

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Luka Z. Rubinjoni

**UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA
ALKALNO AKTIVIRANIH VEZIVA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Luka Z. Rubinjoni

**THE EFFECTS OF GAMMA RADIATION ON
TRAITS OF ALCALI ACTIVATED BINDERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026.

MENTORI:

dr Aco Janićijević, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Srboljub Stanković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“ -
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Antonije Onjia, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Maja Đolić, docent
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Mirjana Čujić, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“ -
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

DATUM ODBRANE: _____

ZAHVALNICA

Zahvaljujem se mojim mentorima, prof. dr Aci Janićijeviću, i dr Srboljubu Stankoviću na podršci, vremenu provedenom u zajedničkom radu, savetima i stečenom iskustvu. Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Radi Petrović, prof. dr Antoniju Onjiji, doc. dr Maji Đolić i dr Mirjani Ćujić na posvećenom vremenu i dragocenim savetima. Zahvaljujem se rukovodiocima institucija i projekata u okviru kojih su sprovedena istraživanja za moju doktorsku disertaciju: prof. dr Đorđu Janačkoviću, prof. dr Antoniju Onjiji, dr Miroslavu Komljenoviću i dr Stevanu Blagojeviću. Zahvaljujem se Gordani Stanojević na praktičnom znanju i iskustvu u radu sa alkalno aktiviranim vezivima. Zahvaljujem se prof. prof. dr Željku Kamberoviću, prof. dr Milesi Srećković, prof. dr Aleksandru Saviću, dr Marinu Tadiću, i Nikoli Jovanoviću na savetima i pomoći. Zahvaljujem preduzećima HBIS – železara Smederevo, EPS – termoelektrana TENT B, i Kaolin Valjevo.

Zahvaljujem se mojim roditeljima, Bojani i Zoranu, supruzi Sandri i tašti Nadi, na podršci i strpljenju.

REZIME – SAŽETAK

Alkalno aktivirana veziva su neorganski cementi koji mogu zameniti Portland cement u nizu primena. Kada se fini aluminosilikatni prah aktivira jakom bazom, dolazi do delimičnog rastvaranja aluminosilikata, formiranja gela, unakrsnog povezivanja i očvršćavanja matrice. Dodavanjem peska i krupnijeg agregata u svežu pastu dobijaju se malteri i betoni. Alkalno aktivirana veziva se mogu proizvoditi od sekundarnih industrijskih sirovina, poput elektrofilterskog pepela termoelektrana i troske visokih peći, dajući doprinos cirkularnoj ekonomiji. Proizvodnja alkalno aktiviranih veziva emituje manju količinu gasova staklene bašte, u odnosu na proizvodnju Portland cementa, i zahteva manji utrošak fosilnih goriva. Alkalno aktivirana veziva odlikuje velika čvrstoća, otpornost na hemikalije i visoke temperature. Zahvaljujući tome, nalaze primenu u procesima kondicioniranja, očvršćavanja, pakovanja i odlaganja nisko do srednje radioaktivnog otpada.

Razumevanje uticaja jonizujućeg zračenja na svojstva alkalno aktiviranih veziva je značajno za optimizaciju postojećih i razvoj novih veziva za ovu namenu. Pripremljene su paste od mehanički aktiviranog elektrofilterskog pepela termoelektrane, troske visoke peći, i njihove mešavine. Alkalna aktivacija izvršena je vodenim staklom – rastvorom natrijum silikata u natrijum hidroksidu. Sveže pripremljene paste izlagane su jonizujućem zračenju u polju Co-60, određivano je početno i završno vreme očvršćavanja paste.

Razvijena je aparatura i prilagođen proces određivanja vremena očvršćavanja u polju jonizujućeg zračenja, da bi se postigla željena vremenska rezolucija merenja. Recepture optimizovane u procesu istraživanja, pri izlaganju jonizujućem zračenju u toku očvršćavanja, nisu pokazale neželjena svojstva: prebrzo, ili presporo očvršćavanje.

Ključne reči: alkalno aktivirano vezivo, geopolimer, jonizujuće zračenje, vreme očvršćavanja, troska, elektrofilterski pepeo

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

ABSTRACT

Alkali-activated binders are inorganic cements that can replace Portland cement in a number of applications. When a fine aluminosilicate powder is activated with a strong base, partial dissolution of the aluminosilicate occurs, followed by gel formation, cross-linking and hardening of the matrix. By adding sand and coarse aggregate to the fresh paste, mortars and concretes are obtained. Alkali-activated binders can be produced from secondary industrial raw materials, such as fly ash from thermal power plants and blast furnace slag, thus contributing to the circular economy. The production of alkali-activated binders emits a smaller amount of greenhouse gases, compared to the production of Portland cement, and consumes less fossil fuels. Alkali-activated binders are characterized by high strength, resistance to chemicals and high temperatures. Thanks to this, they find applications in the processes of conditioning, solidifying, packaging and disposal of low to intermediate level radioactive waste.

Understanding the effects of ionizing radiation on the properties of alkali-activated binders is important for the optimization of existing and the development of new binders for this purpose. Pastes were prepared from mechanically activated fly ash from a thermal power plant, blast furnace slag, and their mixtures. Alkaline activation was performed with water glass - a solution of sodium silicate in sodium hydroxide. Freshly prepared pastes were irradiated in a Co-60 field, and the initial and final set times of the pastes were determined.

Apparatus was developed and the process of determining set times in a field of ionizing radiation was adapted to achieve the desired time resolution of the measurement. The mixtures optimized in the research process, when exposed to ionizing radiation during set, did not show undesirable properties: flash or delayed set.

Key words: alkali activated binder, geopolymer, ionizing radiation, set time, blast furnace slag, fly ash

Academic Expertise: Technological engineering

Major in: Environmental protection engineering

SPISAK OZNAKA I SKRAĆENICA

Skraćenica	Značenje
FA (<i>Fly Ash</i>)	Elektrofilterski, leteći pepeo
BFS (<i>Blast Furnace Slag</i>)	Troska visoke peći
GGBFS (<i>Ground Granulated Blast Furnace Slag</i>)	Mlevena granulirana troska visoke peći
PC	Portland cement
LET (<i>Linear Energy Transfer</i>)	Linearni prenos energije
EPR	Etilensko-propilenska guma
EPDM	Etilen-propilen-dien monomer
XLPE	Unakrsno povezani polietilen
PVC	Polivinil hlorid
PEG	Polietilen glikol
AAM	Alkalno aktivirani materijali
N-A-S-(H)	Natrijum aluminijum silicijum hidrat gel
NMR	Nuklearna magnetna rezonanca
XRD	Difrakcija X zraka
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
SEM	Skening elektronska mikroskopija
C-A-S-H	Kalcijum aluminijum silicijum hidrat gel
C-S-H	Kalcijum silicijum hidrat gel
IAEA	Međunarodna agencija za atomsku energiju
ICRP	Međunarodna komisija za zaštitu od zračenja
WHO	Svetska zdravstvena organizacija
UNSCEAR	Naučni komitet Ujedinjenih nacija za efekte atomskih zračenja
SRBATOM	Direktorat za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije
UPV	Brzina ultrazvučnog pulsa
PWR	Reaktor sa lakom vodom pod pritiskom
CVN	Šarpijevo klatno sa „V“ zarezom

SPISAK SLIKA

Slika 2.1. Fotoelektrični efekat.....	6
Slika 2.2. Komptonovo rasejanje.....	7
Slika 2.3. Efekat stvaranja parova.....	7
Slika 2.4. Šematski prikaz a) procesa jonizacije atoma, b) procesa ekscitacije atoma.....	11
Slika 2.5. Šematski prikaz alfa raspada.....	12
Slika 2.6. Šematski prikaz procesa tunelovanja.....	13
Slika 2.7. Bregova kriva za alfa česticu u vazduhu.....	16
Slika 2.8. Simulacija kolizione kaskade indukovane uzmicanjem od 10keV u zlatu.....	22
Slika 2.9. Disperzija polietilen glikolom (PEG) presvučenih nanočestica TiO ₂ u poliuretanu.....	31
Slika 2.10. Naponska izdržljivost XLPE i XLPE nanokompozita.....	32
Slika 3.1. Šematski prikaz procesa proizvodnje betona od Portland cementa.....	33
Slika 3.2. Šematski prikaz dobijanja alkalno aktiviranih veziva.....	34
Slika 3.3. Sveža BFS pasta aktivirana vodenim staklom.....	35
Slika 3.4. Proces i proizvodi reakcije alkalne aktivacije čvrstih aluminosilikatnih prekursora.....	38
Slika 3.5. SEM mikrografija poliranog preseka geopolimera od letećeg pepela.....	39
Slika 3.6. Predstavljanje sastava letećih pepela u pseudoternarnom sistemu.....	41
Slika 3.7. Elementarni sastavi merenni za područja gela u 1:1 FA : BFS vezivu.....	42
Slika 5.1. a) Deponija (pepelište sa prskalicama) ; b) Termoel. „Nikola Tesla B“, Obrenovac.....	58
Slika 5.2. Čeličana HBIS, Smederevo.....	59
Slika 5.3. Bezbedan rad sa alkalno aktiviranim materijalima – rad sa prahom u digestoru.....	60
Slika 5.4. Oprema za kontrolu kvaliteta cementne paste.....	61
Slika 5.5. Kompozit elektrofilterski pepeo i frakcija pepela sa česticama manjim od 45 µm.....	62
Slika 5.6. SEM mikrografija uzorka letećeg pepela.....	63
Slika 5.7. Granulisana (levo) i mlevena troska (desno).....	64
Slika 5.8. Autor na lokaciji, priprema za formiranje radne površine.....	66
Slika 5.9. Priprema uzorka: kalupi, prethodno odmereni prah i aktivator, ručni mešač.....	67
Slika 5.10. Klima komora od klirita, sa poklopcem od poliuretanske pene.....	68
Slika 5.11. Nosač kalupa, kalup i očvrslu uzorak paste letećeg pepela.....	69
Slika 5.12. Faza izrade Vikat mosta, lepljenje nosača klipa.....	70
Slika 5.13. CAD skica (u programu FreeCAD) Vikat mosta, sa nosačem klipa i nosačem sonde.....	70
Slika 5.14. Vikat most sa klipom na klima komori, podešavanje visine prema nosaču kalupa.....	71
Slika 5.15. Indikator temperature i relativne vlažnosti, sa kablovima i DHT22 senzorima.....	72
Slika 5.16. Indikator temperature i relativne vlažnosti u radu.....	72
Slika 5.17. Probni kalupi manje zapremine.....	73
Slika 5.18. Merenje mase frakcija praha odvojenih suvim prosejavanjem na standardnim sitima.....	74
Slika 5.19. Razlivanje paste na stolu za rasprostiranje.....	76
Slika 5.20. Sveže paste letećeg pepela u kalupima u komori, vidljiva pozicija DHT22 senzora.....	76
Slika 5.21. Pozicioniranje klima komore i kalupa u polju uređaja IRPIK-B.....	77
Slika 5.22. Praćenje temperature i relativne vlažnosti pomoću indikatora i računara.....	78
Slika 5.23. Znak upozorenja, označava ulaz u kontrolisanu zonu laboratorije.....	79
Slika 5.24. Matest uređaj za UPV i merenje debljine uzorka.....	80
Slika 5.25. Ultrazvučne sonde pozicionirane na očvrslu uzorak paste.....	81
Slika 6.1. BFS – troska pre alkalne aktivacije.....	83
Slika 6.2. Alkalno aktivirana BFS pasta, pre izluživanja.....	84
Slika 6.3. Alkalno aktivirani BFS, nakon izluživanja.....	85
Slika 6.4. Poređenje difrakcionih obrazaca, BFS, alkalno aktivirani BFS pre i posle izluživanja.....	86
Slika 6.5. Početno i krajnje vreme vezivanja u eksperimentu ozračivanja kompozit FA.....	87
Slika 6.6. Početno i krajnje vreme očvršćavanja za BFS, MIX i FA paste.....	88

SPISAK TABELA

Tabela 2.1. Karakteristike americijuma.....	14
Tabela 4.1. Težinski faktor zračenja, w_R	50
Tabela 4.2. Težinski faktor tkiva, w_T	51
Tabela 5.1. Opis uzoraka i oznaka.....	64
Tabela 5.2. Protokol ozračivanja u eksperimentu ozračivanja paste kompozit pepela.....	67
Tabela 5.3. Raspodela veličina čestica FA i BFS.....	74
Tabela 5.4. Hemijski sastav i LOI za FA i BFS.....	75
Tabela 5.5. Sastav pasti: masa troske, pepela i aktivatora, odnos aktivatora i praha (A/P), i vode prema čvrstim materijama (W/S), razlivanje.....	75
Tabela 5.6. Protokol ozračivanja.....	80
Tabela 6.1. Identifikovane kristalne faze.....	82
Tabela 6.2. Brzina prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu.....	88

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	6
2.1. Jonizujuće zračenje.....	6
2.2. Interakcija zračenja sa materijalom.....	8
2.2.1. Zakon radioaktivnog raspada.....	8
2.2.2. Vrste interakcija zračenja sa materijalom.....	9
2.2.3. Veličine koje karakterišu prolaz čestica kroz materijalnu sredinu.....	10
2.2.4. Interakcija naelektrisanih čestica sa materijalnom sredinom.....	11
2.2.5. Interakcija teških naelektrisanih čestica sa materijalnom sredinom.....	12
2.2.6. Interakcija alfa čestica sa materijalnom sredinom.....	15
2.2.7. Interakcije čestičnog i fotonskog zračenja sa atomom.....	16
2.2.7.1. Elastično rasejanje naelektrisanih čestica.....	17
2.2.7.2. Neelastično rasejanje naelektrisanih čestica na elektronima.....	17
2.2.7.3. Neelastično rasejanje naelektrisanih čestica na jezgru.....	17
2.2.7.4. Sekundarni elektroni, specifična jonizacija i domet interakcija.....	19
2.2.8. Zakočno zračenje (“bremsstrahlung”).....	20
2.2.9. Interakcija visokoenergetskih fotona i materije.....	20
2.2.10. Interakcija jonizujućeg zračenja i metalnih materijala.....	21
2.2.10.1. Primarna oštećenja metala.....	22
2.2.10.2. Mešanje pod jonskim zrakom.....	23
2.2.10.3. Dugoročno grupisanje i migracije.....	23
2.2.10.4. Posledice visoke ozračenosti.....	24
2.2.10.5. Legure metala.....	24
2.2.10.6. Aktinidi.....	25
2.2.10.7. Nuklearno gorivo.....	26
2.2.10.8. Efekti radijacije na svojstva od značaja za skladištenje i odlaganje visokoradioaktivnog otpada.....	26
2.2.10.9. Reaktorske posude.....	27
2.2.11. Interakcija jonizujućeg zračenja i polimernih materijala.....	28
2.2.11.1. Elementarni radiolitički procesi u polimerima.....	28
2.2.11.2. Radioliza etilensko-propilenskih guma.....	30
2.2.11.3. Uticaj kiseonika na promene EPDM polimera usled jonizujućeg zračenja.....	30
2.2.11.4. Nanokompozitni izolatorski materijali za instalacije nuklearnih reaktora.....	31
3. ALKALNO AKTIVIRANI MATERIJALI.....	33
3.1. Alkalna aktivacija letećeg pepela.....	37
3.2. Uticaj hemije letećeg pepela.....	40
3.3. Sistemi mešanih veziva i koegzistencija gela.....	41
3.4. Procena uticaja na životnu sredinu.....	44
3.5. Primena alkalno aktiviranih materijala u zaštiti od zračenja i upravljanju radiokativnim otpadom.....	45
4. ZAŠTITA OD ZRAČENJA.....	46
4.1. Dozimetrijske veličine i jedinice.....	49
4.2. Dozvoljeni nivoi izlaganja jonizujućem zračenju.....	51
4.3. Zakonska regulativa u Republici Srbiji u oblasti zaštite od jonizujućeg zračenja.....	52
4.4. Monitoring životne sredine.....	53
4.5. Upravljanje radioaktivnim otpadom.....	53
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	54
5.1. Zasnovanost postavljenog eksperimentalnog rada za planirana merenja.....	54
5.2. Osnovni ciljevi rada i početni i materijali za planirana merenja.....	57

5.3. Eksperimentalni rad.....	60
5.3.1. Bazični materijali za izradu uzoraka za rad.....	61
5.3.1.1. Elektrofilterski pepeo.....	62
5.3.1.2. Troska visoke peći.....	63
5.3.2. Analiza difrakcije X-zraka (XRD) na uzorku troske.....	64
5.3.3. Ozračivanje geopolimerske paste kompozit letećeg pepela.....	65
5.3.4. Eksperiment ozračivanja paste BFS, mehanički aktiviranog FA, i mešavine 1:1.....	68
5.3.4.1. Klima komore i Vikat most.....	68
5.3.4.2. Sirovine za sintezu alkalno aktiviranih veziva i optimizacija receptura paste.....	74
5.3.4.3. Ozračivanje paste.....	77
5.3.5. Određivanje brzine ultrazvučnog pulsa kroz sazrelu očvrslu pastu.....	80
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	82
6.1. XRD analiza uzorka troske.....	82
6.2. Ozračivanje geopolimerske paste kompozit letećeg pepela.....	87
6.3. Eksperiment ozračivanja paste BFS, mehanički aktiviranog FA, i njihove 1:1 mešavine.....	87
6.4. Brzina prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu.....	88
7. ZAKLJUČAK.....	89
8. LITERATURA:.....	91

1. UVOD

Razvoj ljudske civilizacije neraskidivo je povezan sa potragom za izvorima energije i njihovim iskorišćenjem, i proizvodnjom otpada. Jednostavni društveni sistemi sa skromnim tehnološkim dostignućima, i manjim brojem sprega/veza kako unutar zajednice, tako i u odnosu zajednica – životna sredina i odnosu zajednica – druge ljudske zajednice, imali su manji kapacitet za narušavanje postojećih prirodnih/ekosistemskih ravnoteža. Usložnjavanje društvenih odnosa i tehnološki napredak drastično su povećali sposobnost čoveka da utiče na ekološku ravnotežu planete Zemlje, i doveli do niza posledica usled narušavanja te ravnoteže. Nesporno je da je društveni i tehnološki razvoj doveo do povećanja broja ljudi na planeti, produženja životnog veka, smanjene smrtnosti dece, poboljšanja zdravstvene nege i kvaliteta života, i pristupa obrazovanju – objektivnih i merljivih pokazatelja napretka stanja čoveka. Sa druge strane, objektivno su merljive, prepoznate i sagledane negativne posledice ljudskog progresa: lokalno i globalno zagađenje životne sredine, gubitak biodiverziteta (na genskom, specijskom i ekosistemskom nivou), emisija gasova staklene bašte (usled eksploatacije fosilnih goriva i drugih aktivnosti čoveka) i njihov uticaj na klimu. Takođe, ne uživaju svi podjednako u plodovima razvoja – najveću cenu plaćaju, i najmanju zaštitu ostvaruju siromašni ljudi iz siromašnih zemalja.

Postoji univerzalno razumevanje da su prirodni i ljudski resursi na Zemlji ograničeni i tesno povezani, ali ne postoji konsenzus kako tim resursima dugoročno upravljati, a da to ne dovede do ekološkog i društvenog kolapsa. Napravljeni su važni koraci u pravcu postizanja i formalizovanja takvog konsenzusa, iako mnoga pitanja ostaju otvorena i sa naučno-tehnološkog, i sa društveno-političko-ekonomskog aspekta. Ujedinjene nacije organizovale su niz konferencija na kojima su suverene zemlje učesnici načelno usaglasile pojam održivog razvoja i prepoznale osnovne smernice za njegovo ostvarivanje. Od značaja su Konferencija Ujedinjenih nacija o čovekovom okruženju u Stokholmu 1972, Konferencija Ujedinjenih nacija o životnoj sredini i razvoju u Rio de Žaneiru 1992, i Milenijumski samit u Nju Jorku 2000, kao i prihvatanje Ciljeva održivog razvoja 2015-2030. od strane Generalne skupštine Ujedinjenih nacija. U Rio de Žaneiru 1992. prihvaćena je Okvirna konvencija Ujedinjenih nacija o klimatskim promenama, koja prepoznaje dužnost država da ograniče emisije gasova staklene bašte. Nakon usvajanja Protokola iz Kjota 1997, i njegovog stupanja na snagu 2005. godine, ova dužnost postaje obavezujuća za razvijene zemlje koje su ratifikovale sporazum. Sporazumom prihvaćenim na Konferenciji Ujedinjenih nacija o klimatskim promenama u Parizu 2015. usvaja se obaveza smanjenja emisija gasova staklene bašte i za zemlje u razvoju, bez čvrstog definisanja ograničenja.

Dvadeseti vek su obeležila epohalna otkrića iz oblasti teorijske i eksperimentalne fizike i hemije, koja su iz osnova izmenila naše razumevanje materije i energije. Krajem devetnaestog veka dolazi do otkrića prodirućih zraka (Rentgen, 1895), prirodne radioaktivnosti (Bekerel, 1896) i elektrona (Tomson, 1897). Plank postavlja hipotezu o kvantu 1900, a Ajnštajn definiše vezu između mase i energije 1905. (univerzalno prepoznatljiva formula $E=mc^2$) Kompton 1923. zapaža da visokoenergetski fotoni prilikom interakcije sa elektronima bivaju rasejani uz predaju dela energije elektronima, i opisuje moment fotona – čestični aspekt elektromagnetnog zračenja. Razumevanju dualne prirode materije doprinose radovi De Brojja (talasna dužina čestice materije, 1924), Šredingera (talasna jednačina, 1926) i Hajzenberga (relacija neodređenosti, 1927).

Na osnovu eksperimenata Gajgera i Marsdena, Raderford postavlja hipotezu o pozitivno naelektrisanom jezgri atoma 1911. Bor 1913. godine predlaže model nuklearnog atoma sa masivnim, pozitivno naelektrisanim jezgrom oko koga orbitiraju elektroni u diskretnim (kvantovanim) energetske nivoima. Marija i Pijer Kiri 1898. otkrivaju polonijum i radijum na osnovu razlika u

izmerenoj radioaktivnosti rude uraninita i očekivane radioaktivnosti usled udela uranijuma u rudi. Sodi i Raderford 1901. otkrivaju da torijum radioaktivnim raspadom daje radijum. Blaket i Raderford 1919. pokazuju da usled bombardovanja α česticama dolazi do transmutacije azota u kiseonik. Iste godine Aston primenom masenog spektrografa pokazuje da su mase izotopa hemijskih elemenata umnošci celih brojeva. Jori (Urey) otkriva deuterijum, izotop vodonika, 1931. Kokroft i Volton izvode prvu veštačku nuklearnu reakciju 1932: deluju na litijum ubrzanim protonima, „cepajući“ ga na dve alfa čestice. Iste godine Čadvik otkriva neutron, a Anderson pozitron. Fredrik i Irena Žolio-Kiri otkrivaju indukovanu radioaktivnost 1934.

Dalja istraživanja u oblasti indukovane radioaktivnosti sprovode Žolio-Kiri i saradnici, uz važan doprinos Pavla Savića, Raderfordovi saradnici iz Kevendiš laboratorije, Fermi i saradnici u Rimu... Silard, inspirisan Raderfordovim eksperimentima sa litijumom, predlaže nuklearnu lančanu reakciju posredovanu neutronima kao put dobijanja korisne energije, i 1934. podnosi patent koji je odobren 1936, pre otkrića nuklearne fisije. Han i Štrasman objavljuju otkriće nuklearne fisije 1939, objašnjenju fenomena značajno doprinose Lise Meitner i Oto Robert Friš. Uspom fašizma i rastuća politička kriza u Evropi tokom tridesetih kulminiraju globalnim oružanim sukobom – 2. svetskim ratom. Suočeni sa pretnjom ratom, i progonom na nacionalnoj i političkoj osnovi, mnogi naučnici napuštaju kontinentalnu Evropu i nastavljaju svoja istraživanja u Velikoj Britaniji i SAD. Flerov i Petržak 1940. otkrivaju spontanu fisiju. Zaraćene strane (SAD, Velika Britanija, nacistička Nemačka i SSSR) tajno otpočinju svoje nuklearne programe, sa primarnim ciljem proizvodnje nuklearnog oružja (atomske bombe). Prvi nuklearni reaktor, CP-1 (Chicago Pile-1) pušten je u rad 1942. pod rukovodstvom Fermija.

Američki nuklearni program („Manhattan“) uz podršku britanskog („Tube Alloys“) rešava sve izazove na putu do dva tipa bombe, zahvaljujući radu ogromnog broja naučnika i stručnjaka uključenih u projekat, i pokazanoj sposobnosti brzog razvoja tehnologije od teorijskog koncepta do industrijskog postrojenja. Prva proba nuklearnog oružja izvršena je 16. jula 1945. pod rukovodstvom Openhajmera. Neposredno nakon uspele probe, i uprkos pozivu dela naučnika da se nuklearno oružje ne upotrebi bez prethodne najave i pregovora (Silardova peticija), SAD bombarduju japanske gradove Hirošimu (6. avgust 1945) i Nagasaki (9. avgust 1945) atomskim bombama. Nakon sloma fašističke osovine, bivši saveznici SAD i SSSR ulaze u period izuzetno zategnutih odnosa bez otvorenog oružanog sukoba – „hladni rat“, praćen nizom lokalnih i regionalnih oružanih sukoba. Sovjetski nuklearni program, pod rukovodstvom Aleksandrova i Kurčatova, ostvaruje prvu probu nuklearnog oružja 29. avgusta 1949.

Sa ciljem sprečavanja budućih globalnih oružanih sukoba i željom da se međunarodni odnosi uređuju sporazumno, delegati 50 savezničkih država sastaju se u San Francisku na Konferenciji Ujedinjenih nacija o međunarodnoj organizaciji (april-jun 1945), i usvajaju Povelju Ujedinjenih nacija (stupa na snagu 24. oktobra 1945). Poveljom je utemeljena Organizacija Ujedinjenih nacija, Generalna skupština i Savet bezbednosti. Prva rezolucija Generalne skupštine Ujedinjenih nacija, od 24. januara 1946. naslovljena je „Uspostavljanje komisije koja će se baviti problemima nastalim usled otkrića atomske energije“. Rezolucija prepoznaje, i Komisiji Ujedinjenih nacija za atomsku energiju (UNAEC) daje u nadležnost četiri cilja: razmenu osnovnih naučnih informacija među državama za mirnodopske potrebe, kontrolu atomske energije do nivoa potrebnog da osigura isključivo mirnodopsku upotrebu, eliminaciju atomskog i drugog oružja masovnog uništenja iz nacionalnih arsenala, efektivne mere zaštite putem inspekcije i drugih mera za zaštitu država od opasnosti prekršaja i izbegavanja.

Komisija nije ostvarila svoj mandat, i raspuštena je od strane Generalne skupštine 1952. Nova inicijativa za međunarodnu saradnju u mirnodopskoj upotrebi nuklearne energije ishoduje

osnivanjem Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) 1957. godine. Misije IAEA su promocija mirnodopske upotrebe nuklearne energije, primena zaštitnih mera („safeguards“) protiv primene nuklearne energije u vojne svrhe, i promocija nuklearne bezbednosti i sigurnosti.

Tehnologije na bazi nuklearne fisije našle su mirnodopske primene u nuklearnoj energetici, medicini, različitim industrijskim procesima, i naučnom razvoju – kao predmet razvoja, i kao niz naučnih sredstava. Mali broj civilnih brodova, i značajan broj vojnih brodova i podmornica koristi nuklearne reaktore za pogon. Mirnodopska primena fisije za proizvodnju električne energije, odnosno planiranje, projektovanje, finansiranje, dobijanje dozvola i puštanje u rad nuklearnih elektrana, njihov redovan rad i održavanje, moguće vanredne situacije i havarije, dobijanje dozvola i primena tehničkih rešenja za produženje njihovog bezbednog rada, prestanak rada i dekomisija – sva ova pitanja su bila i ostala predmet političke rasprave. Odnos prema nuklearnoj energiji menjao se, i pratio stanje međunarodnih odnosa i razumevanje uticaja čoveka na globalne procese na Zemlji, posebno na klimu. Grubo neobaziranje na živote i zdravlje ljudi, kao i na stanje životne sredine i posledice njenog zagađena, obeležilo je ranu fazu razvoja nuklearne energetike, u doba kada se taj razvoj odvijao u okviru tajnih, državnih programa sa realnom ili potencijalnom dvojnog namenom (proizvodnjom materijala za nuklearno oružje). Pобољшanje međunarodne saradnje i uvođenje preporuka i standarda putem IAEA i drugih organizacija doveo je do velikog napretka u nuklearnoj bezbednosti i sigurnosti. Sistemski pristup povećanju bezbednosti i zaštite na radu, kao i zaštite životne sredine, učinio je bezbednim rad zaposlenih, profesionalno izloženih lica, i život ljudi naseljenih u blizini nuklearnih objekata. Otpori primeni nuklearne energetike razvijaju se uporedo sa mirovnim pokretima, pokretima za nuklearno razoružavanje, i pokretima za zaštitu životne sredine. Nakon katastrofe u Černobilju 1986. dolazi do velikog zastoja u izgradnji i puštanju u rad nuklearnih elektrana (u SFR Jugoslaviji je zakonom uveden moratorijum, koji je u Republici Srbiji stavljen van snage krajem 2024. godine). Krajem dvadesetog, i početkom dvadesetprvog veka zagovornici nuklearne energetike ukazuju na to da su nuklearne elektrane gotovo, dostupno rešenje koje je dobra zamena za termoelektrane na fosilna goriva u postojećim elektromrežama, sa minimalnom emisijom gasova staklene bašte. Istovremeno, veliki broj postojećih elektrana bliži se kraju svog planiranog životnog veka, i suočava svoje operatere i/ili države u kojima se nalaze sa pravnim, tehnološkim i finansijskim izazovima dekomisije.

Nuklearna katastrofa u Fukušimi 2011. nije imala presudan uticaj na svetske trendove u nuklearnoj energetici, iako je predstavljala neposredan povod za odustajanje Nemačke od primene nuklearnih elektrana (poslednji reaktori prestaju sa radom 2023). Međunarodni forum za četvrtu generaciju reaktora (Generation VI International forum) osnovan je 2001. godine sa ciljem olakšanja razvoja novih, bezbednijih i ekonomičnijih reaktora kroz međunarodnu saradnju. Prvi reaktori četvrte generacije već su u primeni (HTR-PM u Kini, BN-600 i BN-800 u Rusiji). Na Konferenciji Ujedinjenih nacija o klimatskim promenama 2023. (COP28) u Dubaiju, na predlog SAD, preko dvadeset zemalja učesnica potpisuje Deklaraciju za utrostručenje nuklearne energije („Declaration to triple nuclear energy“), u kojoj izražavaju nameru da utrostruče svoje kapacitete do 2050. godine. Istovremeno, kompanije iz sektora nuklearne energetike prihvataju „Net Zero Nuclear Industry Pledge“, pokazujući visok nivo kooperativnosti uprkos tenzijama u međunarodnim odnosima.

Razvoj nuklearnih tehnologija praćen je neminovnim stvaranjem/generisanjem radioaktivnog (i nuklearnog, terminološka napomena) otpada. Nastali otpad predstavlja pretnju po ljudsko zdravlje i životnu sredinu, stoga odgovorno upravljanje radioaktivnim otpadom predstavlja jedan od ključnih izazova u održivoj primeni nuklearnih tehnologija. Radioaktivni otpad je svaki otpad čija je radioaktivnost veća od nivoa propisanog od strane nadležnog regulatornog tela, i čija se dalja upotreba ne planira. Radioaktivni otpad se veoma razlikuje kako po svojoj radioaktivnosti, sadržaju radionuklida i njihovim vremenima poluraspada, tako i po mnogim drugim fizičkim i hemijskim

osobinama (agregatno stanje, hemotoksičnost, hemijska reaktivnost, zapaljivost, biorazgradivost...). Radioaktivni otpad nastaje tokom rudarenja rude uranijuma, prerade rude i obogaćivanja uranijuma, i tokom redovnog rada nuklearnih elektrana, kao i prilikom njihove planirane dekomisije. Iskorišćeno nuklearno gorivo se mora ili odložiti u formi u kojoj je iskorišćeno u reaktoru (otvoreni ciklus nuklearnog goriva), ili se može reprocessirati u novo gorivo uz proizvodnju određene količine otpada (zatvoreni ciklus nuklearnog goriva). Pored nuklearne energetike, do nastanka radioaktivnog otpada dolazi i usled medicinskih primena, primena u industriji i naučnih istraživanja. Značajna količina radioaktivnog otpada je i zaostali, stari otpad iz vremena kada se takvim otpadom nije upravljalo, ili se nije upravljalo na održiv način, najčešće vezanih za brzi razvoj vojnih nuklearnih programa i proba nuklearnog oružja. Radioaktivni otpad nastaje i usled havarija na civilnim ili vojnim nuklearnim objektima, i posledičnim aktivnostima dekontaminacije i sanacije. Određene aktivnosti i procesi koji nisu neposredno motivisani dobijanjem radioaktivnih materijala takođe generišu radioaktivni otpad – može nastati prilikom eksploatacije fosilnih goriva, ili prerade fosfatne rude za potrebe dobijanja veštačkih đubriva.

Optimalna strategija upravljanja radioaktivnim otpadom zavisi od njegovih svojstava. Prema aktivnosti, uobičajena je podela otpada na niskoradioaktivni (radioaktivnost otpada ne zahteva posebno ekraniranje / zaštitu od spoljašnjeg zračenja za bezbedno rukovanje), srednjeradioaktivni (potrebno je obezbediti ekraniranje / zaštitu od spoljašnjeg zračenja za bezbedno rukovanje i skladištenje), i visokoradioaktivni (potrebno je obezbediti i ekraniranje, i hlađenje otpadnog materijala tokom rukovanja i skladištenja). Priroda procesa u kojima nastaje radioaktivni otpad je takva da je zapremina nastalog otpada obrnuto proporcionalna njegovoj aktivnosti: nastaju velike zapremine niskoradioaktivnog otpada, i male zapremine visokoradioaktivnog otpada. Radioaktivnost (broj raspada po jedinici vremena) i vreme poluživota (vreme potrebno da kroz raspad prođe polovina jezgara posmatranog radionuklida) su obrnuto proporcionalni – zbog toga neki radionuklidi mogu biti veoma jaki izvori zračenja, ali se raspadaju relativno brzo pa je problem upravljanja takvim otpadom jasno vremenski ograničen (nakon deset vremena poluživota radioaktivnost opada na $1/1024$ početne aktivnosti). Otpad koji sadrži kratkoživeće radionuklide se može skladištiti dok aktivnost ne padne ispod propisanog minimuma, a onda tretirati kao neradioaktivni otpad. Za otpad koji sadrži srednje i dugoživeće radionuklide, strategija upravljanja je kondicioniranje otpada u pogodnu formu, dugoročno skladištenje i odlaganje.

Cement i materijali sa cementnim vezivom, prvenstveno beton, nalaze široku primenu u svim vrstama gradnje, uključujući i gradnju nuklearnih objekata. Beton od Portland cementa i čelik su građevinski materijali dvadesetog veka, dominantni i u prvoj polovini dvadesetprvog veka. Razvoj alternativnih veziva motivisan je prvenstveno potrebom da se umanju emisija gasova staklene bašte koji se oslobađaju u energetski intenzivnom procesu proizvodnje Portland cementa. Procenjuje se da proizvodnja Portland cementa doprinosi oko 8% globalnim godišnjim emisijama gasova staklene bašte, dok globalna proizvodnja čelika uzrokuje oko 11% ukupnih emisija gasova staklene bašte. Svako iskorišćenje sekundarnih sirovina istovremeno vodi umanjenju ukupne emisije gasova staklene bašte i smanjenju ukupne količine deponovanog otpada. Pored toga, alternativna veziva mogu imati i druga poželjna svojstva: imaju povoljnija mehanička ili hemijska svojstva, a cena im je manja, ili uporediva sa cenom Portland cementa.

Armirani betoni od Portland cementa su materijali izbora za izgradnju nuklearnih objekata: zaštitnih struktura oko reaktora nuklearnih centrala (containment), samih objekata u kojima se nalaze reaktori, turbine i procesna oprema, tornjevi za hlađenje procesne vode i bazeni za hlađenje iskorišćenog nuklearnog goriva, objekti („kanjoni“) za reprocessiranje goriva, postrojenja za kondicioniranje radioaktivnog otpada, magacini za skladištenje i odlagališta... Pored građevinskih primena, beton se koristi i za izradu posuda poput kontejnera za suvo skladištenje iskorišćenog goriva

(„dry cask“) i drugih posuda za radioaktivni otpad. Malteri i tečljive cementne mase („grout“) koriste se za očvršćavanje tečnog, muljevitog ili rasutog radioaktivnog otpada, direktnim mešanjem sa otpadom i izlivanjem u čeličnu burad ili betonske posude. Pored Portland cementa, za kondicioniranje radioaktivnog otpada i druge primene u nuklearnim tehnologijama razvijaju se neorganska veziva drugačijeg hemijskog sastava, koja su pogodnija za određene vrste radioaktivnog otpada, prvenstveno usled hemijske usklađenosti.

Alkalno aktivirana veziva su vrsta neorganskih cementa u kojima se očvršćavanje postiže mešanjem finog praha aluminosilikata i rastvora jake baze. Aluminosilikatni prah može biti metakaolin, ili sekundarne industrijske sirovine poput elektrofilterskog pepela uglja iz termoelektrana („fly ash“, FA) i troske visoke peći čeličane („ground granulated blast furnace slag“, GGBFS, BFS). Jaka baza može biti rastvor natrijum ili kalijum hidroksida, ili natrijum silikata u natrijum hidroksidu („vodeno staklo“). Alkalno aktivirana veziva sa niskim sadržajem kalcijuma nazivaju se i geopolimeri. Dobro optimizovane matrice geopolimera po čvrstini prevazilaze matrice Portland cementa, imaju bolju toplotnu i hemijsku otpornost, i bolje zadržavaju vezane radionuklide. Zahvaljujući ovome, alkalno aktivirana veziva su predmet intenzivnih naučnih istraživanja i već ulaze u primenu u kondicioniranju radioaktivnog otpada.

Direktno mešanje sa cementnim vezivom pogodno je prvenstveno za niskoradioaktivni otpad. Radioliza vode i razvoj gasovitog vodonika postaju izražen problem kako radioaktivnost otpada raste, pa Portland cement nije pogodan materijal za direktno mešanje sa srednje i visokoradioaktivnim otpadom. Usled radiolize vode, moguće i usled direktne jonizacije sastojaka cementa, u očvrstloj matrici mogu se javiti nove kristalne faze – peroksidi. Navedeni procesi mogu bitno uticati na svojstva očvrstlih veziva, i na svojstva formi otpada za dugoročno skladištenje i odlaganje. Kod alkalno aktiviranih veziva voda je prisutna kao rastvarač u fazi očvršćavanja matrice, i može se ukloniti iz očvrstlog i sazrelog materijala, što dalje poboljšava otpornost na toplotu i rešava problem radiolize vode.

Predmet ove disertacije je proučavanje uticaja gama zračenja izvora Co-60 na svojstva (vreme vezivanja) alkalno aktivirane cementne paste elektrofilterskog pepela (FA), troske visoke peći (BFS) i njihove mešavine.

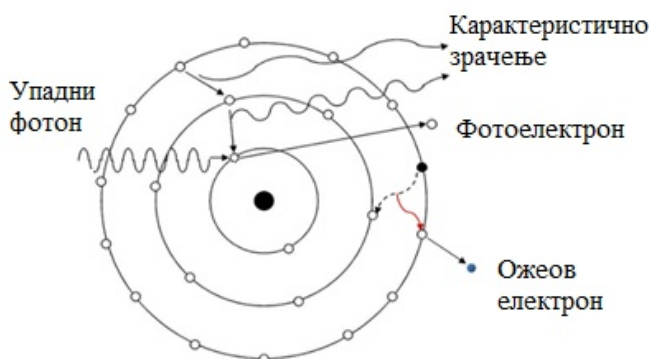
2. TEORIJSKI DEO

2.1. Jonizujuće zračenje

Jonizujuća zračenja su elektromagnetska ili čestična zračenja koja imaju dovoljno visoku energiju da mogu da jonizuju materiju i da izazovu oštećenja ćelija živih organizama. Jonizacija je proces u kome, usljed energetske pobude, jedan ili više elektrona napuštaju elektronski omotač atoma. Tako nastaju jonski parovi koji se sastoje iz negativno naelektrisanog elektrona i pozitivno naelektrisanog ostatka atoma. U jonizujuća zračenja spadaju elektromagnetni talasi, kao što su gama (γ) zraci, koje emituju radioaktivne supstance ili X zraci, poznati i kao rendgenska zračenja. Tu su i alfa(α) i beta (β) čestice koje nastaju raspadom radioaktivnih nuklida, kao i naelektrisane čestice (elektroni, protoni, joni težih elemenata), koje energiju dobijaju ubrzavanjem u akceleratorima. Interakcija zračenja i sredine kroz koju zračenje prolazi dovodi do promena i zračenja i sredine. Energija upadnog zraka se degradira a ozračena sredina se menja i fizički i hemijski, a u živoj materiji i biološki. U zavisnosti od energije fotona koji interaguju sa materijalom razlikuju se tri tipa neelastičnih apsorpcionih procesa:

1. Fotoelektrični efekat;
2. Komptonov efekat;
3. Efekat stvaranja parova.

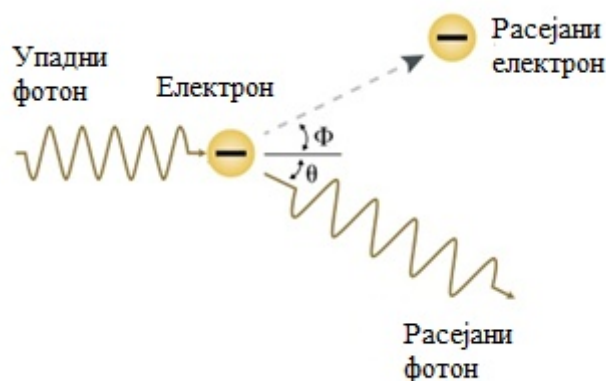
Fotoelektrični efekat predstavlja proces interakcije fotona nižih energija sa elektronom iz unutrašnje ljuske atoma. Sastoji se u potpunoj predaji energije upadnog fotona elektronu iz omotača atoma, pri čemu foton nestaje a elektron napušta atom. Verovatnoća ovog efekta je najveća kada je energija upadnog fotona jednaka ili samo veća od energije vezivanja elektrona u njegovom omotaču i kada je elektron čvrsto vezan. Elektron koji se ukloni tada se naziva fotoelektron i upadni foton se potpuno apsorbuje u procesu. Dakle, fotoelektrični efekat doprinosi slabljenju snopa rendgenskih zraka dok on prolazi kroz materiju. Da bi se atom stabilizovao, elektron spoljašnjeg omotača popunjava prazno mesto u unutrašnjoj ljusci. Energija koju ovaj elektron izgubi kada padne na unutrašnju ljusku se emituje kao karakteristično zračenje (rendgenski foton) ili kao Ožeev elektron, slika 2.1, [1].



