.1. Solicitantul este îndreptățit la depunerea cererii de brevet de invenție în baza :

Legii nr. 64/1991 privind brevetele de invenție, republicată;
 Legii nr.83/2014 privind invențiile de serviciu.
 unui contract de cercetare

2.2. Referința la o cerere depusă anterior (numar, data de depozit, tara/oficiul):

3. Declarăm că inventatorii sunt cei desemnați în formularul „Declaratie conținând desemnarea inventatorilor” anexat care va fi transmis ulterior

4. Rezumatul invenției se publică împreună cu figura numărul:

5. Revendicăm prioritatea convențională (stat, numar, data depozit):

6. Revendicăm prioritatea internă (numar cerere de brevet, data depozit):

LISTĂ DE PUBLICAȚII

I. *Articole/studii publicate în reviste de specialitate de circulație internațională cotate ISI*

1. Lăzărescu A. V., **Ionescu B. A.**, Hegyi A., Florean C. (2022), *Alkali-activated fly ash based geopolymer paving blocks: green materials for future conservation of resources*, International Journal Of Conservation Science, 13(1), 175-186, https://ijcs.ro/public/IJCS-22-13_Lazarescu.pdf.

2. **Ionescu B. A.**, Lăzărescu A. V., Chira Mihail, Florean C. (2022) *Influence of iron trioxide addition on alkali-activated fly ash-based geopolymer paste*, Publicat în Springer's Lecture Notes in Systems Volumul 386, The 15th International Conference Interdisciplinarity in Engineering Conference Proceedings ISSN: 2367-3370, LNNS 389, pag. 139-149, 2022, https://doi.org/10.1007/978-3-030-93817-8_15.

II. *Articole/studii publicate în reviste de specialitate de circulație internațională indexate în baze de date specifice domeniului, care fac un proces de selecție a revistelor pe baza unor criterii de performanță (BDI) (categoria B+ CNCSIS / B CNCS)*

a). *Articole/studii publicate integral*

1. Lăzărescu A., Mircea A.C., **Ionescu B.**, Toader T. (2019), *Advanced Research on Alkali-Activated Fly Ash-Based Geopolymer Materials, Using Romanian Local Raw Materials, in the Context Of Sustainable Development*, The Scientific Buletin Addendum, No. 4/2019, The Official Catalogue of the "Cadet INOVA" Exhibition, Research and Innovation in the Vision of Young Researchers, THE INTERNATIONAL STUDENT INNOVATION AND SCIENTIFIC RESEARCH EXHIBITION – "CadetINOVA'19" – "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy, Editura Academiei Forțelor Terestre "Nicolae Bălcescu" Sibiu, Aprilie 11-13, 2019, pag.220-223.

2. Lăzărescu A. V., **Ionescu B. A.**, Hegyi A. (2020), *Alkali-activated geopolymer materials with different natural mineral raw materials*, The Scientific Buletin Addendum, No. 5/2020, The Official Catalogue of the "Cadet INOVA" Exhibition, Research and Innovation in the Vision of Young Researchers, THE INTERNATIONAL STUDENT

INNOVATION AND SCIENTIFIC RESEARCH EXHIBITION – “CadetINOVA’20” – “Nicolae Bălcescu” Land Forces Academy, Editura Academiei Forțelor Terestre “Nicolae Bălcescu” Sibiu, 2020, pag.297-300.

3. **Ionescu B. A.**, Lăzărescu A. V., Hegyi A. (2020), *Influence of the heat treatment procedure on the geopolymer materials properties—A Review*, *Construcții* 2/2020:10-18.

4. **Ionescu B. A.**, Lăzărescu A. V., Hegyi A. (2020), *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*, *Proceedings 2020*, 63(1) 30, <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>, <https://www.mdpi.com/2504-3900/63/1/30>.

5. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A. (2020), *A review regarding the use of natural and industrial by-products in the production of geopolymer binders*, *IOP Conf. Ser: Mater. Sci. Eng.* 877, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012033, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/877/1/012033>.

