

Primljen / Received: 14.7.2019.

Ispravljen / Corrected: 10.9.2019.

Prihvaćen / Accepted: 17.9.2019.

Dostupno online / Available online: 10.10.2019.

# Istraživački izazovi za širu primjenu alternativnih veziva u betonu

## Autori:



Doc.dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.građ.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet, Zavod za materijale  
[mserdar@grad.hr](mailto:mserdar@grad.hr)



Prof.emer.dr.sc. **Dubravka Bjegović**, dipl.ing.građ.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet, Zavod za materijale  
[dubravka@grad.hr](mailto:dubravka@grad.hr)



Prof.dr.sc. **Nina Štirmer**, dipl.ing.građ.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet, Zavod za materijale  
[ninab@grad.hr](mailto:ninab@grad.hr)



Prof.dr.sc. **Ivana Banjad Pečur**, dipl.ing.građ.  
Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet, Zavod za materijale  
[banjadi@grad.hr](mailto:banjadi@grad.hr)

Pregledni rad

**Marijana Serdar, Dubravka Bjegović, Nina Štirmer, Ivana Banjad Pečur**

## Istraživački izazovi za širu primjenu alternativnih veziva u betonu

Brz rast stanovništva i urbanizacija doveli su do potrebe za razvojem održivijih građevnih rješenja u skladu sa sedmim temeljnim zahtjevom za građevine - održivim korištenjem prirodnih resursa. Jedna od strategija je korištenje materijala dostupnih u dovoljnim količinama za pripremu alternativnih veziva za beton. Prilika u ovom dinamičnom području je dostupnost brojnih vrsta nusproizvoda i otpadnih materijala koji se mogu koristiti za razvoj različitih vrsta alternativnih veziva. Cilj rada je naznačiti neke znanstvene izazove koje je potrebno riješiti kako bi se osigurala šira primjena alternativnih veziva u inženjerskoj praksi.

### Ključne riječi:

održivost, trajnost, alternativna veziva, mikrostruktura, primjena u praksi

Subject review

**Marijana Serdar, Dubravka Bjegović, Nina Štirmer, Ivana Banjad Pečur**

## Research challenges for broader application of alternative binders in concrete

Rapid population growth and urbanisation have imposed the need to develop more sustainable construction solutions in line with the seventh basic requirement for construction works - sustainable use of natural resources. One of the strategies is to use materials available in abundant quantities to create alternative binders for concrete. An opportunity in this dynamic field is the availability of numerous types of by-products and waste materials, which can be used for the development of various types of alternative binders. The aim of the paper is to pinpoint some scientific challenges that need to be dealt with to ensure broader application of alternative binders in engineering practice.

### Key words:

sustainability, durability, alternative binders, microstructure, practical application

Übersichtsarbeit

**Marijana Serdar, Dubravka Bjegović, Nina Štirmer, Ivana Banjad Pečur**

## Forschungsherausforderungen für die breitere Anwendung alternativer Bindemittel in Beton

Das rasche Bevölkerungswachstum und die Verstädterung haben dazu geführt, dass nachhaltigere Gebäudelösungen entwickelt werden müssen, die dem siebten Grundbedarf an Gebäuden entsprechen - der nachhaltigen Nutzung natürlicher Ressourcen. Eine der Strategien besteht darin, die verfügbaren Materialien in ausreichenden Mengen zu verwenden, um alternative Bindemittel für Beton herzustellen. Eine Gelegenheit in diesem dynamischen Bereich ist die Verfügbarkeit zahlreicher Arten von Nebenprodukten und Abfallmaterialien, mit denen verschiedene Arten von alternativen Bindemitteln entwickelt werden können. Ziel der Arbeit ist es, einige der wissenschaftlichen Herausforderungen aufzuführen, die angegangen werden müssen, um eine breitere Anwendung alternativer Bindemittel in der technischen Praxis zu gewährleisten.

### Schlüsselwörter:

Nachhaltigkeit, Haltbarkeit, alternative Bindemittel, Mikrostruktur, praktische Anwendung

## 1. Uvod

Beton je najviše upotrebljavan građevni materijal na svijetu (i drugi općenito najčešće upotrebljavani nakon vode), s potrošnjom većom od 25 milijardi tona godišnje [1]. Tradicionalna betonska industrija zasniva se na linearnom modelu, što znači da se tijekom proizvodnje koristi velika količina neobnovljivih izvora i uzrokuje značajne emisije stakleničkih plinova te se na kraju njegove uporabljivosti koristi energija za rušenje uz stvaranje otpada i daljnje emisije. Samo na cement otpada otprilike 96 % ugljičnog otiska betona i 85 % ugrađene energije [2]. U 2015. godini ukupna masa proizvedenog cementa iznosila je 4,6 milijardi tona [3, 4]. To je ekvivalentno oko 626 kg cementa po glavi stanovnika, količina koja je veća od količine potrošene hrane [5]. Procjenjuje se da je globalna prosječna emisija CO<sub>2</sub> po toni cementa oko 0,83 tona [6], što znači da samo na proizvodnju portlandskog cementa otpada 5 % svjetske emisije CO<sub>2</sub>. Očekuje se da će do 2050. godine cjelokupno stanovništvo dosegnuti između 8,3 i 10,9 milijardi. Brzi rast stanovništva prati povećanu potražnju za čistom vodom, zrakom, zemljom i potrebu za stanovanjem i infrastrukturom. U slučaju da građevna industrija nastavi s "poslovanjem kao i obično", uzevši u obzir očekivano povećanje proizvodnje, samo će proizvodnja cementa 2050. godine pridonijeti s 24 % ukupne globalne emisije CO<sub>2</sub> [7]. Tako velik udio emisije CO<sub>2</sub> za jednu industriju neće se tolerirati dok svijet ide prema stabilizaciji onečišćenja atmosfere. Kako bi se zadovoljila potreba ljudi za urbanizacijom i istovremeno zadovoljili europski ciljevi zaštite prirodnih resursa i smanjenja emisija, postoji snažna motivacija za razvoj održivih građevnih rješenja s manjim utjecajem na okoliš, koja su u skladu sa sedmim temeljnim zahtjevom za građevinu – održivim korištenjem prirodnih resursa [8]. S obzirom na to da bilo kakvo poboljšanje cementa, zbog svog dominantnog utjecaja na ugljični otisak može dovesti do značajne uštede, većina istraživanja fokusirana je na razvoj alternativnih veziva za beton (engl. *alternative binders for concrete* - ABC). Na tržištu već postoje mnoge vrste cementa, pogotovo ako se uzme u obzir da postoji ograničena kombinacija materijala koji se upotrebljavaju u industrijskoj proizvodnji cementa. Istodobno, intenzivno se istražuju brojni drugi materijali kao djelomična ili

potpuna zamjena cementa, što bi moglo dovesti do stvaranja golemog broja novih veziva koja bi u nekom trenutku mogla postati dostupna na tržištu. To s jedne strane pruža veliku priliku u ovom dinamičnom području. Međutim, nova se veziva mogu znatno razlikovati od običnog cementa te uzrokovati različita svojstva betona na makroskali. Golem broj kombinacija s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima u usporedbi s običnim cementnim betonom otvara različite znanstvene izazove koje je potrebno riješiti prije uvođenja šire primjene alternativnih veziva u inženjerskoj praksi.