Slika 2.1. Fotoelektrični efekat

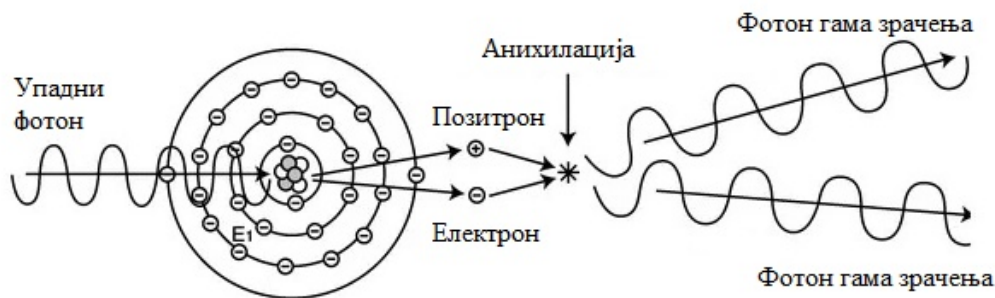
Komptonov efekat ili Komptonovo rasejanje nastaje usled interakcije fotona sa elektronima iz spoljašnje ljuske atoma. Upadni foton se raspršuje, tačnije menja smer i predaje deo energije

elektronu, pri čemu on napušta atom jonizujući ga. Foton koji nastaje kao rezultat rasejanja ima manju energiju, odnosno veću talasnu dužinu. Na slici 2.2. je prikazana ilustracija Komptonovog rasejanja.



Slika 2.2. Komptonovo rasejanje

Pri prolasku fotona visokih energija u polju jezgra atoma (ili polju elektrona iz omotača) dolazi do stvaranja parova čestica, pri čemu primarni foton nestaje, a nastaju elektron i pozitron koji se kreću suprotnim smerovima, normalno na pravac upadnog fotona. Posle usporavanja, pozitron se spaja sa jednim elektronom iz otomača atoma sredine kroz koju prolazi i nestaje (anihilacija), pri čemu nastaju dva fotona gama zračenja koji odlaze u suprotnim smerovima. Opisani proces se naziva efekat stvaranja parova i prikazan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Efekat stvaranja parova

Prilikom navedenih jonizacionih procesa dolazi do stvaranja slobodnih elektrona i parova elektron – šupljina, a elektroni iz elektron – jon para imaju sposobnost da samostalno jonizuju atome. Slobodni elektroni nastali nakon relaksacije iz jonizovanog atoma, mogu da se ekscituju iz valentne zone i preko zabranjene zone zauzimaju energetske nivoe u provodnoj zoni, stvarajući parove elektron – šupljina. Razlika energija elektrona se troši na formiranje novih parova elektron – šupljina, sve dok ne dođe do gubitka energije do tog nivoa da elektron može da zauzme energetska stanja malo ispod donje granice valentne zone. Broj stvorenih parova elektron – šupljina po upadnom zračenju apsorbovanom u materijalu je konstantan i nezavisan je od promene temperature. U izolatorima višak stvorenih parova elektron – šupljina pod dejstvom jonizujućeg zračenja bivaju driftovani usled unutrašnjeg električnog polja. Dejstvo jonizujućeg zračenja dovodi do povećanja provodnosti, ali nema značajan uticaj na nivo rekonbinacije naelektrisanja koja su zahvaćena u materijalu izolatora. U slučaju dielektrika sa malim tangensom ugla gubitaka nosioci bivaju zahvaćeni u stanje kompleks defekata koji dovodi do pogoršanja karakteristika izolatora i promena hemijske strukture materijala.

2.2. Interakcija zračenja sa materijalom

Materija koja nas okružuje, naizgled beskrajna i složena, može da se svede na ograničen broj osnovnih sastojaka, na hemijske elemente. Hemijski elementi su supstance koje hemijskim procesima ne mogu da se razlože na još jednostavnije sastojke. Najmanji deo hemijskog elementa koji je zadržao svoje osobine je atom. Svi atomi jednog istog hemijskog elementa imaju istu građu i sastoje se iz atomskog jezgra i elektronskog omotača. Atomsko jezgro ili nukleus se nalazi u centralnom delu atoma i sastoji se od pozitivno naelektrisanih čestica protona i nenaelektrisanih neutrona koji se privlače najjačom silom u prirodi, nuklearnom silom. Elektronski omotač se sastoji od negativno naelektrisanih elektrona koji su raspoređeni elektronskom konfiguracijom i njihov raspored u omotaču definiše hemijsko ponašanje atoma. Masa atoma je koncentrisana u jezgri čija je gustina oko 1015 puta veća od gustine materije.

Radioaktivnost je prirodni fenomen i predstavlja svojstvo nekih jezgara da se sama od sebe, spontano, menjaju prelazeći u jezgra drugih atoma. Za ovakva jezgra se kaže da su nestabilna ili radioaktivna, za razliku od onih koja nemaju to svojstvo i nazivaju se stabilnim jezgrima. Stabilnost jezgra se odnosi na jezgro koje se nalazi u osnovnom stanju, u kome se uvek normalno nalazi u prirodi i ima ih oko 300. Ostala su nestabilna ili radioaktivna i podložna su nekoj vrsti spontanog raspada i poznato ih je nekoliko hiljada. Pri raspadu radioaktivnih jezgara, radionuklida, dolazi do emisije zračenja, čestica i elektromagnetnih talasa. Posledice dejstva ovih zračenja na materiji su promene u elektronskom omotaču atoma i molekula sredine kroz koju zračenje prolazi i tada dolazi do procesa ekscitacije i jonizacije atoma i molekula, zato se govori o jonizujućem zračenju. Jonizujuća zračenja su elektromagnetna ili korpuskularna (čestična) zračenja koja imaju dovoljno visoku energiju da mogu da jonizuju materiju kroz koju prolaze, pri čemu njihova energija mora biti veća od 12,4 eV. Elektromagnetna zračenja imaju istu prirodu i karakteristike, samo se razlikuju u energiji, dok kod čestičnog zračenja postoje razlike u masi mirovanja i kinetičke energije. Priroda interakcije obe vrste zračenja se značajno razlikuju. Interakcija zračenja i sredine kroz koju zračenje prolazi dovodi do promena i zračenja i sredine. Energija upadnog zraka se degradira a ozračena sredina menja fizička i hemijska svojstva, a ukoliko je u pitanju prodiranje zračenja kroz živu materiju, pored pomenutih promena dolazi i do bioloških promena.

Biološke promene koje zračenje izaziva na živim tkivima uzrokuju fizičko-hemijske promene u ćelijama, organima ili celom telu. Biološki efekti se mogu pojaviti na ozračenom pojedincu (somatski efekti) i u potomstvu ozračenog pojedinca ako je oštetio nasledni mehanizam (genetski efekti). Isto zračenje ne uzrokuje isto delovanje kod svih ćelija, zbog toga se razlikuje osetljivost pojedinih vrsta ćelija na zračenje, ali i individualna osetljivost pojedinih ćelija.

2.2.1. Zakon radioaktivnog raspada

Radioaktivnost je osobina stanja jezgra i na proces radioaktivnog raspada se ne može uticati bez promene stanja jezgra. Shodno tome, verovatnoća raspada jezgra u jedinici vremena je određena konstantom raspada radioaktivnog jezgra koja je specifična za svako jezgro u datom energetsom stanju, λ . Broj radioaktivnog raspada (dN) u vremenu je određen samo brojem radioaktivnih jezgara (N) u datom vremenu (t) definiše polazni izraz za izvođenje zakona radioaktivnog raspada:

$$dN = -\lambda N dt \quad (1)$$

Znak „-“ pokazuje da količina opada s vremenom.

Rešavajući izraz (1) dobija se zakon promene broja radioaktivnih jezgara sa vremenom, odnosno oblik zakona radioaktivnog raspada (jednačina 2):

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

gde je:

N_0 – broj radioaktivnih jezgara u vreme početka posmatranja, odnosno u trenutku $t = 0$,

N_t – broj radioaktivnih jezgara u datom trenutku t .

Takođe može se definisati i fizička veličina aktivnost koja je predstavljena jednačinom 3. Aktivnost izvora opada po eksponencijalnom zakonu i predstavlja veličinu koja opisuje brzinu raspada radioaktivnog izvora:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

gde je:

A_0 – početna aktivnost izvora, odnosno u trenutku $t = 0$,

A_t – aktivnost izvora po isteku vremena t .

Ako se vreme t izrazi preko vremena poluraspada ($T_{1/2}$) koje predstavlja meru brzine radioaktivnog raspada, odnosno vreme potrebno da se raspadne polovina od ukupnog broja prisutnih atoma radioaktivnog elementa, dobija se konstanta radioaktivnog raspada prikazana jednačinom 4:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \approx \frac{0.693}{T_{1/2}} \quad (4)$$

Vrednost konstante radioaktivnog raspada i vremena poluraspada zavise samo od vrste radioizotopa, a ne zavise od njegovog fizičkog i hemijskog sastava.

2.2.2. Vrste interakcija zračenja sa materijalom

Pri prolasku zračenja kroz materiju dolazi do uzajamnog dejstva zračenja na materiju i dejstva materije na snop zračenja. Efekti koji se mogu javiti usled dejstva zračenja na materiju se mogu podeliti na:

- Fizičke efekte: jonizacija i ekscitacija atoma sredine;
- Hemijske efekte: radijaciono-hemijske reakcije;
- Biološke efekte.

Kada je reč o dejstvu materije na snop zračenja tu se misli na slabljenje primarnog snopa zračenja i promene njegovih osnovnih karakteristika.

Uzajamno dejstvo zračenja na materiju i dejstva materije na snop zračenja naziva se interakcija. Interakcije se prema mehanizmu prenosa energije na čestice mogu svrstati u tri velike grupe:

1. Interakcija naelektrisanih čestica u koje spadaju alfa i beta čestice, protoni, elektronski zruci i različiti teški joni;
2. Elektromagnetno zračenje u koje spada gama (γ) i zakočno (X) zračenje;
3. Interakcija nanaelektrisanih čestica, odnosno neutrona.

Bez obzira na to koji je tip zračenja u pitanju, opšti princip interakcije se zasniva na delovanju na sredinu putem elastičnih i neelastičnih sudara. Prilikom elastičnih sudara dolazi do transfera dela kinetičke energije upadne čestice na sudarnog partnera, pri čemu dolazi do menjanja pravca i brzine sudarnih partnera. Prenos energije sa radioaktivne čestice na jezgra je relativno mali jer je velika razlika u masama.

U neelastičnim sudarima deo kinetičke energije sudara prelazi u potencijalnu energiju sudarnog partnera, pri čemu zračenje izaziva unutrašnje promene u atomima ili molekulima koje se svode na jonizaciju sredine, a ređe na hemijske ili neke druge promene.

2.2.3. Veličine koje karakterišu prolaz čestica kroz materijalnu sredinu

Zaustavna moć materijala predstavlja koliko se energije izgubi (dE) pri prolazu zračenja kroz materijal debljine (dx):

$$S = -\frac{dE}{dx} \left[\frac{J}{m} \right] \quad (5)$$

Vrednost zaustavne moći materijala zavisi od tipa i energije naelektrisanih čestica na koje se odnosi.

Linearni prenos energije (eng. *Linear Energy Transfer* - *LET*) predstavlja deo energije zračenja apsorbovan (dE_{aps}) po jedinici puta kroz datu sredinu (dx):

$$LET = \frac{dE_{aps}}{dx} \left[\frac{J}{m} \right] \quad (6)$$

Masena zaustavna moć se izražava kao odnos linearnog prenosa energije i gustine:

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \left[\frac{MeV \text{ cm}^2}{g} \right] \quad (7)$$

Relativna zaustavna moć je broj koji definiše odnos zaustavne moći u nekom materijalu prema zaustavnoj moći u standardnoj sredini:

$$S_i = \frac{dE/dx_m}{dE/dx_0} = \frac{dx_0}{dx_m} \quad (8)$$

gde su dx_0 i dx_m dužine puta u standardnoj sredini i u razmatranom materijalu za istu vrednost dubitka energije dE .

Specifična jonizacija predstavlja broj jonskih parova (parova elektron - šupljina ili šupljina - elektron, u zavisnosti od agregatnog stanja materijala) koje stvori naelektrisana čestica po jedinici pređenog puta u datom materijalu:

$$I = \frac{dN_j}{dx} \left[\frac{\text{парови јона}}{m} \right] \quad (9)$$

Domet predstavlja put koji čestica zračenja date početne vrednosti energije (E_0) pređe u datom materijalu duž određenog pravca do potpunog zaustavljanja. Odnosno, to je debljina sloja datog materijala koja je neophodna da potpuno zaustavi česticu zračenja poznate vrednosti početne energije, u slučaju kada ona upada na sloj pod pravim uglom:

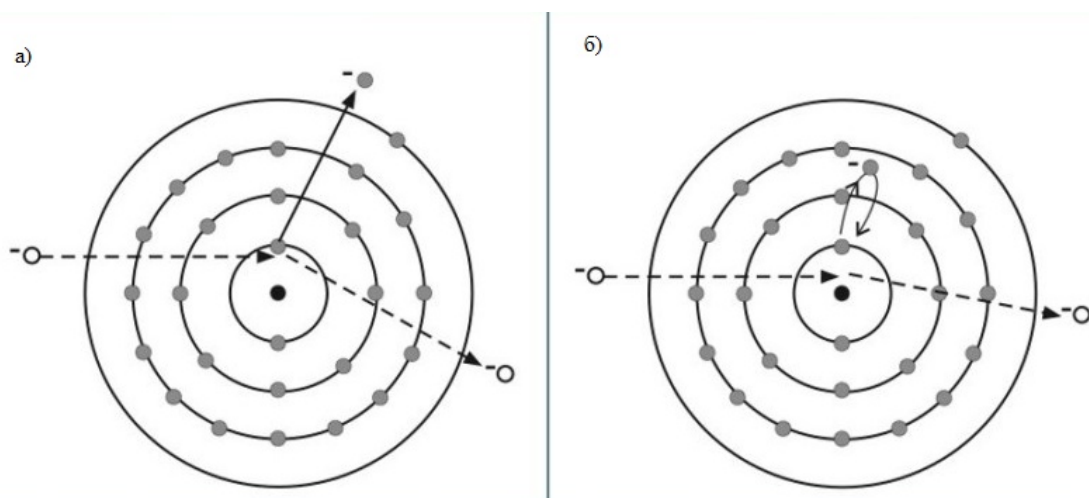
$$U = \int_0^U dx = - \int_{E_n}^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_{E_n}^0 \frac{dE}{S} \quad (10)$$

Jedinice za domet su jedinice dužine [mm , cm] ili $\left[\frac{mg}{cm^2} \right]$ i vrednost dometa direktno zavisi od energije čestice zračenja [2].

2.2.4. Interakcija naelektrisanih čestica sa materijalnom sredinom

Čestice se mogu podeliti na dve grupe prema njihovoj masi i naelektrisanju. U odnosu na masu dele se na teške (to su one čestice koje imaju veću masu od elektrona) i lake. Prema tipu naelektrisanja se dele na pozitivno i negativno naelektrisane čestice.

Uzajamno dejstvo naelektrisane čestice i atoma sredine se odvija kroz neelastične sudare sa elektronima iz elektronskog omotača atoma. Ovakva vrsta sudara je elektrostatičke prirode sa velikom verovatnoćom, što za posledicu ima to da zračenja koja se sastoje od naelektrisanih čestica imaju malu prodornost kroz sredinu. Prilikom radioaktivnog zračenja dolazi do promena u elektronskom omotaču, odnosno do jonizacije i ekscitacije atoma prikazano na slici 2.4.



Slika 2.4. Šematski prikaz a) procesa jonizacije atoma, b) procesa ekscitacije atoma

Jonizacija je proces pri kojem dolazi do otkidanja elektrona iz perifernih ljuski elektronske konfiguracije atoma. Energija koja je predata elektronu je u ovom slučaju velika jer je neophodno savladati privlačne sile jezgra i elektronskog omotača. Jonizacijom atoma stvaraju se jonski parovi koji čine elektrone na jednoj strani i pozitivno naelektrisanе jone na drugoj strani.

Ekscitacija atoma predstavlja prelazak elektrona sa nižeg nivoа energije na viši nivo energije pri čemu atom dolazi u pobuđeno stanje. Do ekscitacije dolazi kada je energija koja je predata elektronu relativno mala, а ekscitovani atom može да se relaksira emitujući u okolinu primljenu energiju u obliku kvanta elektromagnetnog zračenja.

Prilikom ekscitacije i jonizacije dolazi do gubitka energije čestice koji se nazivaju jonizacioni gubici, i u skladu sa tim, zračenje koje se sastoji od brzih naelektrisanih čestica spada u jonizujuće zračenje.

2.2.5. Interakcija teških naelektrisanih čestica sa materijalnom sredinom

U ovu grupu čestica spada alfa čestica. U periodnom sistemu, alfa radioaktivna jezgra imaju atomski broj koji je veći od 82 i energija alfa čestica raste sa njegovim porastom. Energija alfa čestica je mnogo manja za elemente retkih zemalja, а njihova vremena poluživota su mnogo duža nego za teške elemente.

Alfa raspad predstavlja sponatnu transformaciju jezgra, pri kojem jezgro izbacuje alfa česticu, strukturno ekvivalentnu jezgru atoma helijuma ${}^4_2\text{He}^{2+}$:



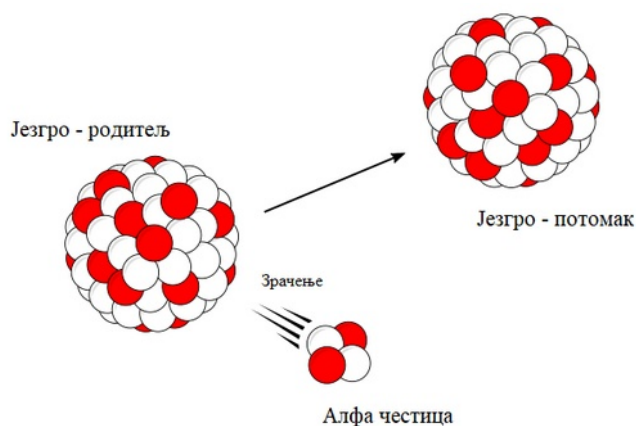
gde je:

A_ZX – jezgro - roditelj,

${}^{A-4}_{Z-2}Y$ – jezgro - potomak,

α - alfa čestica.

Šematski prikaz opisanog alfa raspada je prikazan na slici 2.5.



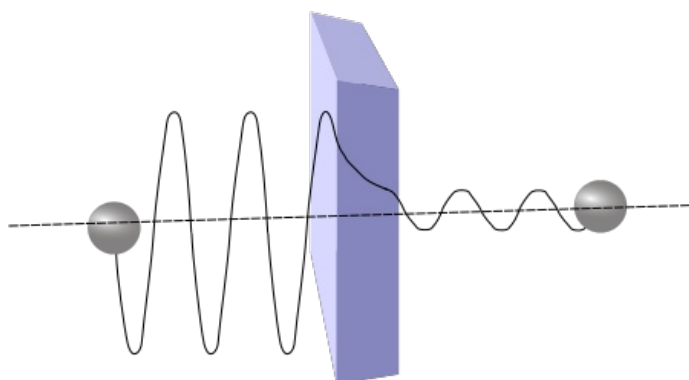
Slika 2.5. Šematski prikaz alfa raspada

Tokom procesa nuklearnog raspada, oslobođena energija (energija raspada) se deli između jezgra potomka i alfa čestice. Dva neutrona alfa čestice daju joj dodatnu masu koja olakšava jonizaciju kulombičkom interakcijom ili čak direktnim sudarom alfa čestice sa atomskim elektronima. Alfa čestice rasipaju svoju energiju tokom ovih sudara uglavnom pomoću dva mehanizma: jonizacije i pobuđivanja elektrona.

Velika masa i naelektrisanje alfa čestice, u odnosu na druge oblike nuklearnog zračenja, daju joj veću jonizacionu moć, ali lošiju sposobnost da prodre u materiju.

Do pobuđivanja elektrona dolazi kada alfa čestica ne uspe da preda dovoljno energije atomskom elektronu da bi on bio izbačen iz atoma. Umesto toga, atomi ili molekuli datog materijala apsorbuju deo energije alfa čestice i podižu se u stanje više energije. U zavisnosti od materijala koji apsorbuje, pobuđeni atomi ili molekuli materijala odmah se vraćaju u niže energetske stanje ili osnovno stanje rasipajući apsorbovanu energiju kao fotoni vidljive svetlosti.

Alfa čestica je jedina čestica koja se pri raspadu emituje iz jezgra pa zato uvek ima tačno definisanu energiju. To znači da je spektar alfa čestica diskretan ili linijski. Alfa raspad pri kojem se emituje više grupa čestica sa diskretnim energijama dovodi do stvaranja potomaka čija su jezgra na različitim nivoima pobuđenosti, što dalje dovodi do emisije gama zračenja.



Slika 2.6. Šematski prikaz procesa tunelovanja

Alfa raspad je kvantni proces tunelovanja. Tunel efekat ili tunelovanje je pojava pri kojoj atomska čestica može da savlada konačnu potencijalnu barijeru čak i kada je njena energija niža od visine (energije) barijere. Prema klasičnoj fizici to bi bilo nemoguće, međutim prema zakonima kvantne mehanike je moguće. Da bi bila emitovana, alfa čestica mora da prodre kroz potencijalnu barijeru gde vladaju jake interakcije nuklearnih sila. Ali upravo zbog efekta tuneliranja, postoji vrlo mala ali konačna verovatnoća da se alfa čestica nađe sa druge strane barijere, dakle van domašaja nuklearnih sila. Na slici 2.6. predstavljen je šematski prikaz procesa tunelovanja [3].

U odsustvu nuklearnih sila, Kulonova sila postaje dominantna (pozitivno jezgro odbija pozitivnu alfa česticu) i alfa čestica ogromnom brzinom napušta okolinu jezgra – roditelja. Dakle, i kada je potencijalna energija barijere veća od ukupne energije čestice, verovatnoća za prolazak čestice kroz barijeru je konačna (najčešće malo veća od nule). Verovatnoća tunelovanja zavisi od visine i širine potencijalne barijere i od kinetičke energije alfa čestice unutar jezgra [4].

Na primeru hemijskog elementa americijuma prikazane su karakteristike i potencijalo ponašanje jednog alfa emitera u sučaju kontakta sa sredinom sa kojom ineraguje.

Americijum predstavlja veštački radioaktivni element koji se dobija kao nusproizvod u nuklearnim reaktorima. U prirodi ne postoje stabilni izotopi americijuma, a čist americijum je srebrno-sjajni metal.

Americijum može imati valentna stanja 0, III, IV, V, VI, ali u običnim redoks uslovima preovlađuje III stanje. Americijum ima slična hemijska svojstva sa lantanidima zbog njegove elektronske konfiguracije Am [Rn] 5f⁷ 7s² Eu [Xe] 4f⁷ 6s² i jonskog radijusa Am³⁺ : 98 nm Eu³⁺ : 94,7 nm koji su uporedivi. Prilično slično ponašanje Am (III) i lantanida predstavlja glavnu prepreku u odvajanju americijuma od lantanida.

Važno svojstvo americijuma je formiranje kompleksnih jona sa neorganskim jonima ili organskim jedinjenjima u vodenim rastvorima. Karakteristike americijuma su prikazane u tabeli 2. 1, [5].

Tabela 2.1. Karakteristike americijuma

Specifikacija	Aktinidni metal
Boja	Srebrno-bela
Atomska masa	243 g/mol
Agregatno stanje	Čvrsto
Gustina	13,67 g/cm ³ na 20°C
Tačka topljenja	994 °C
Tačka ključanja	2607 °C
Elektronska konfiguracija	[Rn] 5f ⁷ 7s ²
Broj izotopa	8, bez stabilnih izotopa
Najzastupljeniji izotopi	²⁴¹ Am, ²⁴³ Am
Energija jonizacije	578 kJ/mol
Pronalazač	G.T. Seaborg, 1945. godine

Vreme poluraspada ovog radioaktivnog izotopa je 432 godine, a aktivnost izvora se nalazi u opsegu od 37 do 2664 kBq. Americijum je alfa emiter sa energijama alfa čestica koje mogu biti ($E_\alpha = 5,388$ MeV, 1,7 %; $E_\alpha = 5,468$ MeV, 85,2 %; $E_\alpha = 5,443$ MeV, 12,8 %) i gama emisijom koja ima vrednost ($E_\gamma = 59,6$ keV, 35,9 %) [6].

Zaustavna je veoma visoka za čestice sa velikim naelektrisanjem, a ove čestice imaju veoma kratke domete. Na primer, opseg alfa čestice od 5 MeV je približno samo 0,002 cm u leguri aluminijuma. Većina alfa čestica može se zaustaviti običnim listom papira ili živim tkivom. Zbog toga zaštita od alfa čestica ne predstavlja težak problem.

S druge strane, alfa radioaktivni nuklidi mogu dovesti do ozbiljnih zdravstvenih opasnosti kada se progutaju ili udišu (unutrašnja kontaminacija).

Americijum može dospeti u čovekov organizam iz vazduha, hrane, vode i preko kontakta sa kožom. Može jako dugo da ostane u atmosferi pre nego što se veže za čestice vazduha i istaloži direktno na zemljino tlo. Takođe, može doći do taloženja na tlo usled atmosferskih padavina.

Obzirom da se ne nalazi u prirodi, u podzemnim vodama se može pojaviti jer se vezuje za koloide. Tako vezan za koloide migrira kroz sistem podzemnih voda, ali ne više od par desetina metara.

Može se naći u korenu biljaka u zavisnosti od vrste zemljišta i njegove kiselosti. Različita valentna stanja americijuma povećavaju njegovu tendenciju da se vezuje za suspendovane čestice u vazduhu. Zbog njegovih pomenutih karakteristika, vrlo lako se može naći u lancu ishrane. Ako se nađe u organizmu, najviše se deponuje u jetri i kostima. Americijum se akumulira u ljudskim kostima i ostaje tamo dugo vremena. Americijum emituje radioaktivne alfa čestice u kosti koje mogu izazvati oštećenje okolnog tkiva, što za posledicu može imati rak kostiju.

Ukoliko čovek udahne vazduh koji je kontaminiran americijumom, neki njegovi oblici se rastvaraju u plućnoj tečnosti, usled čega ostaju u plućima satima ili danima. Drugi oblici koji se ne rastvaraju lako u plućnoj tečnosti mogu ostati u plućima mesecima ili godinama. Određena količina americijuma koji dospe u pluća, može ući i u krv. Prilikom ingestije americijuma, vrlo mala količina koja dospe u digestivni trakt isto tako može ući u krv. Od male količine koja ostaje u organizmu deponuje se u kosti, gde može da ostane mnogo decenija; manja količina odlazi u jetru i druge organe, gde može ostati nekoliko godina dok je telo čisti.

2.2.6. Interakcija alfa čestica sa materijalnom sredinom

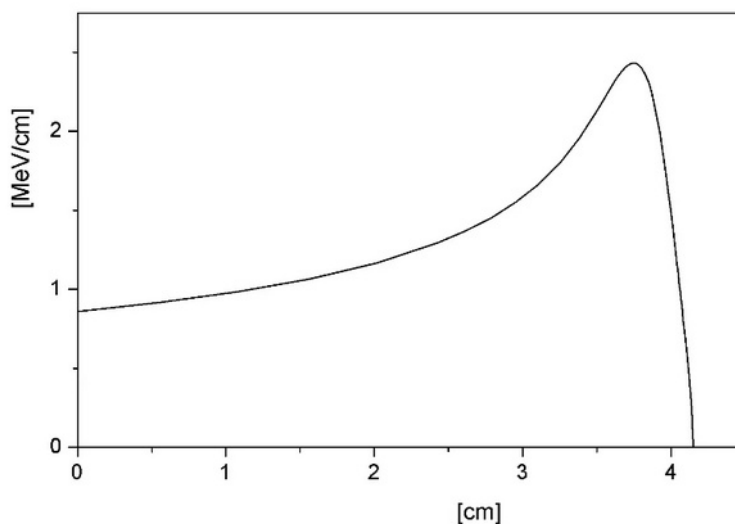
Alfa čestice imaju relativno velike energije (veće od 1 MeV) i veliku masu zahvaljujući kojoj imaju pravolinijsku putanju. Alfa čestice snažno jonizuju materiju i brzo gube svoju kinetičku energiju. Zbog toga alfa čestice imaju veoma kratke domete (koji iznosi od 3 do 4 cm). S druge strane, svu svoju energiju deponuju duž svojih kratkih puteva. Zbog intenzivne interakcije pri prolasku kroz materijalnu sredinu bivaju vrlo lako zaustavljene. Ovako efikasno zaustavljanje je posledica intenzivne elektrostatičke interakcije pozitivno naelektrisanih čestica sa negativno naelektrisanim elektronima iz elektronskog omotača atoma. Pri tome može doći do jonizacije atoma ili molekula, ili pobuđivanja, tj. prelaska iz stanja niže u stanje više energije, što predstavlja mehanizam gubitka energije alfa čestica.

Broj jonskih parova stvorenih po jedinici dužine putovanja naziva se specifična jonizacija. Specifična jonizacija alfa čestica je vrlo velika zbog njihovog naelektrisanja i mase. Za jonizaciju gasa kao što je vazduh potrebno je približno 34 eV energije.

Tipična alfa čestica koja ima energiju 5 MeV može izazvati veliku količinu jonizacije i na osnovu toga se može reći da alfa čestice imaju visoku specifičnu jonizaciju (specifična jonizacija može iznositi približno 10 000 jonskih parova po centimetru i više).

Bregova kriva karakteriše specifičnu jonizaciju i domet čestica (dubine prodiranja) i prikazana je na slici 2.7. Bregova kriva opisuje gubitak energije jonizujućeg zračenja tokom prolaska kroz materiju. Specifična jonizacija na početku puta je manja, jer dok čestice imaju veliku energiju, verovatnoća transfera energije u interakciji koja je elektrostatička je manja. Sa daljim gubitkom energije, specifična jonizacija sve brže raste i kriva dobija strmiji oblik. Specifična jonizacija potom dostiže svoj maksimum usled gubitka najvećeg dela energije čestice. Nakon toga, mali preostali iznos energije, (uz istovremeno povećanu moć jonizacije), čestica brzo potroši, gde nakon nekoliko milimetara dužine puta dolazi do potpunog zaustavljanja i kriva pada na nulu, dakle, čestica dobija dva elektrona i postaje neutralni atom [7].

Trag alfa čestice je uglavnom pravolinijski jer je njena masa 7500 puta veća od mase elektrona koju izbija prilikom interakcije, i usled toga ima veću inerciju. Do neznatnog krivudanja traga alfa čestice može doći pri većim energijama koje je izazvano približavanjem jezgrima atomima sredine na kojima dolazi do rasejanja u skladu sa zakonima Kulonove odbojne sile.



Slika 2.7. Bregova kriva za alfa česticu u vazduhu

2.2.7. Interakcije čestičnog i fotonskog zračenja sa atomom

Interakcija jonizujućeg zračenja i materije zavisi od prirode upadnog zračenja, i proučava se posebno za zrake naelektrisanih čestica (α i β zraci), posebno za visokoenergetske fotone (X i γ zraci), i posebno za druge vrste zračenja (neutroni, teški joni, protoni...). Naelektrisana čestica može stupiti u interakciju ili sa elektronskim oblakom atoma, ili direktno sa jezgrom. Razlike u veličini, masi i energiji vezivanja jezgra i elektrona određuju vrstu interakcije sa upadnom česticom. Prilikom interakcije dolazi do razmene energije, ali ukupna energija pre i posle interakcije/sudara mora biti

očuvana, prema zakonu o održanju energije. Postoje dve vrste sudara: elastično i neelastično rasejanje, koje se razlikuju po raspodeli energije nakon sudara. Upadna čestica dovodi kinetičku energiju u sistem i rasejanje je elastično ukoliko ne dođe do prenosa ove energije na metu. Ukoliko deo kinetičke energije upadne čestice bude prenet na atom mete, rasejanje je neelastično [8].

2.2.7.1. Elastično rasejanje naelektrisanih čestica

Kada naelektrisana čestica prolazi kroz materiju postoji značajna verovatnoća da će doći do elastičnog rasejanja. Elastično rasejanje razmatra se na nivou celog atoma, jer vezani elektroni prenose energiju jezgru čija masa i naelektrisanje dominiraju ovim tipom interakcije. Ukoliko naelektrisana čestica prođe veoma blizu jezgra, raspored elektronskog oblaka je gotovo simetričan u odnosu na upadnu česticu, pa se Kulonove sile potiru. Ukoliko čestica prođe kroz elektronski oblak dalje od jezgra, ovaj efekat je umanjen, odnosno dolazi do zaklanjanja (skrininga) jezgra, pa čestica biva izložena efektivnoj šarži (Z_{eff}) nešto manjoj od šarže jezgra (Z). U elastičnim sudarima, odnosno Raderfordovom rasejanju, može doći do promene smera i energije upadne naelektrisane čestice. Ova interakcija naziva se i Kulonovo rasejanje, zbog zavisnosti od Kulonovih sila.

2.2.7.2. Neelastično rasejanje naelektrisanih čestica na elektronima

Pri neelastičnom rasejanju, upadna čestica može preneti deo ili ukupnu kinetičku energiju elektronima atoma. Energija preneti elektronima može dovesti do ekscitacije elektrona (elektron prelazi na viši energetski nivo, ali ostaje vezan za atom) ili jonizacije atoma (elektron prima dovoljnu energiju da se oslobodi iz elektronskog oblaka). Ukoliko je energija upadne naelektrisane čestice veća od energije vezivanja elektrona, sudar je sličan elastičnom rasejanju – verovatnoća promene smera proporcionalna je kvadratu naelektrisanja mete. Prilikom sudara sa elektronom, upadna čestica se odbija pod uglom koji je za faktor $1/Z^2$ manji nego u direktnom sudaru sa jezgrom šarže Z .

2.2.7.3. Neelastično rasejanje naelektrisanih čestica na jezgru

Prilikom prolaska blizu jezgra, naelektrisane čestice su privučene ili odbijene dejstvom Kulonove sile. Ubrzanje čestice proporcionalno je naelektrisanju (šarži) jezgra i naelektrisanju čestice. Ovo ubrzanje skreće česticu sa prvobitne putanje: β^- česticu (elektron) ka jezgru, a α i β^+ (pozitron) od jezgra. Prema klasičnoj elektrodinamici, svaka naelektrisana čestica koja ubrzava emituje elektromagnetno zračenje intenziteta proporcionalnog kvadratu ubrzanja. Stoga je intenzitet elektromagnetnog zračenja manji za teže čestice (milion puta manji za α čestice, u odnosu na β), i veći za jezgra sa većom šaržom (atomske broj, Z). Ova vrsta elektromagnetnog zračenja naziva se zakočno zračenje (nemački: *bremsstrahlung*), radijacioni gubitak ili kontinualno X zračenje. Zakočni fotoni imaju kontinuiranu raspodelu energije koja seže od nule, do teoretskog maksimuma jednakog kinetičkoj energiji upadne β čestice. Spektar emitovane energije je u opsegu X zraka i veći je za materijale sa većim atomskim brojem Z [9].

Mehanizmi kojima naelektrisane čestice predaju energiju materiji u neelastičnim sudarima izraženi su u sledećim formama: zaustavna moć, relativna zaustavna moć, specifične jonizacije i gubitak energije po jonizaciji.

Zaustavna moć je količina energije, dE , koju naelektrisanu čestica gubi duž svoje putanje kroz materiju, dx . Ova veličina uvek predstavlja prosečni gubitak energije za čestice u interakciji. Proporcionalna je kvadratu naelektrisanja upadne čestice Z_1^2 , i obrnuto je proporcionalna njenoj brzini – zaustavna moć raste sa smanjenjem brzine upadne čestice. Vrednost $-dE/dx$ duž putanje čestice naziva se i *specifični gubitak energije*, S , stopa gubitka energije ili linearni prenos energije (engleski: *linear energy transfer* – LET). Bete – Blokova formula opisuje specifični gubitak energije, i primenljiva je za sve vrste masivnih naelektrisanih čestica sa brzinama značajno većim od orbitalnih brzina vezanih elektrona. Bete – Blokova formula ima različite forme za teške i lake naelektrisane čestice:

- Za teške naelektrisane čestice (α čestice i protoni):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 e^4}{m_e v^2} NB$$

$$B = Z \left[\ln \frac{2m_e v^2}{I} - \ln \left[1 - \frac{v^2}{c^2} \right] - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (11)$$

v : brzina naelektrisane čestice

Z : naelektrisanje čestice

N : brojčana gustina mete

m_e : masa mirovanja elektrona

I : eksperimentalno ocenjena prosečna ekscitacija i jonizacioni potencijal

B : zaustavni broj

- Za lake naelektrisane čestice (elektroni i pozitroni):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4}{m_e v^2} NB$$

$$B = \left[\ln \frac{m_e v^2 E}{2 I^2 (1 - \beta^2)} - (\ln 2) (\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \right] \quad (12)$$

$\beta = v/c$

Za naelektrisane čestice sa $v \ll c$ (nerelativističke čestice) samo prvi deo (?) u formuli zaustavnog broja (B) je neophodan. Navedene jednačine pokazuju da se B polako menja sa promenom energije čestice, i da je proporcionalan atomskom broju (Z) materijala. Stoga zaustavna moć varira kao $1/v^2$, odnosno obrnuto proporcionalno energiji čestice. Bete – Blokova formula takođe pokazuje da materijali sa većim atomskim brojem Z imaju veću zaustavnu moć. Parametar jonizacije/ekscitacije I je eksperimentalno utvrđena vrednost, a odnos I/Z je približno konstantan za materijale sa $Z > 13$. Ovaj odnos je u opsegu od 10 eV za teške elemente do 15 eV za lake elemente. Gubitak energije usled ekscitacije i jonizacije pokazuje opšti trend za sve naelektrisane čestice. Za svaku naelektrisanu česticu, maksimalan gubitak energije događa se pri karakterističnoj brzini upadne čestice. Zaustavna moć opada do minimalne vrednosti pri energijama reda veličine 1 MeV za elektrone, i više za teže naelektrisane čestice.

Relativna zaustavna moć za naelektrisanu česticu koja deluje na određeni materijal definisana je kao odnos gubitka energije čestice po atomu datog materijala i gubitka energije iste čestice po atomu standardnog materijala (vazduh za β čestice, aluminijum za α čestice).

2.2.7.4. Sekundarni elektroni, specifična jonizacija i domet interakcija

Dok naelektrisana čestica prolazi kroz materijal, ona jonizuje deo atoma izbacivanjem elektrona. U ovom procesu dolazi do prenosa energije sa upadne čestice na emitovane elektrone, koji mogu primiti dovoljnu energiju da uzrokuju dalje jonizacije u materijalu – sekundarne jonizacije. Ukupna jonizacija predstavlja sumu primarne i sekundarnih jonizacija. Energija sekundarnih elektrona je u opsegu od nule, do teoretskog maksimuma koji zavisi od mase i energije upadne naelektrisane čestice. Masivne α čestice pojedinačnim sekundarnim elektronima predaju tek mali deo svoje energije, pa u materijalu dovode do velikog broja sekundarnih jonizacija. U slučaju da je upadna čestica elektron, nije moguće napraviti razliku između primarnog/rasejanog i sekundarnog/emitovanog elektrona, pa se uzima da je sekundarni elektron onaj sa manjom energijom, ili energijom ispod 50 eV. U opštem slučaju, prinos sekundarnih elektrona je veći za materijale sa većim atomskim brojem Z. Sekundarni elektroni sa energijama iznad nekoliko stotina eV nazivaju se delta zraci, ili delta elektroni, δ [9]. Specifična jonizacija (SI) je ukupan broj jonizacija (jonskih parova), primarnih i sekundarnih, nastalih po jediničnoj dužini putanje naelektrisane čestice kroz materijal. Uzmimo da W predstavlja prosečnu energiju potrebnu za nastanak jednog jonskog para, onda je SI definisana kao

$$SI = \frac{dE/dx}{W} \quad (13)$$

W ima vrednost u opsegu od 22 eV do 46 eV. Na višim energijama, W je gotovo konstantna i ima sličnu vrednost za sve upadne naelektrisane čestice. Za niže energije α i β čestica vrednost W raste jer se smanjuje verovatnoća jonizacije.

Gustina jonizacija nastalih prolaskom pojedinačne naelektrisane čestice zavisi od njenog naelektrisanja i brzine. Čestica manje brzine će provesti više vremena u blizini atoma ili molekula na svom putu, što povećava verovatnoću pojedinačnih jonizacija. Stoga će α čestica generisati hiljade jonizacija po centimetru puta kroz materijal, dok će β čestica iste energije po istom putu generisati oko stotinu jonizacija [9].

Teške čestice poput protona i α čestica će deponovati (predati) svu svoju energiju duž konačnu dubinu prodora kroz materijal. Ova dubina ili razdaljina naziva se domet čestice, i zavisi od mase i energije čestice. Domet je duži za čestice veće energije, a kraći za čestice veće mase. Za β čestice, domet je definisan kao prosečno rastojanje duž upadne putanje koje čestica prođe kroz materijal, jer interakcije sa jezgrima i elektronima materijala dovode do značajnih rasejanja sa upadne putanje. Rezultujuća putanja zavisi od osobina materijala i energije β čestice. Za razliku od teških naelektrisanih čestica, lake naelektrisane čestice nemaju konačnu dubinu prodora u materijal, odnosno jedinstven domet.