6. Lăzărescu A.-V., **Ionescu B. A.**, Chira M., Florean C. (2021) *Influence of NaOH solution concentration on the compressive strength of alkali-activated fly ash-based geopolymer binders*, *The scientific bulletin addendum No.6/2021*, *The Official Catalogue of the “Cadet INOVA” Exhibition, Research and Innovation in the Vision of Young Researchers, THE INTERNATIONAL STUDENT INNOVATION AND SCIENTIFIC RESEARCH EXHIBITION – “Cadet INOVA’21” – “Nicolae Bălcescu” Land Forces Academy, Editura Academiei Forțelor Terestre “Nicolae Bălcescu” Sibiu, Aprilie 15-17, 2021*, pag. 194-197.

7. Lăzărescu A.V., **Ionescu B.A.**, Szilagyi H., Baeră C., Hegyi A. (2021) *Design approach regarding the development of alkali-activated fly ash-based geopolymer paving blocks*, *EuroCoalAsh 2021*, „International Conference for Promoting the Use of Coal Combustion Products (CCPs) in Construction”, pp. 146-153.

8. **Ionescu B.A.**, Chira M., Lăzărescu A.V, Szilagyi H., Hegyi A. (2021) *The influence of NaOH solution molarity on the compressive strength of alkali-activated geopolymer binders* *EuroCoalAsh 2021* „International Conference for Promoting the Use of Coal Combustion Products (CCPs) in Construction”, pp. 154-161.

9. **Ionescu B. A.**, Mircea C. G. R., Chira M., Lăzărescu A. V. *Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash-Based Binders With Marble Dust Substitution*,

International Conference on Innovative Research (ICIR Euroinvent 2022) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1251 (2022) 012002, doi:10.1088/1797-899X/1251/1/012002.

b) Rezumate publicate

1. **Ionescu B.A.**, Szilagyi H., Lăzărescu A.V. (2019), *Beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin/Environmentally friendly alkali-activated concrete based on mineral binders*, "Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT 2019", Ediția a XVI-a, Chișinău, Republica Moldova, Noiembrie 19-23, 2019, pag.188.

2. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A. (2020), *Evaluation of mineral local raw materials for the production of alkali-activated geopolymer binders*, EUROINVENT - 11th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 21-23 May 2020.

3. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A.V., Hegyi A. (2020), *Alkali-activated geopolymer materials with different natural mineral raw materials*, Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret ICE-USV

4. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A.V., Hegyi A. (2020), *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances – A Review*, INTERG-ENG 2020

5. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A.V., Chira M., Florean C. (2021), *Influence of $Na_2SiO_3/NaOH$ Ratio on the Compressive Strength of Geopolymer Paste*, Proceedings of The 13t Edition of EUROINVENT EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION, EUROINVENT 2021, 20-22 mai, Iași, România.

6. **Ionescu B.A.**, Mircea C., Chira M., Lăzărescu A.-V. (2022), *Influence of heat treatment on the mechanical properties of alkali-activated fly ash-based binders with marble dust substitution*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 1251 (2022) 012002, doi:10.1088/1757-899X/1251/1/012002, International Conference on Innovative Research (ICIR Euroinvent 2022).

III. Articole/studii publicate în volumele unor manifestări științifice naționale

a) Articole/studii publicate integral

1. **Ionescu A. B.**, Lăzărescu A. V., Hegyi A. (2020), *Tehnologii de realizare a materialului geopolimer cu sau fără tratament termic*, Lucrările Conferinței de cercetare în construcții, economia construcțiilor urbanism și amenajarea teritoriului, Ed. XVII "Tradiție și inovare în urbanism, arhitectură și construcții" – București, mai 2020, ISSN 2393-3208, pag. 97-104.

b) Rezumate publicate

1. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A., Szilagyi H. (2019), *Beton ecologic pe bază de lianți minerali, activați alcalin*, Vol. Rezumate A XVI-a ediție a conferinței de cercetare în construcții, economia construcțiilor, urbanism și amenajarea teritoriului. Orașul inteligent sinergii între urbanism, arhitectură și construcții, București, 24 Octombrie 2019, pag. 91-92.