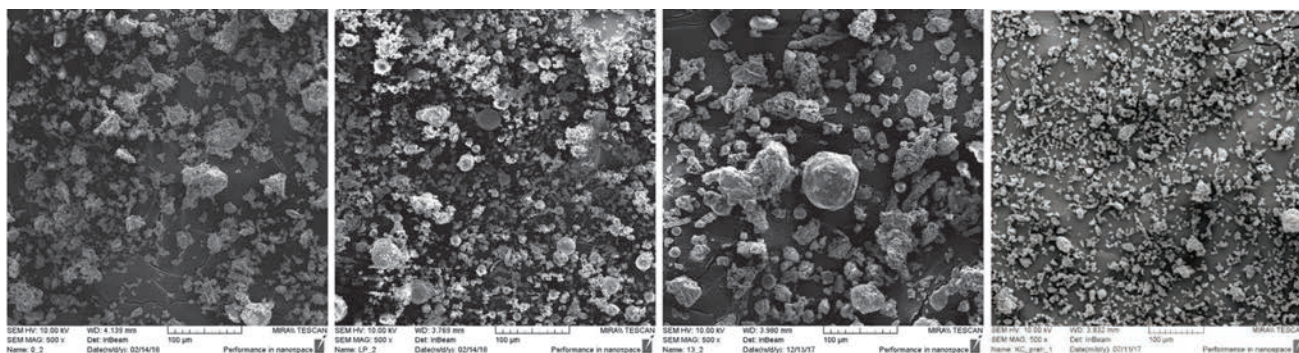
## 2. Mogućnosti

### 2.1. Neka od mogućih alternativnih veziva

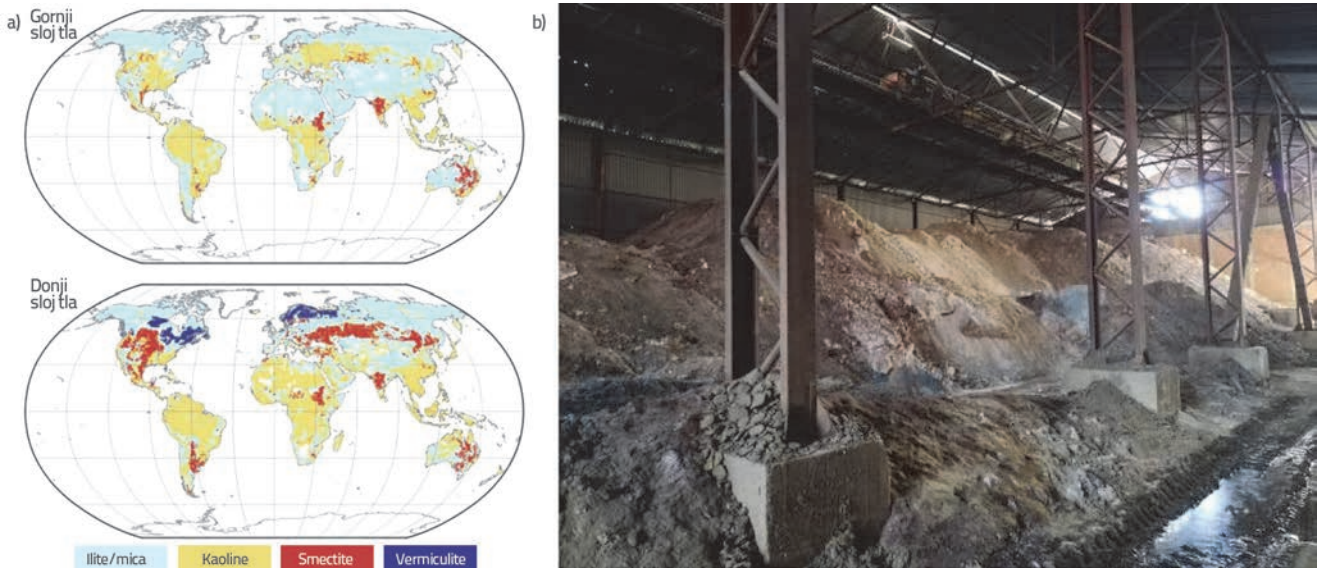
Alternativna veziva za beton predstavljaju novu generaciju građevnih materijala koji su više održivi i ekonomičniji od običnog portlandskog cementa. S obzirom na veliki društveni izazov i golemu količinu dostupnih materijala, očito je da ne postoji jedinstveno rješenje ovog problema i da se moraju mobilizirati sva znanja. Popis potencijalnih ABC veziva neprestano raste, ali neki od najvažnijih potencijalnih materijala, prikazat će se ovdje.

#### 2.1.1. Veziva s velikim udjelom mineralnih dodataka (SCM)

Cement koji sadrži određenu količinu mineralnih dodataka (engl. *supplementary cementitious materials* - SCM) u današnje vrijeme već čini većinu proizvedenih cementnih veziva. U 2015. godini, globalni faktor klinkera procijenjen je na 0,77, što znači da je na ukupno 4200 Mt cementa proizvedenog u toj godini korišteno barem 800 Mt mineralnih dodataka [9]. Kako bi se stvorio još značajniji ekološki učinak, neizbježno je poticati dodavanje veće količine mineralnih dodataka [10], stvarajući veziva na temelju SCM-ova s malom količinom cementa koji se koristi kao aktivator [11]. Kako bi se zadovoljile rastuće potražnje za cementom i betonom, a uzimajući u obzir ograničene količine visokokvalitetnih SCM-ova, istraživanja su usmjerena na alternativne SCM-ove kao što su crveni mulj [11], pepeo drvene biomase [13, 14], bakrena zgura, kalcinirane gline [16],



Slika 1. Usporedba veličine i oblika čestica (s lijeva na desno) cementa, letećeg pepela, pepela drvene biomase i pepela dobivenog spaljivanjem mulja iz uređaja za pročišćavanje voda [15, 19]



Slika 2. a) Raspodjela glinenih minerala po svijetu podudara se s regijama u kojima postoji značajna potreba za gradnjom [24]; b) Odlagalište gline u Topuskom, Hrvatska

vapnenac [17] i njihove inženjerske kombinacije [18]. Glavni izazov je pronaći materijale koji su dostupni u dostatnoj količini, a da imaju poželjna kemijska i fizikalna svojstva za primjenu u cementima (poput veličine čestica prikazane na slici 1.).

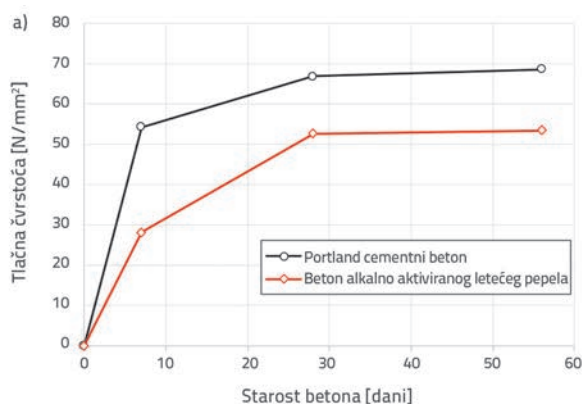
### 2.1.2. Cementi s velikim udjelom vapnenca i kalcinirane gline (LCC)

Vapnenac se odavno upotrebljava kao punilo u cementnoj industriji; međutim, posljednjih godina počeo se sve više koristiti kao djelomična zamjena za obični portlandski cement [20]. Jedna od metoda aktivacije vapnenca je dodavanje reaktivnih materijala s velikim udjelom silicija i aluminija, kao što su kalcinirane gline [21-22]. U zemljama s postojećom keramičkom industrijom zalihe se odgovarajuće gline zasad odlažu kao otpad [23]. Promatrajući kartu na slici 2.a, moguće je primijetiti da su područja bogata glinom koja se može koristiti u cementnoj