Verovatnoća skretanja sa putanje je obrnuto proporcionalna kvadratu energije, usled čega β čestice niskih energija bivaju rasejane više nego β čestice visokih energija. β čestice energija reda veličine nekoliko MeV prolaze kroz materijal gotovo pravolinijski. Odstupanja sa upadne putanje zavise i od gustine i atomske mase materijala, i približno su proporcionalna Z^2 , pa je očekivana putanja β čestice u lakim materijalima približno linearna, dok je u teškim materijalima karakterišu brojne promene pravca [9].

2.2.8. Zakočno zračenje (“bremsstrahlung”)

Pri neelastičnom rasejanju naelektrisanih čestica na jezgru, ili u drugim interakcijama u kojima dolazi do usporavanja naelektrisanih čestica, dolazi do emisije fotona sa energijom koja predstavlja razliku energija upadne i rasejane naelektrisane čestice. Raspodela energije ovih zakočnih fotona je kontinuirana, u teoriji od nule do energije upadne čestice (u opštem slučaju, elektrona). Spektar emitovane energije je u opsegu X-zraka, i emitovana energija je veća pri interakciji sa materijalima sa većom Z vrednosti (teža jezgra). U slučaju elektrona koji se ubrzavaju u električnom polju između katode i anode, i rasejavaju se na anodi, maksimalna energija, odnosno minimalna talasna dužina emitovanih zakočnih X-zraka je u funkciji napona između katode i anode [1].

2.2.9. Interakcija visokoenergetskih fotona i materije

Fotoni stupaju u interakciju samo sa naelektrisanim česticama – elektronima u elektronskom oblaku atoma, i protonima u jezgru atoma. Prilikom interakcije foton može biti apsorbovan, odnosno predati svu svoju energiju čestici sa kojom stupa u interakciju, ili dolazi do skretanja – rasejanja fotona. Ukoliko rasejano zračenje ne menja svoju talasnu dužinu, ono je koherentno (odgovara elastičnom sudaru). Ukoliko zračenje menja svoju talasnu dužinu, ono je nekoherentno – talasna dužina rasejanog zračenja se povećava, a energija smanjuje usled predaje dela energije čestici, što odgovara neelastičnom sudaru. Fotoni manjih energija, u nejonizujućem delu spektra, se primarno rasejavaju koherentno, putem Tomsonovog (na slobodnim elektronima) i Rejljevog rasejanja (na vezanim elektronima). U interakciji visokoenergetskih, jonizujućih fotona (X i γ zraci) sa materijom dominiraju tri procesa, u zavisnosti od energije upadnog zračenja: fotoefekat, Komptonovo rasejanje i formiranje elektron-pozitron para. Visokoenergetski fotoni se mogu koherentno rasejati putem Rejljevog ili Tomsonovog rasejanja, ali udeo takvih interakcija u ukupnom broju interakcija je zanemarljivo mali. Za energije fotona manje od 10 do 100 keV (u zavisnosti od atomskog broja ozračenog elementa, Z), fotoni primarno bivaju apsorbovani putem fotoelektričnog efekta. U rasponu od desetina keV do ~ 10 MeV (ili nižim energijama za elemente/materijale sa vrlo niskim Z), najzastupljeniji proces je Komptonovo rasejanje. Iznad ove energije (~ 10 MeV) dominira produkcija parova [1].

Fotoefekat, ili fotoelektrični efekat, predstavlja emisiju elektrona ozračenog materijala pod uticajem fotona. Fotoelektrični efekat može nastati i pod dejstvom nejonizujućeg elektromagnetnog zračenja, ukoliko je energija veze elektrona u valentnom sloju ozračenog materijala dovoljno mala – na primer, u slučaju ozračivanja metala vidljivom ili UV svetošću dolazi do emisije elektrona sa površine materijala. Foton u fotoefektu predaje svu svoju energiju elektronu – elektron napušta svoju orbitalu sa kinetičkom energijom jednakom razlici ukupne energije upadnog fotona i energije jonizacije. U interakciji sa X i γ fotonima može doći do apsorpcije fotona i emisije elektrona ne samo u valentnom sloju, nego i elektrona popunjenih ljuski, bližih jezgru. U slučaju fotoelektričnog efekta sa emisijom takvih elektrona, dolazi do preraspodele elektrona po orbitalama, uz emisiju specifičnog X fotona sa energijom razlike energetske nivoa. Taj X foton može napustiti atom, ili stupiti u interakciju sa drugim elektronom istog atoma što dovodi do novog fotoelektričnog efekta i emisije Ožeevog (Auger) elektrona [1]. Usled prodornosti visokoenergetskih fotona, fotoefekat se javlja na putanji zraka po dubini materijala, i javlja se samo na vezanim elektronima. Efikasni presek za fotoefekat zavisi od atomskog broja Z ozračenog materijala, upadne energije fotona E_i , i od energije veze elektrona u atomu E_v . Za fotone visokih energija efikasni presek za fotoefekat je mali, i primarno su zastupljene druge interakcije. Kako se energija upadnog fotona smanjuje i približava energiji veze elektrona u K -sloju, tako efikasni presek raste do postizanja lokalnog maksimuma, i onda naglo opada – fotoni nemaju dovoljno energije da emituju elektron iz K -sloja. Efikasni presek ponovo raste do

energije veze L-sloja, pa opada i raste do energije veze M-sloja. Verovatnoća interakcije (efikasni presek) je najveći za energije podudarne energijama veze elektrona, pa je za γ fotone verovatnija interakcija sa elektronima sa većim energijama veze, pa se oko 80% fotoefekata odvija na elektronima K-nivoa [1].

Rejljevo rasejanje je elastično rasejanje u kome atom ostaje u svom osnovnom stanju, a upadni foton biva rasejan pod izmenjenim uglom, zadržavajući suštinski istu energiju. Kada se fotoni niske energije raseju pod malim uglom na materijalu velike Z vrednosti, energija predana elektronu je toliko mala da ekscitacija atoma na kome se rasejanje dešava nije moguća. U ovom slučaju, predana energija se apsorbuje od strane celog atoma, i čak i mala količina predate energije dovodi do uzmicanja atoma. Gubitak energije rasejanog fotona je zanemarljiv [9]. Rejljevo rasejanje nastaje u interakciji upadnih fotona i elektrona vezanih u elektronskom oblaku, odnosno elektronskim orbitalama atoma ili molekula.

Tomsonovo rasejanje je elastično rasejanje fotona na slobodnim elektronima, ili drugim slobodnim naelektrisanim česticama, pri kome ne dolazi do promene frekvencije fotona, ni kinetičke energije naelektrisane čestice. Do ovakvog rasejanja dolazi ukoliko je energija fotona mnogo manja od mase i energije naelektrisane čestice, i može se razumeti kao Komptonovo rasejanje pri kome je talasna dužina upadnog fotona mnogo veća od Komptonove talasne dužine čestice [10].

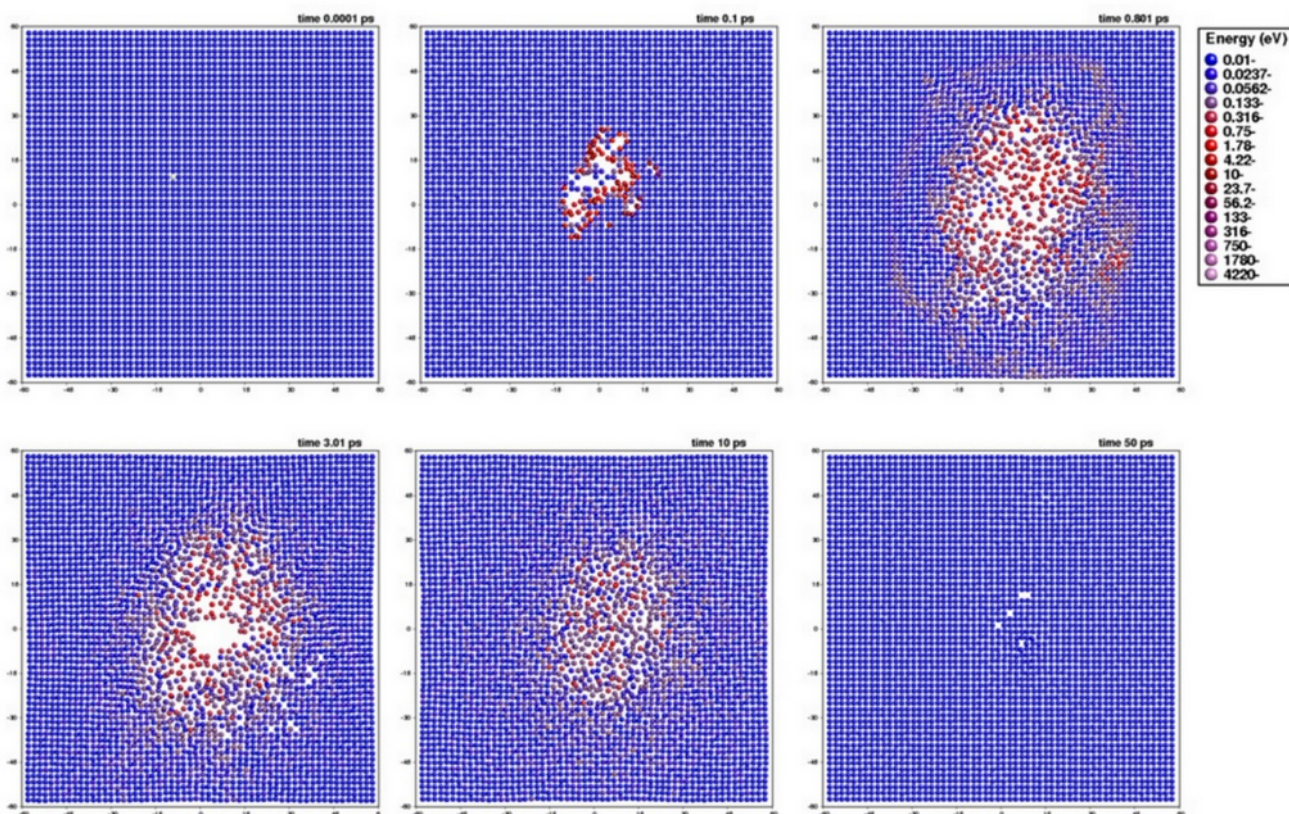
Komptonovo rasejanje je elastično rasejanje visokoenergetskog fotona na slabo vezanom elektronu, u elektronskom oblaku atoma ili molekula. Rezultat interakcije je oslobađanje i emisija elektrona, i emisija fotona manje energije, odnosno veće talasne dužine [1]. Primenom zakona očuvanja impulsa i energije, i uz pretpostavku da je elektron bio slabo vezan, pa se energija jonizacije može zanemariti, može se izračunati Komptonova talasna dužina za elektron, koja iznosi 0,00243 nm [9]. Promena talasne dužine fotona ne zavisi od talasne dužine upadnih fotona, već samo od ugla rasejanja θ .

Produkcija parova je proces u kome, u interakciji sa česticom, visokoenergetski foton biva apsorbovan uz emisiju para elektron-pozitron. Do apsorpcije fotona dolazi u Kulonovom polju čestice. Čestica može biti atomsko jezgro, ili elektron. U ovoj interakciji energija fotona koji nema masu mirovanja biva prevedena u par čestica-antičestica koje imaju masu mirovanja. Minimalna energija fotona za produkciju para u interakciji sa jezgrom iznosi dve mase mirovanja elektrona, $2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$ [9]. Novonastali elektron i pozitron dele energiju i impuls fotona od koga su nastali, i stupaju u dalje interakcije. Kako pozitron gubi energiju, raste verovatnoća da će se naći u blizini nekog elektrona i da će doći do anihilacije. Prilikom anihilacije elektrona i pozitrona oslobodiće se energija utrošena na njihovo formiranje, i emitovaće se (najčešće) dva fotona energije 0,511 MeV koji se kreću u suprotnim smerovima [1].

2.2.10. Interakcija jonizujućeg zračenja i metalnih materijala

Jedna od posledica interakcije visokoenergetske čestice (fotona, neutrona, jona ili elektrona) sa materijalom kristalne strukture je nastanak defekata kristalne rešetke usled prenosa energije na atome materijala. Ova oštećenja i njihov razvoj tokom vremena određuju makroskopsku reakciju materijala na jonizujuće zračenje. U većini slučajeva, nastanak oštećenja može se podeliti u dve kategorije: primarno oštećenje nastalo neposredno (u okviru nekoliko pikosekundi) nakon udara visokoenergetske čestice i interakcija atoma materijala na temperaturama koje daleko prevazilaze termodinamičku ravnotežu, i dugoročno (reda veličine od nanosekundi, do godina) oštećenje koje se razvija usled termalno aktiviranih procesa. Fotonsko zračenje izaziva oštećenja u najvećoj meri putem pobuđivanja

elektrona, što dovodi do raskidanja hemijskih veza, a gama zračenje veoma visoke energije može izazvati oštećenja i putem uzmicanja atomskog jezgra [11].



Slika 2.8. Simulacija kolizione kaskade indukovane uzmicanjem od 10keV u zlatu, na ambijentalnoj temperaturi od 0 K

2.2.10.1. Primarna oštećenja metala

Na slici 2.8. prikazana je simulacija kolizione kaskade u čistom zlatu – kaskada rezultira izmeštanjem velikog broja atoma ali, kako se energija prenosi kroz materijal dolazi do hlađenja lokalnog žarišta i povratka gotovo svih atoma u optimalne pozicije, odnosno reformiranja kristalne rešetke – ovaj proces naziva se atermalna rekombinacija. Ipak, veliki broj atoma se ne vraća na svoju početnu poziciju, te je stoga broj atomskih zamena daleko veći od broja nastalih defekata. Nakon rekristalizacije, u materijalu ostaju pojedini izolovani intersticijski atomi ili klasteri ("zaglavljeni" van optimalne pozicije), kao i pojedine praznine (često ostaje prazan klaster na mestu inicijalnog udara). Nepravilnosti nastaju i ako se front rekristalizacije kreće previše brzo, pa ne ostaje vremena za formiranje idealne kristalne rešetke. Raspodela ovakvih mikroskopskih oštećenja značajno utiče na trajnost metala u uslovima intenzivne radijacije.

Veoma koristan i široko primenljiv standard za procenu primarnih oštećenja od neutrona, jona ili elektrona su 1975. godine predložili Norget, Torens i Robinson, zasnovan na proceni broja Frenkeljovih parova nastalih za datu energiju prenetu primarnom atomu u sudaru – broj izmeštenja (elemenata kristalne rešetke) po atomu, odnosno NRT-dpa, ili dpa. U suštini, dpa je proporcionalan

energiji zračenja predatoj određenoj zapremini materijala. Jedna od prednosti primene dpa je mogućnost poređenja oštećenja nastalih usled različitih tipova zračenja [11].

2.2.10.2. Mešanje pod jonskim zrakom

Mešanje pod jonskim zrakom se, uopšteno, odnosi na premeštanje atoma u visokoenergetskim kaskadama izmeštanja, i predstavlja osnovnu komponentu za opisivanje stanja primarnog oštećenja. Za čiste elemente takvo mešanje je od malog značaja za promenu materijalna pod dugotrajnim zračenjem, ali većina proučavanih materijala za praktične primene sastoji se od dvo- ili višefaznih metalnih legura, ili složenih materijala za poluprovodnike i izolatore. Identifikovana su tri mehanizma mešanja pod jonskim zrakom, u različitim fazama razvoja kaskade.

- Implantacija uzmicanjem: kada joni visoke energije uspore u čvrstoj meti, prolaze kroz niz sudara sa atomima materijala putem zaklonjene Kulonove interakcije (eng. *Screened Coulomb interaction*). Posledice su dvojake: (i) prvobitni jon sporo menja svoju putanju, u odnosu na dolaznu, i (ii) prvobitni jon prenosi veliku energiju na mali broj atoma. Taj mali broj atoma pokreće se na pravcima bliskim dolaznom smeru jona, i bivaju izmešteni u tom smeru. Za neutrone ili brze fisione fragmente, pravci su nasumični, ali takođe dolazi do izmeštanja nekolicine atoma na veoma velike razdaljine. Stoga implantacija uzmicanjem može imati važnu ulogu, na primer u resorbovanju mehurova fisijonih gasova u reaktorskom gorivu ili narušavanju stabilnosti nano-ODS (oxide dispersion strengthened) legura čelika, sa primenama u nuklearnim tehnologijama.
- Balističko mešanje: momenat izmeštenih atoma u kaskadama koje nastaju izmeštanjima višeg reda su gotovo izotropan. Balističko mešanje je proces sličan difuziji. Mešanje se smatra "balističkim", u smislu da se komponente legure kreću niz svoj gradijent hemijske koncentracije tokom produženog zračenja, a ne niz svoj gradijent hemijskog potencijala.
- Mešanje usled termalnog skoka (eng. *thermal spike mixing*): nastaje usled naglog lokalnog skoka temperature. Postaje značajno ukoliko taj termalni spajk dovede do lokalnog topljenja materijala – kod materijala sa većom atomskom masom i nižom temperaturom topljenja.

2.2.10.3. Dugoročno grupisanje i migracije

Ukoliko se materijal zrači u uslovima izuzetno niske temperature (ispod 10K), gotovo svi defekti nastali zračenjem su nepokretni, to jest, lokalizovani na mestu interakcije visokoenergetske čestice i atomskog jezgra. U ovom slučaju, dugoročno oštećenje se može proceniti samo preklapanjem mnogih događaja primarnog radijacionog oštećenja (akumulacija atermalnih oštećenja). U većini praktičnih aplikacija, poput primena u nuklearnim elektranama, materijali su izloženi takvim temperaturama koje omogućavaju termalno aktivirano kretanje defekata, što vodi do grupisanja, precipitacije, i odvajanja na mestima izmeštanja i ivicama zrna. Ovakve mikro/nano strukturne promene mogu tokom dužeg vremena voditi do značajnih promena u termo-mehaničkim svojstvima materijala: tipično očvršćavanju i povećavanju krhkosti, kao i oticanju, puzanju usled zračenja, i drugim procesima degradacije [11].

2.2.10.4. Posledice visoke ozračenosti

Kada je ozračenost/primljena doza materijala dovoljno visoka, oštećenja nastala kaskadama pojedinačnih interakcija čestica i jezgara materijala počinju da se preklapaju, sa nekoliko nezanemarljivih efekata. Kod elementarnih, čistih metala ne dolazi do potpune amorfizacije bilo kojim putem, pa ni zračenjem. Kada se čist metal poput bakra izloži do visoke ozračenosti, efikasnost nastajanja oštećenja opada i dolazi do zasićenja stepena oštećenja. Kod bakra, nivo zasićenja je eksperimentalno utvrđen, javlja se na oko 1% izmeštenih atoma. Ovo ima za posledicu da na višim ozračenjima dolazi do gubitka korelacije vrednosti dpa i realnog broja defekata. Kod elementarnih metala, visok faktor pakovanja atoma dovodi do jake težnje metala da se rekristalizuje, tako da čak ni frontovi rekristalizacije toplotnih spajkova nisu dovoljno brzi da zadrže materijal u amorfnom stanju. Zasićenje primordijalnih defekata ne znači da neće doći do drugih vidova degradacije materijala. Na primer, upražnjena mesta u kristalnoj rešetci se mogu grupisati i formirati praznine, što može dovesti do oticanja materijala, iako materijal između šupljina ostaje u gotovo savršenom kristalnom stanju. U nekim slučajevima ovo oticanje može, u principu, biti neograničeno: kod tungstena ozračenog plazmom oticanje dovodi do formiranja poroznog, rasplinutog sloja.

2.2.10.5. Legure metala

Delovanje zračenja na legure metala dovodi do složenijih pojava prilikom izmeštanja atoma i pratećih oštećenja, u odnosu na čiste metale. Primarno, nove značajne pojave su sledeće:

- Složenije proizvodnje defekata, posebno kod izmeštanja sa energijama bliskim minimalnoj energiji izmeštanja;
- Hemijsko mešanje (uključujući uređeno/neuređeno prelaze);
- Tranzicije kristalno/amorfno stanje u čvrstoj fazi (poput intermetalida i amorfnih metala);
- Radijacijom izmenjeno odvajanje rastvora i precipitacija;
- Rastvaranje precipitata ili ukрупnjavanje multifaznih sistema.

Prisustvo više elemenata (od kojih svaki može imati različitu minimalnu energiju izmeštanja) omogućuje stvaranje novih tipova defekata, posebno kod niskih energija prvog sudara, koje dovode do preferencijalnog izmeštanja atoma elementa sa manjom masom. Pojačano izmeštanje težih atoma može se odvijati kao dvostepen proces: inicijalno se izmešta element manje mase, što prati izmeštanje atoma veće mase od strane manje masivnog jona. U zavisnosti od temperature i spektra zračenja, i prvobitne uređenosti materijala, ozračivanje može voditi povećanju uređenosti (putem radijacijom poboljšane difuzije) ili povećane neuređenosti (zbog proizvodnje Frenkeljevih parova, zamena usled sudara i balističkog mešanja u kaskadama izmeštanja).

Dok se fazne tranzicije iz kristalnog u amorfno stanje, uopšteno govoreći, ne događaju u čistim metalima, amorfizacija se često događa tokom zračenja uređenih intermetalskih legura, delimično zbog viših entalpija za migracije tačkastih defekata, i zbog kristalnih slobodnih energija bliskih amorfnim slobodnim energijama. Iradijacijom indukovana amorfizacija se najlakše postiže u legurama sa ograničenom faznom stabilnošću poput intermetalnih materijala, ozračenih na niskim

temperaturama visokim stopama oštećenja. Amorfizacija se takođe može indukovati u metalnim multislojevima u uslovima nastajanja kaskadnih oštećenja. Ozračivanje amorfnih metalnih materijala na povišenim temperaturama može podstaći obrnutu reakciju u čvrstom stanju, radijacijom indukovanu kristalizaciju, zbog radijacijom podstaknute difuzije.

Preferencijalno kuplovanje rastvorenih atoma i radijacioni defekti mogu izazvati različite procese odvajanja rastvorenih metala, što može dovesti do dramatičnih razlika u sastavu legure u blizini granice zrna i drugim mikrostrukturnim prelazima u odnosu na profil rastvora u termalnoj ravnoteži. Na primer, osiromašenje hromom nastaje na granici zrna ozračenih austenitičnih čelika, i značajno doprinosi stvaranju naprslina usled degradacije i stresom podstaknute korozije ovakvih čelika u nuklearnim reaktorima. Radijacijom podstaknuto odvajanje dovodi i do precipitacije u legurama. Ovaj proces hemijski i strukturno je sličan termičkom starenju, ali su formiranje i kinetika rasta precipitata ubrzani zbog radijacijom podstaknute difuzije. Ovakvi precipitati formiraju se samo pod dejstvom zračenja, i termički su nestabilni, tako da se mogu rastvoriti žarenjem, bilo na temperaturi ozračivanja, ili na povišenoj temperaturi [11].

Srodni fenomen fazne stabilnosti u legurama sa jednom ili više dispergovanih faza je rasejavanje precipitata i ukрупnjavanje zrna. U uslovima nastanka kaskade izmeštanja, može doći do balističkog rasejavanja precipitata u nano skali. U zavisnosti od termodinamičkih uslova za renukleaciju precipitata, može doći do potpunog rastvaranja precipitata, rasta zrna (putem Ostvaldovog sazrevanja, ili drugim mehanizmima) ili kvaziravnotežne stabilnosti veličine zrna. Poznavanje i upravljanje ovim procesima može imati primenu u proizvodnji materijala za elektroniku, ili materijala sa povećanom otpornošću na zračenje.

2.2.10.6. Aktinidi

Prilikom prolaska visokoenergetskih beta i alfa čestica kroz medijum sa kristalnom strukturom, dolazi do izmeštanja atoma sa stabilnih pozicija unutar kristalne rešetke i formiranja Frenkelovih parova (praznine i intersticijski joni). Na primer, autoradioliza metalnog ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,41 \cdot 10^4$ godina) izaziva značajne strukturne promene. Prilikom raspada ^{239}Pu , emituje se alfa čestica energije 5MeV, uz trzaj nastalog jezgra ^{235}U energije 86keV. U metalnom plutonijumu, nastala alfa čestica će predati svoju energiju sudarima sa drugim jezgama na razdaljinama do oko 10 μm , dok će uzmicaj pomeriti jezgro za oko 12nm. Zbog toga, prilikom svakog raspada, unutar materijala nastaje oko 2600 jonskih parova, što dovodi do toga da tokom dvadeset godina svaki atom u komadu metalnog plutonijuma promeni svoje mesto [12]. Ova osobina je kritična za predviđanje dugoročnog ponašanja materijala koji sadrže plutonijum [13]. Dok metalne strukture mogu proći kroz značajan stepen samožarenja (zagrevanje do kritične temperature, praćeno dugoročnim, sporim hlađenjem), molekulski kompleksi mogu biti izloženi nepovratnim strukturnim oštećenjima. Tipičan primer bi bila autoradioliza koja dovodi do amorfizacije kristalnih jedinjenja relativno kratkoživećeg americijuma, ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,7$ godina). Pomoću difrakcione analize pojedinačnih kristala X zracima, pokazano je da intenzitet difrakcije opada tokom vremena. Vidljiva oštećenja kristalne rešetke mogu se uočiti kao neprozirnosti prvobitno prozirnog kristala, uz povećanu rastvorljivost. Slične strukturne izmene materijala uočene su i nakon ozračivanja visokoenergetskim zrakom elektrona. Elektroni, značajno manji od alfa čestica i težih jona, prodiru dublje u zapreminu ozračenog kristala, i izazivaju amorfizaciju kristalne rešetke [12].

2.2.10.7. Nuklearno gorivo

Nuklearno gorivo najčešće sadrži delimično obogaćeni uranijum u formi oksida, UO_2 . Oksid uranijuma se presuje i sinteruje na 1700°C u atmosferi suvog vodonika, čime se dobija materijal sa malim viškom kiseonika (UO_{2+x}). Ova keramika se obrađuje do odgovarajuće veličine i oblika, i zatvara u ovojnice od cirkonijuma, aluminijuma ili njihovih legura. Na taj način, formiraju se gorivni peleti, od kojih se sastavljaju gorivni sklopovi. Ovako pripremljeno gorivo podleže kontrolisanoj lančanoj reakciji nuklearne fisije unutar reaktora, i oslobađa toplotnu energiju uz formiranje produkata fisije i neutronske aktivacije.

U otvorenom ciklusu nuklearnog goriva, jednom ozračeno gorivo tretira se kao otpad nakon uklanjanja iz reaktora, sa planiranim konačnim odlaganjem u geološkom repozitorijumu (odlagalištu). Neposredno nakon uklanjanja iz reaktora, gorivo se prvo kratkoročno (planirano do 10 godina) skladišti u bazenima za hlađenje u neposrednoj blizini reaktora. Kada dođe do raspada dovoljne količine kratkoživećih fisionih produkata i gubitka dovoljne količine rezidualne toplote, gorivo u otvorenom ciklusu se može čuvati u posebnim posudama u suvom stanju. Na ovaj način, dokle god gorivo ostane suvo, a peleti i sklopovi neoštećeni, posebno u redukujućem okruženju, radiotoksični elementi će ostati imobilizirani u peletima. Ipak, ne može se garantovati da voda nikada neće doći u kontakt sa gorivom. Tokom hiljada godina potrebnih da se raspadnu radiotoksični izotopi, očekivane su promene klime, uključujući (sa visokom verovatnoćom) periode visokih voda i glacijacije. Prilikom ovakvih promena, uticaji na uskladišteno gorivo su verovatni, uključujući i oksidaciju, što u konačnom ishodu vodi do mogućnosti mobilizacije radioaktivnih supstanci iz goriva i migracije u životnu sredinu. Efekti radijacionog oštećenja čvrstog goriva doprinose povećanoj sipljivosti, i dovode do prelaska monolitne keramike UO_2 u prah koji se lakše mobiliše. Radioliza i termička opterećenja na kontaktnim površinama gorivo/ovojnica i ovojnica/spoljašnja sredina u dovode do propadanja ovojnice, i mogućnosti kontakta sredinske vode i goriva [14].

U zatvorenom ciklusu, nuklearno gorivo se nakon upotrebe u reaktoru i privremenog mokrog skladištenja procesira, sa ciljem da se odvoje uranijum, plutonijum, i visokoradioaktivni fisioni i aktivacioni produkti. Uranijum se tretira kao niskoradioaktivni ili srednjeradioaktivni otpad, a plutonijum se može iskoristiti za pripremu mešovitog oksidnog goriva (MOx). Visokoradioaktivni otpad se vitrifikuje, najčešće u borosilikatnom staklu. Vitrifikovani otpad odlaze se u posude od nerđajućeg čelika, i hermetički zatvara zavarivanjem.

2.2.10.8. Efekti radijacije na svojstva od značaja za skladištenje i odlaganje visokoradioaktivnog otpada

Prilikom skladištenja i odlaganja visokoradioaktivnog otpada, primarni zadatak je izbegavanje kritičnosti koja može nastati usled emisije neutrona prilikom spontane fisije aktinida. Beta i gama radijacija usled raspada fisionih produkata tokom prvih nekoliko vekova skladištenja dovode do toplotnog efekta (grejanja otpada i posuda). Ukoliko su u otpadu prisutni alfa emiteri, što je najčešće slučaj, alfa radijacija predstavlja dominantni dugoročni problem. Pored akumulacije defekata materijala, dolazi i do akumulacije helijuma (kada alfa čestice izgube dovoljnu količinu energije da u svojim orbitalama mogu zadržati elektrone). Helijum je slabo rastvoran u matricama poput UO_2 , i ne podleže rekombinaciji, tako da ne dostiže ravnotežni raspored u materijalu.

Postoje dve moguće negativne posledice akumulacije helijuma:

- Ukoliko je helijum zadržan u otpadnom materijalu, može značajno doprineti oticanju i (potencijalno, kao ekstremne posledice) pucanju materijala.
- Ukoliko je helijum ispušten iz otpadnog materijala, može dovesti do rasta pritiska u ovojnici ili kontejneru, što može dovesti do probijanja posude.

U zavisnosti od količine alfa emitera prisutnih u otpadu, i kumulativne količine produkovanog helijuma, ovi ekstremni efekti mogu postati značajni [15]. U slučaju nisko do srednje iskorišćenog UO_2 , sva eksperimentalna opažanja ukazuju da će dugoročno ponašanje potrošenog goriva biti benigno. Ovaj zaključak se mora u potpunosti potvrditi za slučajeve drugih sistema, uključujući i matrice sa visokom specifičnom alfa aktivnošću, ili goriva poreklom iz naprednih gorivnih koncepata koja sadrže veliki udeo alfa emitera, na primer iz procesa koji podrazumevaju recikliranje ostalih aktinida. U slučaju reciklaže i transmutacije aktinida, efekat akumulacije helijuma može biti beoma značajan i za skladištenje goriva pre ozračivanja u reaktoru.

2.2.10.9. Reaktorske posude

Reaktori sa lakom vodom pod pritiskom – PWR, su najzastupljeniji reaktori u komercijalnoj upotrebi, u nuklearnim elektranama. Princip rada PWR je da se reaktorsko jezgro u kome se odvija kontrolisana lančana fisija hladi visokočistom vodom pod pritiskom, tako da voda u kontaktu sa gorivnim sklopovima ne ključa. Izmenjivač toplote predaje oslobođenu energiju drugoj količini vode, koja se prevodi u paru i pokreće turbine, koje proizvode električnu energiju. Reaktorska posuda je sud koji sadrži jezgro i vodu za hlađenje, i izložena je kako intenzivnom zračenju, tako i velikom toplotnom opterećenju.

Integritet reaktorske posude je doržan dokle god su materijali u pojasu u nivou jezgra reaktora dovoljno žilavi, odnosno otporni na pucanje. Neutronske zračenje iz jezgra može izazvati značajne promene u zoni pojasa, utičući na žilavost i elastičnost materijala, tako da se strukturni integritet posude mora periodično proveravati. Ove promene u osobinama materijala prate se kroz program nadziranja reaktorske posude, i održavanje reaktora u upotrebi je zasnovano na procenama strukturnog integriteta, odnosno operativni limiti su ustanovljeni na osnovu praćenja mehanike pucanja u ocenama integriteta. Drugi faktori mogu biti ograničavajući za normalan rad elektrana ukoliko su efekti gubitka žilavosti (to jest, prelaska u krto stanje) usled radijacije mali, što je slučaj kod elektrana i posuda koje su nedavno puštene u pogon, ili novih elektrana i posuda od materijala manje podložnih radijacionim oštećenjima. Programi nadziranja reaktorskih posuda zasnivaju se primarno na promenama rezultata Šarpijevog klatna (CVN) i elastičnosti materijala, a neki programi sadrže i provere mehanike frakture probnih uzoraka. Tri glavna efekta na krtost nastaju usled neutronske radijacije:

- povećanje kovljivo-krhko tranzicione temperature (i za CVN, i za mehaniku pucanja probnih uzoraka);
- pad CVN gornje energije pucanja (i pad kovljive žilavosti na pucanje, ukoliko se meri);
- povećanje u elastičnom popuštanju i konačnim snagama sa pratećim smanjenjem elastične kovljivosti merene kroz izduživanje i smanjenje površine, što ukazuje na smanjenje žilavosti na pucanje.

Promene mehaničkih svojstava uzrokovane zračenjem su rezultat mikrostrukturnih promena koje uzrokuju visokoenergetski neutroni koji reaguju sa materijalom reaktorske posude. Do krtosti dolazi na tri načina:

- očvršćavanje matrice u prvenstveno bainitskoj mikrostrukтури usled primarnih radijacionih oštećenja, poput praznina ili intersticijskih atoma, koji inhibiraju pokrete dislokacije materijala;
- očvršćivanje nastalo grupisanjem ključnih elemenata čelika reaktorske posude (poput bakra, fosfora, nikla, mangana...) koji formiraju nanometarske defekte, što takođe ometa pokrete dislokacije materijala;
- krtost bez očvršćivanja usled zalutalih elemenata, poput fosfora, koji se nakupljaju na granicama zrna, što vremenom može dovesti do međuzrnskog pucanja.

Povećanje očvršćavanja se može meriti pomoću elastičnih uzoraka u okviru programa nadzora, tako da se doprinos krtosti usled očvršćivanja može odvojiti od oštećenja nevezanih za očvršćivanje. Takođe, površine fraktura polomljenih probnih uzoraka mogu se ispitati, da bi se utvrdile relativne količine transgranularnih i intergranularnih pukotina [16]. Upotrební vek reaktorskih posuda može se produžiti odgovarajućim žarenjem, u zavisnosti od načina proizvodnje posude i mogućnosti sprovođenja žarenja u okviru nuklearne centrale.

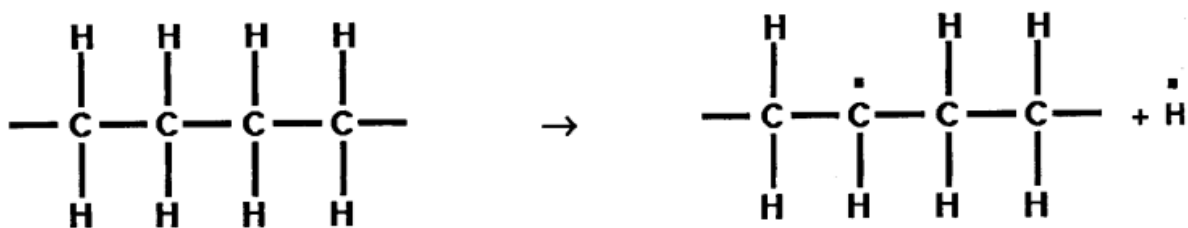
2.2.11. Interakcija jonizujućeg zračenja i polimernih materijala

Polimeri su dugački molekulski lanci hemijski povezanih osnovnih jedinica – monomera. Polimer se može sastojati iz samo jedne vrste monomera, ili kombinacije dva ili više monomera. Razvoj polimernih materijala doveo je do revolucije u svim sferama života sredinom dvadesetog veka. Polimerni materijali na bazi ugljenika i silicijuma omogućili su proizvodnju najrazličitijih plastičnih proizvoda: od masovno proizvođenih običnih kućnih posuda, do namenski pravljenih delova za svemirske letelice. Polimerske plastike su trajni materijali, ali često ne zadržavaju sve svoje osobine tokom starenja. Jonizujuće zračenje ubrzava procese promene osobina polimera, što je od velikog značaja za primenu polimernih materijala u sredinama sa jakim radijacijom: izolatora električnih instalacija u nuklearnim reaktorima, i zaptivki u pojedinim rešenjima posuda za odlaganje visokoradioaktivnog otpada.

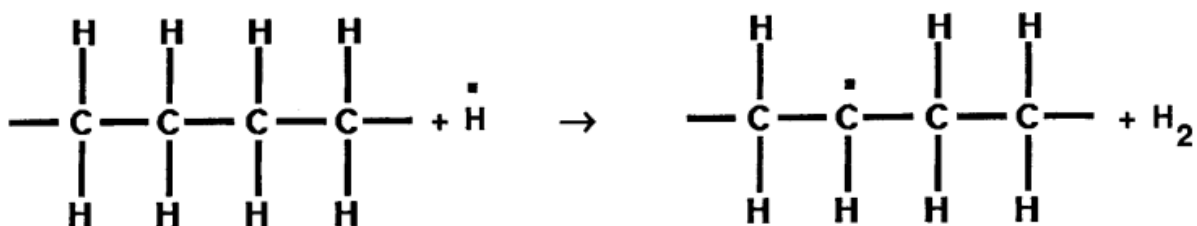
2.2.11.1. Elementarni radiolitički procesi u polimerima

Primarne reakcije usled radijacije mogu se posmatrati na veoma niskim temperaturama i u odsustvu kiseonika, u uslovima u kojima su sprečeni drugi vidovi konverzije energije, poput molekulskih pomeranja ili formiranja oksidovanih vrsta. Na primeru polietilena prikazane su različite modifikacije na molekulskom nivou, usled primanja energije prenete jonizujućim zračenjem. Važno je napomenuti da radioliza dovodi do raskida najjačih hemijskih veza – C-H, dok C-C veze bivaju manje pogođene. Do ove pojave najverovatnije dolazi usled prenosa energije duž makromolekulskog lanca, što sprečava raskid veze duž lanca, dok ekscitacija ostaje lokalizovana pri raskidu C-H veze [17].

Reakcija 1: Raskid C-H veze

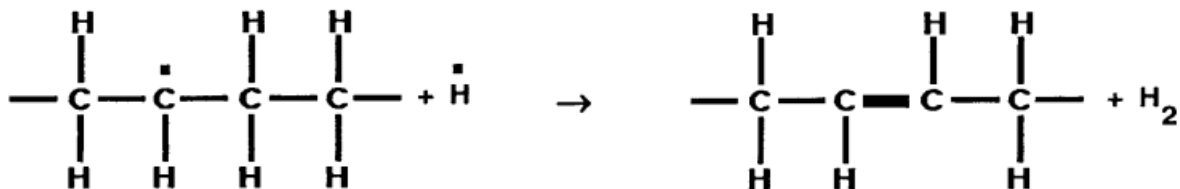


Reakcija 2: Formiranje molekulskog vodonika

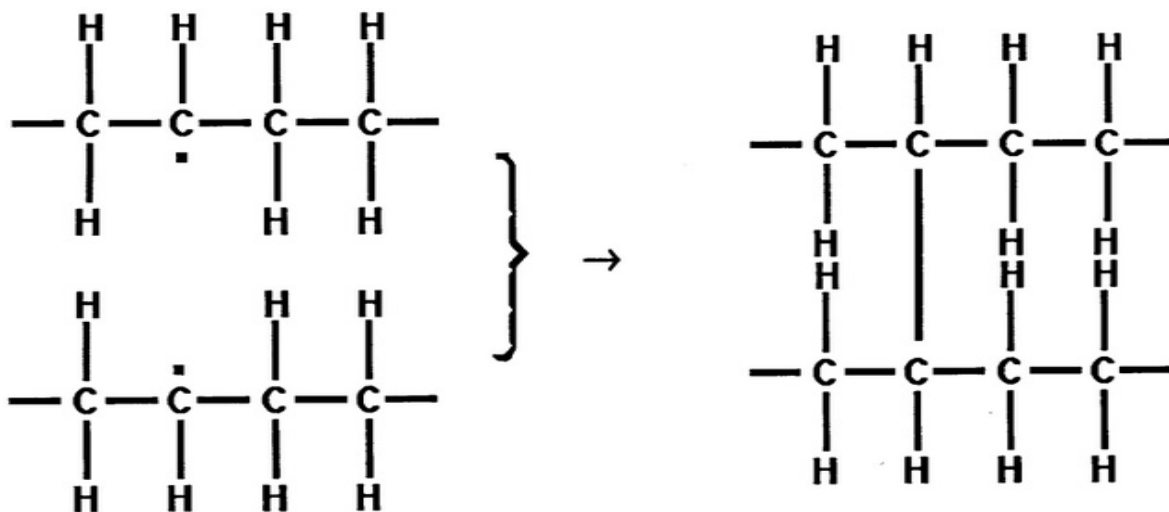


Slobodni radikal H* nastao u inicijalnoj radiolizi ima dovoljnu kinetičku energiju da izbací drugi atom vodonika iz polimernog lanca, i formira molekulski vodonik. Gubitak vodonika dovodi do daljnjih rekombinacija.

Reakcija 3: Formiranje dvostrukih veza usled gubitka dva atoma vodonika na istom lancu



Reakcija 4: Rekombinacija dva makroradikala vodi u unakrsno povezivanje



Promene vezane za vodonik – nastanak nezasićenih veza i unakrsno povezivanje su glavne promene indukovanе na molekulskom nivou u polietilenu. Uz ove elementarne modifikacije, drugi polimeri mogu, takođe, ispoljiti i raskide glavnog lanca koji dovode do degradacije materijala.