2. **Ionescu A. B.**, Lăzărescu A. V., Hegyi A. (2020), *Tehnologii de realizare a materialului geopolimer cu sau fără tratament termic*, Conferința de cercetare în construcții, economia construcțiilor, urbanism și amenajarea teritoriului. Rezumate ale lucrărilor.

3. **Ionescu B. A.**, Mircea C. G. R., Chira M., Lăzărescu A.-V. (2022) *Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash-Based Binders With Marble Dust Substitution* EUROINVENT 14 EDITION EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION 2022 IAȘI-ROMÂNIA, 26-27 May 2022.

IV. Prezentări

a) Postere prezentate în conferințe

1. Lăzărescu A., Mircea A.C., **Ionescu B.**, Toader T. (2019), *Advanced Research on Alkali-Activated Fly Ash-Based Geopolymer Materials, Using Romanian Local Raw Materials, in the Context Of Sustainable Development*, The international student innovation and scientific research exhibition – CADET INOVA'19 - "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy Sibiu, 11-13 Aprilie 2019, România.

2. **Ionescu B.A.**, Szilagyi H., Lăzărescu A.V. (2019), *Beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin/Environmentally friendly alkali-activated concrete based on mineral binders*, "Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT 2019", Ediția a XVI-a, Chișinău, Republica Moldova, 19-23 Noiembrie 2019.

3. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A. (2020), *Evaluation of mineral local raw materials for the production of alkali-activated geopolymer binders*, EUROINVENT - 11th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 21-23 May 2020.

4. **Ionescu B. A.**, Lazarescu A. V., Hegyi A., Szilagyi H. (2020), *Evaluation of mineral local raw materials for the production of alkali-activated geopolymer binders*, Salonul de Invenții „Traian Vuia Timișoara”.

5. **Ionescu B. A.**, Lazarescu A. V., Hegyi A. (2020), *Materiale geopolimere activate alcalin, cu diferite materii prime*, Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret, Suceava.

6. **Ionescu B. A.**, A.V. Lăzărescu, M. Chira, C. Florean. (2021) *“Influence of Na₂SiO₃/NaOH Ratio on the compressive Strength of Geopolymer Paste”* EUROINVENT 13th EDITION EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION 2021 ONLINE IAȘI-ROMÂNIA, 23 May 2021.

7. **Ionescu B. A.**, Mircea C. G. R., Chira M., Lăzărescu A.-V. (2022) *Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash-Based Binders With Marble Dust Substitution* EUROINVENT 14th EDITION EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION 2022 IAȘI-ROMÂNIA, 26-27 May 2022.

b) **Prezentări orale în conferințe**

1. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A.V., Hegyi A. (2020), *Alkali-activated geopolymer materials with different natural mineral raw materials*, Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret ICE-USV.

2. **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A. (2020), *A review regarding the use of natural and industrial by-products in the production of geopolymer binders*, EUROINVENT ICIR 2020, Iași 21-23 Mai.

3, **Ionescu B.A.**, Lăzărescu A.V., Hegyi A. (2020), *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances – A Review*, INTERG-ENG 2020.

4. **Ionescu B. A.**, Lăzărescu A.V., Chira M., Florean C. (2021) "Influența concentrației soluției de NaOH asupra rezistenței la compresiune a lianților geopolimeri pe bază de cenușă zburătoare activați alcalin", The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition, Sibiu, 15-17 April 2021 - "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy of Sibiu.

5. Lăzărescu A.-V., **Ionescu B. A.**, Szilagy H., Baeră C., Hegyi A. (2021) – EUROCOALASH 2021- *Design approach regarding the development of alkali-activated fly ash-based geopolymer paving blocks*,

6. **Ionescu B. A.**, Chira M., Lăzărescu A. V., Szilagy H., Hegyi A. (2021) - EUROCOALASH 2021 *The influence of NaOH solution molarity on the compressive strength of alkali-activated geopolymer binders*.

7. **Ionescu B. A.**, Lăzărescu A. V., Chira Mihail, Florean C. (2021) *Influence of iron trioxide addition on alkali-activated fly ash-based geopolymer paste*, The 15th International Conference Interdisciplinarity in Engineering Conference –INTERENG 2021.