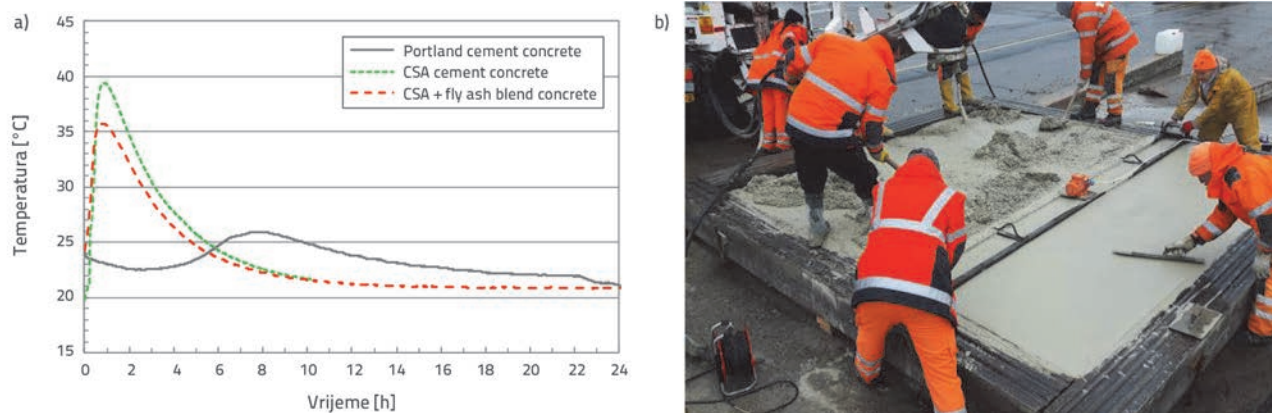
industriji upravo ona područja gdje je prisutna velika potreba za izgradnjom. Ova podudarnost upućuje na zaključak da je u ovakvim slučajevima opravdana veća upotreba gline. Trenutačno se istraživački napori usredotočuju na pronalaženje vrsta gline čijom će se kalcinacijom osigurati najreaktivniji materijal s najmanjim ekološkim otiskom. Odlagalište gline dostupno u Topuskom prikazano je kao primjer na slici 2.b.

### 2.1.3. Alkalnoaktivirani materijali (AAM)

Alkalnoaktivirani materijali predstavljaju bilo koje vezivo dobiveno reakcijom izvora alkalnog metala (aktivatora) s čvrstim silikatnim prahom (prekursor) [25], poput letećeg pepela i zgre visokih peći [26, 27], zgre feronikla [28], crvenog mulja [29], kalcinirane gline [30] te mnogih drugih. Aktivatori su topive tvari koje opskrbljuju katione alkalijskih metala, podižu pH otopine i ubrzavaju otapanje krutog prekursora. Na slici 3.a prikazan je



Slika 3. a) Tlačna čvrstoća OPC betona i alkalnoaktivirane mješavine letećeg pepela i zgre [31]; b) GCI trokatna zgrada Sveučilišta Queensland izvedena alkalnoaktiviranim betonom (geopolimer) [32]



Slika 4. a) Usporedba prirasta temperature portlandcementnog betona, betona sa CSA cementom te betona sa CSA cementom i letećim pepelom tijekom 24 sata [37]; b) Betoniranje betonom pripremljenim sa CSA cementom na uzletno-sletnoj stazi (slika: T. Conjar, TPA)

primjer ispitivanja tlačne čvrstoće betona pripremljenog s 370 kg cementa CEM I na kubični metar betona i s vodocementim omjerom 0,42, u usporedbi s mješavinom letećeg pepela ( $340 \text{ kg/m}^3$ ) i zgure ( $85 \text{ kg/m}^3$ ) aktiviranom vodenim staklom i natrijevim hidroksidom. Kada se uzme u obzir da je druga mješavina potpuno bez cementa, rezultat ispitivanja tlačne čvrstoće nakon 28 dana veći od  $50 \text{ N/mm}^2$  zaista je obećavajući. Na slici 3.b prikazan je primjer korištenja alkalnoaktiviranih materijala u nosivim elementima, na GCI zgradi Sveučilišta u Queenslandu. Izazovi u području upotrebe alkalnoaktiviranih materijala leže u činjenici da su većina aktivatora industrijski proizvedene kemikalije te da zahtijevaju posebnu pažnju tijekom rukovanja. Stoga je potrebno smanjiti količinu aktivatora potrebnih za postizanje zadovoljavajućih svojstava betona. Drugi izazov leži u činjenici da se trenutno najrazvijeniji alkalnoaktivirani materijali baziraju na letećem pepelu i zguri. Općenito je prihvaćeno da su, na globalnoj razini, količine tih materijala nedovoljne kako bi se potrebna količina cementa potpuno zamijenila alkalnoaktiviranim materijalima. Izglednije je da će alkalnoaktivirani materijali ubuduće preuzeti samo dio tržišta održivih građevnih materijala.

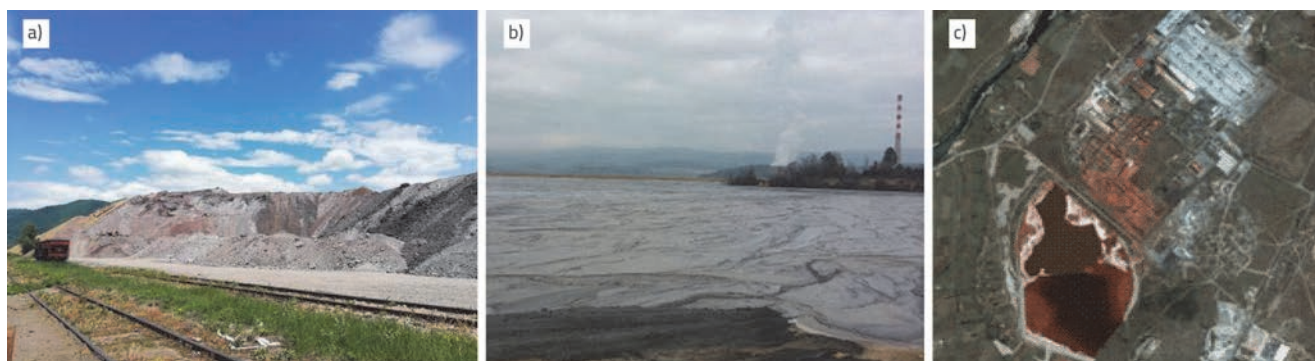
#### 2.1.4. Kalcijev sulfoaluminatni cement (CSA)

Kalcijev sulfoaluminat zasniva se na dvije vrste klinkera: sulfoaluminatni belit i željezonoaluminatni klinker [33, 34], u koji se dodaju različite količine kalcijevog sulfata [35]. CSA cementi zasnivaju se na tri sirovine - vapnencu, boksitu i

kalcijevu sulfatu, a trenutačni napori u istraživanjima usmjereni su na zamjenu nekih od tih materijala industrijskim otpadom i nusproizvodima. Materijali od posebnog interesa su leteći pepeo [36], zgura visokih peći, fosfogips, zgura električnih peći, crveni mulj i desulfurizacijski gips dimnih plinova. CSA cimente karakterizira brzo vezivanje (slika 4.a), te brz prirast čvrstoće, zbog čega su idealni za primjenu gdje je potrebna nosivost u ranim starostima betona, poput uzletno-sletnih staza na aerodromima (slika 4.b).

Tablica 1. Prva procjena dostupnosti relevantnih sekundarnih sirovina za pripremu ABC-a [38, 39]

Tip	Lokacija	Količine
Leteći pepeo	TE Plomin, Hrvatska	70,000 tona/godišnje
	TE Šoštanj, Slovenija	1 milijun tona/godišnje
	TE Nikola Tesla, Srbija	5,5 milijuna tona/godišnje
	TE Kakanj i Tuzla, BiH	800.000 tona/godišnje
Granulirana zgura visoke peći	Zenica, BiH	650.000 tona/godišnje
BOF zgura	Zenica, BiH	150.000 tona/godišnje
Zgura električnih peći	Jesenice, Slovenija	oko 150 kg / 1 toni čelika
	Sisak, Hrvatska	1,5 milijuna tona, odloženo
	Split, Hrvatska	30.000 tona, odloženo
Silicijska prašina	Jajce, BiH	10.000 tona/godišnje
Crveni mulj	Dobro Selo, BiH	10 milijuna tona, odloženo
	Podgorica (KAP), Crna Gora	7 milijuna tona, odloženo
Desulfurizacijski gips dimnih plinova	Slovenija	400,000 tona/godišnje
Fosfogips	Lonjsko polje, Hrvatska	300.000 tona odloženo
Zgura feronikla	Makedonija	1,13 milijuna tona/godišnje
Bakrena zgura	Srbija	23 milijuna tona, odloženo
	Bugarska	700.000 tona/godišnje
Pepeo drvne biomase	Hrvatska	25.414 tona/godišnje
Vapnenac	Hrvatska	oko 150 milijuna tona rezerve
Glina	Hrvatska	oko 4 milijuna tona rezerve



Slika 5. Primjeri ekoloških problema s industrijskim otpadnim materijalima: a) odlagalište zgure, b) odlagalište letećeg pepela, c) odlagalište crvenog mulja

## 2.2. Dostupnost sirovina u regiji

Da bi se upotrijebili kao sirovina, alternativni materijali za veziva trebaju imati svojstva kompatibilna cementu, poput raspodjele veličina čestica, kemijski sastav i topivost / stabilnost u vodi. Budući da se cement u osnovi sastoji od silicijevog, aluminijevog, željeznog, kalcijevog, natrijevog, kalijevog i magnezijevog oksida, upravo su od interesa materijali s velikim udjelom tih oksida i s mogućnošću stvaranja hidrata s cementnim svojstvima. U potrazi za potencijalnim izvorima sastavnih materijala postaje očito da postoje brojne industrije koje stvaraju upravo nusproizvode i otpadne materijale s takvim svojstvima.