Prekidi glavnog lanca

Radiohemijski prinos za prekid lanca postaje značajan kada je atom ugljenika u glavnom lancu okružen (tj. kovalentno vezan) za četiri druga atoma ugljenika. U ovom slučaju, izotropna raspodela energije pri ekscitaciji je dovoljno velika da raskine sve veze. Prisustvo kabastih bočnih grupa posebno remeti ponovno uspostavljanje veza duž glavnog lanca nakon prekida. Empirijski je utvrđeno da prisustvo kvarternog ugljenika pravi razliku između polimera čije se promene odvijaju putem unakrsnog spajanja, ili dolazi do degradacije. Stoga, terpolimeri monomera etilena, propilena i diena (EPDM) koji se sastoje pretežno iz polietilena i polipropilena će u inertoj atmosferi biti pretežno podložni unakrsnom povezivanju.

2.2.11.2. Radioliza etilensko-propilenskih guma

Elastični polimerski materijali, elastomeri, imaju širok spektar primena zahvaljujući svojoj elastičnosti na sobnoj temperaturi. Ova elastičnost zahteva nisku temperaturu staklene tranzicije da bi materijal ostao u fazi gume, a platična deformacija se mora javljati na temperaturama značajno višim od sobne da bi se izbegle nepovratne deformacije. Ova svojstva materijala postižu se lakim unakrsnim povezivanjem putem vulkanizacije koja sprečava isklizavanje lanaca polimera. Ozračivanje može povećati broj unakrsnih veza ili raskinuti veze između lanaca, izazivajući promene u mehaničkim osobinama materijala. Kopolimeri se često koriste kao elastomeri jer se njihov sastav može podešavati prema željenim ishodnim osobinama. Etilensko propilenske gume (EPR), koje se koriste kao izolatori u električnim kablovima, pokazuju različite nivoe savitljivosti u zavisnosti od zastupljenosti kristalne frakcije u polimeru. Etilen propilen dien monomer (EPDM) terpolimeri su razvijeni u cilju povećavanja brzine vulkanizacije i lakše industrijske obrade. Na promene izazvane ozračivanjem bitno utiču prisutni agensi za vulkanizaciju i antioksidansi. Razvoj molekulskog vodonika i formiranje dvostrukih veza usled zračenja su veoma slični u EPR i EPDM, ali unakrsno povezivanje je izraženije u EPDM, zahvaljujući prisustvu dvostrukih veza u dienu. Ozračivanje pomera temperaturu tranzicije ka staklenoj fazi ka višim temperaturama, jer pomeranje lanaca postaje teže. Takođe, puzanje materijala usled toka lanaca brzo nestaje. Povećani udeo diena i trakovi kiseonika ubrzavaju unakrsno povezivanje [17].

2.2.11.3. Uticaj kiseonika na promene EPDM polimera usled jonizujućeg zračenja

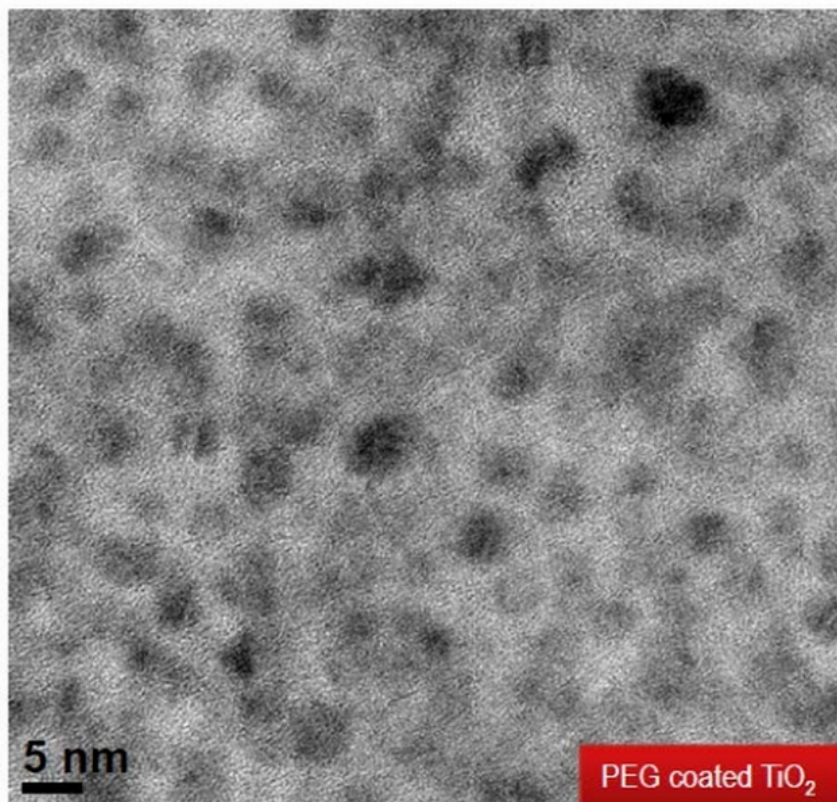
U prisustvu kiseonika, usled jonizujućeg zračenja formira se veliki broj produkata oksidacije EPDM polimera: hidroperoksidi, ketoni, karboksilne kiseline, alkoholi, peroksidi, estri, laktoni... Poređenjem EPDM i EPR pokazano je da su dieni istovremeno odgovorni i za veće stope degradacije, i unakrsnog povezivanja. Dominantan mehanizam radiooksidacije EPDM je putem rekombinacije peroksil radikala. U prisustvu kiseonika, umesto formiranja dvostrukih veza dolazi do formiranja različitih produkata oksidacije. Formiranje ovih produkata praćeno je prekidima u glavnom lancu polimera, što snižava temperaturu tranzicije u staklenu fazu. Prekidi lanca i unakrsno povezivanje su u kompeticiji: pri nižim dozama zračenja izraženije je unakrsno povezivanje, dok broj prekida raste sa povećanjem doze u prisustvu kiseonika. Ovi procesi nisu antagonistički, jer produkovanje

slobodnih molekulskih fragmenata može dovesti do rearanžmana i formiranja novih veza između lanaca EPDM.

Oksidativni efekti mogu se privremeno suzbiti dodavanjem antioksidanasa u materijal. Antioksidansi stupaju u redoks reakciju sa slobodnim radikalima, i vremenom se iscrpljuju. Kinetika reakcije ne pokazuje očekivano zakašnjenje u razvoju oksidovanih vrsta prilikom ozračivanja, iako pojedini antioksidanti pokazuju protektivne efekte. Zbog toga su za primene u sredinama sa jakim zračenjem potrebne posebne formulacije elastomera [17].

2.2.11.4. Nanokompozitni izolatorski materijali za instalacije nuklearnih reaktora

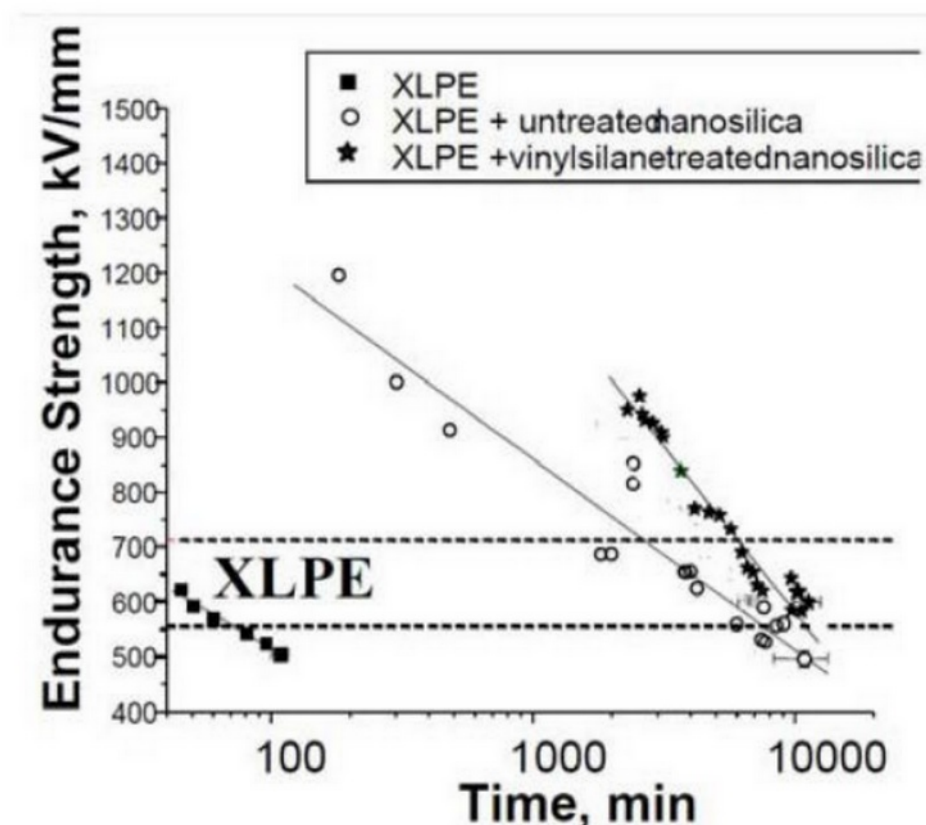
Ovojnice kablova u nuklearnim centralama moraju zadržati svoje mehaničke osobine i izolatorska svojstva u veoma zahtevnim uslovima: pored toplotnog stresa i vlage, u određenim delovima sistema izložene su i jakom jonizujućem zračenju. Postojeće nuklearne centrale su mahom pri kraju svog planiranog radnog veka, ili su već u "produženom vremenu" – održavaju se u radu i nakon roka u kome je planirana dekomisija. Imajući u vidu ne samo tehničke, već i ekonomske, socijalne i političke izazove, nove elektrane planiraju se sa još dužim planiranim rokom upotrebe: umesto oko 40, planira se upotreba od 60, čak 80 godina. Zbog složenosti sistema i prirode rada nuklearnih reaktora, zamena dotrajalih kablova u opštem slučaju nije prihvatljivo rešenje: kablovi moraju biti funkcionalni i tokom redovnog rada, i tokom neplaniranih događaja, tokom trajanja upotrebe reaktora [18].



Slika 2.9. Disperzija polietilen glikolom (PEG) presvučenih nanočestica TiO_2 u poliuretanu

Materijali poput unakrsno povezanog polietilena (XLPE), etilensko propilenske gume (EPR) i polivinil hlorida (PVC), neoprena i hlorosulfonovanog polietilena su pokazali dobru toleranciju na jonizujuće zračenje u laboratorijskim probama, i ispunjavaju uslove za primenu u trenutnim nuklearnim postrojenjima. Ipak, zabeleženi su kvarovi usled propadanja kablova tokom 30 godina normalnog rada elektrana. Nanokompozitni izolatorski materijali predstavljaju jedno od mogućih rešenja za željenu trajnost kablova.

Dodavanjem nanočestica (10-100nm) u postojeće polimerske materijale postižu se nove osobine materijala. Nanočestice smanjuju prostorni napon i slobodnu zapreminu materijala, i na taj način čuvaju dielektričnu snagu i smanjuju parcijalna probijanja [18]. Zahvaljujući tome, nanokompozitni izolatori su trajniji pod električnim stresom. Na kvalitet materijala presudno utiče uniformna raspodela nanočestica i eliminacija formiranja njihovih agregata u materijalu – prikazano na slici 2.9.



Slika 2.10. Naponska izdržljivost XLPE i XLPE nanokompozita (kvadrat: XLPE, krug: XLPE + netretirana nanosilika, zvezdica: XLPE + vinilsilanom obložena nanosilika) [18].

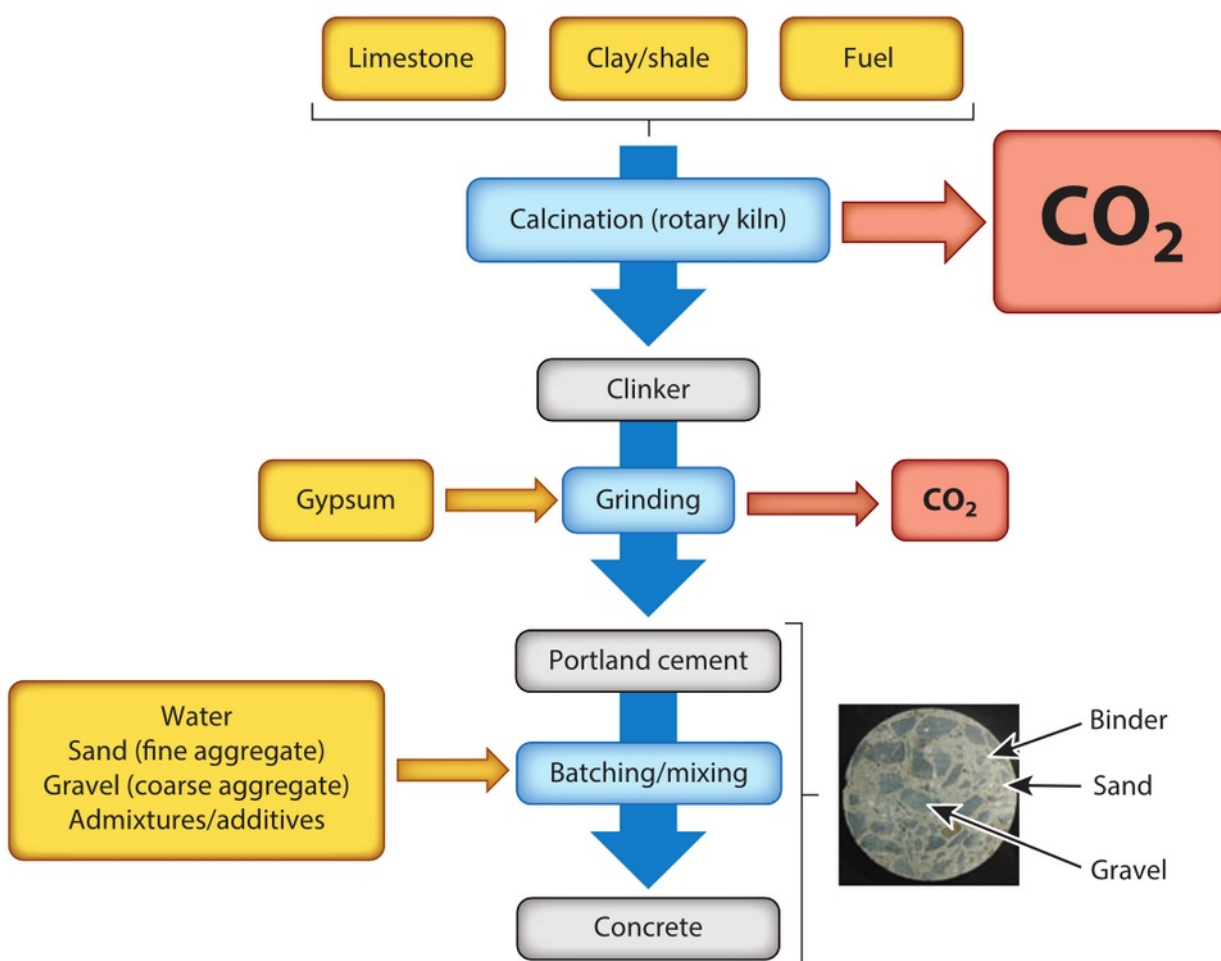
Do parcijalnih probijanja izolatorskog materijala dolazi usled delovanja jakog električnog polja, koje ubrzava elektrone unutar materijala do energije dovoljne za raskidanje hemijskih veza i izazivanje novih jonizacija. Parcijalna probijanja su važan put nastajanja oštećenja polimerskih materijala u visokonaponskim primenama.

Postoji sličnost u izolatorskim svojstvima i otpornošću na jonizujuće zračenje materijala: u oba slučaja poželjno je da u materijalu ne dolazi do raskidanja hemijskih veza i velikih kaskada jonizacije [18]. Pokazano je da dodatak nanočestica filera (ispune) u XLPE dovodi do povećanja trajanja izolatorskih svojstava za dva reda veličine, prikazano na slici 2.10.

3. ALKALNO AKTIVIRANI MATERIJALI

Alkalno aktivirani materijali su neorganski, strukturni materijali slični Portland cementu i njegovom betonu, koji nastaju mešanjem finog aluminosilikatnog praha i jake baze. Razlikuju se po vrstama polaznih sirovina, sadržajem kalcijuma u polaznim sirovinama, i vrstama primenjenih aktivatora.

Cement i beton su ključni za modernu civilizaciju, sa svojim oslanjanjem na izgrađeno okruženje kako bi se obezbedio visok kvalitet života. Beton je drugi najkorišćeniji materijal na svetu, odmah posle vode [19] i proizvodi se u količinama koje prelaze 10 milijardi tona godišnje širom sveta.



Slika 3.1. Šematski prikaz procesa proizvodnje betona od Portland cementa [20].

Vezujuća faza koja daje čvrstoću modernom betonu obično se zasniva na Portland cementu [21]. Portland cement se uobičajeno smatra niskotehnološkim materijalom, ali je u stvari složena kombinacija više mineralnih faza koje se proizvode da bi se obezbedile godine čvrstoće, nepropusnosti, trajnosti i pasivacije ugrađene armature od ugljeničnog čelika, dok je izložena

termičkim, mehaničkim i hemijskim naprezanjima. Ova svojstva su rezultat dugogodišnjeg akademskog i industrijskog istraživanja i razvoja hemičara, naučnika za materijale i inženjera [20]. S obzirom na njegovu sveprisutnu upotrebu u građevinarstvu, veoma velika količina proizvodnje cementa potrebna za generisanje ove ogromne količine betona uvodi značajne ekološke probleme; proizvodnja cementa (Slika 3.1) doprinosi $\sim 8\%$ globalne emisije CO_2 [22], [23]. Emisije CO_2 iz proizvodnje cementa uglavnom nastaju zbog termičkog razlaganja kalcijum karbonata, što dovodi do stvaranja reaktivnih faza kalcijum silikata i aluminata, osnove Portland cementa. Ukupan emisijski otisak od približno 0,8 tona ekvivalenta CO_2 po toni proizvedenog Portland cementa podeljen je između emisija od sagorevanja fosilnih goriva i CO_2 oslobođenog konverzijom kalcijum karbonata u oksidni oblik [24].

Kako globalno društvo proizvodi sve veće količine betona kako bi zadovoljilo potrebe za infrastrukturu zemalja u razvoju [25], postoji hitna potreba za razvojem i komercijalizacijom alternativnih veziva sličnih cementu, što će omogućiti obezbeđivanje stanovanja i infrastrukture milijardama ljudi bez prekomerne štete po Zemljinu atmosferu i mora.

Alkalno aktivirani materijali (AAM) [26], uključujući i one klasifikovane kao geopolimeri [27], su poznat primer alternativnih veziva o kojima se sada raspravlja i razvija sa ciljem postizanja ušteda u građevinskoj industriji; Drugi uključuju kalcijum aluminat, sulfoaluminat, supersulfatizovane cemente od troske i veziva na bazi magnezijuma [28]. Glavne faze vezivanja nastaju reakcijom aluminosilikata dobijenih iz kalciniranih glina, pepela uglja i/ili metalurških troski, sa alkalnim rastvorom koji ubrzava proces reakcije i indukuje formiranje jakih, nerastvorljivih faza vezivanja [26]. Kao takve, uštede CO_2 postignute upotrebom AAM veziva uglavnom su posledica izbegavanja karbonatnih prekursora, kao što je krečnjak (CaCO_3) i obrade na visokim temperaturama svih komponenata cementa u peći na fosilna goriva. Šematski prikaz sinteze alkalno aktiviranog veziva dat je na slici 3.2.



Slika 3.2. Šematski prikaz dobijanja alkalno aktiviranih veziva [29].

Glavni prekursori koji se koriste za proizvodnju AAM-a su leteći pepeo, troska visoke peći (BFS) i metakaolin. I leteći pepeo i BFS su veoma traženi za upotrebu u mešanim Portland cementima, koji mogu ponuditi i performanse i ekološke prednosti u odnosu na običan Portland

cement u primenama kao što su građevinska infrastruktura i opšti betonski radovi, a posebno tamo gde je potrebna otpornost na sulfate [30]. Stoga se postavlja pitanje da li je efikasnije koristiti BFS i leteći pepeo kao prekursore za proizvodnju AAM ili u mešanju sa Portland cementom. Postoje jaki argumenti za obe strane ove diskusije, a odgovor verovatno leži u pronalaženju optimalne ravnoteže upotrebe: Za cemente sa relativno velikom zapreminom Portland cementa, dodavanje umerene količine letećeg pepela ili BFS može biti veoma korisno. Međutim, kada se razmatra mešanje veoma velike zapremine (do 95% zamene Portland cementa mlevenim BFS-om je dozvoljeno prema EN 197-1 za cemente u kategoriji CEM III/C), može biti poželjnije koristiti namenski dizajnirani alkalni aktivator nego koristiti Portland cement suštinski za obezbeđivanje povišene pH vrednosti okruženja za pokretanje reakcije BFS-a (ili letećeg pepela), kada jednostavno obezbeđivanje alkalnosti nije glavna svrha za koju je klinker Portland cementa projektovan i proizveden.



Slika 3.3. Sveža BFS pasta aktivirana vodenim staklom, u kalupu za određivanje vremena očvršćavanja

Metalurške troske, posebno BFS, dugo se koriste kao cementni sastojci u betonima u zapadnoj Evropi. Razvoj upotrebe troske u cementima datira još od najmanje 1870-ih u Francuskoj i Nemačkoj [31], a leteći pepeo je prvi put korišćen u betonu u Sjedinjenim Državama 1930-ih [32].

Prva moderna upotreba kombinacije alkalije sa aluminosilikatom za formiranje cementnog veziva datira iz ranih 1900-ih, kada je Kil [33] objavio i patentirao svoje studije o smešama BFS-a i alkalnih komponenti. Perdon je objavio prvu opsežnu laboratorijsku studiju o cementima koji se sastoje od troske i alkalija 1940. godine [34] i komercijalizovao ove materijale u Belgiji 1950-ih, uključujući izgradnju nekoliko zgrada koje i dalje stoje više od 60 godina kasnije [35]. Izgled sveže BFS paste prikazan je na slici 3.3.

Sredinom 1950-ih, u kontekstu potražnje za alternativama Portland cementu u bivšem Sovjetskom Savezu, Gluhovski [36] je razvio veziva koristeći aluminosilikatne prekursore sa niskim sadržajem kalcijuma ili bez kalcijuma, aktivirane alkalnim rastvorima koji sadrže alkalne metale. On je nazvao veziva „zemljni cementi“, a odgovarajuće betone „zemljni silikati“. Ovi materijali su korišćeni u infrastrukturoj, komercijalnoj i stambenoj gradnji, u količinama od nekoliko miliona tona, od tada [37]. U severnoj Evropi, alkalno aktivirani betoni od troske poznati kao F-beton razvijeni su i komercijalizovani tokom 1980-ih [38]. Cementi i betoni proizvedeni alkalnom aktivacijom metalurških troski plasiraju se na tržište Kine već dugi niz godina [37], [39] motivisani mogućnošću proizvodnje betona visoke čvrstoće (>80 MPa) od velikih količina nusproizvoda kineske metalurške industrije.

Sedamdesetih godina prošlog veka u Francuskoj, Davidovic [40], [41], je razvio i počeo da komercijalizuje veziva aktivirana alkalijama na bazi metakaolina. Pošto su se proizvodi prodavali kao vatrootporna, neorganska smola, skovao je termin geopolimer kako bi naglasio neke sličnosti u fizičkim svojstvima između ovih materijala i organskih termoreaktivnih smola. Interesovanje za upotrebu ove vrste proizvoda je raslo i kao načina proizvodnje građevinskog materijala, a tokom osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka, hibridni Portland/alkalno aktivirani beton visoke rane čvrstoće, nazvan Pirament, bio je plasiran na tržište u Severnoj Americi [27], [41]. Vastils i dr. [42] su prvi opisali alkalnu aktivaciju pepela početkom devedesetih godina prošlog veka, a vezivo aktivirano alkalijama i pepeo je patentirano i plasirano na tržište približno u isto vreme u Holandiji kao materijal otporan na kiseline za proizvodnju cevi [43]. Tekući rad na komercijalizaciji u Evropskoj uniji takođe je doveo do komercijalne proizvodnje alkalno aktiviranih građevinskih proizvoda od strane kompanija u Ujedinjenom Kraljevstvu, Holandiji, Češkoj Republici i sve više širom Evrope. Mešavine alkalno aktiviranog BFS-a i letećeg pepela istaknute su kao ključni komercijalni sistem u Australiji. Takve mešavine su plasirane na tržište pod zaštitnim znakom E-Crete i korišćene u velikim građevinskim infrastrukturnim i rezidencijalnim građevinskim projektima, uključujući specifične opise u zvaničnim specifikacijama regulatornih organa za betone.

Kada se koriste u proizvodnji betona, AAM-ovi mogu pružiti tehnička svojstva koja ispunjavaju skoro sve zahteve performansi koji se primenjuju na obične betone na bazi Portland cementa. Primene mogu da se kreću od imobilizacije nuklearnog otpada do proizvodnje visokovrednih kompozita do velikog obima izgradnje infrastrukture [26], što očigledno obuhvata veoma raznovrsnu grupu materijala. Ovi materijali su grupisani u kategorije alkalno aktiviranih ili geopolimernih, gde se poslednji termin najčešće odnosi na podskup materijala sa niskim sadržajem kalcijuma [26], kao što je istaknuto u nastavku. Primeri korisnih svojstava koja se pripisuju ovim materijalima uključuju [44]

- čvrstoću na savijanje i pritisak, kako ranu tako i konačnu;
- otpornost na visoke temperature, uključujući toplotnoizolaciona svojstva;
- stabilnost pod hemijskim (uključujući kiselinu) dejstvom;
- dimenzionalnu stabilnost u upotrebi;

- jako prijanjanje na metalne i nemetalne površine;
- efikasnu pasivaciju armaturnog čelika;
- nisku propustljivost za fluide i hloridne jone;
- nisku cenu;
- obogaćivanje i/ili vrednovanje industrijskog otpada; i
- nizak otisak emisije CO₂.

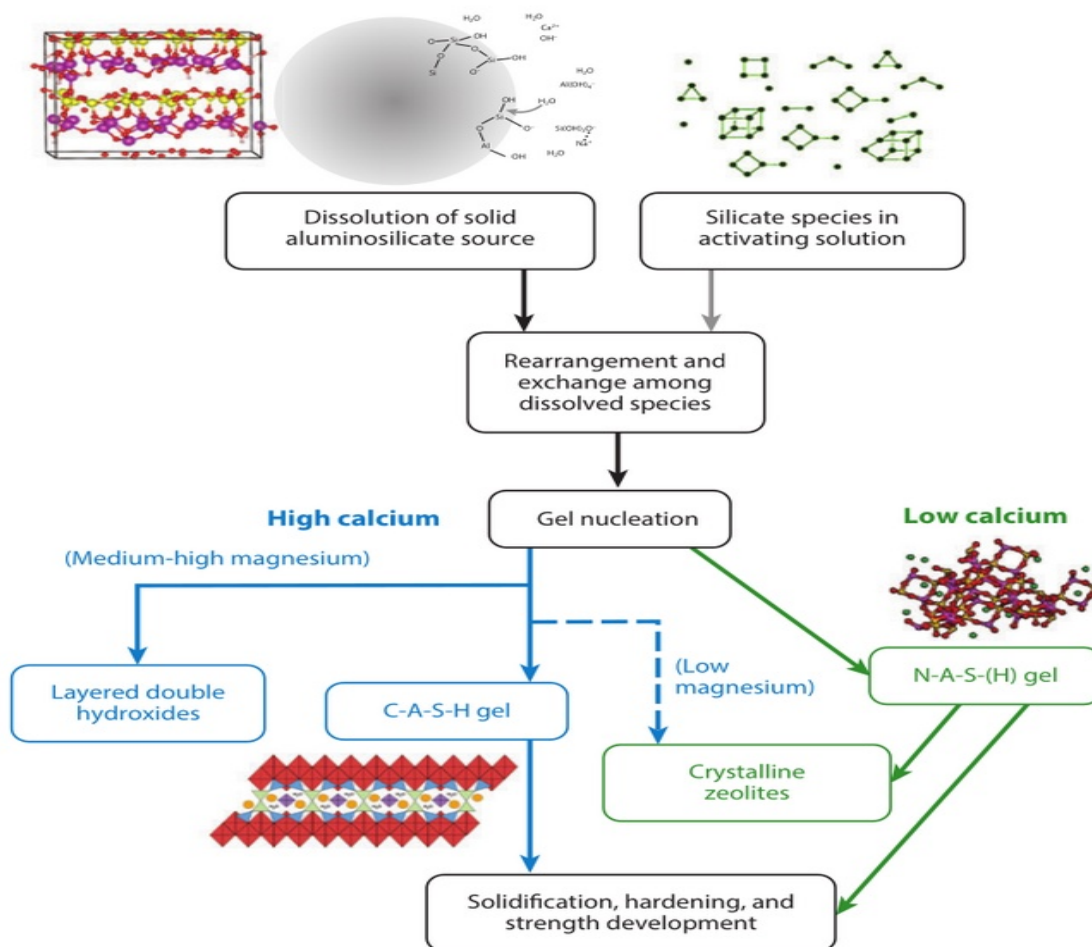
Svaka od ovih prednosti je svakako postignuta prilagođavanjem sistema veziva, a dobro projektovan materijal sa niskim odnosom voda/vezivo verovatno može postići većinu gore navedenih karakteristika. Međutim, malo je verovatno da će jedna formulacija biti optimizovana u svim ovim oblastima, tako da materijal mora biti prilagođen željenoj primeni.

3.1. Alkalna aktivacija letećeg pepela

Leteći pepeo je nusproizvod proizvodnje električne energije iz uglja. To je nezapaljivi mineral povezan sa ugljem, koji se pretežno sastoji od aluminosilikatnih ostataka minerala prisutnih u ležištu uglja. Leteći pepeo prolazi kroz peć kotla i sakuplja se u dimnjacima pomoću elektrostatičkih filtera. Čestice letećeg pepela su često staklaste, blizu sfernog oblika i dovoljno reaktivne da bi bile korisne u alkalnoj aktivaciji.

Leteći pepeo se skoro uvek aktivira rastvorima alkalnih hidroksida ili silikata. Strukture gela za vezivanje nastale alkalnom aktivacijom letećeg pepela sa niskim sadržajem kalcijuma slične su onima kod geopolimernih gelova na bazi metakaolina [45], sa visoko umreženim, tetraedarskim gel strukturama N-A-S-(H)-tipa, kao što je objašnjeno u radu [46]. Struktura veziva gela je usko povezana sa strukturom prekursorskih gelova koji se primećuju kao međuproizvodi tokom hidrotermalne sinteze zeolita iz istih aluminosilikatnih čvrstih materija [47]. Analiza povezanosti gela AAM-ova na bazi letećeg pepela korišćenjem NMR spektroskopije je teška zbog nivoa gvožđa koji nisu nulti u skoro svim letećim pepelima [48], [49], [50]. Međutim, rezultati pokazuju da je vezivni gel dobijen iz letećeg pepela pretežno Q⁴ prirode, sa raspodelom okruženja mesta Q⁴ (¹Al), u zavisnosti od odnosa Si/Al reaktivne komponente letećeg pepela i od količine silicijuma koju obezbeđuje aktivator.

Kristalni zeoliti i srodne faze se takođe razvijaju u ovim materijalima tokom dužeg vremena očvršćavanja (slika 3.4), pri čemu više temperature i veći sadržaj vode favorizuju razvoj veće kristalnosti. Sistemi bogati kalcijumom reaguju prema levom (plavom) putu, a priroda sekundarnih produkata određena je sadržajem magnezijuma, dok sistemi siromašni kalcijumom reaguju prema desnom (zelenom) putu. Za svaki tip prekursora, hidroksidna aktivacija teži da poveća udeo kristalnih prema amorfim produktima, u poređenju sa silikatnom aktivacijom.

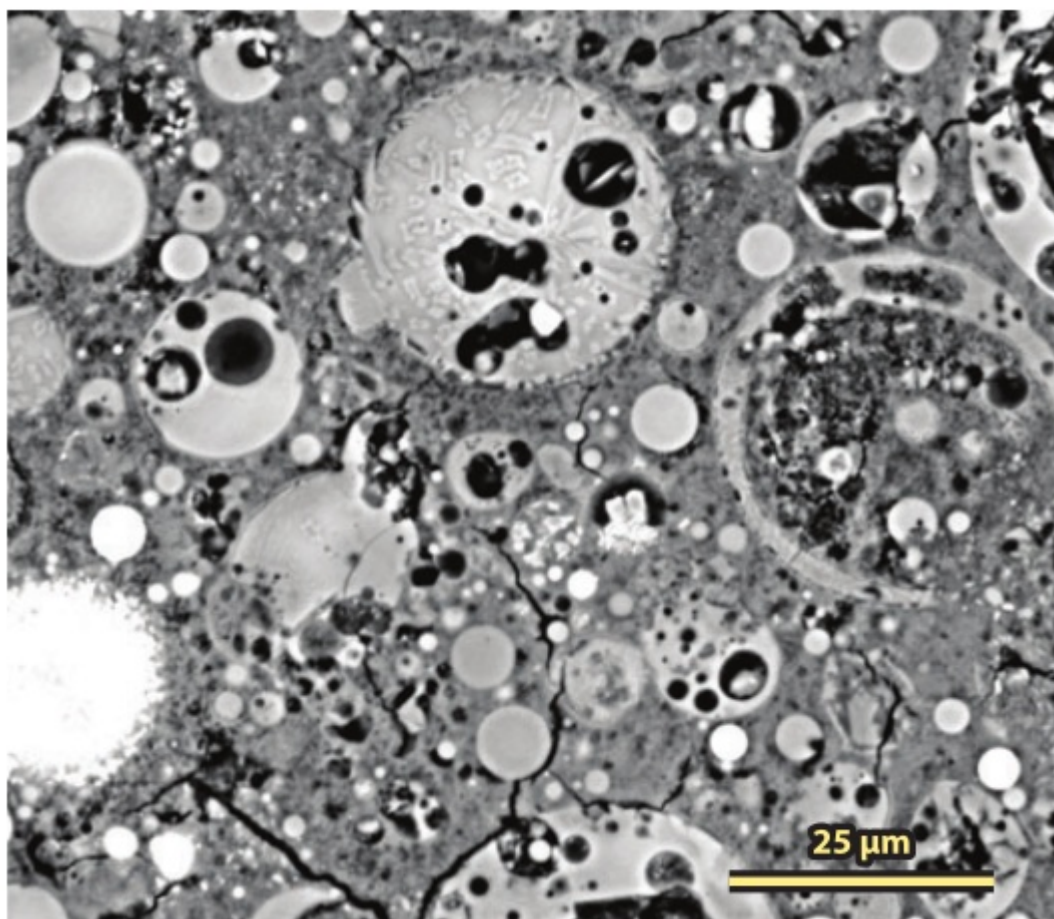


Slika 3.4. Proces i proizvodi reakcije alkalne aktivacije čvrstih aluminosilikatnih prekursora [20].

Termičko ili parno očvršćavanje se obično primenjuje na veziva pepela aktivirana alkalnim hidroksidom, jer je razvoj čvrstoće spor na sobnoj temperaturi u ovim sistemima [51], [52]. Termički očvršćena veziva pepela aktivirana NaOH imaju tendenciju da formiraju sekundarne faze habazit-Na (takođe poznat kao her- šelit), fožazit, sodalitnu grupu i kankrinitnu grupu koje se mogu identifikovati XRD-om unutar neuređenog veziva u obliku gela [45], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57].

Uprkos veoma heterogenoj i strukturno neuređenoj prirodi veziva aktiviranih alkalijama koja sadrže pepeo (Slika 3.5) razumevanje strukture i hemije veziva aluminijumskih ambalaže na bazi pepela je nedavno unapređeno primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) u režimima analize u masi i površini [54], [58], [59], [60], [61], [62]. Studija pojednostavljenih modelnih sistema veziva [58] pružila je koristan uvid u strukturu i formiranje N-A-S-(H) gel proizvoda dok rastu na površinama čestica letećeg pepela. Na Slici 3.5 primetna je unutarčestična i međučestična heterogenost prekursora - letećeg pepela, i vezivni gel blisko prijanja za površine residualnih, delimično proreagovanih čestica. Neke od inicijalno šupljih čestica postaju ispunjene vezivnim gelom tokom reakcije, dok druge i dalje sadrže šupljine.

Koristeći FTIR za proučavanje mehanizma reakcije formiranja geopolimera pepela, Fernandez-Himenez i Palomo [59] su predložili dve faze evolucije gela: gel 1, koji je bio relativno obogaćen aluminijumom, i gel 2, koji je pokazao veću inkorporaciju silicijuma. Međutim, ako se uzme u obzir činjenica da FTIR meri vibracije veza, a ne atomska jezgra, razlika između gelova bogatih aluminijumom i gelova bogatih silicijumom treba ponovo razmotriti. Faza gela 1 uključuje visok stepen formiranja Si-O-Al veza u odnosu na ukupni odnos Si/Al sistema veziva, jer je umrežavanje koje uključuje atome aluminijuma poželjnije od formiranja Si-O-Si veza [61]; tj., prisustvo nepremostnih kiseoničnih mesta na atomima silicijuma je poželjnije od njihovog prisustva na atomima aluminijuma. Rezultat je gel koji može, ali i ne mora biti hemijski obogaćen aluminijumom, ali koji ima relativno visoku koncentraciju Si-O-Al veza, kako je primećeno FTIR-om. Kasnija strukturna evolucija gela dovodi do daljeg umrežavanja putem reakcija kondenzacije između Si-OH grupa, što rezultira očiglednim povećanjem odnosa Si/Al u gelu mereno FTIR-om, jer Si sada u većoj meri učestvuje u gelu kojim dominira Q^4 . Ova sklonost ka Si-O-Al vezi takođe objašnjava zašto gel formiran u sistemu sa čvrstim aluminosilikatnim prekursorom i silikatnim aktivatorom - sa početno visokim odnosom Si/Al u fazi rastvora - i dalje može izgledati relativno bogat aluminijumom u ranoj fazi [63], kada bi hemijska razmatranja u masi ukazivala da bi odnos Si/Al trebalo monotono da se smanjuje kako se aluminijum progresivno oslobađa iz čestica čvrstog prekursora.

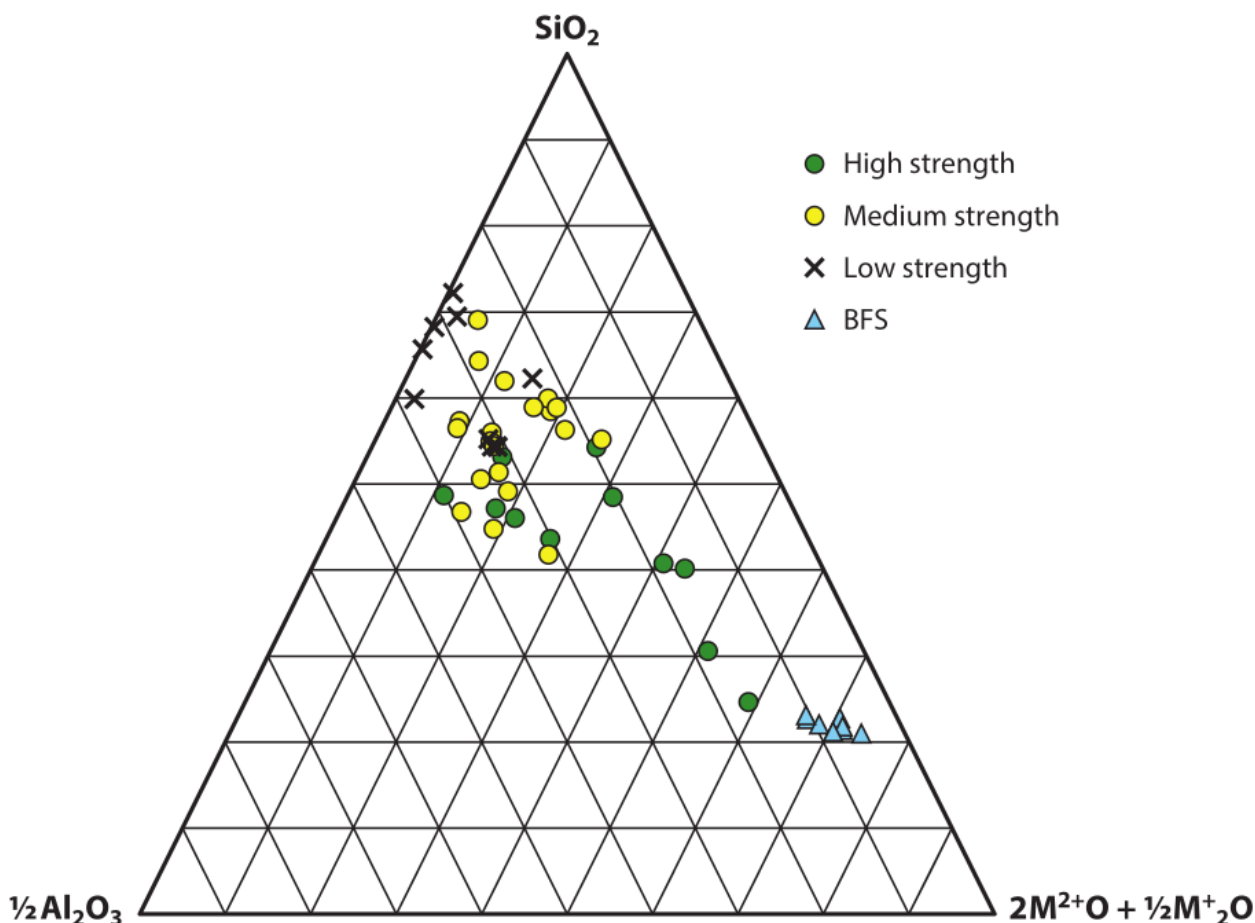


Slika 3.5. SEM mikrografija poliranog preseka geopolimera od letećeg pepela aktiviranog rastvorom natrijum silikata [20].

Identifikacija dve uzastopne faze u procesu formiranja gela, približno konzistentne sa prelaskom sa gela tipa Q^3 na gel tipa Q^4 , takođe je potkrepljena matematičkim modeliranjem procesa reakcije [63] i kombinacijom in situ oslabljene ukupne refleksije FTIR sa ex situ analizom u zapremini i prostorno razrešenom FTIR analizom, kako bi se demonstrirali hemijski mehanizmi uključeni u evoluciju od početnih do konačnih struktura gela [54], [60], [62]. Korišćenjem analogija između gelova formiranih u vezivima na bazi letećeg pepela i metakaolina, in situ energetski disperzivna sinhrotronska XRD analiza reagujućih pasta [64] reološke studije [65] i analiza funkcije raspodele neutronske parova [66] uzoraka na bazi metakaolina su takođe pružile nanostrukturne informacije o prirodi prelaza gel 1/gel 2 u vezivima na bazi N-A-S-(H), što se čini da se odvija na sličan način u ovim sistemima sa niskim sadržajem kalcijuma, bez obzira na prirodu prekursora.