8. **Ionescu B. A.**, Mircea C. G. R., Chira M., Lăzărescu A. – V. (2022) *Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash-Based Binders With Marble Dust Substitution* EUROINVENT 14th EDITION EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION 2022 IAȘI-ROMÂNIA, 26-27 May 2022.

Citări în reviste de specialitate ale articolelor/studiilor publicate în reviste de specialitate de circulație internațională cotate ISI

1. Adjei S., Elkhatny S., Ayranci K. (2022), *Effect of Elevated Temperature on the Microstructure of Metakaolin-Based Geopolymer*, ACS Omega, 7, 12, 10268–10276, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06878> (FI=4,132) (articol citat: Ionescu B. A.; Lazărescu A. V.; Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances-A Review*. Proceedings 2020, 63 (1), 30, <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

2. Paunovici P., Grozdanov A. (2022), *Circular Economy Applied to Metallurgical Waste Use of Slags and Fly Ash from the Ferronickel Industry in the Production of Eco-Friendly Composites*, Journal of Sustainable Metallurgy, 8, 815-824, <https://link.springer.com/article/10.1007/s40831-022-00534-8>, (FI=3,068) (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The*

Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review. Proceedings 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

3. Abdullah M. N., Mustapha F., Ahmad K. A., Mustapha M., Khan T., Singh B., Sebaey T. A. (2022) *Effect of Different Pre-Treatment on the Microstructure and Intumescent Properties of Rice Husk Ash-Based Geopolymer Hybrid Coating*, Polymers 2022, 14(11), 2252, <https://doi.org/10.3390/polym14112252> (FI=4,967) (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. Proceedings 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

4. Sherwani A. F. H., Younis K. H., Arndt R. W. (2022) *Fresh, Mechanical, and Durability Behavior Of Fly Ash - Based Self Compacted Geopolymer Concrete: Effect of Slag Content and Various Curing Conditions* Polymers 2022, 14, 3209, 1-30, <https://doi.org/10.3390/polym14153209>, (FI=4,967), (articol citat: Ionescu, B. A.; Lăzărescu, A.-V.; Hegyi, A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. Proceedings 2020, 63, 30, <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

5. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Semushin V. V. (2022) *Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium iron-rich fly ash* Environmental Progress and Sustainable Energy.2022, Vol.4, Issue 1:e13733, <https://doi.org/10.1002/ep.13733>, wileyonlinelibrary/journal/ep, (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. Proceedings 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

6. Yavuz E., Gul N. I. K., Kockal N. U. (2022) *Characterization of class C and F fly ashes based geopolymers incorporating silica fume*, Ceramics International <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.163>, (FI=5,532) (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. Proceedings 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

**Citări în reviste de specialitate ale articolelor/studiilor publicate în
alte reviste de specialitate (BDI)**

1. Pedro M. P. S., Samuel C. M., Mercedes D.G.C., Irina D. R., Reyes G. C. G. (2022) *Use of fly ash in the production of geopolymers: a literature review*, *Innov. Infrastruct. Solut.* 7, 236. <https://doi.org/10.1007/s41062-022-00835-7>, (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V. *A Review Regarding the Use of Natural and Industrial by-products in the Production of Geopolymer Binders*. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 877 012033, 2020).

2. Salam N. F. A.; Ghaly S. T.; Abadir M. F.; Amin S. K. (2022) *Preparation of Geo-polymer Bricks from Alum Waste* *Egyptian Journal of Chemistry* 2022 ,9, 65(2), 71-85, 10.21608/ejchem.2021.80201.3974, (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. *Proceedings* 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

Alte citări

1. Jelić I., Šljivić-Ivanović M., Miljojić T., Ćurčić M., Dimović S. (2022), *Radioactive Waste Management: Construction and Demolition Debris in Geopolymers*, NTI 1.1, 1-4 (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V. *A Review Regarding the Use of Natural and Industrial by-products in the Production of Geopolymer Binders*. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 877 012033, 2020).