Kao prvi korak razvoja ABC-a s regionalnim materijalima, potrebno je identificirati potencijalne izvore materijala. Prva procjena raspoloživosti relevantnih sekundarnih sirovina u regiji i identificiranih industrija prikazana je u tablici 1.

Identificirani materijali za navedene industrije u regiji sada predstavljaju ekološko opterećenje budući da se uglavnom

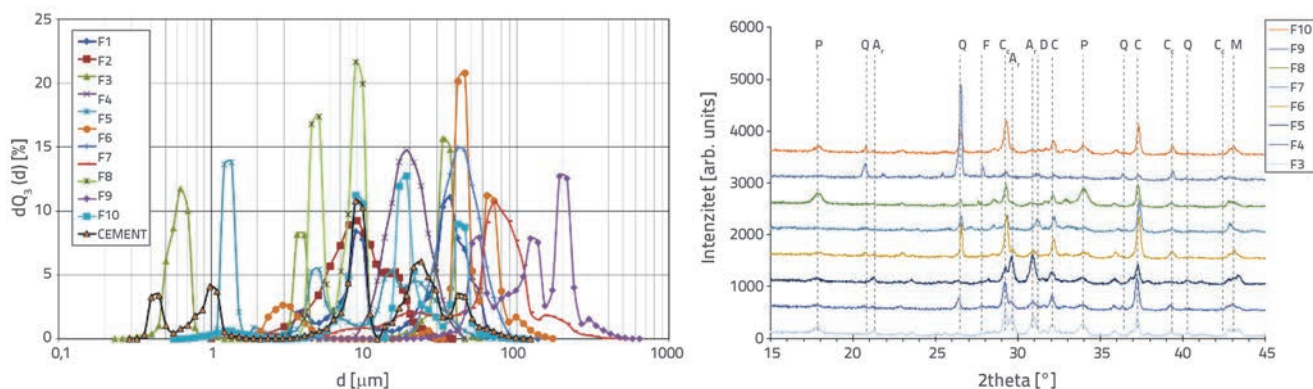
odlažu u blizini postrojenja. Uskoro će ta odlagališta postati ne samo ekološki nego i ekonomski teret. Nadalje, postoje brojni primjeri ekoloških katastrofa koje nastaju zbog slabo kontroliranog odlaganja, a jedan od novijih je izlivanje crvenog mulja oko sela u Mađarskoj [40]. Pronalaženjem mogućih primjena industrijskih otpadnih materijala kao sirovina za pripremu alternativnih veziva za beton, mogu se izbjeći ekološki problemi (koji bi mogli dovesti do ekoloških katastrofa) i veliki troškovi odlaganja (koji bi mogli dovesti do povećanja troškova energije ili materijala). Primjeri odlagališta sirovina dobivenih kao nusproizvoda prikazani su na slikama 5.a, 5.b i 5.c.

## 2.3. Povezivanje dostupnosti s mogućom primjenom u alternativnim vezivima

Pregled u tablici 1. daje polazište u identifikaciji odgovarajućih tokova otpada i njihovih procijenjenih količina koje se generiraju svake godine. Kako bi se osigurala izvedivost primjene

Tablica 2. Relativna dostupnost sirovina u regiji i njihova moguća primjena

Vrsta sirovine	Relativna dostupnost u regiji			Moguća alternativna veziva			
				SCM	AAM	CSA	LCC
Leteći pepeo				x	x	x	
Granulirana zgura visoke peći				x	x	x	
BOF zgura				x	x	x	
Zgura električnih peći				x	x	x	
Silicijska prašina				x			x
Crveni mulj				x	x	x	x
Desulfurizacijski gips dimnih plinova						x	
Fosfogips						x	
Zgura feronikla				x	x	x	
Bakrena zgura				x	x		
Pepeo drvine biomase				x	x		
Vapnenac				x			x
Glina				x			x



Slika 6. Karakterizacija pepela drvene biomase (WBA-F): a) raspodjela veličine čestica WBA-F i cementa, b) XRD analiza WBA-F (Cc - kalcijevkarbonat  $\text{CaCO}_3$ ; Q - kvarc  $\text{Si}_2\text{O}_2$ , C - kalcijevoksid  $\text{CaO}$ ; M - periklase  $\text{MgO}$ ; F - fairchildit  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ; Ar - arcanit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; P - portlandit  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ) [42]

određenog nusproizvoda na industrijskoj razini, potrebno je povezati dostupne količine materijala s njihovom potencijalnom primjenom u alternativnim vezivima. Tablica 2. donosi upravo takvu poveznicu između dostupnih materijala i njihove moguće upotrebe.

Iz tablice je očito da su leteći pepeo, bakrena zgura i zgura iz visoke peći trenutno dostupni u znatnim količinama u regiji jugoistočne Europe, te da se istovremeno mogu koristiti u pripremi različitih veziva. Zgure će i ubuduće biti dostupne, jer proizvodnja čelika i bakra u navedenim područjima uspješno posluje. Dostupnost letećeg pepela u budućnosti bi mogla biti ograničena, zbog europskih najava ukidanja ugljena u elektroenergetskim sektorima [41]. Crveni mulj je u regiji dostupan u vrlo značajnim količinama, te bi primjena ovog materijala trebala privući više pozornosti u regiji, posebno gledajući na svestrane mogućnosti njegove upotrebe. Konačno, vapnenac i glina dostupni su u obilnim količinama u regiji te zasigurno predstavljaju kombinaciju koja će u budućnosti preuzeti veći udio tržišta alternativnih veziva.

### 3. Izazovi

#### 3.1. Pomicanje zamjene cementa iznad 10 % - važnost razumijevanja mikrostrukture

Mnogi materijali se mogu upotrijebiti kao dodatak cementu ili njegova zamjena u količinama od 5 do 10 % s ograničenim ili neznačajnim utjecajem na svojstva betona. Međutim, kako bi se povećale količine zamjene i postigao značajniji ekološki utjecaj, presudno je razumijevanje procesa aktivacije i kontrola reaktivnosti otpadnih materijala [9]. Samo uz potpuno razumijevanje pucolanske reaktivnosti, reakcije hidratacije te vrsta i svojstava faza nastalih tijekom reakcije mogu se na željeni način modificirati i kontrolirati procesi vezivanja i očvršćivanja te postići velike ili cjelokupne zamjene cementa. Zbog relativno ograničene kombinacije kemijskih sastava, moguće je razviti generičke pristupe ispitivanja alternativnih materijala i procjene