3.2. Uticaj hemije letećeg pepela

Leteći pepeo iz različitih elektrana širom sveta može se veoma razlikovati po sastavu glavnih elemenata (Si/Al/Fe/Ca), frakciji staklene faze, sadržaju nesgorelog ugljenika, sadržaju alkalija i raspodeli veličine čestica, a postoje i varijacije tokom vremena u pepelu iz određene elektrane, jer se mešavina izvora uglja koji se koriste u njenim pećima razlikuje. Svaki od ovih parametara je od vitalnog značaja za reaktivnost i proces reakcije letećeg pepela koji se podvrgava alkalnoj aktivaciji i samim tim za određivanje svojstava očvrslog veziva koje nastaje ovim procesom. Naučna literatura sadrži dugačke diskusije o ulozi kalcijuma koji se obezbeđuje letećim pepelom u procesu alkalne aktivacije [53], [55], [67], [68], [69], [70]. Zajedno sa aluminijumom, kalcijum igra suštinsku ulogu u određivanju prirode gelova formiranih alkalnom aktivacijom. Međutim, faktori koji kontrolišu reaktivnost stakla, a što zauzvrat određuje stepen mogućeg formiranja gela u svakom sistemu veziva, mnogo su složeniji. Svi katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala mogu delovati kao modifikatori mreže u aluminosilikatnim staklima, i stoga njihovo prisustvo dovodi do veće verovatnoće formiranja reaktivne staklaste faze unutar letećeg pepela, umesto nereaktivnog kvarca ili mulita. Na osnovu ovog principa, Dakson i Provis [69] su razvili pojednostavljenu pseudoternarnu klasifikaciju za leteći pepeo, kao što je prikazano na slici 3.6 u kojoj su hemijski sastavi klasifikovani prema čvrstoćama formiranih geopolimernih veziva (koristeći podatke prikupljene u referenci [69] za uzorke paste i maltera i prijavljene u referenci [70] za betone). Sastavi BFS-a iz nekoliko izvora (preuzeti iz reference 20) su takođe predstavljeni radi poređenja. Sastavi letećeg pepela su uzeti iz podataka rendgenske fluorescencije u većini materijala, nisu korigovani za prisustvo kristalnih faza ili bilo kojih drugih elemenata osim onih navedenih. Stoga, ovaj prikaz detaljne hemije sistema je nužno previše pojednostavljen, posebno u kontekstu interčestične i intračestične heterogenosti, što ukazuje da je veoma malo verovatno da će se sastav letećeg pepela u masi podudarati tačno sa hemijom stakla bilo koje pojedinačne čestice unutar pepela. Ipak, jednostavnost ovog pristupa klasifikaciji hemije letećeg pepela pruža zanimljiv prostor za upotrebu kao metoda prethodnog skrininga u masi za pepeo iz različitih izvora.



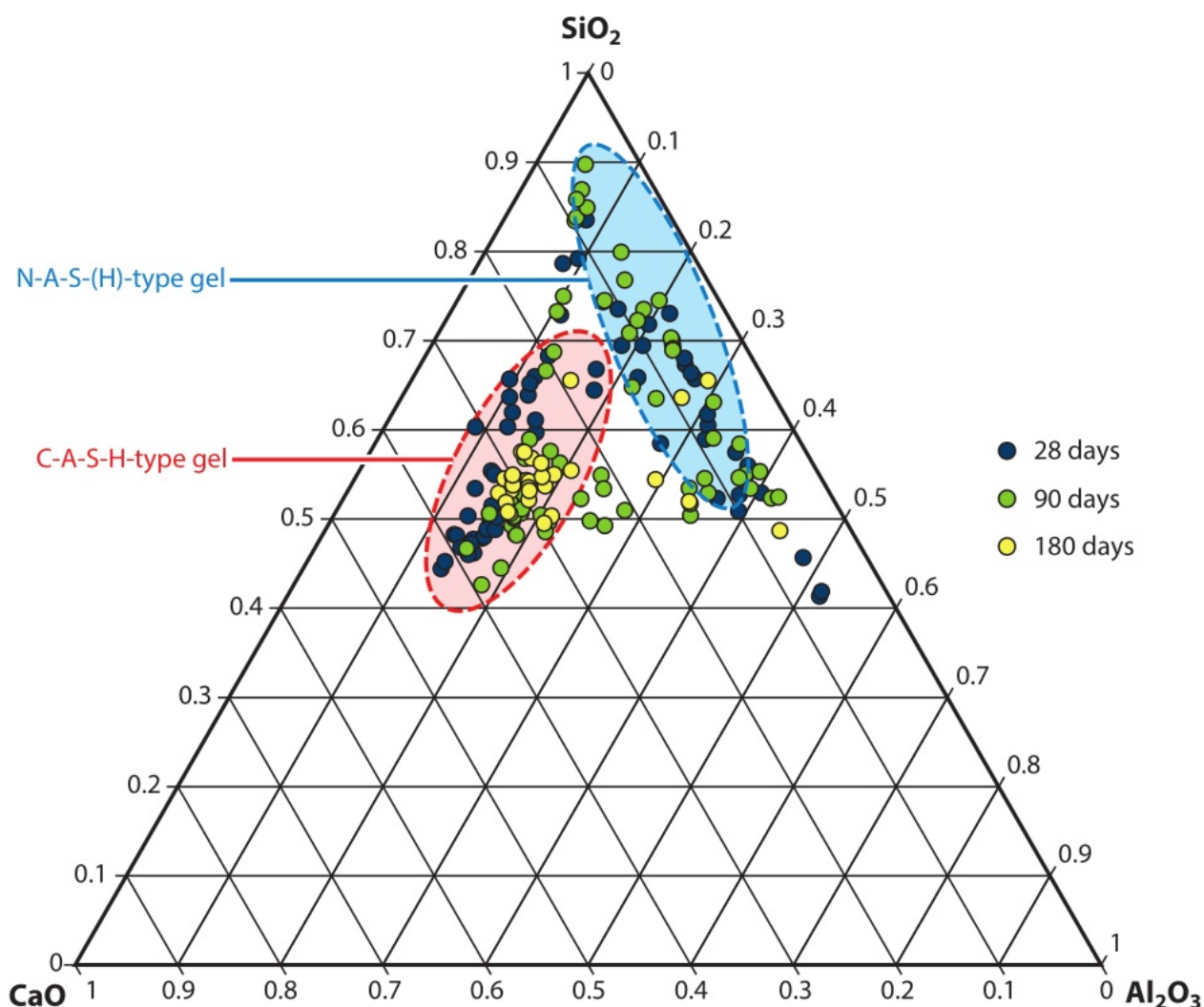
Slika 3.6. Predstavljanje sastava letećih pepela u pseudoternarnom sistemu koji prikazuje okside silicijuma, aluminijuma i mrežne modulatore (oksidi metala i metaloida) [20].

U tom cilju, slika 3.6. pokazuje da leteći pepeo koji sadrži nizak nivo aluminijuma i/ili modifikatora mreže generalno neće rezultirati zadovoljavajućim razvojem čvrstoće kada se koristi kao jedini prekursor za veziva aktivirana alkalijama; takav pepeo je generalno slabo reaktivan [59], [61]. Za razvoj visoke čvrstoće potrebni su i modifikatori aluminijuma i mreže, ali čak i kada su ove vrste prisutne, razvoj visoke čvrstoće je verovatniji kada je sadržaj nesgorelog ugljenika nizak i raspodela veličine čestica dovoljno široka da omogući gusto pakovanje čestica i da smanji potrebu za vodom. Razni autori su izvestili da sadržaj gvožđa ima i pozitivne i negativne efekte na procese reakcije i čvrstoću; ovo područje zahteva dalju pažnju istraživača. Možda još fundamentalnije, sposobnost karakterizacije (ili čak definisanja) stepena reakcije letećeg pepela je područje tekućeg istraživanja koje je neophodno za potpuno razumevanje procesa alkalne aktivacije, kao što je to slučaj sa vezivima od Portland cementa pomešanim sa letećim pepelom [71].

3.3. Sistemi mešanih veziva i koegzistencija gela

S obzirom na to da gelovi tipa N-A-S-(H) nude mogućnost za proizvodnju veziva sa odličnom hemijskom i termičkom otpornošću [47], [56], [57] dok gelovi tipa C-A-S-H obezbeđuju hemijsko vezivanje vode što smanjuje propustljivost [72], postoji interesovanje za sintezu veziva u kojima ova

dva tipa gela mogu koegzistirati i svaki može doprineti performansama materijala [48], [73], [74], [75]. N-A-S-(H) gel takođe može ponuditi izvestan prostor za mehanizme vezivanja anjona koji usporavaju prodor hlorida, čime se povećava vek trajanja armiranog betona produžavanjem vremena potrebnog za pokretanje korozije ugrađenog čelika [76]. Koegzistencija gela zahteva pH vrednost koja nije dovoljno visoka da bi izazvala taloženje kalcijuma kao portlandita [77], [78], što znači da upotreba aktivatora sa umerenim pH, kao što su alkalni sulfati, može biti korisna [79], [80]. Kombinacija manje reaktivnih aluminosilikata sa manjom količinom reaktivnijeg izvora kalcijuma kao što su BFS ili Portland cement, uz dodatak alkalija radi ubrzavanja procesa reakcije, takođe otvara mogućnost za valorizaciju otpada ili nusproizvoda koji nisu dovoljno reaktivni da bi obezbedili dobar razvoj čvrstoće kada se aktiviraju sami ili pomešani sa Portland cementom u odsustvu dodatnog izvora alkalija.



Slika 3.7. Elementarni sastavi merenni za područja gela u 1:1 FA : BFS vezivu aktiviranim rastvorom natrijum silikata, nakon sazrevanja od 28 dana (plavo), 90 dana (zeleno) i 180 dana (žuto) [20].

Najjednostavniji modelni sistemi koji mogu dovesti do ove vrste koegzistencije gela su oni koji uključuju metakaolin, kalcijum hidroksid i umerenu koncentraciju NaOH [78], [81], u kojima prekomerna alkalnost destabilizuje gel tipa C-A-S-H i umesto toga dovodi do formiranja N-A-S-(H) i portlandita. Slični trendovi koegzistencije gela su takođe identifikovani u vezivima mešanim sa

BFS- metakaolinom [82], a različiti potpisi dva tipa gela se mogu identifikovati po prisustvu dva različita vrha gubitka mase u termogravimetrijskoj analizi [57]. Rastvaranje BFS-a je poboljšano početnim formiranjem gelova tipa C-A-S-H, koji uklanjaju kalcijum iz faze rastvora i time obezbeđuju pokretačku snagu za nastavak reakcije. Mehanička čvrstoća ovih veziva, i sličnih sistema koji sadrže leteći pepeo, izgleda da je poboljšana kada C-A-S-H i N-A-S-H gelovi koegzistiraju [77], [83], [84]. Dodavanje sekundarnog izvora kalcijuma u mešano vezivo takođe teži da poveća koncentraciju Na^+ u rastvoru pora, što je u skladu sa činjenicom da je ovaj jon manje čvrsto vezan u gelovima tipa C-A-S-H nego u gelovima tipa N-A-S-(H) [85].

Kombinacija letećeg pepela, BFS-a i alkalnog aktivatora se dugo smatra obećavajućim putem za proizvodnju visoko efikasnih veziva aktiviranih alkalijama [86]. Takvi sistemi mogu pokazati odličnu mehaničku čvrstoću, dostižući 100 MPa nakon 28 dana zaptivanja na 23°C i nastavljajući da povećavaju čvrstoću i nakon ovog vremena kada su prekursori pravilno odabrani i odmereni, a sadržaj aktivatora i modul elastičnosti su odabrani tako da odgovaraju hemijskom sastavu prekursora [85]. Međutim, BFS je mnogo skuplji od letećeg pepela u većini delova sveta. Stoga se u mnogim studijama dodaje u prilično maloj zapreminskom udelu u sistem veziva koji je inače na bazi letećeg pepela. Na primer, Li i Liu [87] su otkrili da je 4% BFS-a povećalo izmerenu čvrstoću na pritisak mešavine letećeg pepela i metakaolina u odnosu 9:1 za više od 40%. Dodavanje male količine Portland cementa u sistem veziva aktiviranog alkalijama se takođe ponekad koristi za brži početni razvoj čvrstoće.

Precizni detalji gelova formiranih u mešanim BFS-FA alkalno aktiviranim materijalima snažno zavise od odnosa mešanja, sastava i relativne reaktivnosti čvrstih prekursora, kao i od izbora aktivatora. Proces reakcije se nastavlja daleko duže od normalnog perioda od 28 dana kako traju laboratorijske studije, sa značajnim promenama u formiranju gela i kristalne faze primećenim u ovim sistemima i do 180 dana [76]. Hibridni C-N-A-S-H gelovi su primećeni putem analize elementarnog sastava pomoću analize skenirajuće elektronske mikroskopije – energetski disperzivne X-zračne spektroskopije (SEM-EDS) (slika 3.7). Takvi gelovi mogu nastati ili supstitucijom kalcijuma u gelovima tipa N-A-S-(H) (sa Q^4 okvirnim silikatnim strukturama) ili sorpcijom ili supstitucijom natrijuma u lančanim silikatnim gelovima tipa C-A-S-H [75], [88]. C-A-S-H gel prikazan na slici 2.7 (oval isprekidance crvene linije) deluje da postaje homogeniji sa dužim sazревanjem, dok N-A-S-(H) gek (oval plave isprekidane linije) ostaje stabilan u sastavu.

Ova diskusija ističe potrebu za daljim detaljnim istraživanjem i sintetičkih i stvarnih gelova unutar sistema $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, u sastavima i odnosima voda/čvrsta supstanca relevantnim za razumevanje veziva aktiviranih alkalijama, kako bi se pružio detaljniji uvid u parametre koji kontrolišu kinetiku formiranja gela i ravnotežni sastav, hemijsku i dimenzionalnu stabilnost (uključujući otpornost na procese sušenja), kao i mehanička i transportna svojstva. Fundamentalnije pitanje koje je u osnovi mnogih od ovih pitanja tiče se osnovne definicije različitih faza unutar sistema sa više gelova, u kojima ovi materijali mogu biti toliko blisko pomešani da ih je teško razlikovati na mikrostrukturnom ili zapreminskom sastavu, što zahteva analitičku primenu spektroskopskih tehnika visoke rezolucije. Štaviše, postavlja se i pitanje šta zapravo predstavlja fazu u složenom, neuređenom, hidriranom sistemu materijala. Ova vrsta diskusije i analize je neophodna za predviđanje dugoročne stabilnosti i performansi sistema veziva aktiviranih alkalijama. Takvo predviđanje je ključno ako ovi sistemi žele da pruže održivu alternativu Portland cementu u građevinskim primenama velikih razmera i da doprinesu smanjenju ekološkog otiska globalne građevinske industrije. Bilo koji materijal koji se koristi u takvim bitnim primenama mora biti dobro shvaćen u smislu nanostrukture i izdržljivosti. Iako su naučni i tehnički napredak sumiran u ovom pregledu pružili veoma dobru osnovu za početnu primenu ove tehnologije, potrebna je mnogo dalja analiza kako bi se u potpunosti opisali AAM-ovi i time optimizovali njihovi performanse u službi čovečanstva.

3.4. Procena uticaja na životnu sredinu

Diskusije o analizi životnog ciklusa veziva aktiviranih alkalima dale su rezultate koji se dramatično razlikuju između dizajna mešavina i vrsta veziva [89], [90]. Procenjene uštede CO₂ (upoređujući AAM sa Portland cementom) kreću se od 9% do 97%, u zavisnosti od izbora dizajna mešavine veziva aktiviranog alkalijama, specificiranih uslova očvršćavanja, prirode Portland cementnog sistema izabranog kao reference i geografskih parametara koji određuju snabdevanje i transport materijala. Detalji ovih proračuna u velikoj meri zavise od lokacije, dizajna mešavine i primene izabrane za materijal [89], tako da je nemoguće dati jedan broj koji tačno predstavlja ostvarive uštede emisija za AAM u poređenju sa Portland cementnim betonom u opštem smislu. Vrednost studija slučaja specifičnih za lokaciju i primenu o ekološkom otisku je stoga očigledna; Samo poređenjem određenog dizajna mešavine aktivirane alkalijama direktno sa materijalom na bazi Portland cementa koji će on direktno zameniti u određenoj primeni može se napraviti značajno poređenje. Emisije u kategorijama koje nisu ugljenične takođe su važno pitanje koje zahteva dalja istraživanja [90], kao i potreba za poboljšanjem i ažuriranjem baza podataka koje su osnova svih takvih proračuna životnog ciklusa.

Važno pitanje koje utiče na procenu uticaja tehnologije aktivacije alkalija odnosi se na snabdevanje sirovinama, posebno aktivatorom. Određeni uticaj na životnu sredinu nastaje kroz proizvodnju aktivatora, posebno natrijum silikata, koji se najčešće proizvodi od natrijum karbonata i silicijum dioksida u procesu na visokoj temperaturi koji uključuje stakleni međuproizvod. Ova obrada na visokoj temperaturi donosi povezanu potrošnju energije i emisije CO₂ [91] koje se moraju pripisati silikatnom aktivatoru u svakoj proceni uticaja AAM-a na životnu sredinu. Međutim, pošto aktivator obično čini <10% mase AAM veziva, emisije CO₂ po toni veziva su i dalje mnogo niže od emisija CO₂ iz procesa povezanih sa proizvodnjom Portland cementa prema procesu prikazanom na slici 3.1 [24], [89], [90]. Takođe postoje značajne razlike u emisijama u zavisnosti od izvora korišćenih alkalnih karbonata i odgovarajućeg hemijskog ili rudarskog puta. Ove razlike mogu dovesti do čak desetostruke razlike u emisijama kod alkalnih aktiviranih veziva formulisanih na različite načine, što može uvesti neke značajne geografske specifičnosti u proračune emisija AAM. Takve razlike trenutno nisu dobro opisane u bazama podataka inventara životnog ciklusa koje se generalno koriste za procenu građevinskih materijala, i ovo područje zahteva značajnu dodatnu pažnju u narednim godinama kako stepen globalnog fokusa na ekološku procenu materijala i procesa nastavlja da raste. Dobro formulisan alkalno aktivirani beton često može pružiti veoma značajne ekološke prednosti u poređenju sa Portland cementnim betonom uporedivih mehaničkih performansi, što predstavlja snažan pokretač za dalji razvoj i usvajanje tehnologije alkalne aktivacije na globalnom nivou.

Sistemi alkalno aktiviranih veziva, uključujući podklasu materijala poznatih kao geopolimeri, nude alternativu Portland cementu u velikim količinama, pristupačnu i sa niskom emisijom CO₂ u širokom spektru važnih infrastrukturnih primena. Dostupnost šireg spektra cementnih veziva je neophodna kako bi se budućem društvu omogućilo da zadovolji svoje infrastrukturne potrebe, uz minimiziranje negativnog uticaja takvog napretka na globalno okruženje. Postoji neposredna potreba da se odustane od univerzalnog rešenja zasnovanog na Portland cementu kao vezivu u skoro svim betonima i pređe na situaciju u kojoj se materijali prilagođeni nameni biraju na osnovu tehničkih i ekoloških performansi kako bi odgovarali svakoj primeni. Alkalno aktivirana veziva neće biti jedino rešenje za ovaj problem, ali će svakako činiti ključnu komponentu kompleta alata za rešenja, pri čemu će se širok spektar hemijskih sastava veziva koristiti u najprikladnijim primenama kako bi se obezbedio kontinuirani razvoj izgrađenog okruženja koje je potrebno i u razvijenim i u zemljama u razvoju širom sveta.

U studijama bilo kog sistema cementnih veziva, a posebno alkalno aktiviranih veziva, potreban je dalji detaljniji naučni i hemijski uvid pre nego što se ovi materijali mogu u potpunosti razumeti od atomske do makroskale. Ovi materijali su heterogeni na svakoj razmeri od nanometara do centimetara, kristalografski su neuređeni, višefazni su i formirani su od prekursora koje je same po sebi često teško okarakterisati (na primer, pepeo). Mnogi fizičko-hemijski detalji ovih izazovnih i intrigantnih sistema materijala zahtevaju dalje razjašnjenje primenom i pristupa „odozgo nadole“ (makroskalna i mezoskalna karakterizacija) i „odozdo nagore“ (računarski dizajn materijala). Stoga, postoji prostor za značajan naučni napredak u ovoj oblasti, nudeći potencijal za stvarni uticaj na razvoj društvene infrastrukture paralelno sa ekološkom održivošću.

3.5. Primena alkalno aktiviranih materijala u zaštiti od zračenja i upravljanju radiokativnim otpadom

Geopolimeri su neorganski keramički polimeri aluminosilikata, unakrsno vezani baznim metalnim jonima. Primena geopolimera u tretmanu radioaktivnog otpada slična je primeni cementa: postiže se imobilizacija radioaktivnog otpada putem stabilizacije i očvršćivanja. Za izradu geopolimera koriste se male količine vode ($H_2O/M_2O \sim 10-25\%$ težinskog udela), tako da se formira amorfni polimer, umesto kristalnih zeolita. Opšti sastav geopolimera je $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot M_2O$, a odnos Si:Al varira u zavisnosti od namene. Za primene slične cementu i betonu, uobičajeno se koristi odnos 2:1. Baza ("M" u M_2O) može biti Na, K, ili Cs. Geopolimeri su odlična veziva na niskim temperaturama. Geopolimeri i geopolimerni cementi su pogodni materijali za enkapsulaciju radioaktivnog otpada, ali i kao zaptivni materijali, barijere, prekrivači i druge strukture u lokacijama za zadržavanje radioaktivnog otpada [92].

U tretmanu niskoradioaktivnog otpada cementacijom, jedan pristup je umešavanje cementa sa otpadom direktno u buretu u kome se otpad nalazi, nakon čega se cement steže, a bure hermetički zatvara. Ovaj pristup nosi sa sobom određene rizike: komponente otpada mogu dovesti do prebrzog stezanja, ili sprečiti stezanje cementa; i voda u običnim cementnim materijalima se radiolitički razlaže na kiseonik i vodonik, što može dovesti do rizika od požara i eksplozije, ili jednostavno povećati pritisak unutar bureta. Drugi pristup je isušivanje otpada u buretu, praćeno komprimovanjem bureta po dužini radi smanjenja zapremine. Tako komprimovana burad se odlažu betonski kontejner ispunjen cementom, pa ne dolazi do radiolize vode unutar otpada. Geopolimeri imaju prednosti nad običnim cementom u oba pristupa. Jedna od prednosti geopolimera u odnosu na običan cement je mogućnost dehidracije zagrevanjem na $300-400^\circ C$, bez gubitka poželjnih svojstava materijala [93]. Ovaj tretman poboljšava i otpornost na cikluse zamrzavanja i odmrzavanja.

4. ZAŠTITA OD ZRAČENJA

Jonizujuće zračenje je čestično ili elektromagnetno zračenje koje dovodi do jonizacije, odnosno izbacivanja elektrona iz atomskih ili molekulskih orbitala u ozračenom materijalu. Do emisije jonizujućeg zračenja dolazi prilikom radioaktivnog raspada, u nuklearnim reakcijama, pri izrazito jakim električnim pražnjenjima u prirodi (udari groma), ili u uređajima sa dovoljno jakim električnim ili magnetnim poljem [94].

Nuklearne reakcije su izvor energije zvezda i procesi u kome nastaju jezgra hemijskih elemenata. Nuklearna fuzija je spajanje jezgara lakih elemenata, uz oslobađanje energije i neutrona. Nuklearna fisija je spontano ili indukovano cepanje jezgara teških elemenata, uz nastanak fisionih produkata (jezgra lakših elemenata) i oslobađanje energije i neutrona. Neutronska aktivacija je prihvatanje slobodnog neutrona od strane jezgra, što dovodi jezgro u nestabilno stanje koje rezultuje radioaktivnim raspadom. Prilikom radioaktivnog raspada, jezgro radionuklida emituje α ili β česticu, i γ zrak. Posmatrano sa aspekta elementarne strukture činjenica je da α česticu čine dva protona i dva neutrona (istovetna je jezgru ${}^4\text{He}$). Pri emisiji se atomski broj radionuklida smanjuje za dva, a atomska masa za četiri. β čestica je elektron ili pozitron (antielektron), pri emisiji se atomski broj radionuklida povećava za jedan, a atomska masa se ne menja. Emisiju β čestice prati emisija neutrina ili antineutrina.

Planeta Zemlja u Sunčevom sistemu, sa svojom jedinstvenom biosferom, izložena je kosmičkom zračenju, zračenju usled radioaktivnog raspada kosmogenih radionuklida, i zračenju usled radioaktivnog raspada primordijalnih radionuklida. Usled aktivnosti čoveka, biosfera je izložena dodatnoj radioaktivnosti usled razvoja nuklearnih tehnologija kao i eksploatacije ruda i fosilnih goriva.

U zavisnosti od vrste i svojstava upadnog zračenja, u materijalu može doći do niza promena. Naelektrisana čestica može direktno jonizovati atome ili molekule, uz nastanak jonskih parova, slobodnih radikala ili parova elektron-šupljina (u poluprovodnicima). Može doći i do pobuđivanja elektrona (prelaska na viši energetski nivo u okviru istog atoma ili molekula) i fluorescencije, odnosno emisije fotona prilikom povratka elektrona na bazni energetski nivo. U direktnom sudaru visokoenergetske čestice i jezgra (nukleusa) može doći do uzmicanja i izmeštanja jezgra u čvrstom materijalu. Takođe, može doći do emisije zakočnih (Bremsstrahlung) fotona, koji prodiru dalje kroz materijal i mogu stupiti u druge interakcije ili napustiti zračeni materijal.

Radioaktivnost je generalno posmatrano definitivno sveprisutna u prirodi. Broj protona u jezgru atoma, i odgovarajući broj elektrona u omotaču, definišu hemijske osobine – svi atomi jednog hemijskog elementa imaju jednak broj protona (atomski broj, Z). Svi hemijski elementi imaju svoje izotope: jezgra sa jednakim brojem protona, ali različitim brojem neutrona. Pojedini izotopi su u stabilnoj konfiguraciji – jezgro sadrži optimalan broj protona i neutrona, dok su drugi nestabilni – sadrže višak protona ili neutrona. Da bi postali stabilni, ovi izotopi moraju da oslobode energiju u vidu čestica i/ili zraka (fotona visoke energije). Ovo oslobađanje energije naziva se radijacija, a nestabilni izotopi – radioizotopi (radionuklidi). Jezgra atoma učestvuju u cepanju (nuklearna fisija) ili spajanju (nuklearna fuzija) – procesima koji se prirodno dešavaju tokom formiranja, trajanja i okončanja (“smrti”) zvezda, i čine osnovu kruženja materije u svemiru. Planeta Zemlja sadrži značajne količine različitih prirodno radioaktivnih izotopa [95].

Pojavu radioaktivnosti 1896. otkrio je Henri Becquerel, proučavajući fosforescenciju i efekte soli uranijuma na fotografsku emulziju zaštićenu neprozirnim papirom. Izučavanje fosforescencije bilo je veoma aktuelno nakon otkrića da određene katodne cevi emituju prodorne zrake, koje je Vilhelm Rendgen otkrio 1895, i nazvao X zraci. Becquerel je ustanvio da se aktivacija fotoemulzije u blizini uranijuma događa i bez prethodnog izlaganja jedinjenja svetlosnim ili katodnim zracima. Radioaktivnost torijuma ustanovljena je 1898, nezavisno, od strane Gerharda Karla Šmita i Marije Kiri. Iste godine Marija i Pijer Kiri otkrivaju nove hemijske elemente: polonijum i radijum. Ernest Raderford 1899. godine prepoznaje dva tipa radioaktivne emisije: alfa i beta, na osnovu prodornosti zračenja. Pol Vilard 1900. godine prepoznaje još jedan tip zračenja – veoma prodorno, bez interakcije sa magnetnim poljem. Raderford će taj tip radijacije nazvati gama zraci 1903. godine.

Izvori jonizujućeg zračenja ulaze u široku upotrebu neposredno nakon otkrića, postavljajući temelj primeni jonizujućeg zračenja u medicionskoj dijagnostici (radiografija, fluorografija) i terapiji (radioterapija). Rendgen je primetio da meka tkiva propuštaju, a kosti i čvrsti predmeti zadržavaju X zrake, i napravio prve radiografske snimke. Među prvim koji su ukazali na efekat jonizujućeg zračenja na žive organizme je Ivan Tarhanov, koji je 1896. pokazao efekte X zraka na centralni nervni sistem i refleksne lukove kod insekata i vodozemaca [96]. Iste godine, Leopold Frond koristi X zrake za uklanjanje mladeža sa leđa petogodišnje pacijentkinje, a Džon Hol Edvards koristi radiografske snimke u dijagnostici [97]. Herman Jozef Miler demonstrira mutagene efekte X zdraka, koristeći drozofilu kao model sistem [98].

Razumevanje efekata novotkrivenog zračenja na žive organizme kasnilo je za napretkom u domenu fizike i hemije, iako su prva upozorenja saopštena i objavljena veoma rano: već 1901. godine Vilijam Herbert Rolins preporučuje zaštitu operatera, instrumenta i pacijenta prilikom uporebe X zraka [99]. Rolinsove preporuke su i danas aktuelne: koristiti olovo ili druge neprobojne materijale, posebno zaštititi oči i ruke operatera, oklopiti izvor zračenja, prekriti sve delove tela pacijenta koji ne moraju biti izloženi zračenju [100]. Marija Kiri upozoravala je protiv neoprezne upotrebe radioaktivnih materijala, dok posledice po ljudsko zdravlje ne budu bolje proučene. Ipak, mnogi pioniri ove oblasti stradali su od akutnog i hroničnog izlaganja. Međunarodni standardi u zaštiti od zračenja razmatrani su prvi put na I međunarodnom kongresu o radiologiji u Londonu, 1925. Međunarodna komisija za zaštitu od zračenja osnovana je 1928.

Pored opravdane primene u medicini, u prvoj polovini dvadesetog veka u širokoj primeni bili su i razni nadržilekarski preparati i sprave, koje su neodgovorni trgovci nudili kao lek ili rešenje za najrazličitije bolesti. Na taj način, veliki broj osoba bio je izložen štetnim dozama, prvenstveno radijuma. Masovno su korišćene i radioluminiscentne farbe za oznake na brojčanicima, kazaljka, nišanskim spravama... Nezadovoljavajuća zaštita i bezbednost na radu doveli su do velike profesionalne iznoženosti radnika sa radioaktivnim materijalima, a štetni efekti po zdravlje nisu dobro razlikovani od efekata izazvanih radiostabilnim, hemijskim toksinima. Na primer, radnici i radnice izloženi belom fosforu tokom proizvodnje šibica obovali su od nekroze vilice sve do 1906, kada je upotreba belog fosfora za tu namenu zabranjena Bernskom konvencijom [101]. Uprkos ovom primeru, proizvođač brojčanika za satove u SAD (United States Radium Corporation), u periodu od 1917. do 1926. nalaže svojim radnicama da prilikom oslikavanja oznaka farbom na bazi radijuma vrh četkice oblikuju usnama, uz tvrdnje da je radijum bezopasan. Hronično izlaganje radijumu kod zaposlenih je izazivalo anemiju, slabost kostiju i nekrozu vilice [102]. Kompanija je pokušavala da diskredituje medicinske nalaze koji su ukazivali na bolest usled profesionalne izloženosti, i same radnice. Pet radnica uspelo je da na sudu dobije odštetu, a slučaj je doveo do bolje pravne regulative u vezi zaštite na radu. Pored izlaganja zaposlenih, kompanija je za sobom ostavila i veliku količinu radioaktivnog otpada nastalog tokom eksploatacije rude, izolovanja radijuma i proizvodnje farbe. Robli Evans je proučavao izloženost zaposlenih, koncentracije radijuma i njegov raspored u telu, i

posledice izlaganja, ali predloženi standard maksimalnog opterećenja tela sa desetmilionitim delom grama radijuma biva usvojen tek 1941. godine.

Otkriće nuklearne fisije dovelo je do naglog razvoja nuklearnih tehnologija u osvit II svetskog rata. SAD, Velika Britanija, nacistička Nemačka i SSSR otpočele su sopstvena istraživanja u cilju proizvodnje atomske bombe. Britanski program priključen je američkom projektu “Menhetn”, koji je rezultirao prvom uspešnom detonacijom atomske bombe – test “Triniti”, 16. jula 1945. SAD su, uz pristanak Velike Britanije u skladu sa sporazumom iz Kvebeka, bombardovale japanske gradove Hirošimu (6. avgusta 1945, uranijumskom bombom) i Nagasaki (9. avgusta, plutonijumskom bombom). Precizan broj stradalih nije utvrđen, ali procenjuje se da je u Hirošimi stradalo oko 150.000, a u Nagasakiju oko 75.000 ljudi [103]. Pored povreda i smrti nastalih neposrednom izlaganju toplotnom bljesku, udarnom talasu i pratećem požaru, veliki broj stanovnika (prema nekim procenama, i do polovine ukupnog broja stradalih) stradao je od akutnog trovanja radijacijom nastalom neposredno prilikom eksplozije i naknadnim nuklearnim padavinama (eng. *fallout*). Hirošima i Nagasaki su danas naseljeni gradovi, a dugoročne posledice na preživele i stanovništvo prati Fondacija za izučavanje efekata radijacije (eng. *Radiation Effects Research Foundation*).

Nakon II svetskog rata veliki broj zemalja biva na različite načine uključen u razvoj nuklearnih tehnologija. Istražuju se nalazišta ruda uranijuma, i otvaraju rudnici. Osnivaju se novi naučni centri za razvoj nuklearnih tehnologija. Grade se eksperimentalni reaktori i nuklearne centrale. Ostvaren je veliki napredak i u civilnim (poput nuklearne energetike i medicine), i u vojnim primenama (oružje, pogon podmornica i brodova). Većina programa sprovodi se u delimičnoj ili potpunoj tajnosti, uz ostvarivanje međunarodne saradnje isključivo sa politički i ideološki bliskim državama. Nuklearne sile sprovode veliki broj proba nuklearnog oružja. Kod stanovništva se stvaraju veoma oprečni stavovi prema nuklearnim tehnologijama: sa jedne strane, veliki optimizam i vera u svetlu budućnost, a sa druge strane ogroman strah od mogućnosti totalnog uništenja. U tom svetlu, i odnos stanovništva prema posledicama emisije radionuklida u životnu sredinu je dvojak: ili je u pitanju zanemarivanje, ili panika. Međunarodna agencija za atomsku energiju (eng. *International Atomic Energy Agency, IAEA*) osnovana je 1957, kao nezavisno telo za promociju miroljubivog korišćenja nuklearne tehnologije. IAEA se takođe stara o sprovođenju mera kontrole za sprečavanje proizvodnje nuklearnog oružja, i bezbednosti nuklearnih postrojenja. Međunarodna komisija za zaštitu od zračenja i Međunarodna agencija za atomsku energiju su ključne međunarodne institucije u definisanju i sprovođenju standarda u zaštiti od zračenja.

Pored prirodnih izvora zračenja (poput radona), proizvoda od prirodnih radionuklida (uranijuma, torijuma, radijuma) i zagađenja nastalog njihovom proizvodnjom i ciklusom upotrebe, padavina nastalih eksplozijama nuklearnih bombi, malih emisija radionuklida iz nuklearnih centrala (poput ^{14}C , ili tricijuma), i na različite načine zbrinutog radioaktivnog otpada, ekosistemi i ljudi kao njihov sastavni deo povremeno su izloženi nuklearnim i radiološkim akcidentima. Najteži takav akcident dogodio se 1986. u nuklearnoj elektrani Černobilj, kada je došlo do topljenja jezgra, eksplozije, požara i emisije oko 6 tona raspršenog goriva. U akcidentu i naknadnoj sanaciji stradalo je 38 osoba, a 135.000 lica raseljeno je tokom sledećih godinu dana. Velika prostranstva današnje Belorusije, Ukrajne i Rusije kontaminirana su radioizotopima, prvenstveno radiocezijumom (^{137}Cs). Kontaminacija je prisutna u većem delu Evrope, opadajući sa udaljenošću od nuklearne centrale, ali zavisno od lokalnog reljefa. Drugi najveći akcident dogodio se 2011. godine u nuklearnoj elektrani Fukušima, kada je došlo do topljenja tri jezgra usled plavljenja centrale izazvanog cunamijem. Iako je u akcident uključen veći broj jezgara, dizajn samih reaktora, pozicija elektrane i meteorološki uslovi su bili takvi da je došlo do manje emisije radionuklida, i kontaminacije manjeg područja u odnosu na Černobilj. Akcidenti u Černobilju i Fukušimi su jedina dva događaja nivoa 7 – “katastrofa” prema Međunarodnoj skali za nuklearne incidente (INES) koju definiše IAEA [104].

4.1. Dozimetrijske veličine i jedinice

Kvantifikovanje izloženosti radijaciji i utvrđivanje dozvoljenih, terapijskih i toksičnih količina predstavlja jedan od centralnih problema u primeni radioaktivnih supstanci i jonizujućeg zračenja. Koncept doze treba da objedini zračenja različitog tipa i različitih energija, izloženost celog organizma i pojedinih organa, i različito trajanje izlaganja. Da bi se doza okarakterisala i izmerila, potrebno je sagledati karakteristike izvora zračenja, polja jonizujućeg zračenja na poziciji od interesa, energiju koju polje predaje meti na toj poziciji, i efekte – posledice po metu.[105]

Međunarodni sistem jedinica (SI) definiše tri jedinice od značaja za kvantifikovanje radijacije: bekerel, grej i sivert.

Bekerel (Bq) je jedinica za aktivnost (A): predstavlja aktivnost radioaktivnog materijala u kome dolazi do jednog raspada u sekundi. Nazvana je po Henriju Bekerelu. Predstavlja broj događaja u sekundi, izražena u baznim SI jedinicama predstavlja 1/s ($1\text{Bq} = 1\text{ s}^{-1}$). Radioaktivnost izražena u bekerelima predstavlja karakteristiku radioaktivnog materijala, i ne sadrži informaciju o izračevoj energiji.

Grej (Gy) je jedinica za apsorbovanu dozu (D): predstavlja apsorpciju jednog džula energije radijacije po kilogramu materije. Nazvana je po Luisu Haroldu Greju.

$$1\text{Gy}=1\frac{\text{J}}{\text{kg}}=1\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad (14)$$

Grejem se meri apsorbovana doza u neživim materijama, kerma (eng. *kinetic energy released per unit mass*, mera energije oslobođene jonizacijom usled radijacije), i apsorbovana doza u živom tkivu. Grej sadrži podatke o energiji radijacije, ali ne i o njenim biološkim posledicama. Apсорbovana doza, (D), je mera energije predate materiji od svake vrste jonizujućeg zračenja, pri svakoj geometriji ozračivanja:

$$D=\frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \quad (15)$$

gde je $d\bar{\epsilon}$ prosečna energija predata jedinici zapremine materije, a dm je masa materije u toj zapremini. Koristi se u radijacionoj biologiji, kliničkoj radiologiji i zaštiti od zračenja.

Predata energija $\bar{\epsilon}$ je suma energija svih naelektrisanih i nanaelektrisanih čestica koje ulaze u zapreminu, minus sva energija koja napušta zapreminu, uzimajući u obzir konverzije masa/energija koje nastaju usled interakcija ili radioaktivne raspade unutar posmatrane zapremine. Predata energija zavisi i od karakteristika polja i vrste zračenja, i od karakteristika materijala. Čestice sa većim LET će materijalu predati više energije, pa će apsorbovana doza biti veća.[106]

Kerma (K, eng. *kinetic energy released per unit mass*) je suma kinetičkih energija oslobođenih u materijalu usled izloženosti jonizujućem zračenju. Ukoliko upadno zračenje čine čestice manje energije, vrednost kerme bliska je vrednosti apsorbovane doze. Kako energija čestica upadnog

zračenja raste, vrednost kerme se povećava u odnosu na apsorbovanu dozu, jer deo oslobođene energije napušta zapreminu materijala u vidu zakročnog zračenja i sekundarnih elektrona.

$$K = \frac{d E_{TR}}{dm} \quad (16)$$

Brzina doze je količina zračenja apsorbovana u jedinici vremena i meri se jedinicom Gy/s.

U zaštiti od zračenja, u cilju izračavanja graničnih dozvoljenih doza (limiti izlaganja), uvode se posebne jedinice za primljenu dozu živog organizma – čoveka: ekvivalentna doza (za pojedine organe) i efektivna doza, izražene u Sivertima (Sv).

Ekvivalentna doza $H_{T,R}$ (u Sv) koju primi tkivo T kada je izloženo dozi $D_{T,R}$ (u Gy) zračenja R se izražava kao

$$H_{T,R} = w_R D_{T,R} \quad (17)$$

gde je w_R težinski faktor zračenja, dat u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Težinski faktor zračenja, w_R

Vrsta zračenja	Težinski faktor zračenja, w_R
Fotoni (X i gama zraci)	1
Elektroni i muoni	1
Protoni i pioni sa šaržom	2
Alfa čestice, fisioni fragmenti, teški joni	20
Neutroni	Kontinualna funkcija energije neutrona

U opštem slučaju, polje jonizujućeg zračenja sadrži više od jedne komponente. Na primer, beta emiter će emitovati beta čestice i gama fotone. U tom slučaju, ukupna ekvivalentna doza dobija se sabiranjem po vrstama zračenja:

$$H_T = \sum_R w_R D_{T,R} \quad (18)$$

Da bi se izračunala efektivna doza, uzima se u obzir različita radioosetljivost različitih tkiva i organa, pa se primenjuje težinski faktor tkiva, w_T , prikazan u tabeli 4.2. Efektivna doza (E) računa se sledećom formulom:

$$E = \sum_T w_T H_T \quad (19)$$

Tabela 4.2. Težinski faktor tkiva, w_T .