2. Μαρίτσα Β. (2022), Εφαρμογή της ποσοτικής ανάλυσης κατά Rietveld στην αξιολόγηση πρώτων υλών και προϊόντων γεωπολυμερισμού, Teza de doctorat (articol citat Ionescu B. A., Lăzărescu A.V., Hegyi A. *The Possibility of Using Slag for the Production of Geopolymer Materials and Its Influence on Mechanical Performances—A Review*. *Proceedings* 2020, 63(1), 30; <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063030>).

**PREMII OBTINUTE LA CONCURSURI ȘI EXPOZIȚII
INTERNAȚIONALE**

Perioada	Instituție sau comisie	Nominalizarea sau rolul
11-13 Aprilie 2019	The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition- „Cadet INOVA'19 - The "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy of Sibiu, România, 11-13 April 2019	MEDALIA DE ARGINT A. Lăzărescu, A.-C. Mircea, B. Ionescu , T. Toader <i>Advanced research on alkali-activated fly ash based geopolymer materials, using romanian local raw materials, in the context of sustainable development</i>
11-13 Aprilie 2019	The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition- „Cadet INOVA'19 - The "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy of Sibiu, România, 11-13 April 2019	Diploma de Excelență cu Mențiune Specială a Universității de Stat de Medicină și Farmacie “NICOLAE TESTEMIȚANU” din Republica Moldova pentru „ <i>Advanced research on alkali-activated fly ash-based geopolymer materials, using romanian local raw materials, in the context of sustainable development</i> ”, autori: A. Lăzărescu, A.-C. Mircea, B. Ionescu , T. Toader
19-23 Noiembrie 2019	Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT 2019”, Ediția a XVI-a, Chișinău, Republica Moldova,	MEDALIE DE AUR Ionescu B. A. , Lăzărescu A.-V., Szilagyi H. <i>Beton ecologic pe bază de lianți minerali activați alcalin /Environmentally friendly alkali-activated concrete based on mineral binders</i>
21-23 Mai 2020	EUROINVENT - 12 th Edition - European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, România, 2020	MEDALIE DE ARGINT Ionescu B.A. , Lăzărescu A., <i>Evaluation of mineral local raw materials for the production of alkali-activated geopolymer</i>
Septembrie 2020	Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV-IV th Edition, Suceava, 2020	MEDALIE DE BRONZ Ionescu B. A. , Lăzărescu A.-V., Hegyi A <i>Alkali-activated geopolymer materials with different natural mineral raw materials</i>

Perioada	Instituție sau comisie	Nominalizarea sau rolul
Octombrie 2020	Salonul Internațional de Invenții Inovații „Traian Vuia” Timișoara, 2020	MEDALIE AUR Ionescu B. A. , Lăzărescu A.-V., Hegyi A., Szilagyi H. <i>Evaluarea materiilor prime minerale locale pentru producerea lianților geopolimeri activați alcalin</i>
15-17 Aprilie 2021	The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition- „Cadet INOVA'21 - The "Nicolae Bălcescu" Land Forces Academy of Sibiu, România, 2021	MEDALIE DE BRONZ Lăzărescu A.V., Ionescu B.A. , Chira M., Florean C. <i>Influence of NaOH solution concentration on the compressive strength of alkali-activated fly ash-based geopolymer binders,</i>
20-22 Mai 2021	EUROINVENT - 13 th Edition - European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, România, 2021	MEDALIE DE BRONZ Ionescu B.A. , Lăzărescu A.V., Chira M., Florean C. <i>Influence of Na₂SiO₃/NaOH Ratio on the Compressive Strength of Geopolymer Paste</i>
28 MAI 2022	EUROINVENT - 14 th Edition - European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, România, 2022	MEDALIE DE AUR Ionescu B. A. , Mircea C. G. R., Chira M., Lăzărescu A.-V. <i>Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash-Based Binders With Marble Dust Substitution</i>
28 MAI 2022	EUROINVENT - 14 th Edition - European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, România, 2022	MEDALIE DE ARGINT Lăzărescu A.-V., Ionescu B. A. , Hegyi A., Florean C., <i>Analysis Regarding The Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash Based Geopolymer Concrete Containing Spent Garnet as Replacement for Sand Aggregates</i>