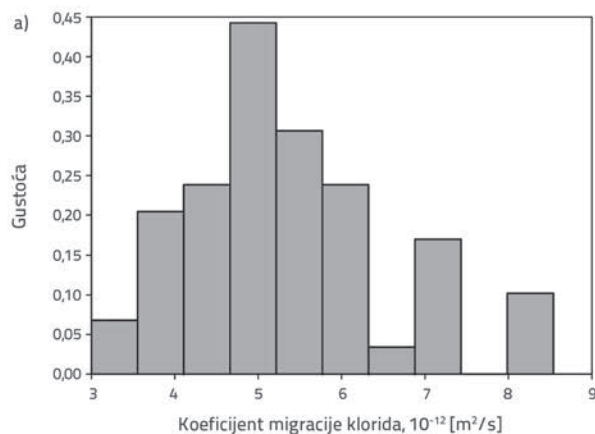
njihovog potencijala za uporabu kao mineralnih dodataka. Na takav način može se postići brži i značajniji skok u znanju i cjelovita primjena u praksi. Prvi korak u primjeni generičkog pristupa zamjeni cementa svakako je detaljna kemijska i fizikalna karakterizacija sirovina. Primjer takve karakterizacije prikazan je na slici 6.a i 6.b, a prikazuje raspodjelu veličine čestica i mineraloški sastav različitih vrsta pepela drvene biomase. Ta je karakterizacija napravljena u okviru istraživačkog projekta „Transformacija pepela iz drvene biomase u otporne građevne kompozite, TAREC<sup>2</sup>“, financiranim od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Na osnovi detaljne karakterizacije sirovina može se napraviti preliminarno rangiranje, što može pomoći usmjeriti detaljnije istraživanje na najperspektivnije materijale. Primjeri takvog rangiranja mogu se naći u radu [42].

#### 3.2. Primjena unatoč normama - važnost koncepta ekvivalentnih svojstava

Trenutačno je projektiranje trajnosti betona temeljeno na preskriptivnom pristupu, što je i jedini normirani pristup u normi EN 206. Nedostatak preskriptivnog pristupa trajnosti betona je u tome što su svojstva trajnosti određena na temelju zahtjeva za sastavnim materijalima, tehnologijom građenja i njege, bez propisivanja točnog svojstva trajnosti, metode ispitivanja i ograničavanja vrijednosti za određena svojstva materijala. Nadalje, u normi nije dan postupak izračuna ako je potrebna duža uporabljivost građevine, primjerice u slučaju infrastrukturnih građevina s potrebnim uporabnom uporabljivošću više od 100 godina. Postupak sukladnosti betona na mjestu ugradnje temelji se samo na procjeni tlačne čvrstoće, jer je gotovo nemoguće učinkovito kontrolirati većinu propisanih graničnih vrijednosti. No, još je problematičnije to što se preskriptivnim pristupom ne uzima u obzir da različite vrste veziva imaju različita svojstva, čime se pristup ne može primijeniti za nove materijale poput alternativnih veziva.

Suprotno preskriptivnom pristupu, pristup baziran na pokazateljima trajnosti sastoji se od propisivanja svojstava



Slika 7. a) Histogram postignutih vrijednosti koeficijenta migracije klorida, dobivenih na uzorcima uzetim tijekom potvrđivanja sukladnosti betona tijekom gradnje Nove luke Gaženica [45], b) Nova luka Gaženica tijekom gradnje, s gradom Zadrom u pozadini

betona koja se mogu dokazati u laboratoriju i na mjestu ugradnje te se stoga mogu koristiti tijekom gradnje kao dio kontrole kvalitete i sukladnosti betona [43, 44]. Pokazatelji trajnosti propisani su projektom Nove luke Gaženica te su kontinuirano provjeravani tijekom izgradnje luke [45]. Primjer na slici 7.a prikazuje statističku raspodjelu vrijednosti koeficijenta migracije klorida dobivenih na 53 uzorka pripremljenih tijekom betoniranja armiranobetonskih elemenata. U ovom su projektu propisane vrijednosti koeficijenta migracije klorida za elemente u rasponu od 5 do  $10 \times 10^{-12} m^2/s$ . Slika također pokazuje da je postignuta kvaliteta betona u granicama propisanih vrijednosti pa se može zaključiti da postignuto svojstvo propusnosti udovoljava propisanom svojstvu propusnosti betona.

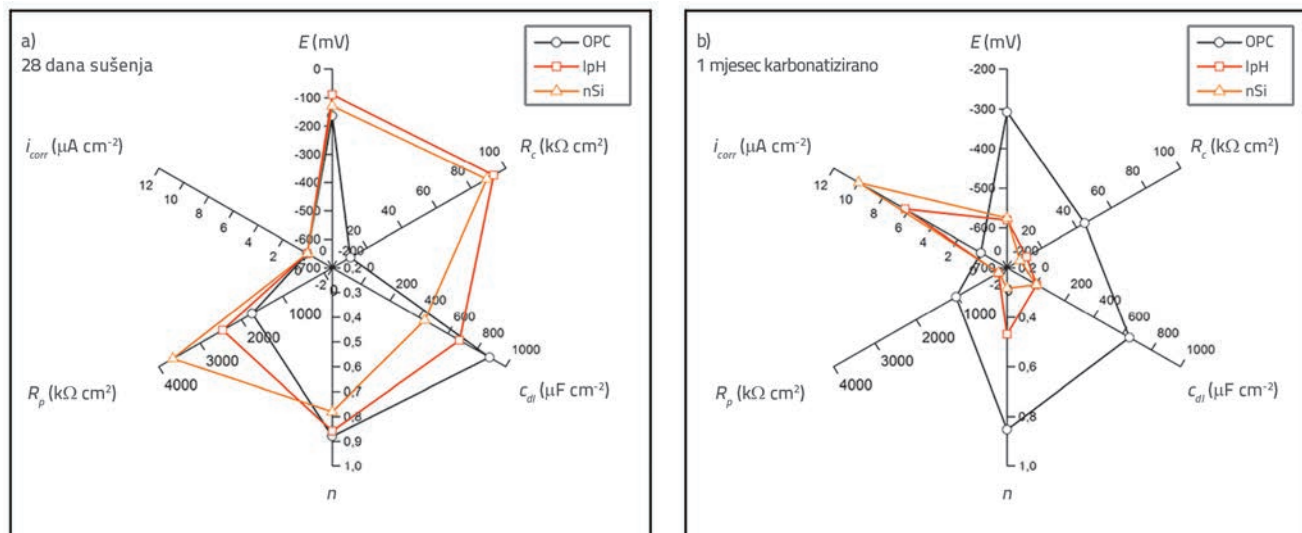
Pristup projektiranja trajnosti na osnovi svojstava, umjesto preskriptivnog projektiranja, omogućio bi u praksi veću zamjenu cementa različitim alternativnim materijalima. Korak prema tome je tzv. koncept ekvivalentnih svojstava betona (engl. *Equivalent Concrete Performance Concept*, ECPC) [46]. ECPC dopušta izmjene zahtjeva za minimalnim udjelom cementa i maksimalnim vodocementnim omjerom za beton u različitim razredima okoliša, kada se koristi kombinacija određenog dodatka i cementa. Navedenim konceptom potrebno je dokazati da alternativni beton ima jednaka svojstva kao i referentni beton za odgovarajući razred izloženosti, posebno u pogledu njegove interakcije s okolišem i trajnosti. Da bi se ECPC uspostavio u praksi, metode za ispitivanje trajnosti betona trebaju se standardizirati i utvrditi granične vrijednosti svojstava za različite razrede izloženosti okolišu, što se za sada ne primjenjuje u potpunosti na europskoj razini čak ni za tradicionalni OPC beton. Uz to, da bi ECPC bio primjenjiv za alternativna veziva, potrebno je osigurati da dobro utvrđene metode ispitivanja za OPC beton daju realne rezultate za alternativna veziva te da se s određenom razinom pouzdanosti može predvidjeti ponašanje alternativnih materijala u stvarnim agresivnim okolišima.

### 3.3. Dugotrajna održivost - koliko su zaista trajna alternativna veziva?

Betoni na bazi alternativnih veziva imaju u usporedbi s običnim portlandskim cementom različita fizikalna svojstva (strukturu pora, povezanost pora) i kemijska svojstva (pH, sastav proizvoda hidratacije). Stoga je pitanje mogu li modeli fizikalne, kemijske i mehaničke degradacije, koji su dobro uspostavljeni za OPC, objasniti mikrostrukturne promjene betona s alternativnim vezivima tijekom izloženosti u agresivnom okolišu.