Tkivo ili organ	w_T	Σw_T
Koštana srž, debelo crevo, pluća, želudac, dojke, ostala tkiva ^a	0,12	0,72
Gonade	0,08	0,08
Bešika, jednjak, jetra, štitna žlezda	0,04	0,16
Površina kostiju, mozak, pljuvačne žlezde, koža	0,01	0,04
Ukupno		1,00

^a Ostala tkiva: Nadbubrežne žlezde, ekstratorakalna regija, žučna kesa, srce, bubrezi, limfni čvorovi, mišići, sluzokoža usta, gušterača, prostata (♂), tanko crevo, slezina, timus, materica (♀).

Težinske faktore objavljuje, i ažurira u skladu sa razvojem naučnih saznanja i kliničke prakse, ICRP [107]. Težinski faktori zavise od puta izlaganja i geometrije polja. Na primer, u spoljašnjoj radioterapiji zrakom se zrak jonizujućeg zračenja usmerava na maligno tkivo, sa ciljem da se maksimum doze preda malignom tkivu, a minimum doze zdravim tkivima pacijenta.

4.2. Dozvoljeni nivoi izlaganja jonizujućem zračenju

Velike koristi od primene jonizujućeg zračenja podrazumevaju izlaganje lica i životne sredine zračenju prilikom nabavke, normalnog korišćenja i izlaganje eventualnim opasnostima do kojih može doći.

Pošto svako izlaganje zračenju uključuje određeni rizik za pojedince i životnu sredinu neophodno je da nivoi izlaganja budu vredni postignutnog rezultata. U skladu sa navedenim, dolazi se do opšteg cilja zaštite od zračenja koji podrazumeva balansiranje rizika i koristi od aktivnosti koje uključuju jonizujuće zračenje.

Postavljeni standardi ne smeju biti previše slabi, jer onda dolazi do neprihvatljivo velikih rizika, a sa druge strane standardni ne smeju biti ni prestrogi jer bi onda aktivnosti bile nepraktične i štetne.

Balans između rizika i koristi u zaštiti od jonizujućeg zračenja se ne može izvršiti na tačan način jer ni sami rizici od zračenja nisu precizno poznati. Rizici prilikom izlaganja niskim nivoima zračenja nisu merljivi i najčešće podrazumevaju lični sud. Zbog postojanja zakonskih standarda za zaštitu od zračenja, koji se koriste svuda, njihovo prihvatanje zavisi od društva u celini, a ne od pojedinaca ili grupa. Čak i kada bi se rizici od zračenja niskog nivoa utvrdili kvantitativno na čvrstoj naučnoj osnovi, postavljanje granica bi i dalje predstavljalo društveni sud u odlučivanju o tome koliki rizik treba da bude dozvoljen.

Shodno tome, ustanovljeno je da su maksimalni dozvoljeni nivoi izloženosti prihvatljivi u slučajevima kada predstavljaju dobrobiti za čovečanstvo koje procenjuju različiti autoriteti i agencije koje na kraju imaju zakonsku odgovornost za sigurnost od zračenja.

Koncepti, filozofija i veličina za zaštitu od zračenja se u celom svetu zasnivaju na preporukama koje su formirane i publikovane od strane Međunarodne komisije za zaštitu od zračenja (eng. *International Commission on Radiological Protection - ICRP*). Ova komisija je osnovana 1928.

godine na inicijativu Prvog međunarodnog kongresa radiologa. Današnje aktivnosti ove Komisije obuhvataju Međunarodnu agenciju za atomsku energiju (eng. *International Atomic Energy Agency – IAEA*), Svetsku zdravstvenu organizaciju (eng. *World Health Organization - WHO*), i Naučni komitet Ujedinjenih nacija za efekte atomskih zračenja (eng. *United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radioation - UNSCEAR*).

Praktična primena osnovnih principa zaštite od zračenja sadržana je u dokumentu eng. *Basic Safety Standards* koji sadrži uputstva za razvoj i implementaciju programa zaštite od zračenja pripremljen u formi koja omogućava njegovu implementaciju u nacionalnu zakonsku regulativu u stepenu koji je prilagođen potrebama različitih zemalja.

4.3. Zakonska regulativa u Republici Srbiji u oblasti zaštite od jonizujućeg zračenja

Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA / MAAE) je zadužena za primenu zaštitnih mera koje se zasnivaju na sporazumu o zaštiti koji je na snazi sa Republikom Srbijom. Agencija je osnovana je 1957. godine kao samostalna organizacija pod okriljem Ujedinjenih nacija sa središtem u Beču, a prema poslednjim zvaničnim podacima od aprila 2021. godine, MAAE ima ukupno 173 države članice.

Republika Srbija je 31. oktobra 2001. godine primljena u članstvo MAAE, čime je pored preuzetih međunarodnih obaveza, stekla i sva prava i mogućnosti koje proizilaze iz punopravnog članstva u ovoj organizaciji.

Republika Srbija ostvaruje saradnju sa agencijom angažovanjem u različitim aktivnostima kroz programe MAAE sa posebnim akcentom na Program tehničke pomoći i saradnje (projekti, studijske, naučne i ekspertske posete, radionice, obuke, konferencije). Realizacija ove saradnje i njena koordinacija na nacionalnom nivou se obavlja u okviru Direktorata za radijacionu i nuklearnu bezbednost i sigurnost Srbije (skraćeni oblik SRBATOM).

Direktorat za radijacionu i nuklearnu bezbednost i sigurnost Srbije je osnovan Zakonom o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti ("sl. glasnik RS", br. 95/2018 i 10/2019) kao samostalno i funkcionalno nezavisno telo koje vrši regulatorne, stručne i sa njim povezane izvršne poslove u oblasti radijacione i nuklearne sigurnosti i bezbednosti u skladu sa Zakonom o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti [8]. Direktorat je zadužen za sadaradnju sa javnošću i transparentnost informacija.

Javno preduzeće „Nuklearni objekti Srbije“ je jedina institucija u našoj zemlji, koja u skladu sa odredbama Zakona o zaštiti od jonizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti, ima ovlašćenje za obavljanje poslova čiji je cilj održavanje neophodnog stepena nuklearne sigurnosti i bezbednosti, zaštite ljudi i očuvanja životne sredine. Osnivač Javnog preduzeća je Republika Srbija, a prava osnivača vrši Vlada Republike Srbije.

4.4. Monitoring životne sredine

Pojam monitoring radioaktivnosti podrazumeva sistematsko ispitivanje radioaktivnosti u životnoj sredini radi utvrđivanja prisustva radionuklida u životnoj sredini i procene nivoa izlaganja stanovništva jonizujućim zračenjima, kako u redovnim uslovima, tako i u slučaju sumnje na akcident i u toku akcidenta. Monitoring radioaktivnosti se sprovodi u skladu sa Zakonom o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti.

Pravilnikom o utvrđivanju Programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini („sl. glasnik RS“ br. 100/10) utvrđena su mesta, vremenski intervali, vrste i način ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini koji daju osnovne podatke za procenu radijacionog opterećenja stanovništva, kao i osnovne podatke o prosečnom nivou radioaktivnosti. Kontinuirano praćenje ovih podataka može da ukaže na eventualne promene i neželjena dešavanja u životnoj sredini [108].

Uzorkovanje i analizu obavljaju pravna lica koja su ovlašćena od strane Direktorata za obavljanje poslova zaštite od zračenja. Na osnovu dobijenih rezultata monitoringa radioaktivnosti, Direktorat prati ugroženost životne sredine od jonizujućeg zračenja i izlaganje stanovništva jonizujućem zračenju. U slučaju povećanja radioaktivnosti Direktorat nalaže preduzimanje hitnih mera i vrši procenu doza koje stanovništvo primi od jonizujućeg zračenja iz životne sredine.

4.5. Upravljanje radioaktivnim otpadom

Primena radioaktivnih materijala ima za posledicu generisanje radioaktivnog otpada koje emituje jonizujuće zračenje koje potencijalno predstavlja opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu.

Prema Zakonu o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti, radioaktivni otpad je radioaktivni materijal u gasovitom, tečnom ili čvrstom stanju čija dalja upotreba nije planirana ni predviđena. Upravljanje radioaktivnim otpadom su aktivnosti skladištenja, obrade i odlaganja radioaktivnog otpada van lokaliteta.

Problematika upravljanja radioaktivnim otpadom je savremena naučna i tehnička disciplina koja je nastala kao posebna oblast u drugoj polovini 20. veka. Nacionalne organizacije intenzivno učestvuju, nadziru i koordiniraju sa ciljem rešavanja problema odgovarajuće nadzorne kontrole i nagomilanog radioaktivnog otpada.

Napredak u ovoj oblasti se razlikuje od države do države, ali u većini situacija sa stanovišta javnog mnjenja nije dovoljno brz i efikasan i zahteva ogromna finansijska ulaganja.

Pravilnikom o upravljanju radioaktivnim otpadom se uređuju uslovi o načinu privremenog čuvanja, sakupljanja, evidentiranja, skladištenja i odlaganja radioaktivnog otpada u Republici Srbiji [109].

Završna faza sistema upravljanja radioaktivnim otpadom u Republici Srbiji, u ovom trenutku je privremeno skladištenje radioaktivnog otpada, zatvorenih izvora jonizujućih zračenja i nuklearnog materijala u namenskim objektima za njihovo skladištenje. Na nacionalnom nivou se planira i predviđa trajno odlaganje radioaktivnog otpada. Javno preduzeće „Nuklearni objekti Srbije“ je zakonskim rešenjima i Odlukom Vlade Republike Srbije formirano kao „Javno preduzeće za upravljanje nuklearnim objektima u Srbiji“.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1. Zasnovanost postavljenog eksperimentalnog rada za planirana merenja

Bezbedno, pouzdano i pristupačno upravljanje radioaktivnim i nuklearnim otpadom jedan je od glavnih izazova za sadašnju i buduću upotrebu nuklearnih tehnologija [110]. Materijali na bazi neorganskih veziva (cement, malter i beton) koriste se i kao građevinski materijali, i kao direktni sastojci stabilnih formi otpada [111]. Najčešće korišćeni materijal u građevinarstvu je običan Portland cement (PC), sa dugom istorijom upotrebe i dobro proučenim ponašanjem u radioaktivnim i nuklearnim primenama [112]. Da bi se prevazišli neki nedostaci OPC u kondicioniranju otpada, razvijaju se alternativna veziva [113]. Jedna takva klasa materijala su alkalno aktivirana veziva, nastala reakcijom finih aluminosilikatnih prahova sa jakim alkalnim rastvorima (aktivatorima) [114]. Terminologija u ovoj oblasti je različita: alkalno aktivirana veziva sa niskim sadržajem kalcijuma nazivaju se geopolimeri; veziva sa značajnim sadržajem kalcijuma obično se nazivaju drugim nazivima, ali ih neki autori uključuju u geopolimere [115]. Matricu geopolimera čini alkalni aluminosilikatni gel, sa aluminijumom i silicijumom povezanim u trodimenzionalnu tetraedarsku rešetku koja je relativno nerastvorljiva u vodi. Ako je kalcijum prisutan u prahu, on će učestvovati u matrici kao kalcijum silikat hidrat [116].

Mogu se mešati praškovi sa različitim sadržajem kalcijuma, a osobine aktivatora kao što su modul i alkalnost mogu da se podese da bi se dobile matrice sa poželjnim karakteristikama: vreme vezivanja i tečljivost praktične za planiranu primenu, visoka mehanička otpornost i zadržavanje (nisko ispiranje) radionuklida [117],[118]. Proces alkalne aktivacije počinje delimičnim rastvaranjem aluminosilikata preko kidanja Si-O-Si veza OH⁻ jonima, zatim umrežavanjem i polimerizacijom formiranjem novih Si-O-Si veza, a završava se taloženjem unakrsno povezanih čestica [114].

Ričez (Reches) daje pregled efekata gama zračenja na beton na bazi Portland cementa na više strukturnih nivoa, razmatrajući skladištenje nuklearnog otpada u suvim kaskovima (dry cask) kao primer upotrebe [119]. Istaknuti efekat visokih doza gama zračenja na cementne materijale je radiogeno zagrevanje, koje ima negativan uticaj na masu, dimenzionu čvrstoću i mehanička svojstva cementnih proizvoda procesom koji je uporediv sa konvencionalnim zagrevanjem. Kada se beton na bazi Portland cementa zagreva, voda koja se nalazi u porama i vezana u cementnim hidratima postepeno se gubi. Dehidratacija etringita je završena do 120 °C, dehidratacija kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H) se odvija približno linearno u opsegu od 120-800 °C, a dehidratacija Ca(OH)₂ se odvija približno linearno u opsegu 400-530 °C. Nastalo skupljanje cementne paste i termičko širenje agregata u betonu izaziva mikrostrukturna naprezanja i pukotine koje se šire sa površina agregata, što dovodi do smanjenja čvrstoće i modula elastičnosti. Tokom upotrebe, suvi kaskovi se konstantno zagrevaju zatvorenim gorivom i izloženi su promenama spoljašnjih/atmosferskih uslova, što potencijalno dovodi do kumulativnog razvoja pukotina tokom višestrukih ciklusa zagrevanja/hlađenja, dehidracije/rehidracije, pa čak i zamrzavanja/odmrzavanja.

Drugi potencijalno značajni mehanizmi interakcije gama zraka i betona uključuju: dislokaciju atoma u cementnim fazama, prekide kovalentnih veza, radiolizu vode, dehidrataciju cementnih hidrata i amorfizaciju agregata [120]. Gama fotoni mogu nositi dovoljno energije da dislociraju atome u cementnoj pasti, koja se prvenstveno sastoji od amorfnog C-S-H. Takve dislokacije ne menjaju

osnovnu strukturu vezivne paste, ali mogu uticati na poroznost, smanjujući zapreminu mikro i mezopora. Čak i bez dislociranja atoma, jonizujuće zračenje može raskinuti kovalentne veze i stvoriti radikale, što dovodi do unakrsnog povezivanja C-S-H polimera i povećanja krtosti materijala [119].

Voda se radiolizuje u nizu reakcija koje se nazivaju Alenov ciklus, pri čemu se dobijaju H_2 i H_2O_2 kroz niz prelaznih jonskih (H^+ , OH^-) i radikalnih (e^-_{aq} , H^* , OH^* , itd) vrsta. Bunjol (Bouniol) i Aspat su prepoznali stvaranje H_2O_2 kao posebno važno, jer reaguje sa prisutnim $Ca(OH)_2$ i H_2O dajući $CaO_2 \cdot 8H_2O$ (kalcijum peroksid oktahidrat), koji brzo karbonizuje u $CaCO_3$ u prisustvu CO_2 [121]. Karbonizacija dovodi do smanjenja pH veziva, što može doprineti depasivaciji i koroziji čelične armature koja je uobičajeno prisutna u betonskim konstrukcijama [120].

Struktura pora se menja zbog nagomilavanja $CaCO_3$, što dovodi do smanjenja ukupne poroznosti i brzine prenosa mase, što smanjuje ispiranje vezanih supstanci i ulazak agresivnih reaktanata, ali može ometati ekshalaciju vodonika i drugih gasova. Karbonizacija povećava čvrstoću i modul elastičnosti cementa jer $CaCO_3$ ima veću krutost i tvrdoću u poređenju sa $Ca(OH)_2$; ali može dovesti do skupljanja i pucanja jer $CaCO_3$ ima manju specifičnu zapreminu. Karbonizacija izazvana zračenjem nije identifikovana u mešavinama Portland cementa sa visokim udelom BFS (odnos BFS prema PC 9:1) [122]. Radioliza vode može dovesti do dehidratacije C-S-H i $Ca(OH)_2$, pokazujući efekte slične onima kod dehidratacije zagrevanjem čak i u odsustvu značajnog radiogenog zagrevanja materijala [119]. Prisustvo jona gvožđa remeti kruženje H_2 u Alenovom ciklusu i dovodi do prekomerne proizvodnje gasovitog vodonika, što može negativno uticati na formu otpada putem istiskivanja vode iz pora materijala, slabljenjem cementnog matriksa i nagomilavanjem zapaljivog/eksplozivnog gasa [120]. Gama zračenje stupa u interakciju sa agregatima i aditivima betona, potencijalno izazivajući dislokacije atoma u kristalnim rešetkama, što dovodi do amorfizacije materijala bogatih SiO_2 , poput kvarca [119].

Efekte gama zračenja na alkalno aktivirana veziva, u svetlu njihove primenljivosti za tretman radioaktivnog otpada, analizirali su Kantarel (Cantarel) i saradnici 2017. godine, kao i Filip (Phillip) i saradnici 2023. godine [123], [124]. Direktna poređenja objavljenih rezultata primarnih istraživanja su otežana velikom raznolikošću odabranih baznih materijala (aluminosilikatni prah i aktivatori), i protokola ozračivanja (izvori, brzine doze, doze, očvršćavanje i odležavanje materijala pre izlaganja zračenju i nakon ozračivanja itd), i uočeni efekti (promena čvrstoće na pritisak, mikrostrukture, oslobađanje vodonika usled radiolize vode itd). Opšti zaključak je da alkalno aktivirana veziva imaju jednako dobar učinak kao i veziva na bazi OPC, ili ih nadmašuju. Kada se izloži brzini doze od 600 kGy/h, radiolitički prinos vodonika zavisi od molarnog odnosa vode u uzorku geopolimera, uočeno da je u opsegu od $0,9 \cdot 10^{-8}$ do $1,13 \cdot 10^{-8}$ mol/J za zatvorene (vodom zasićene) uzorke, i oko $6 \cdot 10^{-9}$ mol/J za uzorak uskladišten na vazduhu [125], [126]. Pod tim režimom zračenja, uočeno je povećanje čvrstoće na pritisak od oko 10% nakon izlaganja dozi od 1 MGy.

Gama zračenje je uticalo na poroznost, povećavajući je sa 7 nm (neozračena kontrola) na opseg od 10-50 nm (ozračeni uzorak). Analiza funkcije distribucije parova (PDF analiza) je pokazala samo blagi pomak Si-O-Si premošćavanja, što ukazuje da gama zračenje izaziva blago zgušnjavanje geopolimera, ali ne modifikuje značajno njegovu amorfnu strukturu [126]. Šupin (Chupin) i saradnici su dalje istraživali radiolitičke prinose pri ozračivanju geopolimera, potvrđujući visoku korelaciju između sadržaja vode i radiolitičkog prinosa vodonika, i ističući važnost porozne strukture veziva i efekat tipa aktivatora (na bazi natrijuma, kalijuma ili cezijuma). Kada se prosečna veličina pora smanjila, veća specifična površina je obezbedila veću površinu spoja između čvrste i tečne faze, i posledično veće oslobađanje sekundarnih elektrona nakon gama ozračivanja [127]. Gedes (Geddes) i saradnici su prijavili značajan gubitak slobodne vode iz metakaolinskih geopolimernih materijala nakon gama zračenja, sa povećanjem poroznosti i приметnom karbonizacijom, ali sa minimalnim

promenama u glavnoj vezivnoj gel fazi pod primljenim dozama do 1 MGy [128]. Jeo (Yeoh) i saradnici su istraživali dugotrajne efekte gama zračenja na mineraloška, mikrostrukturna, strukturna, fizička i hemijska svojstva geopolimerne paste od 40 % troske visoke peći + 60 % letećeg pepela uglja [129].

Identifikovana su dva istovremena efekta: korisna ekvibracija pri početnim nižim dozama, koja je pojačava geliranje i umrežavanje, i štetna ekvibracija pri višim dozama, koja uzrokuje strukturnu i mikrostrukturnu destabilizaciju. Tranzicija u kojoj počinje da dominira štetna ekvibracija uočena je pri dozi od oko 4 MGy, nakon približno pet meseci ozračivanja. Čvrstoća na pritisak materijala se povećala sa ~57 MPa na ~83 MPa (približno povećanje od 45%) nakon dva meseca ozračivanja i doze od 1574 kGy. Čak i uz efekte štetne ekvibracije, čvrstoća na pritisak ozračenog uzorka nakon 6 meseci i primljene doze od 4822 kGy ostala je ~64 MPa, premašujući ~58 MPa kontrolnog uzorka. Gama zračenje poboljšava očvršćavanje kroz konverziju manje umreženih silikatnih vrsta Q^0 , Q^1 i $Q^{1'}$ u više umrežene Q^2 , Q^3 i Q^4 . Kako se primljena doza povećava, novi Si^{4+} , Al^{3+} i Ca^{2+} joni se oslobađaju iz neizreagovanih BFS i FA prahova, i prisutnih minerala, što pojačava dalju geopolimerizaciju, ali Q^4 vrste se pretvaraju u Q^0 i Q^2 (manje umrežene silikatne vrste). Geopolimerne paste su ostale otporne na ispiranje pod zračenjem, što ističe njihov potencijal za imobilizaciju otpada srednjeg nivoa (ILW) [129]. Alkalno aktivirana veziva su materijali otporni na toplotu, zbog čega je radiogeno zagrevanje inherentno manji problem u poređenju sa OPC materijalima. Geopolimeri zadržavaju značajnu čvrstoću na pritisak čak i nakon izlaganja 1000 °C, i nadmašuju OPC u testovima smrzavanja/odmrzavanja [130], [131].

Tri najčešća scenarija upotrebe materijala na bazi cementa u upravljanju radioaktivnim otpadom su: proizvodnja strukturnih elemenata i kontejnera, cementacija – direktno mešanje radioaktivnog otpada i maltera i enkapsulacija (zalivanje u cement) osušenih i komprimovanih kontejnera koji sadrže otpad. U prvom scenariju, materijal se priprema i izliva pre bilo kakvog izlaganja radioaktivnom otpadu i njegovom jonizujućem zračenju, ima vremena da očvrstne i sazri (odleži), a sve dodatne operacije se mogu izvršiti pre kontakta s otpadom.

U drugom scenariju, otpad se meša sa sveže pripremljenom, tekućom pastom ili malterom, što omogućava otpadu da hemijski reaguje sa matricom veziva dok se učvršćuje, i izlaže matricu jonizujućem zračenju u toku njenog formiranja. Hemijski sastav otpada se menja kao rezultat radioaktivnog raspada, što može dovesti do novih interakcija sa očvrslom matricom [132]. U zavisnosti od aktivnosti otpada, radioliza vode i razvoj vodonika u materijalu mogu imati štetne efekte na formu otpada [92]. U trećem scenariju, kontejneri sa radioaktivnim otpadom (čelična burad su standard) se isušuju, komprimuju (bilo sabijanjem otpada unutar čeličnog bureta, ili sabijanjem čitavog bureta u kome se nalazi otpad), odlažu se u veći kontejner (ili prethodno izlivena betonska posuda, ili veće čelično bure) i zalivaju cementom [93]. U ovom slučaju postoji barijera između cementne matrice i radioaktivnog otpada, sprečava se hemijski kontakt i apsorbuju emitovane alfa i beta čestice. Matrica u nastajanju je izložena gama zračenju iz otpada dok očvršćava.

Glavni predmet istraživanja upotrebe alkalno aktiviranih veziva u upravljanju radioaktivnim otpadom bile su hemijske interakcije (sa fokusom na ispiranje vezanih radionuklida) i dugoročni efekti jonizujućeg zračenja. Da bi se smanjio rizik od izlaganja radionuklidima i zračenju, i smanjili troškovi, eksperimenti cementacije se često izvode sa simulantima – radiostabilnim izotopima radioaktivnih elemenata koji su uobičajeno prisutni u radioaktivnom otpadu [133]. Dugoročni efekti jonizujućeg zračenja proučavaju se procenom ukupne doze kojoj je matrica izložena tokom radioaktivnog raspada otpada i izlaganjem materijala takvoj dozi pri većim brzinama doze, tako da se eksperiment može završiti u praktičnom vremenskom okviru [128], [129]. Reološka svojstva se proučavaju kako da bi se stekao uvid u proces formiranja matrice, tako i da bi se ispunili praktični

zahtevi forme otpada [118]. Sveže vezivo mora da ima odgovarajuću tečljivost tokom mešanja i nalivanja, a zatim da očvrсне, što će dovesti do dugotrajnog razvoja čvrstine materijala i optimalnih mehaničkih osobina. Vreme vezivanja je robusna i lako primenljiva mera vremena potrebnog za promenu faze (očvršćavanje) vezivne paste.

Početno vreme vezivanja ukazuje na početak očvršćavanja gela. Konačno vreme vezivanja označava kraj obradivosti veziva – vremensku tačku u kojoj pasta potpuno gubi svoju plastičnost [134]. Vreme vezivanja alkalno aktiviranih veziva pokazuje visoku varijabilnost u poređenju sa Portland cementom – od značajno kraćih vremena karakterističnih za veziva bogata kalcijumom, do produženih vremena za veziva sa niskim sadržajem kalcijuma [135]. Prekratka ili preduga vremena vezivanja ukazuju na neoptimalan dizajn matrice i predstavljaju praktične probleme. Prerano očvršćavanje (flash set) se dešava kada matrica očvrсне pre nego što se mešanje i izlivanje gotovo, efektivno sprečavajući dalji rad. Odloženo vezivanje (delayed set) nastaje kada vezivu treba mnogo vremena da se stvrdne ili se uopšte ne veže i daje materijal loših mehaničkih i hemijskih svojstava. Efekti jonizujućeg zračenja na vreme vezivanja cementnih pasta retko su ispitivani. Prema saznanjima autora ovog rada, zračenje sveže Portland cementne paste i merenje vremena vezivanja uradio je B. Novakovski 1972. godine [136], [137]. U planiranim eksperimentima sprovedenim prilikom izrade ove disertacije sprovedeno je ispitivanje efekata gama zračenja vreme vezivanja geopolimera na bazi letećeg pepela uglja [134], [138]. Kao rezultat sprovedenog eksperimentalnog rada dobijeni su rezultati ispitivanja efekta gama zračenja na vreme vezivanja pasti pripremljenih od letećeg pepela uglja (FA), mlevene granulirane troske visoke peći (BFS) i njihove mešavine (MIX), sa natrijumovim vodenim staklom kao aktivatorom [139].

5.2. Osnovni ciljevi rada i početni i materijali za planirana merenja

Dominantni cilj postavljenog i sprovedenog eksperimentalnog postupka u disertaciji je, pre svega bio, generisanje tri formulacije novog materijala sa svojim specifičnim strukturama koji je imao osnovna polazišta u otpadnim odlagalištima pepela (tzv. „letećeg pepela“) koji je godinama deponovan u odlagalištima termoelektrane „Nikola Tesla B“ (Obrenovac, Srbija) (Slika 5.1(a i b), kao i otpadnog materijala tzv. „troske“ (zgure) koja je nabavljena na odlagalištu otpadnog materijala čeličane „HBIS“ (Smederevo, Srbija). Navedeni otpadni materijali su prisutni na terenima za otpad u datim sistemima u znatno velikim količinama i stoga predstavljaju i određeni vid opterećujućeg potencijala za zagađenje životne sredine i prostornog ambijenta u naseljenim područjima koja poziciono gravitiraju lokacijama na kojima su prisutna ova dva velika navedena industrijska sistema u Republici Srbiji.

Na taj način i ceo projekat i rezultati eksperimenta dobijaju još jedan kvalitet i definitivno imaju i ekološku dimenziju. Zato bi konačan rezultat mogao bi da bude i artikulisan u smeru ekološko-ekonomskog benefita u budućnosti ako bi došlo do šire komercijalne primene generisanih materijala u građevinskom sektoru.

Navedeni argumenti postaju u praksi i dodatni motiv u definisanju opštijeg, šireg cilja rada u ovoj disertaciji, a to je bilo generisanje nove forme materijala paste sa mogućim korisnim novim performansama. U realizaciji planiranog „recepta“ za dobijanje „karakterističnog tipa paste u postavljenom eksperimentu ovog rada“ pristupilo i sprovođenju zahteva da se u jasno definisanom protokolu i režimu rada izvrši i ozračivanje novodobijene paste u eksperimentalnom postupku sprovedenom u toku očvršćavanja oblikovanih radnih uzoraka.



Slika 5.1. a) Deponija (pepelište sa prskalicama) ; b) Termoelektrana „Nikola Tesla B“, Obrenovac

Ozračivanje dobijenih uzoraka od cementnih pasti obavljeno je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, (Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju). U konkretnom procesu pripreme i izrade pojedinih radnih uzoraka, paste su pripremljene bazične strukture materijala mešanjem praha i aktivatora u posudi od nerđajućeg čelika, upotrebom električnog miksera.

Pepeo koji je korišćen kao polazni bazični materijal u ensperimentu je mešavina čestica sakupljenih u kaskadi četiri elektrostatička filtera dimnih gasova („kompozit”), i kao takav ili se koristi u proizvodnji Portland cementa, ili se deponuje na pepelište. Sa druge strane, za dobijanje oglednih i kontrolnih uzoraka je korišćena granulirana troska visoke peći koja je nabavljena na terenima za odlagalište otpadnog materijala kod čeličane „HBIS” (Smederevo, Srbija) u maju 2022. godine. Čeličana je prikazana na slici 5.2.



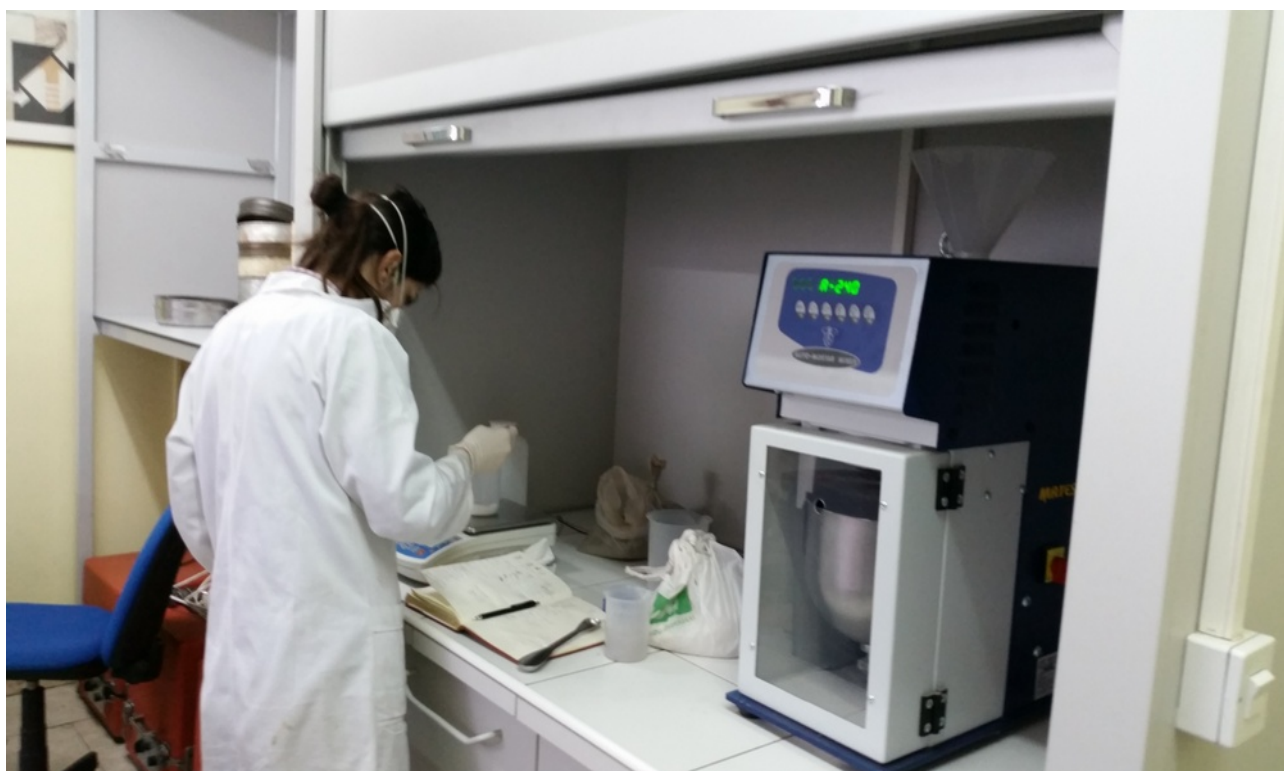
Slika 5.2: Čeličana HBIS, Smederevo

Kao što je poznato u industriji građevinskog materijala otpadni materijal čeličane pod nazivom troska se koristi u proizvodnji cementa kod nekih svetski poznatih proizvođača, a za takve potrebne melje u procesu pripreme posebnim tehnikama se u cementarama. Za ovaj eksperiment koji je sproveden u ovoj disertaciji, navedena troska iz date čeličane je u početnoj fazi pripreme za dobijanje željenih uzoraka mlevena u prstenastom vibracionom mlinu. Isti uređaj korišćen je za mehaničko aktiviranje letećeg pepela – kompozita.

5.3. Eksperimentalni rad

Eksperimentalni rad u okviru izrade ove teze izvršen je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ – Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, i Institutu za multidisciplinarna istraživanja – Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, i Rudarskom institutu u Zemunu.

Upoznavanje sa procesom rada, bezbednim radom u laboratoriji i određivanje svojstava alkalno aktiviranih veziva prema nacionalnim i međunarodnim standardima za kontrolu kvaliteta cementa i betona ostvareno je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja. Priprema paste u digestoru, uz primenu ličnih zaštitnih sredstava, prikazana je na slici 5.3, a instrumenti za kontrolu kvaliteta na narednoj slici 5.4.



Slika 5.3. Bezbedan rad sa alkalno aktiviranim materijalima – rad sa prahom u digestoru (kapeli)

Za potrebe tekućih istraživačkih projekata, i kao deo pripreme za prvi eksperiment, određene su frakcije veličina čestica letećeg pepela, i urađena je XRD analiza troske, u saradnji sa Laboratorijom za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

Na osnovu pregleda literature i neposrednog iskustva, zapaženo je da u oblasti proučavanja primene alkalno aktiviranih veziva u upravljanju radioaktivnim otpadom dominira pristup primene simulanata – radiostabilnih materija hemijski istovetnih određenom radioaktivnom otpadu. Ovaj pristup je bezbedan za rad i ne proizvodi novi radioaktivni otpad u toku eksperimentalnog rada, ali pruža informacije samo o hemijskim interakcijama.



Slika 5.4. Oprema za kontrolu kvaliteta cementne paste: kalup, Vicat aparati sa iglom i klipom (plunger), sto za rasprostiranje, ručni alati

Kao dopuna ovom pristupu, razmotreno je ozračivanje paste alkalno aktiviranog veziva spoljašnjim izvorom jonizujućeg zračenja u referentnom polju. Pripremne radnje i prvi eksperiment sa ozračivanjem paste izvršeni su u Sekundarnoj standardnoj dozimetrijskoj laboratoriji, u okviru Laboratorije za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

U toku rada sa pastom u polju zračenja, uočen je niz izazova. Za potrebe preciznijeg, efikasnijeg i bezbednijeg rada revidirane su procedure, osmišljena je, projektovana i proizvedena nova oprema. Proba procedura i opreme, i drugi eksperiment sa ozračivanjem paste alkalno aktiviranog veziva takođe su sprovedeni u Sekundarnoj standardnoj dozimetrijskoj laboratoriji Instituta „Vinča“. Na sazrelim pastama određena je brzina prostiranja ultrazvučnog impulsa, kao vid nedestruktivnog testiranja materijala.

Uzorci su zračeni u Co-60 referentnom polju uređaja IRPIK-B. Uzorci su bili izloženi zračenju intenziteta doze od 12.32 Gyh^{-1} (kerma air, prvi rad) do $9.6\text{-}9.5 \text{ Gyh}^{-1}$ (dose air, drugi eksperiment, tri ozračivanja).

5.3.1. Bazični materijali za izradu uzoraka za rad

Matrijali korišćeni za sintezu alkalno aktivirane paste su leteći elektrofilterski pepeo termoelektrane, mlevena granulirana troska visoke peći čeličane, i vodeno staklo.

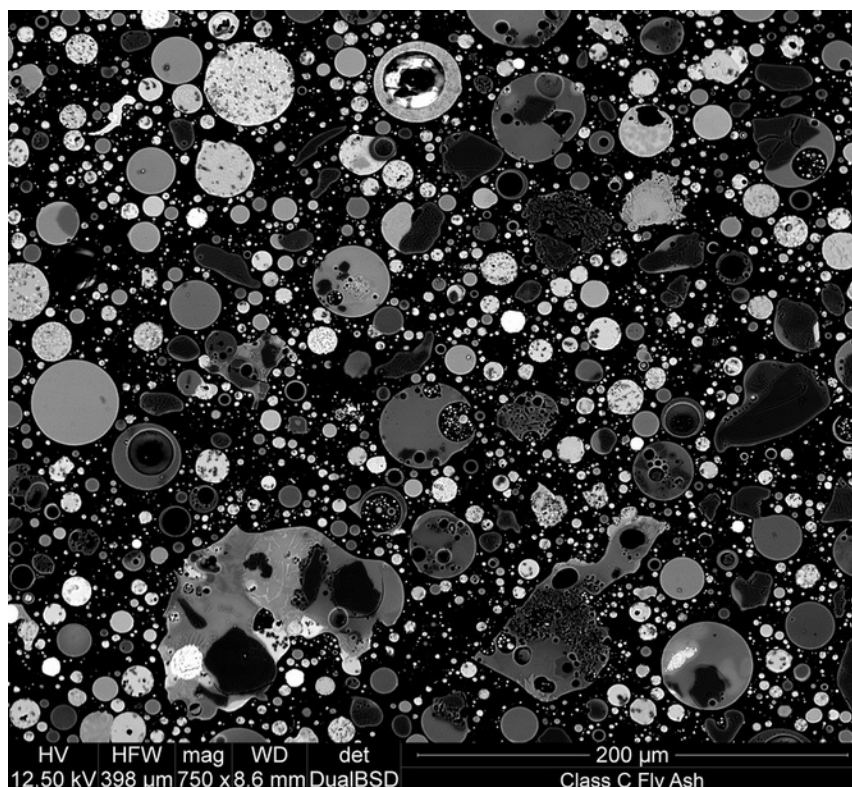
5.3.1.1. Elektrofilterski pepeo

Prilikom sagorevanja uglja u termoelektranama nastaje velika količina pepela – neoganskog, kalcinisanog, čvrstog ostatka. Krupnija faza pepela pada na dno ložišta u vidu šljake, dok sitnija faza, nošena gasovitim produktima sagorevanja, biva emitovana u životnu sredinu putem dimnjaka i predstavlja važnu komponentu čestičnog aerozagađenja. Da bi se smanjilo aerozagađenje usled sagorevanja uglja, dim (flue gas) termoelektrana se tretira filterima, često u kombinaciji sa drugim merama za smanjenje zagađenja (odsumporavanje). U elektrostatičkom filteru dim se propušta kroz jako električno polje, a čestice se elektrostatički lepe za elemente filtera, prikupljaju i transportuju dalje. Elektrostatički filteri su organizovani u kaskade, pa postoji određen nivo separacije prikupljenog pepela po veličini granula (fazama), ali je dalji transport najčešće rešen tako da se sav prikupljeni pepeo transportuje, skladišti i dalje koristi ili deponuje istim sistemom (tzv. kompozit pepeo).

Uzorci kompozit pepela i najfinije faze, manje od 45 mikrona, prikazani su na slici 5.5. Elektrofilterski pepeo čine čestice oksida silicijuma i aluminijuma u vidu amorfnih, staklenih šupljih sfera, prikazano na slici 5.6. Specifična površina, a time i reaktivnost, elektrofilterskog pepela može se povećati mehaničkom aktivacijom – mlevenjem materijala pomoću namenskih mlinova. U procesu alkalne aktivacije, u prisustvu jake baze, dolazi do delimičnog rastvaranja prisutnih aluminosilikata i formiranja gela i njegovog očvršćavanja unakrsnim vezivanjem. U slučaju primene NaOH gel je $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (N-A-S-H).



Slika 5.5. Kompozit elektrofilterski pepeo (levo) i frakcija pepela sa česticama manjim od 45 mikrona (desno).



Slika 5.6. SEM mikrofografija uzorka letećeg pepela. ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Back-Scattered Electron Micrograph of Coal Fly Ash_small.tif?page=1](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Back-Scattered_Electron_Micrograph_of_Coal_Fly_Ash_small.tif?page=1))

5.3.1.2. Troska visoke peći

Troska visoke peći je sekundarna sirovina koja nastaje pri proizvodnji čelika. Krečnjak se dodaje rudi prilikom topljenja, da bi se izdvojile neželjene supstance. Troska pliva po površini otopljenog gvožđa na visokom temperaturama (o opsegu 1450-1650°C). Troska se odatle uklanja i hladi ili na vazduhu (što rezultuje manje reaktivnim, krupno granulisanim agregatom), ili se naglo hladi vodom, što rezultira fino granulisanom troskom visoke peći. Nakon brzog hlađenja, troska se melje u sitan prah, otud ime mlevena granulisana zgura visoke peći (eng. *Ground Granulated Blast-furnace Slag*: GGFBS, BFS). Hemijski, troska se sastoji primarno od CaO, SiO₂, Al₂O₃ i MgO. Troska sadrži preko 1% sumpora po jedinici mase. Ukoliko je hlađenje dovoljno brzo, troska će očvrnuti u vidu amorfnog stakla. Faze koje uobičajeno kristališu tokom hlađenja su akermanit (melilit) i mervinit.

Troska visoke peći ima primene u građevinskoj industriji, i kao krupni agregat, i kao aditiv za određene tipove Portland cementa. BFS se može koristiti kao alkalno aktivirano vezivo: nakon aktivacije jako baznim rastvorom, čestice se delimično rastvaraju formirajući CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (C–A–S–H) gel koji očvršćava unakrsnim vezivanjem. Različite primene alkalno aktiviranih veziva kao alternativa Portland cementu su predmet sve većeg interesovanja, kako zbog povoljnijih osobina materijala, tako i zbog manjeg uticaja na životnu sredinu (upotreba industrijskih nusproizvoda i manja ukupna emisija gasova staklene bašte). Jedna od tih primena je imobilizacija radioaktivnog otpada. Granulisana i mlevena troska prikazane su na slici 5.7.



Slika 5.7. Granulisana (levo) i mlevena troska (desno).

5.3.2. Analiza difrakcije X-zraka (XRD) na uzorku troske

Uzorci su pripremljeni mešanjem BFS (HBIS Srbija, Smederevo) sa vodenim staklom (natrijum silikat / natrijum hidroksid, smeša modula 1.5) i dejonizovanom vodom. Nakon vezivanja (očvršćivanja), vezivna pasta je negovana (odležana) 24 sata na 95°C u zatvorenoj kesi. Nakon toga, uzorci za test izluživanja su potopljeni u desetostruko veću zapreminu dejonizovane vode, koja je menjana u zadatim vremenskim intervalima. Opis uzoraka i odgovarajuće oznake date su u Tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Opis uzoraka i oznaka

Uzorak:	Oznaka uzorka:
GGBFS, osnovni materijal	1
Vezivna pasta, nedopirana, pre izluživanja	OR1
Vezivna pasta, nedopirana, posle izluživanja	R1

Priprema za analizu difrakcije X-zraka (XRD) obavljena je drobljenjem uzoraka i spršaivanjem u fin prah pomoću rotacionog mlina (pulverizatora), suspenzijom praha u acetonu u

ultrazvučnom kupatilu i izdvajanjem feritnih čestica pomoću magneta, i sušenjem praha evaporacijom. XRD obrasci su izmereni uređajem Rigaku Smartlab, sa sledećim podešavanjima:

- zraci: $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54178\text{\AA}$
- napon: 40 kV;
- jačina struje: 30 mA;
- opseg ispitivanja: $5\text{--}80^\circ$;
- korak ispitivanja: 0.05° ;
- vremensko zadržavanje po koraku: 5 s.

Obrasci difrakcije uzoraka analizirani su softverom Match! ver. 3.8.2 (www.crystalimpact.com). Prema izmerenim obrascima, računski obrasci, bazna linija i vrhovi su automatski utvrđeni. Identifikacija faza izvršena je selekcijom verovatnih faza (prema hemijskoj formuli i poznatim svojstvima) iz liste mogućih podudarnih faza sa visokim indeksom podudarnosti (eng. Figure of Merit: FoM), i potvrdom prisustva vrhova u obrascu uzorka. Kao referentna baza obrazaca korišćena je „Open Crystallography Database“, baza neorganskih jedinjenja koja se distribuira uz Match! Softver (www.crystallography.net/cod).

5.3.3. Ozračivanje geopolimerske paste kompozit letećeg pepela

Prilikom planiranja eksperimenta uzete su u obzir suštinske razlike u načinu rada i merama zaštite između hemijskih laboratorija za materijale, i laboratorija za ozračivanje u referentnom polju. Sekundarna standardna dozimetrijska laboratorija Instituta „Vinča“ nije opremljena digestorom, i nema zonu pogodnu za rad sa prahovima. Zbog ograničenja samim vremenom očvršćavanja paste, i smisla eksperimenta – da se prouči efekat jonizujućeg zračenja u najranijoj fazi razvoja svojstava alkalno aktiviranog veziva, nije bilo izvodljivo da se pasta priprema u nekoj prostorno udaljenoj laboratoriji, i prenosi do laboratorije sa referentnim poljem. Ovo ograničenje je rešeno organizovanjem radne površine na otvorenom, pod nadstrešnicom kraj spoljašnjeg zida metrološke laboratorije (slika 5.8).

Standardne količine praha i aktivatora su odmerene u hemijskoj laboratoriji i zapakovane za transport i primenu. Na licu mesta, u INN „Vinča“, je vršeno zamešavanje paste i razlivanje u kalupe koji su odmah pozicionirani u referentno polje i zraćeni prema protokolu. Ovim pristupom prevaziđen je problem udaljenosti laboratorija, ali je uvedeno novo ograničenje: rad je izvodljiv samo kad su atmosferski uslovi na lokaciji dovoljno bliski standardnim uslovima u laboratoriji. Zbog toga su eksperimenti sprovedeni sezonski, uz niz drugih vanrednih (epidemija COVID) i redovnih (dostupnost referentnog polja) ograničenja.



Slika 5.8. Autor na lokaciji, priprema za formiranje radne površine.

Elektrofilterski pepeo termoelektrane TENT B (Obrenovac, Srbija) aktiviran je vodenim staklom modula 1.5. Korišćen je kompozitni pepeo. Pasta je zamešana ručnim električnim mešačem (slika 5.9). Dejonizovana voda je dodavana do zadovoljavajuće konzistencije paste. Ukupno je zamešano 900 g pepela, 541 g vodenog stakla i 400 ml vode. Pasta je ulivena u cilindrične plastične kalupe sa staklenim dnom, premazane mineralnim (motornim) uljem, prema standardu SRPS EN 196-3. Kontrolni i ogledni kalup napunjeni su istom, istovremeno zamešanom pastom. Uzorci su prekriveni plastičnim kesama da bi se sprečilo isparavanje vode i lažno očvršćivanje paste, i stavljeni u providne plastične posude tankog zida, da bi se sprečila kontaminacija laboratorije i merne prostorije (polja zračenja). Kontrolni uzorak je ostavljen na radnoj površini van polja zračenja. Ogledni uzorak je ručno pozicioniran u prostoriji sa radioaktivnim izvorom. Zračenje je vršeno nakon bezbednog napuštanja prostorije i podizanja izvora. Vreme početka mešanja paste, početka i trajanja zračenja evidentirano je štopericom, uz praćenje vremena ozračivanja na kontrolnoj tabli instrumenta IRPIK-B. Temperatura prostorija u kojima su se nalazili i ogledni, i kontrolni uzorak održavana je u opsegu 20 ± 2 °C tokom eksperimenta. Protokol ozračivanja dat je u tabeli 5.2.

Vreme vezivanja paste određeno je merenjem prodiranja igle Vikat uređaja u pastu u određenim vremenskim intervalima (standard propisuje interval od 15 minuta). Težina igle i klipa iznosila je 300 g, prečnik igle bio je 1 mm². Za početno vreme vezivanja kriterijum je bio prodiranje igle manje od 6 mm. Nakon početnog vezivanja, stakleno dno kalupa se pažljivo svlači sa paste, i finalno vreme vezivanja određuje se iglom prečnika 1 mm² sa graničnikom, ispitivanjem donje, glatke površine paste nakon okretanja kalupa. Kriterijum za finalno vreme vezivanja je prodiranje igle manje od 1 mm, odnosno izostanak traga graničnika igle na površini paste.



Slika 5.9. Priprema uzorka: kalupi, prethodno odmereni prah i aktivator, ručni mešać.

Tabela 5.2. Protokol ozračivanja u eksperimentu ozračivanja paste kompozit pepela

ID sekvence ozračivanja	Vremenski interval ozračivanja, Δt [h]	Inkrement kerme u vazduhu tokom vremenskog intervala ozračivanja, ΔK_{air} [Gy]	Referisano na apsorbovanu dozu u vazduhu, $D_{\text{air,tot}}$ [Gy]
1	0,5	6,16	6,15
2	0,5	6,16	12,30
3	0,5	6,16	18,44
4	0,25	3,08	21,52
5	0,25	3,08	24,59
6	0,25	3,08	27,66
7	0,25	3,08	30,02

Za svako merenje ozračene paste bilo je potrebno da se posuda sa pastom bezbedno ukloni iz polja, premesti do radnog stola, otvori, ukloni plastična kesa, izvrši nekoliko proba na Vikat uređaju, vrati plastična kesa, uzorak vrati u kutiju, kutija pozicionira nazad u polje i da se aktivira izvor nakon bezbednog napuštanja prostorije. Kontrolni uzorak je takođe vađen iz kutije, uklanjana je kesa, vršeno je merenje, pa je vraćana kesa i vraćan je u kutiju. Opisani broj operacija bio je izvodljiv u petnaestominutnim intervalima, ali vremenska rezolucija nije bila zadovoljavajuća.

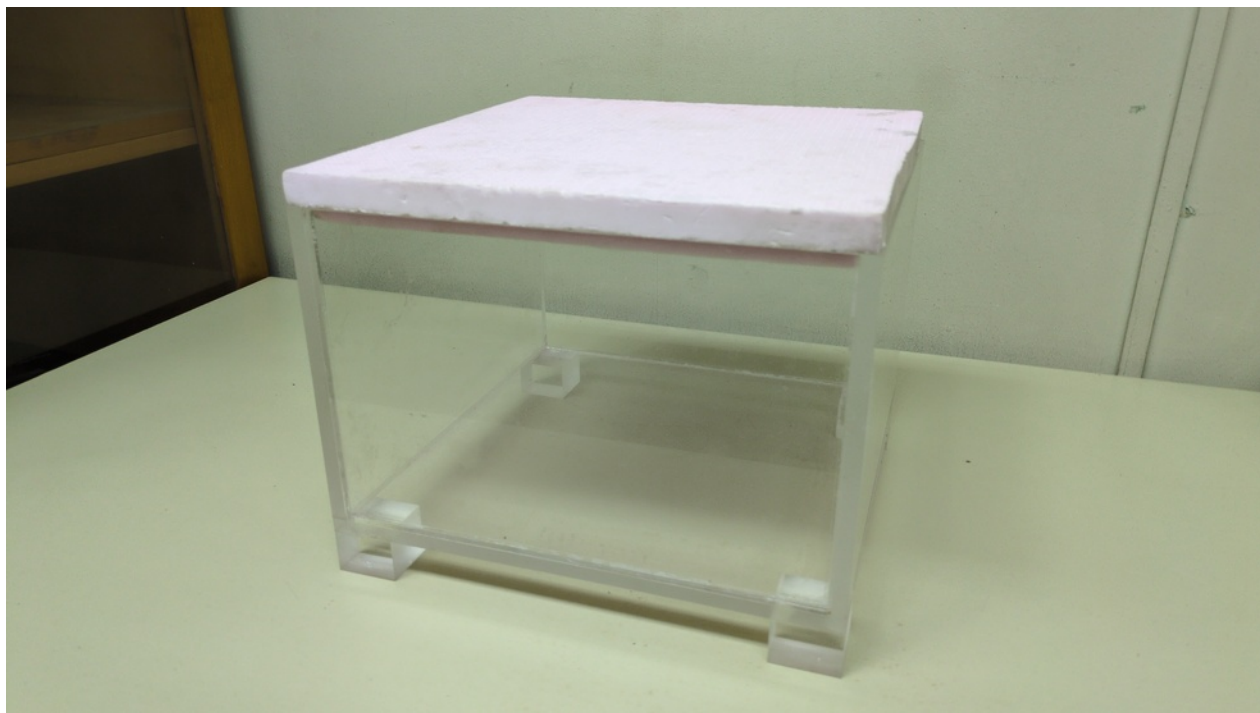
5.3.4. Eksperiment ozračivanja paste BFS, mehanički aktiviranog FA, i mešavine 1:1

U toku sprovođenja prvog eksperimenta uočeno je da je primarno ograničenje za sprovođenje merenja potreba da se zračena pasta u kalupu iznese iz prostorije polja zračenja, izmeri na Vikat aparatu, i repositionira na preciznu lokaciju u polju u kratkim vremenskim intervalima.

Ovo ograničenje je prevaziđeno osmišljavanjem, projektovanjem i izradom klima komore i pokretnog nosača za Vikat klip. Takođe, uočeno je da je potrebna optimizacija receptura da paste kako po sastavu, tako i po količini potrebnoj za ispunu kalupa.

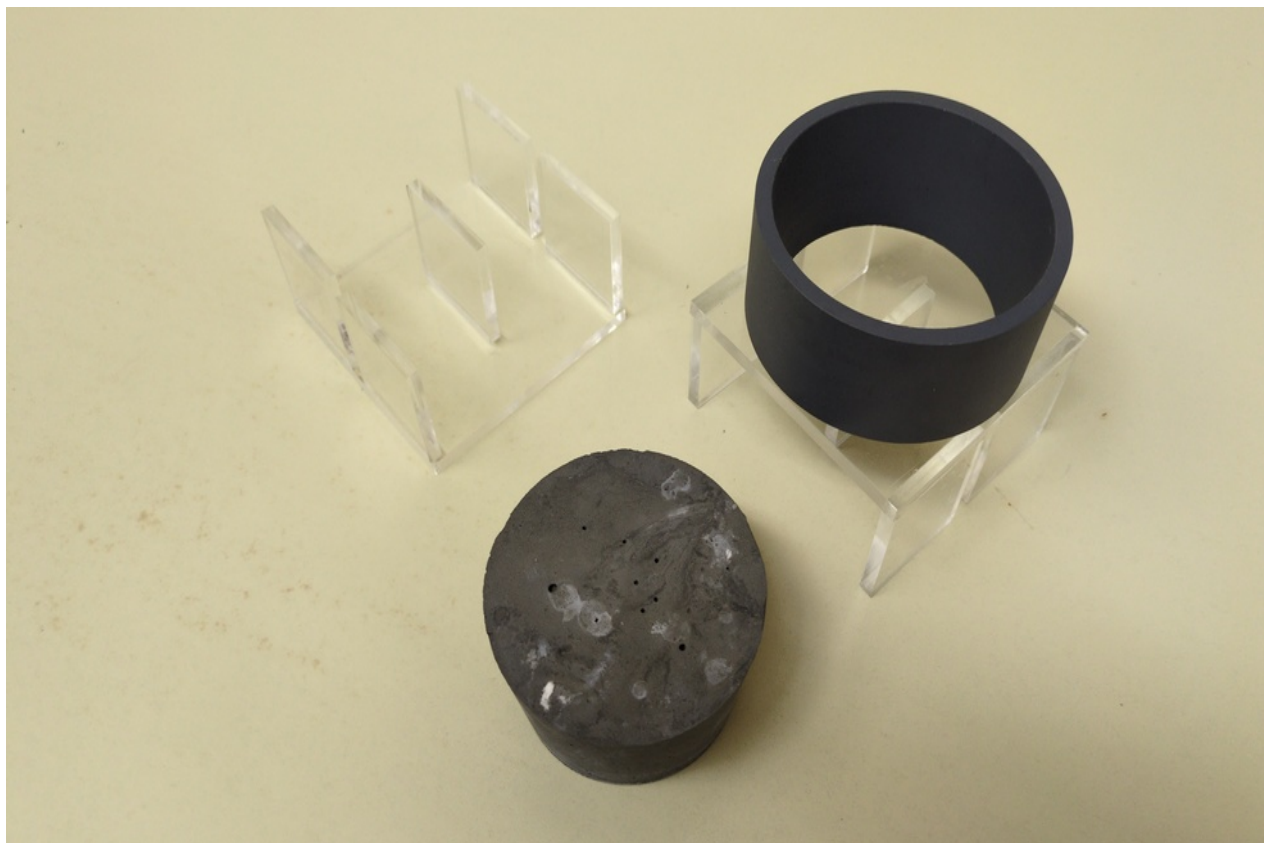
5.3.4.1. Klima komore i Vikat most

Par klima komora napravljen je sečenjem na meru i lepljenjem ploča od livenog klirita debljine 1 cm (slika 5.10).



Slika 5.10. Klima komora od klirita, sa poklopcem od poliuretanske pene.

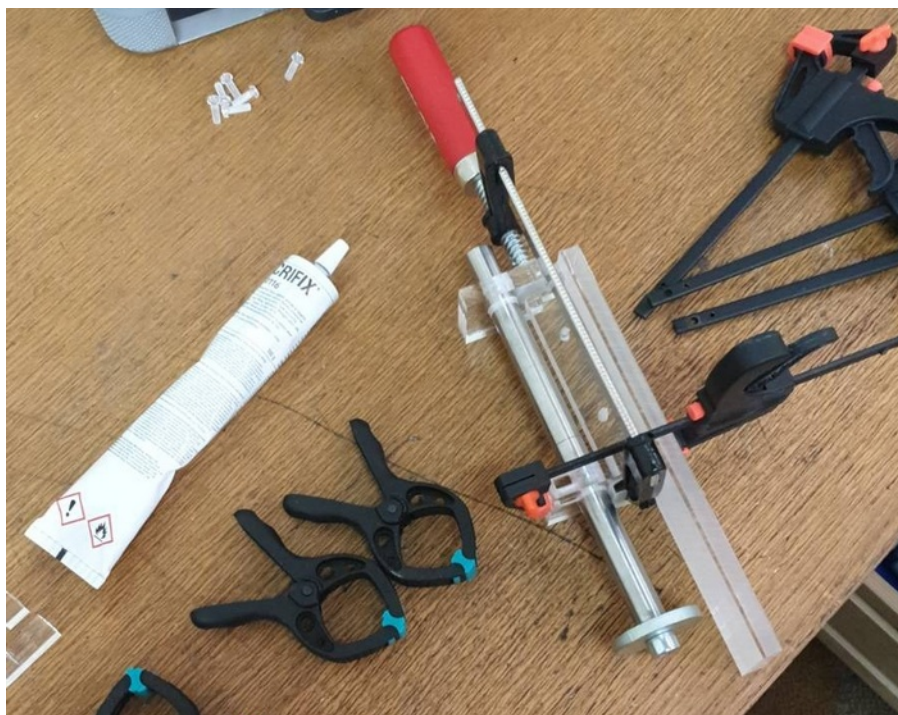
Korišćene su dimenzije koje odgovaraju fantomima i metama koje su već u primeni u Sekundarnoj standardnoj dozimetrijskoj laboratoriji Instituta „Vinča“. Komore su širine i dužine 32 cm, i visine 21 cm. Unutrašnji prostor je dimenzija 30 x 30 x 20 cm. Sa donje strane, u uglovima se nalaze četiri nosača – stope dimenzija 4 x 4 x 3 cm. Komore se zatvaraju poklopcima napravljenim sečenjem table poliuretanske pene, ukupna debljina poklopca iznosi 3 cm. U toku eksperimenta, komore se delimično pune vodom.



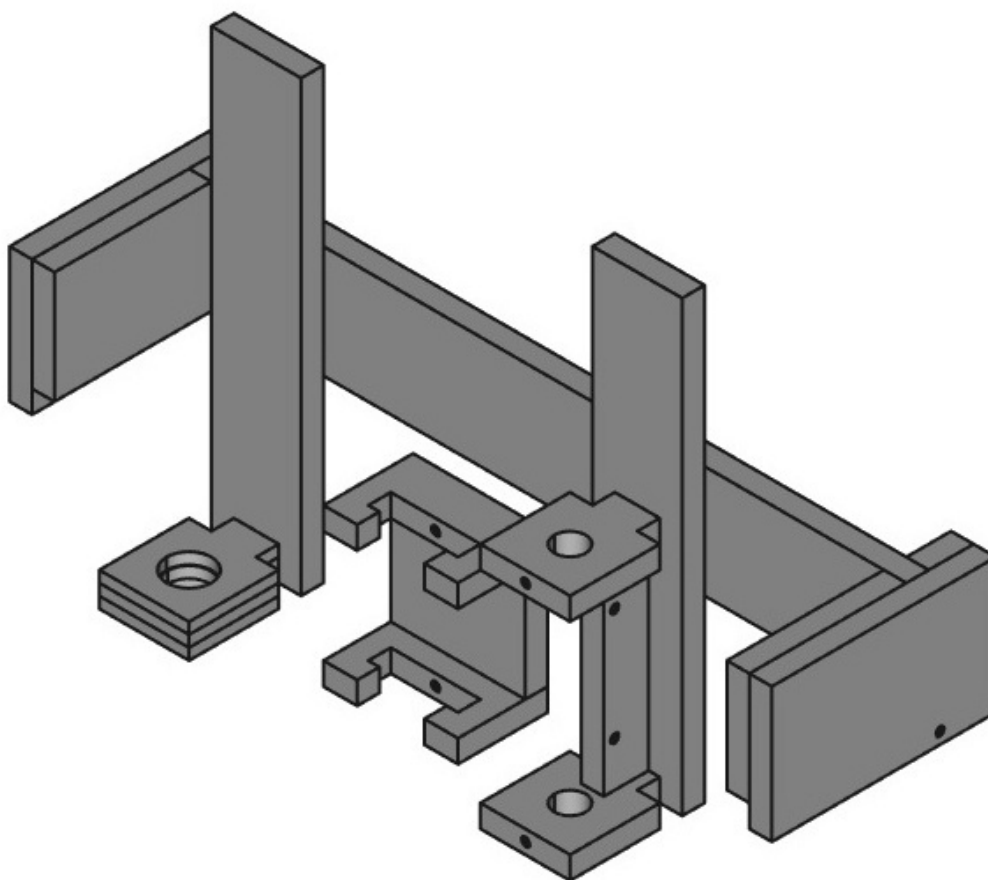
Slika 5.11. Nosač kalupa, kalup i očvršli uzorak paste letećeg pepela.

Konstruisani su nosači kalupa od klirita debljine 0,5 cm, dimenzija 9 x 9 cm i ukupne visine 4,5 cm. Svrha nosača je da drži kalup sa pastom iznad nivoa vode u komori. Nosač ima četiri stope u uglovima, i petu na sredini, koja sprečava eventualno ugibanje površine nosača tokom očvršćavanja paste i merenja Vikat iglom (slika 5.11).

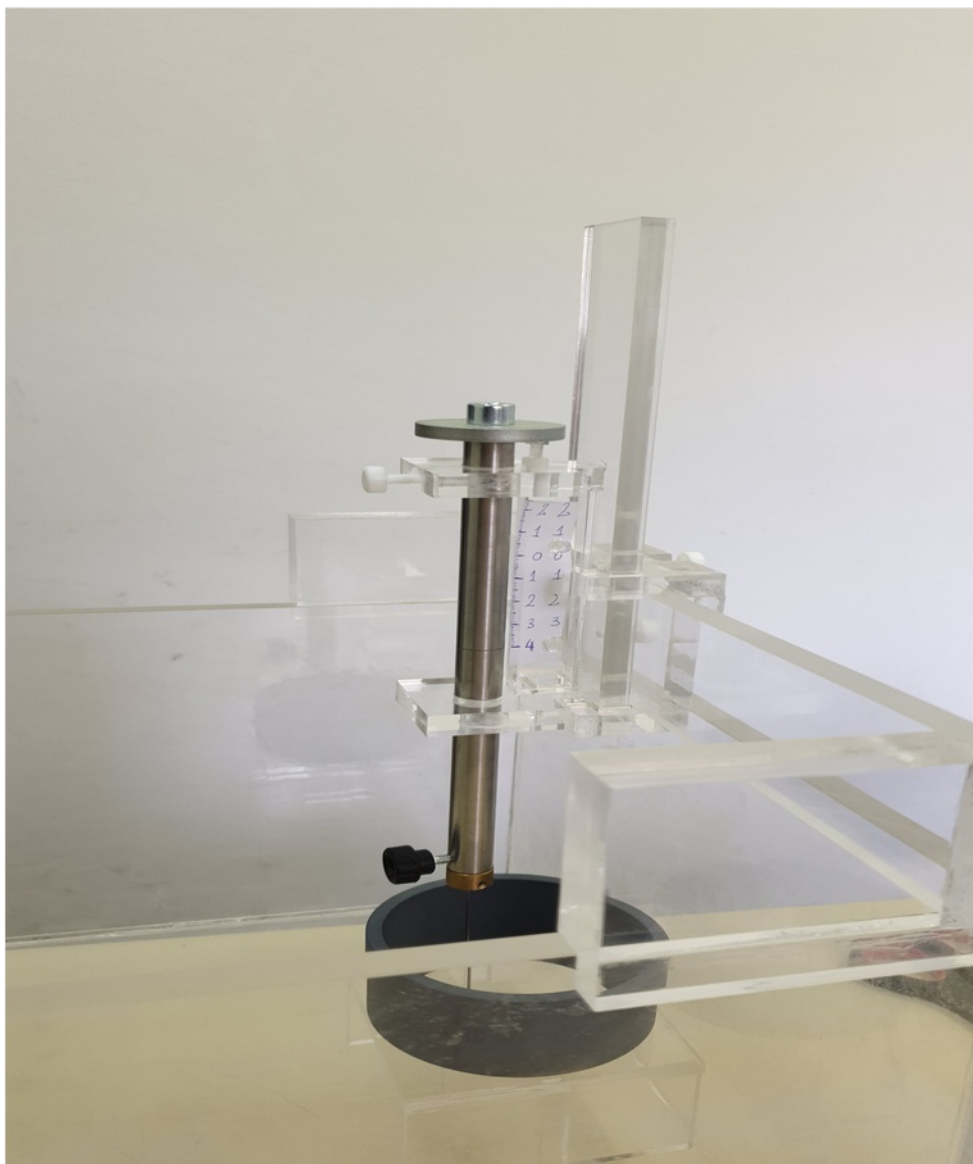
Za potrebe eksperimentalnog rada i određena merenja nakon formiranja radnih oblika uzoraka osmišljen je, projektovan i proizveden most od klirita koji omogućava merenje prodora Vikat igle u pastu koja očvršćava u samoj komori, bez uklanjanja ili premeštanja uzorka (slike 5.12, 5.13. i 5.14). Most nosi standardni klip i iglu Vikat aparata, i sa zidovima komore i nosačem uzorka formira sistem istovetan Vikat aparatu. Istovetno Vikat aparatu, hod igle se prilagođava šrafom. Drugim šrafom se kontroliše hod klipa: zaustavljanje u gornjem položaju ili slobodno oslanjanje na iglu u uzorku.



Slika 5.12. Faza izrade Vikat mosta, lepljenje nosača klipa.



Slika 5.13. CAD skica (u programu FreeCAD) Vikat mosta, sa nosačem klipa i nosačem sonde.



Slika 5.14. Vikat most sa klipom na klima komori, podešavanje visine prema nosaču kalupa.

Za potrebe praćenja temperature i relativne vlažnosti u klima komorama napravljen je indikator na bazi Arduino razvojne ploče sa četiri DHT22 senzora (slike 5.15. i 5.16). Senzori su na dugačkim kablovima, što je omogućilo vođenje kablova kroz postojeće, namenske kanalice kroz biološki štit u dozimetrijskoj laboratoriji, i bezbedan rad uz primenu svih mera zaštite. Aparat je omogućio očitavanje temperature i relativne vlažnosti u realnom vremenu. Nabavljeni su grejači za klima komore, ali je empirijski utvrđeno da sistem klimatizacije u laboratoriji održava stabilnu temperaturu, uključujući i temperaturu komora delimično ispunjenih vodom, i da nije bilo potrebe za dodatnim grejanjem ili hlađenjem.



Slika 5.15. Indikator temperature i relativne vlažnosti, sa kablovima i DHT22 senzorima.



Slika 5.16. Indikator temperature i relativne vlažnosti u radu.

Razmotrena je upotreba kalupa manje zapremine, u cilju uštede sirovina, i izrađeni su tehnikom 3D štampe (slika 5.17). U toku optimizacije recepture paste primećeno je da nisu praktični za rad, jer je masa paste sa kalupom dovoljno mala da dolazi do podizanja paste i kalupa tokom podizanja Vikat igle pri merenju prodora.



Slika 5.17. Probni kalupi manje zapremine.

5.3.4.2. Sirovine za sintezu alkalno aktiviranih veziva i optimizacija receptura paste

Elektrofilterski pepeo nabavljen je iz termoelektrane TENT B (Obrenovac) u februaru 2022. Pepeo predstavlja mešavinu frakcija prikupljenih sa četiri filtera u kaskadi („kompozit“), i kao takav se deponuje na pepelištu ili prodaje cementarama kao sekundarna sirovina. Granulisana troska visoke peći nabavljena je iz železare HBIS (Smederevo), u maju 2022. Mlevenje troske i mlevenje/mehanička aktivacija pepela izvršeni pomoću vibracionog mlina sa prstenovima na Rudarskom institutu u Zemunu.

Tabela 5.3. Raspodela veličina čestica FA i BFS.

	<45 μm	45-63 μm	63-100 μm	>100 μm
FA	50%	29%	17%	4%
BFS	65%	21%	10%	4%

Raspodela veličine čestica dobijenih prahova određena je suvim prosejavanjem mlevenog materijala na standardnim sitima (slika 5.18), prikazana je u tabeli 5.3.



Slika 5.18: Merenje mase frakcija praha odvojenih suvim prosejavanjem na standardnim sitima.

Hemijski sastav i gubitak pri žarenju na 950 °C (loss on ignition, LOI) prikazani su u tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Hemijski sastav i LOI za FA i BFS.

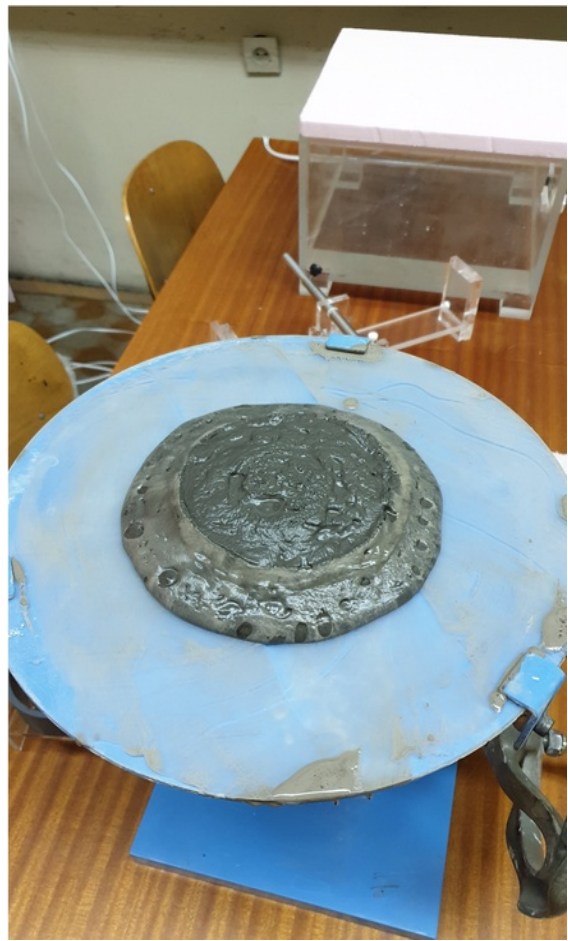
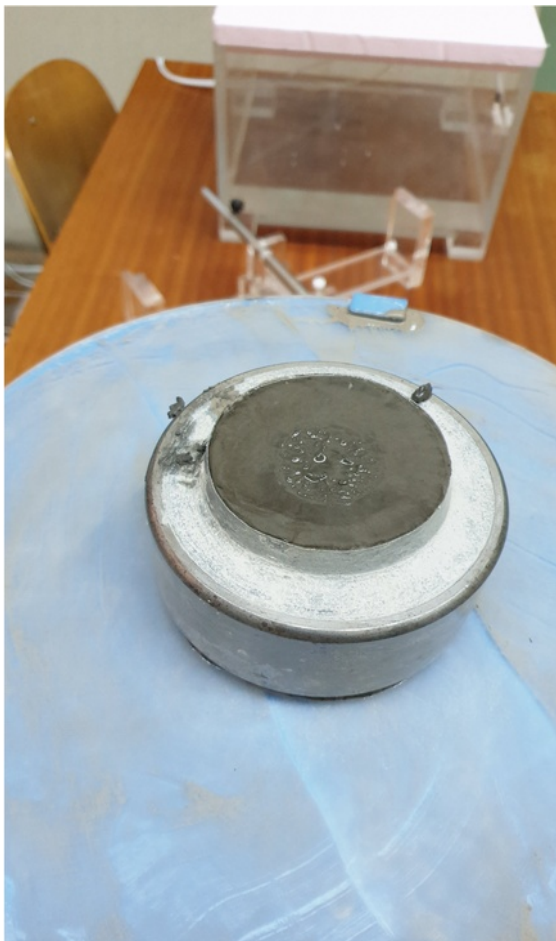
	SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	CaO	MgO	SO₃	P₂O₅	TiO₂	Na₂O	K₂O	LOI
FA	55.64	6.19	25.52	3.93	1.73	1.10	0.02	1.04	0.61	1.44	3.49
BFS	38.80	0.26	2.55	29.05	2.62	2.42	0.01	0.85	0.85	0.95	0.74

Natrijumovo vodeno staklo nabavljeno je od Galenika Magmasil, Zemun (modul $s = 2,07$; Na₂O w% = 13,3; SiO₂ w% = 26,7). Modul i koncentracija aktivatora podešeni su na $s = 1,5$ i Na₂O w% = 10 korišćenjem granulisanog NaOH rastvorenog u dejonizovanoj vodi. Odnos aktivator/prah optimizovan je za postizanje razlivanja u opsegu 120-160 mm, utvrđen na stolu za rasprostiranje prema standardu EN 1015-3 (Slika 5.19). Inkrementalno je dodavan aktivator, korekcija tečljivosti nije postizana dodavanjem dejonizovane vode. Sastav pasti prikazan je u tabeli 5.5.

Raspodela veličine čestica dobijenih prahova određena je suvim prosejavanjem mlevenog materijala na standardnim sitima (slika 5.18), prikazana je u tabeli 5.3. Proces optimizacije paste iskorišćen je za probu opreme, prikazano na slici 5.20.

Tabela 5.5. Sastav pasti: masa troske, pepela i aktivatora, odnos aktivatora i praha (A/P), i vode prema čvrstim materijama (W/S), razlivanje.

	Slag (g)	Ash (g)	Activator (g)	A/P	W/S	Flow (mm)
BFS	600	0	180	0.3	0.21	125
MIX	250	250	275	0.55	0.37	137
FA	0	450	360	0.8	0.52	155



Slika 5.19. Razlivanje paste na stolu za rasprostiranje.



Slika 5.20. Sveže paste letećeg pepela u kalupima u komori, vidljiva pozicija DHT22 senzora.

5.3.4.3. Ozračivanje paste

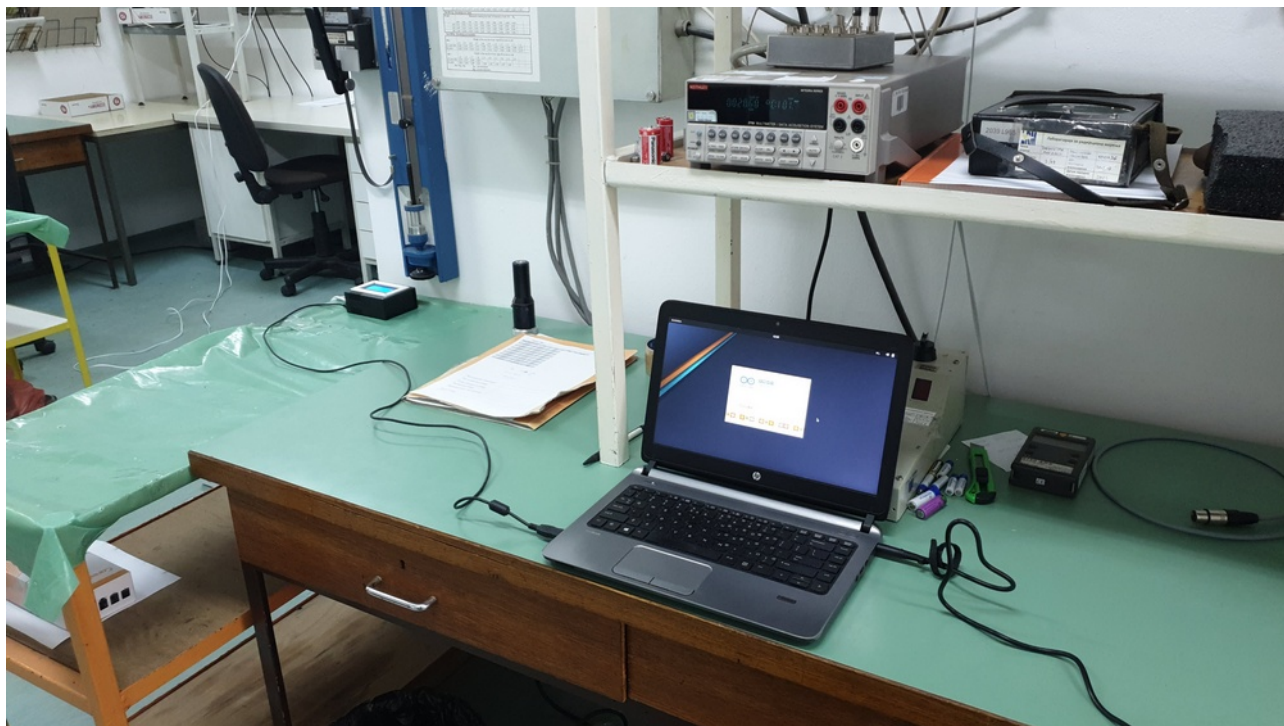
Na lokaciji, u Sekundarnoj standardnoj dozimetrijskoj laboratoriji Instituta „Vinča“, u referentnom Co-60 polju uređaja IRPIK-B klima komore su pozicionirane na putanju zraka, delimično ispunjene vodom i ostavljene da se toplotno stabilizuju. Vreme je iskorišćeno za druge pripremne aktivnosti. Pozicija kalupa precizno je određena pomoću laserskog indikatora (slika 5.21).



Slika 5.21. Pozicioniranje klima komore i kalupa u polju uređaja IRPIK-B.

Temperatura i relativna vlažnost u ogleđoj i kontrolnoj komori, kao i u prostoriji referentnog polja i radnom prostoru laboratorije praćene su pomoću indikatora. Radi lakšeg očitavanja, indikator

je bio povezan na računar (slika 5.22). Validnost indikatora potvrđena je poređenjem sa vrednostima očitanim na mernim instrumentima kojima se redovno prate uslovi u laboratoriji.



Slika 5.22. Praćenje temperature i relativne vlažnosti pomoću indikatora povezanog sa računarom.

Paste su pripremljene na isti način kao i u prvom eksperimentu: mešanjem prethodno pripremljenih količina praha i aktivatora na radnoj površini van laboratorije. U trenutku ulivanja aktivatora u prah uključena je štoperica i zabeleženo je vreme početka reakcije. Paste su pripremljene energičnim mešanjem praha i aktivatora u posudi od nerđajućeg čelika, upotrebom električnog miksera, u trajanju od 5 minuta. Sveža pasta je izlivena u cilindrične kalupe (visine 40 mm, gornji prečnik 80 mm, donji prečnik 70 mm) i ručno utapkana protresanjem kalupa. Par eksperimentalni/kontrolni uzorak za svaki materijal (BFS, MIKS i FA) izliven je od istovremeno pripremljenog materijala (same batch). U pojedinačnom ogledu ozračivana je samo po jedna pasta, dakle posebno BFS, MIKS i FA. Uzorak za ozračivanje stavljen je u klimatsku komoru i pozicioniran u polje jonizujućeg zračenja, kao što je prikazano na slici 5.21. Kontrolni uzorak je smešten u drugu klimatsku komoru, u laboratoriji van prostorije za zračenje, u prostoru koji je opsluživan istim klima sistemom i van direktne sunčeve svetlosti. Komore su zatvarane poklopcem od poliuretanske pene.

Nakon napuštanja prostorije sa referentnim poljem vrata prostorije su se zatvarala i zaključavala. Po zaključavanju vrata bilo je moguće podići izvor Co-60 u uređaju IRPIK-B i otpočeti zračenje. Da bi se izvršilo merenje penetracije Vikat igle u pastu koja očvršćava, bilo je potrebno da se izvor spusti, a vrata otključaju i otvore. Tada istraživač ulazi u prostoriju, uklanja poklopac klima komore, pozicionira most sa Vikat klipom iznad uzorka, izvrši merenje prodiranjem igle na nekoliko mesta u uzorku, ukloni most, vrati poklopac i napusti prostoriju. Nakon početnog uhodavanja, par istraživača može ovu operacije izvršiti za oko minut vremena: jedan istraživač rukuje uređajem za ozračivanje sa kontrolnog mesta, drugi istraživač ulazi, vrši merenje i izlazi. Bezbedan rad omogućen je nizom mera, prvenstveno nemogućnošću podizanja izvora ukoliko vrata nisu zatvorena i zaključana, praćenjem intenziteta polja fiksnim detektorima jonizujućeg zračenja, i nošenjem aktivnog dozimetra – detektora od strane istraživača dok borave i rade u kontrolisanoj zoni (slika 5.23).



Slika 5.23. Znak upozorenja, obavezni profesionalni protokol za označavanje ulaza u kontrolisanu zonu laboratorije.

Merenje kontrolne paste je obavljano na isti način – skidanje poklopca, nekoliko merenja penetracije, beleženje vremena i repozicioniranje poklopca, bilo neposredno pre ili odmah posle merenja ozračene paste.

Na osnovu prethodnog iskustva i neposrednog posmatranja i merenja kontrolne paste, protokol ozračivanja je modifikovan tako da su početni intervali ozračivanja bili duži, a skraćivali bi se kad pasta počne da očvršćava. Koristeći standard SRPS EN 196-3:2017 kao smernicu, početno i konačno vreme vezivanja određeni su merenjem prodiranja Vikat igle u cementnu pastu. Kriterijum za početno vreme vezivanja bio je penetracija od 6 mm ili manja, a za konačno vreme vezivanja penetracija od 1 mm ili manja. Procedura je imala za cilj da smanji vreme između merenja ozračene i kontrolne

paste na manje od 5 minuta razmaka, pri čemu se većina parova merenja dešavala u roku od 2 minuta.

Kada je uočen i zabeležen početak vremena vezivanja, kružni kalup je brzo i pažljivo smaknut sa nosača, preokrenut i ponovo postavljen na nosač. Konačno vezivanje utvrđeno je merenjem penetracije Vikat igle sa kragom – kada se na površini paste nije uočio otisak kragne, penetracija je bila manja od 1 mm i zabeleženo je konačno vreme vezivanja. Vremena ozračivanja i doze u vazduhu na pozicijama kalupa date su u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Protokol ozračivanja.

	D_{air} [Gyh^{-1}]	t [h]	Dose ($D_{\text{air}} \cdot t$) [Gy]
BFS	9,62	50 min	8,02
MIX	9,569	1 h 50 min	17,54
FA	9,528	3 h 35 min	34,14

5.3.5. Određivanje brzine ultrazvučnog pulsa kroz sazrelu očvrslu pastu

Nedestruktivno testiranje cementa, maltera i betona se primenjuje kako u osnovnim istraživanjima, tako i u građevinskoj tehnici i kontroli kvaliteta, proveriti postojećih objekata i praćenju razvoja svojstava betona. Testovi na bazi prostiranja ultrazvučnog pulsa su laki za primenu, bezbedni i ekonomski povoljni. Ovi testovi zasnivaju se na merenju brzine prostiranja, i slabljenju (atenuaciji) ultrazvučnih impulsa dok se kreću kroz ispitivani materijal.