Savršen primjer za to je karbonatizacija betona na bazi alternativnih veziva. Poznato je da karbonatizacija utječe na trajnost armiranobetonskih konstrukcija jer dovodi do gubitka alkalnosti betona i, posljedično, do povećane osjetljivosti armature u betonu na koroziju. Doduše, u klasičnom OPC betonu karbonatizacija betona uglavnom uzrokuje dekalifikaciju portlandita, a ako je portlandit dostupan u dovoljnoj količini, karbonatizacija je dovoljno spora da ne utječe značajno na svojstva betona. Suprotno tome, u vezivima koja sadrže malo portlandita ili ga uopće ne sadrže, dolazi do karbonatizacije ostalih proizvoda hidratacije, što dovodi do promjena poroznosti, svojstva trajnosti i mehaničkih svojstava te povećava rizik od korozije armature [47]. Primjer naveden na slici 8. pokazuje promjene korozijskih parametara čelika u nekarbonatiziranom betonu nakon 28 dana njege (slika 8.a) i u karbonatiziranom betonu nakon jednog mjeseca ubrzane karbonatizacije (slika 8.b, jasno pokazujući promjenu korozijskog ponašanja armature u vezivima s niskim pH nakon karbonatizacije).

Za razliku od portlandskog cementa, iskustvo s alternativnim vezivima ne obuhvaća razdoblje dulje od 50 godina te se njihovo dugoročno ponašanje u agresivnom okolišu ne može procijeniti na temelju iscrpnih terenskih ispitivanja. Stoga je postalo očigledno da je, za stjecanje određenog znanja o njihovom očekivanom ponašanju u okolišu, ključno razumjeti njihovu degradaciju s nanorazine i mikroskopske razine, ali i dokazati njihovo ponašanje u realnom okolišu koristeći ispitna polja i simulacijske modele. Primjer jednog takvog polja ispod Krčkog



Slika 8. Pregled korozivskih parametara armature u betonu u tri različita morta: a) nakon 28 dana njege; b) nakon mjesec dana ubrzane korozije [47]



Slika 9. Ispitno polje s izloženim stupovima ispod Krčkog mosta, na kojem su izložene različite vrste nehrđajućih čelika u stvarnom morskom okolišu tijekom zadnjih 10 godina [48]

mosta prikazan je na slici 9. Ispitno polje je korišteno za procjenu dugoročne otpornosti nehrđajućeg čelika na koroziju. Sličan pristup treba usvojiti i u slučaju alternativnih materijala, kako bi se moglo pratiti njihovo ponašanje u stvarnom okruženju. U projektima koji su u tijeku ispitno će polje biti korišteno za istraživanje različitih veziva kako bi se moglo pratiti njihovo ponašanje u stvarnom okolišu.

#### 4. Prilike za istraživanja

Različita alternativna veziva imaju različita kemijska i fizikalna svojstva u usporedbi s portlandskim cementom, što dovodi do nekih specifičnih izazova za svaku vrstu veziva. Neki od tih izazova za svako vezivo spomenuto u radu (veziva s velikim udjelom mineralnih dodataka, SCM; cementi s velikim udjelom vapnenca i kalcinirane gline, LCC; alkalno aktivirani materijali, AAM, kalcijev sulfoaluminatni cement, CSA) prikazani su u tablici 3. Specifični izazovi grupirani su u tri kategorije:

- izazovi povezani sa sastavom, koji se istražuju uz pomoć analize mikrostrukture,
- izazovi povezani s praktičnom primjenom specifičnih veziva, koji se uglavnom odnose na prepreke prodiranju alternativnog veziva na tržište ili na specifična pitanja primjene koja proizlaze iz makrosvojstava veziva,
- izazovi povezani s dugoročnom održivošću veziva u realnom okolišu, koji se istražuju koristeći studije trajnosti.

Za svaki pojedini izazov istaknut u tablici 3. preporučena je literatura za daljnje proučavanje. Zajedno, sve preporučene studije daju pregled sadašnjih istraživačkih napora na polju alternativnih veziva za beton.

Za rješavanje izazova istaknutih u tablici 3. najvažnija je koordinacija i sinergija između različitih istraživačkih skupina.



Tablica 3. Specifični znanstveni izazovi za različite vrste alternativnih veziva

Vrsta veziva	IZAZOVI		
	Sastav	Primjena u praksi	Trajnost
SCM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- shvatiti sinergijski učinak različitih mineralnih dodataka [49]</li> <li>- shvatiti pucolansku / hidrauličku reaktivnost različitih mineralnih dodataka [9]</li> <li>- razviti / potvrditi / standardizirati metode za određivanje pucolanske / hidrauličke / kemijske reaktivnosti [50]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- razriješiti zakonske poteškoće prilikom uvoza / izvoza i prijevoza nusproizvoda, označenih kao otpad [51, 52]</li> <li>- uzeti u obzir nestabilnu kvalitetu dostupnih materijala [53]</li> <li>- osigurati stabilnu količinu dostupnih materijala [54]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- istražiti utjecaj karbonatizacije na strukturu pora i prodor fluida [55]</li> <li>- istražiti otpornost na niske temperature (smrzavanje / odmrzavanje) [56]</li> </ul>
LCC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- shvatiti utjecaj vapnenca, osim utjecaja na popunjavanje pora [57]</li> <li>- otkriti potencijal vrsta glina s manjim udjelom kaolinita, koje su dostupne širom svijeta [58]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- usporediti ekološki učinak tijekom ukupnog životnog ciklusa proizvodnje opeke i cementa [59, 60]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- razumjeti razloge primijećenih poboljšanja u otpornosti na prodor fluida [61]</li> </ul>
AAM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- smanjiti potrebnu količinu aktivatora [62, 63]</li> <li>- pronaći alternativne (otpadne) materijale kao aktivatore [64, 65]</li> <li>- razviti hibridne sustave cement-alkaliji [66]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- razriješiti regulatorne i sigurnosne prepreke za prodor na tržište [67]</li> <li>- potvrditi primjenjivost postojećih ili razviti nove norme za ispitivanje trajnosti [68]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- istražiti efloroscenciju / izluživanje [69]</li> <li>- istražiti utjecaj na korozijsko ponašanje čelika (pasivnost, inicijacija i propagacija korozije) [70]</li> </ul>
CSA	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pronaći izvore boksita dostupne u dostatnim količinama [71]</li> <li>- optimizirati klinkere s određenim sastavom i inženjerskim svojstvima [72]</li> <li>- shvatiti utjecaj mineralnih dodataka [73]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- uzeti u obzir vrlo brzo vezivanje, koje je prednost u nekim specifičnim primjenama, ali uzrokuje i određena ograničenja (npr. kod betoniranja s velikim količinama betona, kod prijevoza, kod pumpanja betona i slično) [74]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- istražiti dugotrajne deformacije [75]</li> <li>- istražiti utjecaj razlika u strukturi pora u odnosu na portlandski cement na svojstva prodora fluida [76]</li> </ul>

Neki od tih izazova rješavat će se u sljedećim godinama kroz projekte koji se upravo provode na Zavodu za materijale Građevnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i financiraju se iz hrvatskih, švicarskih i europskih fondova. Projekti između ostaloga uključuju osnivanje istraživačke skupine i laboratorija za napredna istraživanja održivih materijala.

## 5. Zaključak

Pregled predstavljen u ovom radu jasno pokazuje da u južnoj i istočnoj Europi postoje određene mogućnosti za razvoj alternativnih veziva u betonu. Trenutačno postoje brojne vrste sirovina i nusproizvoda koji se razmatraju kao mineralni dodatci u cementu. Istodobno se razvija nekoliko različitih vrsta veziva koja imaju različite sastave i svojstva. Sve to dovodi do niza mogućih rješenja kada je u pitanju društveni izazov smanjenja ekološkog utjecaja betonske industrije. Međutim, za značajniju primjenu alternativnih veziva u praksi mora se razmatrati nekoliko izazova na sustavniji i koordiniraniji način. Među glavnim izazovima koji su prepoznati u ovom radu su: važnost analiziranja mikrostrukture za veće razine zamjene cementa, važnost primjene projektiranja trajnosti betona na osnovi svojstava i važnost analize trajnosti alternativnih materijala za

osiguranje njihove dugoročne održivosti. Ti izazovi zajednički pružaju brojne istraživačke perspektive u idućem razdoblju za istraživače u južnoj i istočnoj Europi i šire. Međutim, jedini način rješavanja tih izazova i odgovaranja na istraživačke potrebe na učinkovit i održiv način jest koordinacija i sinergija između različitih istraživačkih skupina.

## Zahvala

Dijelovi ovoga rada provedeni su u sklopu aktivnosti na sljedećim projektima: "Advanced Low CO<sub>2</sub> Cementitious Materials, ACT" (No 180590), financiranog u okviru Hrvatsko-švicarskog istraživačkog programa Hrvatske zaklade za znanost i Švicarske nacionalne zaklade za znanost putem sredstava Švicarsko-hrvatskog programa suradnje; "Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću, TAREC<sup>2</sup>" (IP-2016-06-7701) i "Alternativna veziva za beton: razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti, ABC" (UIP-05-2017), koji su financirani od strane Hrvatske zaklade za znanost, te "PhD Training Network on Durable, Reliable and Sustainable Structures with Alkali-Activated Materials, DuRSAAM", financiran od strane Europske komisije kroz H2020-MSCA-ITN-2018- 813596.

## LITERATURA

- [1] World Business Council for Sustainable Development: Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> Performance- Getting the Numbers Right, Geneva, 2009.
- [2] Schokker, A.J., Green, U.S., Burg, R.G., Mlutkowski, K.P., Jay, R.M.: The Sustainable Concrete Guide Applications Production. U.S. Green Concrete Council, 2010.
- [3] T. E. C. A. CEMBUREAU, World Statistical Review 1996-2008 Cement Production, Trade, Consumption Data, 2010.
- [4] CEMBUREAU, Activity Report 2015, 2015.
- [5] Fao, Food wastage footprint. Impacts on natural resources. Summary Report. 2013.
- [6] Gartner E.M., Macphee, D.E.: A physico-chemical basis for novel cementitious binders, *Cem. Concr. Res.*, 41(2011) 7, pp. 736-749.
- [7] Provis, J.L.: Green concrete or red herring? - future of alkali-activated materials, *Adv. Appl. Ceram.*, 113 (2014) 8, pp. 1743676114Y.000.
- [8] EU Office, Regulation of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC with EEA relevance, *Off. J. Eur. Union*, 305 (2011), pp. 43-88.
- [9] Snellings, R.: Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, *RILEM Tech. Lett.*, 1 (2016), pp. 50.
- [10] Celik, K., Meral, C., Mancio, M., Mehta, P.K., Monteiro, P.J. M.: A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash, *Construction and Building Materials*, 2013.
- [11] Serdar, M., Biljecki, I., Bjegovic, D.: High-Performance Concrete Incorporating Locally Available Industrial By-Products, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29 (2017) 3, pp. 1-8.
- [12] Ribeiro, D.V., Labrincha, J.A., Morelli, M.R.: Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1, pp. 124-133.
- [13] Carević, I., Banjad Pečur, I., Štirmer, N.: Utilization of Wood Biomass Ash (WBA) in the Cement Composites, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Bio-based Building Materials & 1<sup>st</sup> Conference on Ecological valorisation of Granular and Fibrous materials*, Clermont-Ferrand, France, pp. 196-201, 2017.
- [14] Štirmer, N., Carević, I., Šantek Bajto, J., Kostanić Jurić, K.: Physical Properties of Cement Pastes with Different Wood Biomass Ash Contents, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Innovation in Low-Carbon Cement & Concrete Technology*, University College London, 2019.
- [15] Nakić, D., Vouk, D., Štirmer, N., Serdar, M.: Management of sewage sludge – new possibilities involving partial cement replacement, *GRAĐEVINAR*, 70 (2018) 4, pp. 277-286, <https://doi.org/10.14256/JCE.2164.2017>
- [16] Tironi, A., Castellano, C.C., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F.: Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties, *Constr. Build. Mater.*, 64 (2014), pp. 215-221.
- [17] Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K.: Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 12, pp. 1579-1589.
- [18] Gao Y., De Schutter G., Ye G., Huang H., Tan Z., Wu, K.: Characterization of ITZ in ternary blended cementitious composites: Experiment and simulation, *Constr. Build. Mater.*, 41 (2013), pp. 742-750.
- [19] Štirmer, N., Carević, I., Serdar, M., Ukrainczyk, N., Koenders, E., Šegon, V.: Characterisation of wood biomass ash, report, project TAREC2, Croatian Science Foundation, HRZZ IP-06-2016, University of Zagreb Faculty of Civil Engineering, 2018
- [20] De Weerd, K., Ben Haha, K., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B.: Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash," *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 3, pp. 279-291.
- [21] Hajjaji, M., Mleza, Y.: Hydrated burnt clay-lime mixes: Effects of curing time and lime addition, *Appl. Clay Sci.*, 2014.
- [22] Ambroise, J., Murat, M., Pera, J.: Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders, *Cem. Concr. Res.*, 15 (1985) C, pp. 83-88.
- [23] Scrivener, K.L., John, V.M., Gartner, E.M.: Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub>, Cement-based materials industry, 2016.
- [24] Alto, A., Wagai, R.: Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies, *Scientific Data*, 4 (2017), <https://doi.org/10.1038/sdata.2017.103>
- [25] Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J.: Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, *RILEM TC 224-AAM*, 2014.
- [26] He, J., Jie Y., Zhang, J., Yu, Y., Zhang, G.: Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites, *Cem. Concr. Compos.*, 37 (2013), pp. 108-118.
- [27] Myers, R.J., Bernal, S.A., Provis, J.L.: Phase diagrams for alkali-activated slag binders, *Cem. Concr. Res.*, 95 (2017), pp. 30-38
- [28] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V.: Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 9, pp. 3073-3082.
- [29] Zhang, Z., Wang, H., Zhu, Y., Reid, A., Provis, J.L., Bullen, F.: Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis, *Appl. Clay Sci.*, 88-89 (2014), pp. 194-201.
- [30] Juenger, M.C.G., Winnefeld, F., Provis, J.L., Ideker, J.H.: Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2001) 12, pp. 1232-1243.
- [31] Vladić Kancir, I.: Optimisation of alkali-activated binders based on locally available materials, Master thesis, Faculty of Civil Engineering, University of Zagreb, 2018.
- [32] <https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>
- [33] Hargis, C.W., Telesca, A., Monteiro, P.J.M.: Calcium sulfoaluminate (Ye'elime) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.*, 65 (2014), pp. 15-20.
- [34] Chen, I.A., Hargis, C.W., Juenger, M.C.G.: Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012), pp. 51-60.
- [35] Martin, L.H.J., Winnefeld, F., Tschopp E., Muller, C.J., Lothenbach, B.: Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.*, 95 (2017), pp. 152-163.
- [36] Anić-Božić, A.: Mechanical, durability and deformation properties of concrete based on calcium sulfoaluminate cement, Master thesis, Faculty of Civil Engineering, University of Zagreb, 2018.

- [37] Bjegović, D., Serdar, M.: Alternative materials in sustainable construction, in Proceedings of the 1st International Conference CoMS\_2017, pp. 8-24, 2017.
- [38] Milovanović, B., Štirmer, N., Carević, I., Baričević, A.: Wood biomass ash as a raw material in the concrete industry, *Gradjevinar* 71 (2019) 6, pp.505-514
- [39] Anton, Á.D., Klebercz, O., Magyar, Á., Burke, I.T., Jarvis, A.P., Gruiz, K., Mayes, W.M.: Geochemical recovery of the Torna-Marcal river system after the Ajka red mud spill, Hungary, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16 (2014) 12, pp. 2677-2685.
- [40] <https://climateanalytics.org/media/eu-coalstresstest-report-2017.pdf>
- [41] Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N.: Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials, *Journal of Cleaner Production*, 229 (2019), pp. 1045-1064
- [42] Beushausen, H., Torrent, R., Alexander, M.G.: Performance-based approaches for concrete durability: State of the art and future research needs, *Cem. Concr. Res.*, 119 (2019), pp. 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.01.003>.
- [43] Bjegović, D., Serdar, M., Oslaković, I.S., Jacobs, F., Beushausen, H., Andrade, C., Monteiro, A.V., Paulini, P., Nanukuttan, S.: Test Methods for Concrete Durability Indicators // Performance-Based Specifications and Control of Concrete Durability, State-of-the-Art Report RILEM TC 230-PSC / Beushausen, Hans , Fernandez Luco, Luis (ur.). Dordrecht, Heidelberg, New York, London : Springer Netherlands, pp. 51-105, 2015.
- [44] Serdar, M., Peric, V., Bjegovic, D.: Compliance assessment of durability indicators on new Port of Gazenica, Performance-based approaches for concrete structures, (ed. Beushausen, H.), Cape Town, 2016.
- [45] Breitenbücher, R.: Revision of EN 206-1: what will be modified?, XVI ERMCO Congress - Verona, 21-22 June 2012
- [46] Serdar, M., Poyet, S., L'Hostis, V., Bjegović, D.: Carbonation of low-alkalinity mortars: Influence on corrosion of steel and on mortar microstructure, *Cement and concrete research: including Advanced cement based materials*, 101 (2017), pp. 33-45
- [47] Serdar, M., Bjegović, D.: Performance of concrete reinforced with corrosion resistant steels exposed to real marine environment, International Conference on Materials - corrosion, heat treatment, testing and tribology, Zadar, 2017
- [48] Gardner, L.J., Bernal, S.A., Walling, S.A., Corkhill, C.L., Provis, J.L., Hyatt, N.C.: Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag, *Cem. Concr. Res.*, 74 (2015), pp. 78-87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.015>.
- [49] Li, X., Snellings, R., Antoni, M., Alderete, N.M., Ben Haha, M., Bishnoi, S., Cizer, O., Cyr, M., De Weerd, K., Dhandapani, Y., Duchesne, J., Haufe, J., Hooton, J., Juenger, M., Kamali-Bernard, S., Kramar, S., Marroccoli, M., Joseph, A.M., Parashar, A., Patapy, C., Provis, J.L., Sabio S., Santhanam, M., Steger, L., Sui, T., Telesca, A., Vollpracht A., Vargas, F., Walkley, B., Winnefeld, F., Ye G., Zajac, M., Zhang, S., Scrivener, K.L.: Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1, *Mater. Struct.*, 51 (2018) 151, <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1269-x>.
- [50] Yin, K., Ahamed, A., Lisak, G.: Environmental perspectives of recycling various combustion ashes in cement production - A review, *Waste Manag.*, 78 (2018), pp. 401-416. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.012>.
- [51] REGULATION (EC) No 1907/2006 Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)
- [52] Vassilev, S.V., Vassileva, C.G.: Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview, *FUEL*, 181 (2016), pp. 1-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>.
- [53] Giergiczny, Z.: Fly ash and slag, 124 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>.
- [54] Dutzer, V., Dridi, W., Poyet, S., Le Bescep, P., Bourbon, X.: The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 123 (2019), pp. 105795. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105795>.
- [55] Adu-Amankwah, S., Zajac, M., Skocek J., Ben Haha, M., Black, L.: Relationship between cement composition and the freeze-thaw resistance of concretes, *Adv. Cem. Res.*, 30 (2018), pp. 387-397. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00138>.
- [56] Tri, Q., Maes N., Jacques, D., Bruneel, E., Van, Driessche I., Ye, G., De Schutter, G.: Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO2 pressure conditions, *Constr. Build. Mater.*, 82 (2015), pp. 376-390. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.093>.
- [57] Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., Maity S.: Calcined clay limestone cements (LC3), *Cem. Concr. Res.*, 114 (2018), pp. 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [58] Cancio, Y., Heierli, U., Favier, A.R., Machado, R.S., Scrivener, K.L., Fernando, J., Hernández, M., Habert, G.: Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies, *Development Engineering*, 2 (2017), pp. 82-91, <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>.
- [59] Sanchez Barriel, S.: Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba, *Journal of Cleaner Production*, 124 (2016), pp. 361-369, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.125>.
- [60] Avet, F., Boehm-Courjault, E., Scrivener, K.: Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC 3), *Cem. Concr. Res.*, 115 (2019), pp. 70-79, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.011>
- [61] Part, W.K., Ramli, M., Cheah, C.B.: An Overview on the Influence of Various Factors on the Properties of Geopolymer Concrete Derived From Industrial Byproducts, *Construction and Building Materials*, 77 (2015), pp. 370-395. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804524-4.00011-7>.
- [62] Jiao, Z., Wang, Y., Zheng, W., Huang, W.: Effect of Dosage of Alkaline Activator on the Properties of Alkali-Activated Slag Pastes, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018 (2018), pp. 10-12.
- [63] Buchwald, A., Schulz, M.: Alkali-activated binders by use of industrial by-products, *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005), pp. 968-973. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.019>.
- [64] Puertas, F., Torres-Carrasco, M.: Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation, *Cement and Concrete Research*, 57 (2014), pp. 95-104
- [65] Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C.: Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 78 (2015), pp. 110-125, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
- [66] Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, *Minerals Engineering*, 29 (2012), pp. 89-104, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804524-4.00010-5>.
- [67] Provis, J.L., Winnefeld, F.: Outcomes of the round robin tests of RILEM TC 247-DTA on the durability of alkali-activated concrete, *MATEC Web Conf.*, 199 (2018), <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819902024>.

- [68] Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H.: Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence, *Cem. Concr. Res.*, 64 (2014), pp. 30-41, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>.
- [69] Mundra, S., Bernal, S.A., Criado, M., Hlaváček, P., Ebell, G., Reinemann, S., Gluth, G.J.G., Provis, J.: Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials, *RILEM Tech. Lett.*, 2 (2017), pp. 33, <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.39>.
- [70] Biernacki, J.J., Bullard, J.W., Sant, G., Banthia, N., Glasser, N.P., Jones, S., Ley, T., Livingston, R., Nicoleau, L., Olek, J., Sanchez, F., Shahsavari, R., Stutzman, R.E.: *Cements in the 21<sup>st</sup> Century: Challenges, Perspectives and Opportunities*, 100 (2017), pp. 2746-2773, <https://doi.org/10.1111/jace.14948>.
- [71] Bullerjahn, F., Schmitt, D., Ben Haha, M.: Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of ( ternesite ) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, *Cem. Concr. Res.*, 59 (2014), pp. 87-95, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.004>.
- [72] Bertola, F., Gastaldi, D., Canonico, F., Paul, G.: CSA and slag: towards CSA composite binders, *Adv. Cem. Res.*, 31 (2018), pp. 147-158, <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00105>.
- [73] Gwon, S., Jang, S.Y., Shin, M.: Combined effects of set retarders and polymer powder on the properties of calcium sulfoaluminate blended cement systems, *Materials (Basel)*, 11 (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11050825>.
- [74] Colonna, D., Leone, M., Aiello, M.A., Tortelli, A., Marchi M.I.: Short and long-term behaviour of R.C. beams made with CSA binder, *Eng. Struct.*, 197 (2019), pp. 109370, <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2019.109370>.
- [75] Li, L., Wang, R., Zhang, S.: Effect of curing temperature and relative humidity on the hydrates and porosity of calcium sulfoaluminate cement, *Constr. Build. Mater.*, 213 (2019), pp. 627-636, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.044>.