Sazrele očvrсле paste sintetisane u procesu optimizacije recepture opisanom u odeljku 5.4.3. ispitivane su tehnikom UPV (eng. *Ultrasonic Pulse Velocity*). Merenje je izvršeno prema standardu SRPS EN 12504-4:2008 – „Ispitivanje betonskih konstrukcija – Deo 4: Određivanje brzine ultrazvučnog impulsa“, pomoću uređaja „Matest“ (slika 5.24).



Slika 5.24. Matest uređaj za UPV i merenje debljine uzorka.

Ultrazvučne sonde – izvor i detektor postavljene su na suprotne strane uzorka, i namazane mašću zbog boljeg kontakta s uzorkom i prenosa ultrazvučnog impulsa (slika 5.25). Dužina puta impulsa određena je merenjem debljine uzorka (slika 5.24). Na osnovu dužine puta i vremena prostiranja određena je brina prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu alkalno aktiviranog veziva.



Slika 5.25. Ultrazvučne sonde pozicionirane na očvrslu uzorak paste.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. XRD analiza uzorka troske

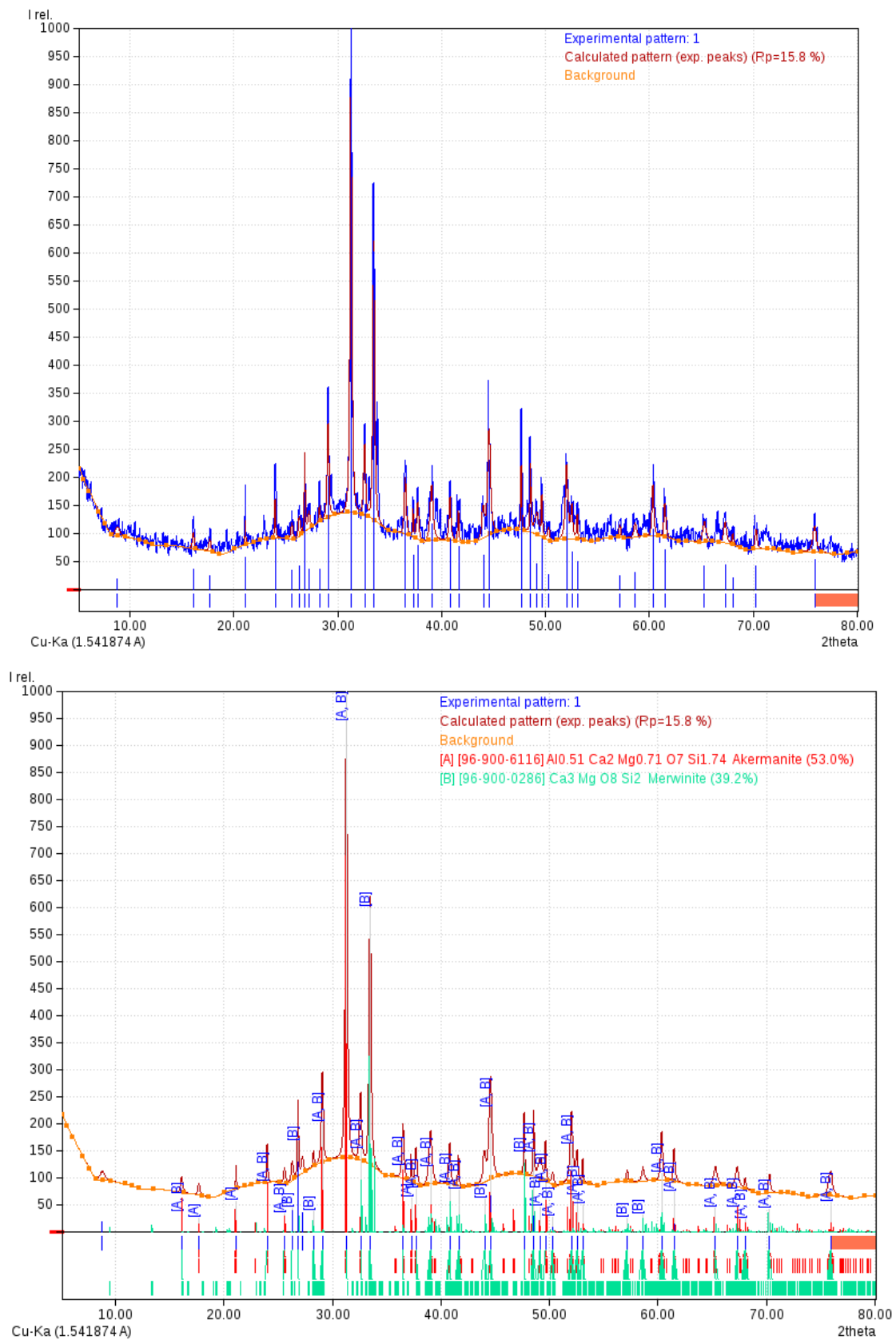
Identifikovane faze, ID faze, formula i relativna zastupljenost (na osnovu površine pod vrhovima) prikazane su u Tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Identifikovane kristalne faze.

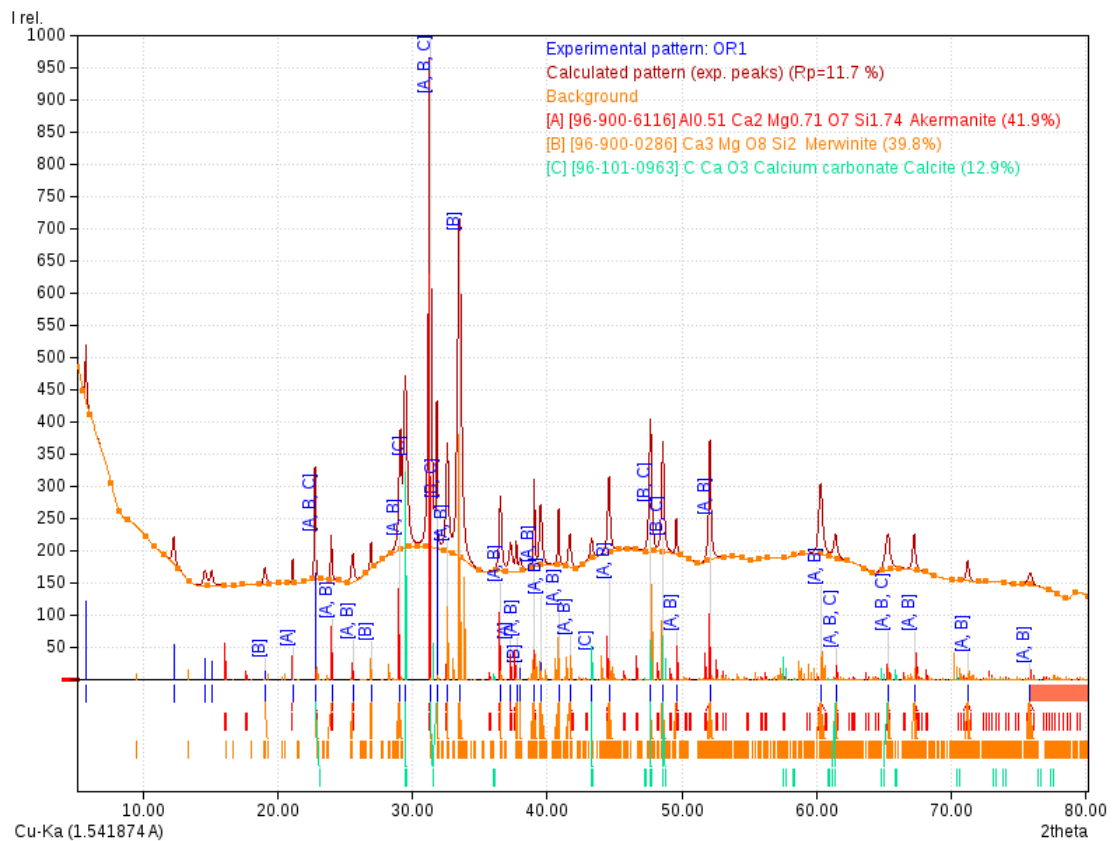
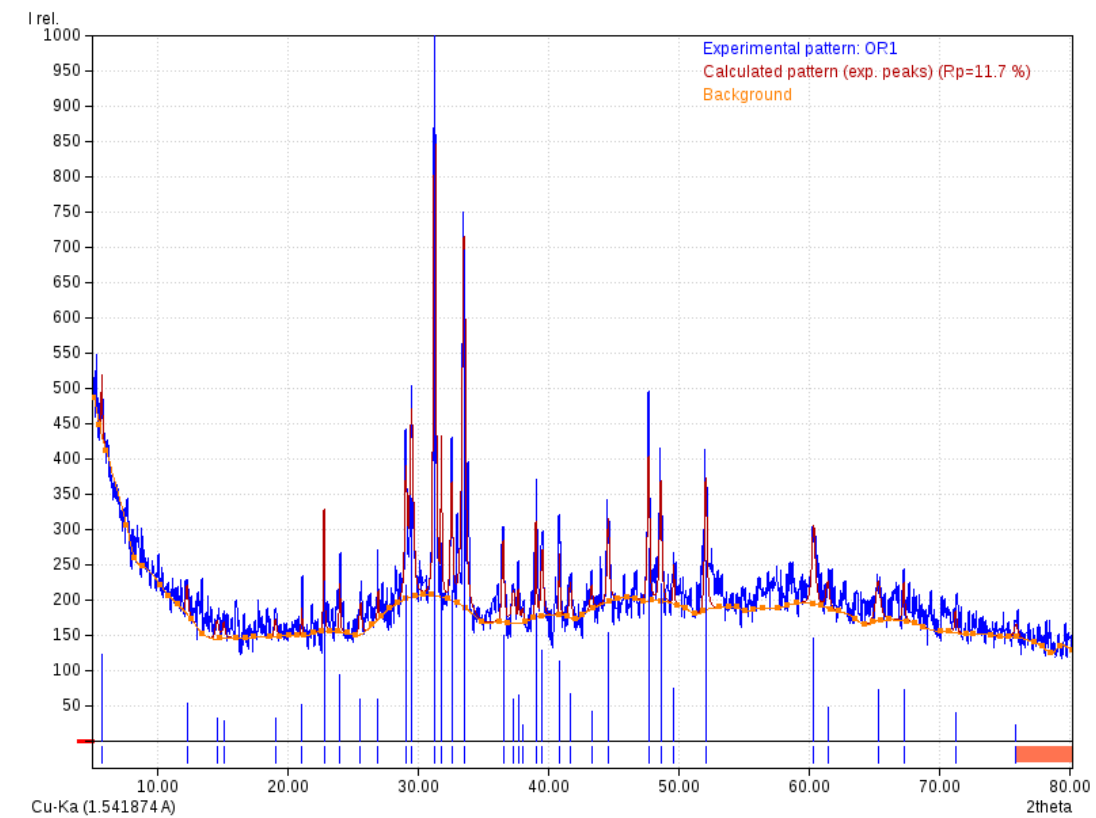
	ID uzorka	96-900-6116	96-900-0286	96-101-0963	96-90-8679	
	Formula	Al _{0.51} Ca ₂ Mg _{0.71} O ₇ Si _{1.74}	Ca ₃ Mg O ₈ Si ₂	C Ca O ₃	Cl Na	
	Identifikovana faza	Akermanit	Mervinit	Kalcit	Halit	Površina pod nepoznatim v.
Uzorak	1	53.00%	39.20%	N/A	N/A	7.70%
	OR1	41.90%	39.80%	12.90%	N/A	5.30%
	R1	51.60%	37.70%	4.20%	N/A	6.50%

Difrakcioni obrasci, identifikovani vrhovi i podudarne faze su prikazane na Slikama 6.1-6.3. Poređenje difrakcionih obrazaca pre i nakon izluživanja prikazano je na Slici 6.4. Osnovni materijal, GGBFS pre alkalne aktivacije, sadrži izražene faze akermanita i mervinita, što ukazuje da je temperaturni gradijent tokom hlađenja bio takav da je omogućio kristalizaciju. I pored toga, drugi testovi pokazali su zadovoljavajuća mehanička svojstva materijala koji sadrže alkalno aktiviranu trosku.

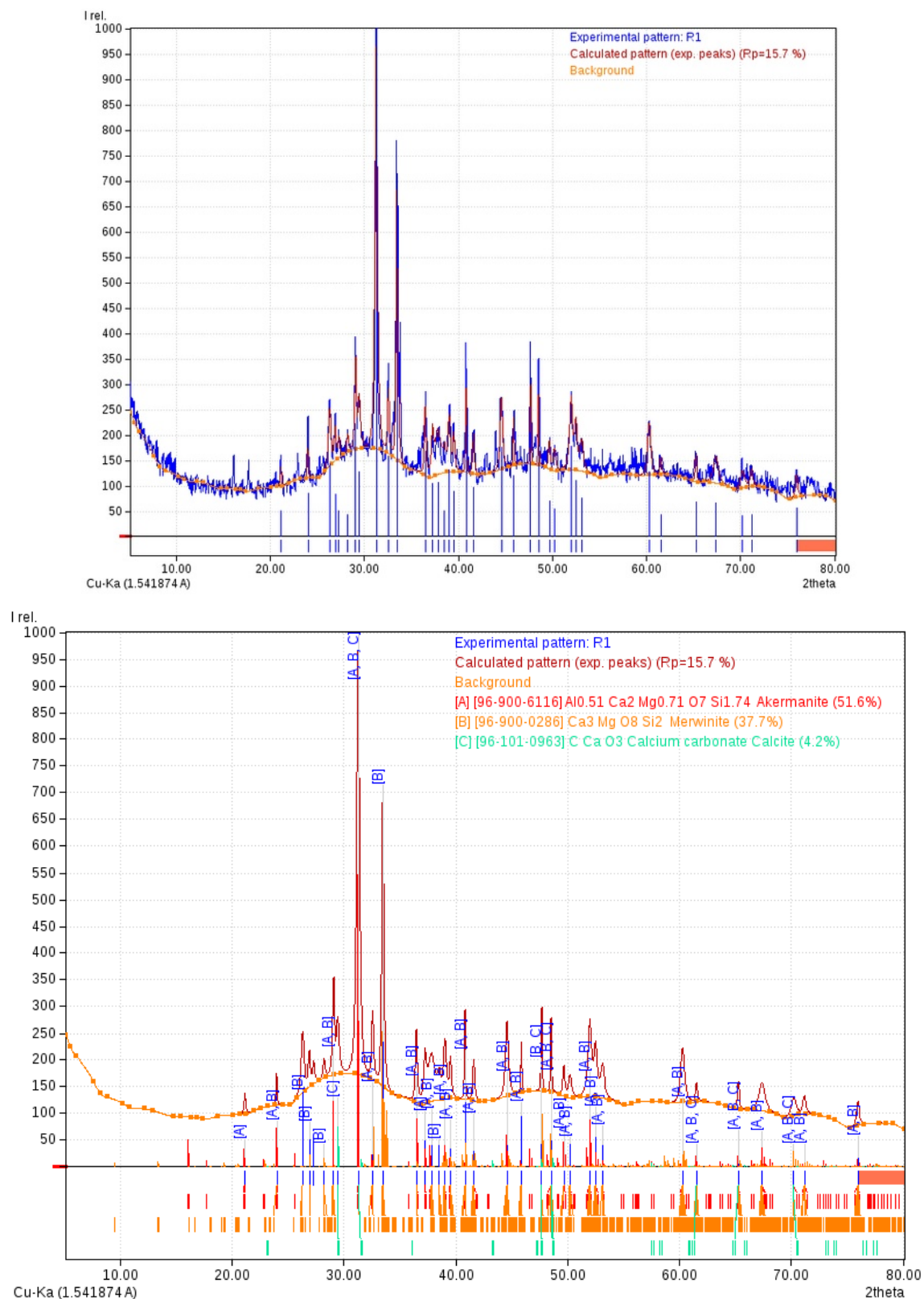
Kod alkalno aktiviranih uzoraka, C-A-S-H matrica se ne identifikuje kao jedinstvena faza u referentnoj bazi podataka, ali pokazuje izražen vrh nalik kalcitu. Vrhovi identifikovani kao kalcit su rezultat C-A-S-H polimerizacije, i delimično karbonacije usled izloženosti atmosferskom CO₂. Nakon izluživanja, nova faza počinje da se formira, primetna kao širok vrh u opsegu 25-27°. Vrh nije primetan pre izluživanja. Precizna identifikacija faze je otežana usled opsega vrha koji odgovara obrascima i akermanita, i mervinita. Moguće je da je faza u manjem udelu prisutna i pre izluživanja, ali je vrh maskiran akermanitom, mervinitom i amorfnom C-A-S-H matricom.



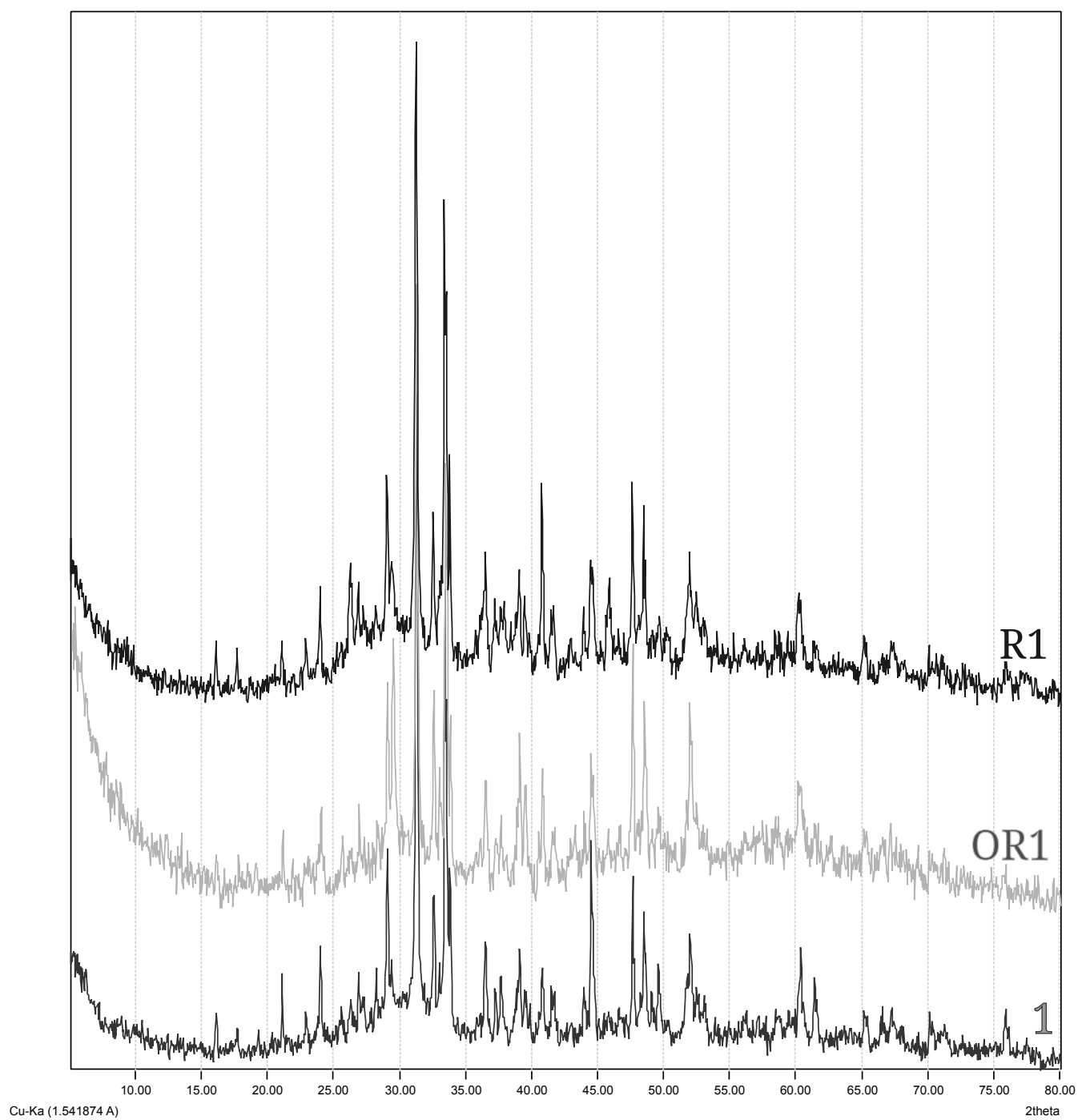
Slika 6.1. BFS – troska pre alkalne aktivacije.



Slika 6.2. Alkalno aktivirana BFS pasta, pre izluživanja.



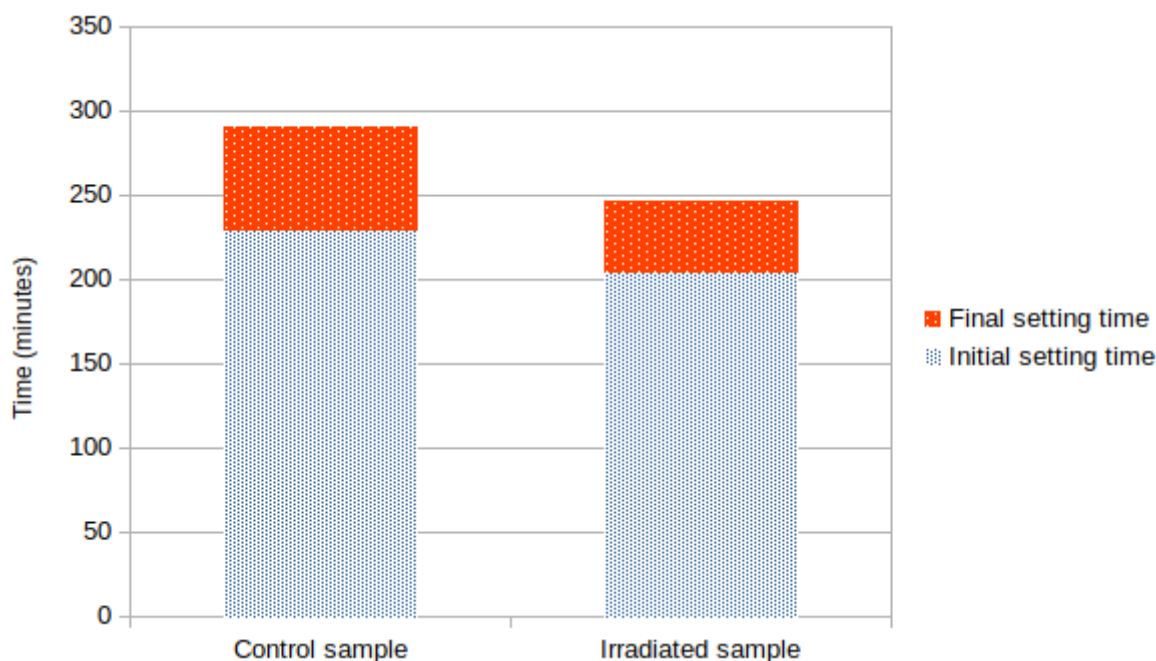
Slika 6.3. Alkalno aktivirani BFS, nakon izluživanja.



Slika 6.4. Poređenje difrakcionih obrazaca, BFS, alkalno aktivirani BFS pre i posle izluživanja.

6.2. Ozračivanje geopolimerske paste kompozit letećeg pepela

Početno vreme vezivanja je bilo 3 sata i 25 minuta za ozračeni uzorak i 3 sata i 50 minuta za kontrolni uzorak. Konačno vreme vezivanja je bilo 4 sata i 5 minuta za ozračeni uzorak i 4 sata i 50 minuta za kontrolni uzorak. Poređenje je dato na slici 6.5.



Slika 6.5. Početno i krajnje vreme vezivanja u eksperimentu ozračivanja kompozit FA.

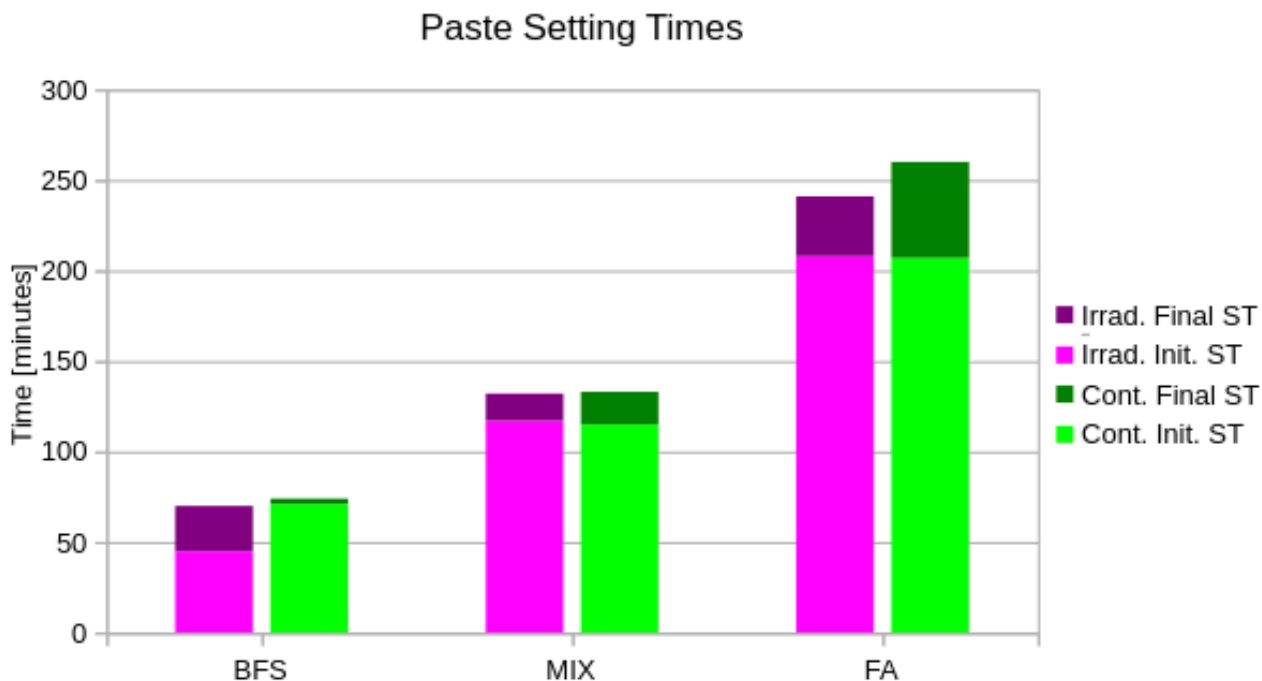
Ozračeni uzorak je imao 11,5% kraće početno vreme vezivanja i 16,8% kraće konačno vreme vezivanja u poređenju sa kontrolnim uzorkom. Vreme od početnog do konačnog očvršćavanja je bilo 40 minuta za ozračeni uzorak i 60 minuta za kontrolni uzorak, što ukazuje na 40% brže stvrdnjavanje za ozračeni uzorak.

Tokom stvrdnjavanja, primećeno je izvesno odvajanje vode na kontaktu plastičnog kalupa i staklenog dna, a mala količina nesagorelih čestica uglja primećena je na površini paste, što ukazuje na višak vode u smeši. Pošto je vezivo bilo zasićeno vodom tokom stvrdnjavanja, gubitak vode kroz radiolizu nije doveo do bilo kakvog vidljivog isušivanja.

6.3. Eksperiment ozračivanja paste BFS, mehanički aktiviranog FA, i njihove 1:1 mešavine

Početno i konačno vreme očvršćavanja za ozračene i kontrolne paste prikazano je na slici 6.6. Izmereno početno vreme očvršćavanja je bilo 45 min za ozračeni BFS (1 h 11 min za kontrolu), 1 h 57 min za MIX (1 h 55 min za kontrolu) i 3 h 28 min za FA (3 h 27 min za kontrolu). Vreme konačnog očvršćavanja je bilo 1 h 10 min za ozračeni BFS (1 h 14 min za kontrolu), 2 h 12 min za MIX (2 h 13 min za kontrolu) i 4 h 1 min za FA (4 h 20 min za kontrolu). Zračenje je dovelo do skraćivanja

početnog vremena vezivanja za BFS, nije pokazalo značajan efekat za MIX, i skraćivanje vremena konačnog vezivanja, ali ne i vremena početnog vezivanja, za FA.



Slika 6.6. Početno i krajnje vreme očvršćavanja za za BFS, MIX i FA paste.

6.4. Brzina prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu

Rezultati merenja brzine prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu dati su u tabeli 6.2. Izmerene brzine ultrazvučnog pulsa su u skladu sa modelovanim i izmerenim brzinama ultrazvuka u alkalno aktiviranim mešavinama i Portland cementu. Gusta BFS matrica sa malom količinom vode ima najveću brzinu prostiranja ultrazvučnog impulsa.

Tabela 6.2. Brzina prostiranja ultrazvučnog impulsa kroz očvrslu pastu.

ID	Dužina puta (mm)	Vreme, t (μs)	Brzina (km/s)
FA075	39,95	17,5	2,283
FA080	39,23	17,5	2,255
MIX	39,45	16,6	2,377
BFS	21,76	6,1	3,567

7. ZAKLJUČAK

Proučavanje i razvoj alkalno aktiviranih veziva je oblast u kojoj se složenom problemu pristupa složenom metodologijom. U prvom eksperimentu sa ozračivanjem paste uočeno je ubrzavanje očvršćavanja, odnosno skraćanje kako početnog, tako i krajnjeg vremena očvršćavanja. Uočeni efekat je u slučaju početnog vremena očvršćavanja možda artefakt vremenskog intervala u kome su vršena merenja, iako je taj interval u skladu sa standardima. Razlika u krajnjem vremenu očvršćavanja je dovoljno velika da se ne može pripisati artefaktu merenja. Receptura paste nije bila optimalna, i vremena očvršćavanja su bila relativno dugačka. Kompozit – celokupni opseg veličina granula elektrofilterskog pepela zahtevao je veću količinu vode da bi postigao odgovarajuću tečljivost. Prilikom očvršćavanja, primećeno je izdvajanje vode i naznake odvajanja faza u pasti. Sa primenjenom brzinom doze ne očekuje se intenzivno zagrevanje mete, ali u toku očvršćavanja temperatura je praćena samo na nivou prostorija, koje su bile na istoj temperaturi. Uočeni efekat skraćanja vremena očvršćavanja bio je ključni motiv za razradu drugog eksperimenta i prevazilaženje uočenih izazova.

Prilikom optimizacije receptura za drugi eksperiment mehanička aktivacija mlevenjem kompozita elektrofilterskog pepela dala je očekivani željeni rezultat: optimalno kvašenje praha i geliranje paste. Odabrani pristup optimizacije recepture odstupa od standardnog pristupa u tome što se, umesto da se za korekciju tečljivosti paste u smesu dodaje voda, u svežu mešavinu je inkrementalno dodavan aktivatorski rastvor. Ovim pristupom se istovremeno menjaju i aktivator/prah, i voda/čvrsta faza odnosi u pasti. U radu sa pastama je primećeno da kvalitet praha ima daleko veći uticaj na svojstva paste, u odnosu na viskoznost aktivatora. Troska je formirala gustu, čvrstu pastu sa relativno malom količinom aktivatora, u odnosu na pastu elektrofilterskog pepela i BFS/FA mešavinu. Jedan od budućih pravaca istraživanja je dalja optimizacija receptura, i potraga za optimalnim BFS/FA odnosom (u ovim istraživanjima korišćen je odnos 1:1). Izmerene brzine prostiranja ultrazvučnog impulsa govore u prilog kvalitetu sintetisanih matrica.

Izrada klima komora i Vikat mosta je značajno doprinela vremenskoj rezoluciji merenja, jer je omogućila da se provera očvrslosti izvrši bez pomeranja uzorka. Izazov koji ostaje pri ozračivanju svežih pasti u Institutu „Vinča“ je dostupnost i udaljenost hemijske laboratorije u odnosu na laboratorije za ozračivanje. U zavisnosti od daljeg naučnog interesa za ovu problematiku, rešenje bi moglo biti formiranje mobilne laboratorije za kontrolu kvaliteta veziva, maltera i betona. Takođe, primena instrumenta poput viskozimetra bi mogla omogućiti kontinuirano praćenje viskoznosti paste u toku ozračivanja. Metodologija opisana u ovoj disertaciji je pogodna za pojedinačna merenja na manjem broju uzoraka.

Brzina doze korišćena u ovom istraživanju je u opsegu od $9,5\text{--}9,6\text{ Gyh}^{-1}$, za nekoliko je redova veličine niža od brzina doze koje se koriste kada se proučavaju dugotrajni efekti, ali daleko premašuje prosečne brzine doze na površini L/ILV kontejnera. Ozračivanje je prekidano kada su veziva očvrsla, tako da je BFS primio najnižu ukupnu dozu, MIX je primio više nego dvostruku dozu u odnosu na BFS, a FA vezivo je primilo preko četiri puta veću dozu. S obzirom na relativno niske brzine doze i činjenicu da su ozračeni uzorci držani na kontrolisanoj temperaturi, toplotni efekat zračenja se može isključiti. Ukoliko bi postojao termički efekat, očekivano je da bi se smanjilo vreme vezivanja u sve tri smeše. Ako se efekat zasniva na početnoj fazi alkalne aktivacije – delimičnom rastvaranju čvrstih materija u jakoj bazi, očekuje se da ozračeni uzorci pokažu smanjenje i početnog i konačnog vremena očvršćavanja. Reaktivne vrste kiseonika mogu dovesti do formiranja i taloženja novih hemijskih

vrsta. Moguće je da jonizujuće zračenje različito utiče na procese koji dovode do formiranja C-A-S-H i N-A-S-H gela i da su se ti efekti izjednačili tokom zračenja mešavine BFS:FA u odnosu 50:50.

U drugom eksperimentu, skraćivanje početnog vremena očvršćavanja za FA vezivo nije primećeno, za razliku od prvog eksperimenta sa ozračivanjem. U oba eksperimenta, i pored primene mehaničke aktivacije pepela u drugom eksperimentu, vremena očvršćavanja bila su u intervalu 3-4h, što je uobičajeno za pastu elektrofilterskog pepela.

Za brzine doze u opsegu od 9-10 Gyh⁻¹, zračenje gama zracima Co-60 tokom vezivanja nije dovelo do preranog, niti do odloženog očvršćavanja cementnih pasti alkalno aktiviranih veziva. Efekti na početno i konačno vreme vezivanja bili su ili trivijalni, ili uočljivi kao skraćivanje početnog vremena vezivanja za BFS i konačnog vremena vezivanja za FA vezivo, sve u okviru praktičnih granica pogodnosti za upotrebu. Ovi nalazi ukazuju da se alkalno aktivirana veziva proizvedena od industrijskih sekundarnih sirovina mogu bezbedno koristiti kao alternativa Portland cementu u inkapsulaciji radioaktivnog otpada niskog do srednjeg nivoa, uzimajući u obzir hemijske interakcije otpada i cementne matrice.

8. LITERATURA:

- [1] Milić Pejović, Momčilo Pejović, and Predrag Osmokrović, *Jonizujuće zračenje - izvori i merenje*. Akademska misao, Beograd, 2017.
- [2] M. Vujisić, P. Osmokrović, and K. Stanković, “Dozimetrija i zaštita od zračenja (skripta).” Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet, 2016.
- [3] “Тунел ефекат,” *Википедија*. Nov. 24, 2025. Accessed: Jul. 02, 2026. [Online]. Available: https://sr.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A2%D1%83%D0%BD%D0%B5%D0%BB_%D0%B5%D1%84%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D1%82&oldid=30548111
- [4] E. Merzbacher, “The Early History of Quantum Tunneling,” *Physics Today*, vol. 55, no. 8, pp. 44–49, Aug. 2002, doi: 10.1063/1.1510281.
- [5] “Americium | Public Health Statement CAS#: 7440-35-9.” ATSDR, 2004. [Online]. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp156-c1-b.pdf>
- [6] P. Tavčar, R. Jakopič, and L. Benedik, “Sequential Determination of ²⁴¹Am, ²³⁷Np, Pu Radioisotopes and ⁹⁰Sr in Soil and Sediment Samples,” *Acta Chim. Slov.*, 2005.
- [7] Š. Miljanić, “Udžbenik nuklearne hemije (skripta).” Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2008.
- [8] “Zakon o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti i bezbednosti (‘Sl. glasnik RS’, br. 95/2018 i 10/2019).”
- [9] T. Jevremovic, *Nuclear Principles in Engineering*. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-85608-7.
- [10] J. Sheffield, Ed., *Plasma scattering of electromagnetic radiation: experiment, theory and computation*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2011.
- [11] K. Nordlund *et al.*, “Primary Radiation Damage in Materials Review of Current Understanding and Proposed New Standard Displacement Damage Model to Incorporate in Cascade Defect Production Efficiency and Mixing Effects,” Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2015.
- [12] A. Paulenova, “Physical and chemical properties of actinides in nuclear fuel reprocessing,” in *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, Elsevier, 2011, pp. 23–57. doi: 10.1533/9780857092274.1.23.
- [13] D. W. Keogh, “Actinides: Inorganic & Coordination Chemistry,” in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2nd ed., R. A. Scott, Ed., Wiley, 2005. doi: 10.1002/9781119951438.eibc0001.
- [14] K. L. Nash and J. C. Braley, “Chemistry of radioactive materials in the nuclear fuel cycle,” in *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, Elsevier, 2011, pp. 3–22. doi: 10.1533/9780857092274.1.3.
- [15] V. V. Rondinella, “Failure mechanisms of high level nuclear waste forms in storage and geological disposal conditions,” in *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, Elsevier, 2011, pp. 397–432. doi: 10.1533/9780857090959.3.397.
- [16] W. L. Server and R. K. Nanstad, “Integrity and embrittlement management of reactor pressure vessels (RPVs) in light-water reactors,” in *Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants*, Elsevier, 2015, pp. 132–155. doi: 10.1533/9780857096470.2.132.
- [17] J. Davenas *et al.*, “Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1–4, pp. 653–661, May 2002, doi: 10.1016/S0168-583X(02)00628-6.

- [18] R. Duckworth, T. Aytug, M. Paranthaman, G. Polyzos, and K. Leonard, "Radiation Resistant Electrical Insulation Materials for Nuclear Reactors: Final Report," ORNL/SPR-2017/580, 1426574, Mar. 2018. doi: 10.2172/1426574.
- [19] P.-C. Aitcin, "Cements of yesterday and today," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 9, pp. 1349–1359, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00365-3.
- [20] J. L. Provis and S. A. Bernal, "Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no. 1, pp. 299–327, Jul. 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113515.
- [21] F. M. Lea and P. C. Hewlett, *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th ed. London : New York: Arnold ; Copublished in North, Central, and South America by J. Wiley, 1998.
- [22] K. L. Scrivener and R. J. Kirkpatrick, "Innovation in use and research on cementitious material," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 2, pp. 128–136, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.025.
- [23] J. G. J. Olivier, *Trends in global CO2 emissions : 2013 report*. The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2013.
- [24] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO2' cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [25] M. Taylor, C. Tam, and T. Gielen, "Energy Efficiency and CO2 Emissions from the Global Cement Industry," in *Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*, Paris, 5.9 2006.
- [26] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, Eds., *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, vol. 13. in RILEM State-of-the-Art Reports, vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7672-2.
- [27] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, 2. print. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008.
- [28] M. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cement and concrete research*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, 2011.
- [29] X. Y. Zhuang et al., "Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications," *Journal of cleaner production*, vol. 125, pp. 253–267, 2016.
- [30] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [31] S. Sprung, "Cement," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st ed., Wiley, 2008. doi: 10.1002/14356007.a05_489.pub2.
- [32] "Properties Of Cements And Concretes Containing Fly Ash," *JP*, vol. 33, no. 5, 1937, doi: 10.14359/8435.
- [33] H. Kuehl, "Slag cement and process of making the same," US900939A, Oct. 13, 1908 Accessed: Jul. 02, 2026. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US900939A/en>
- [34] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast-furnace slag," *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun.* vol. 59, pp. 191–202.
- [35] A. Buchwald, M. Vanooteghem, E. Gruyaert, H. Hilbig, and N. De Belie, "Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s," *Mater Struct*, vol. 48, no. 1–2, pp. 501–511, Jan. 2015, doi: 10.1617/s11527-013-0200-8.
- [36] V. Glukhovskiy, "Soil silicates," *Gosstroyizdat, Kiev*, vol. 154, 1959.
- [37] C. Shi, D. Roy, and P. Krivenko, "Alkali-Activated Cements and Concretes. Abingdon: Taylor & Francis," 2006.
- [38] T. Hakkinen, "Durability of alkali-activated slag concrete," *Nordic Concrete Research*, no. 6, 1987.
- [39] S. Wang, "Review of recent research on alkali-activated concrete in China," *Magazine of concrete research*, vol. 43, no. 154, pp. 29–35, 1991.

- [40] J. Davidovits, "The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information," 1982.
- [41] J. Davidovits, "Geopolymers: Inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, Aug. 1991, doi: 10.1007/BF01912193.
- [42] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, and G. Patfoort, "Mineral polymer based on fly ash," *J Resour Manage Technol*, vol. 22, no. 3, pp. 135–141, 1994.
- [43] J. Blaakmeer, "Diabind: An alkali-activated slag fly ash binder for acid-resistant concrete," in *Fuel and Energy Abstracts*, 1995, p. 336.
- [44] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. Van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *cement and concrete research*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, 2007.
- [45] J. Van Deventer, J. Provis, P. Duxson, and G. Lukey, "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products," *Journal of hazardous materials*, vol. 139, no. 3, pp. 506–513, 2007.
- [46] J. Provis, S. Yong, and P. Duxson, "Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers," in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, pp. 72–88.
- [47] J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. Van Deventer, "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results," *Chemistry of materials*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, 2005.
- [48] S. A. Bernal *et al.*, "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation," *Cement and Concrete Research*, vol. 53, pp. 127–144, 2013.
- [49] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 109, no. 1–3, pp. 525–534, 2008.
- [50] C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 9, pp. 1242–1251, 2012.
- [51] M. Criado, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products," *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2048–2054, 2005.
- [52] Á. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, "Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1141–1145, 2004.
- [53] J. E. Oh, P. J. Monteiro, S. S. Jun, S. Choi, and S. M. Clark, "The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 2, pp. 189–196, 2010.
- [54] 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, 2007.
- [55] R. R. Lloyd, J. L. Provis, K. J. Smeaton, and J. S. van Deventer, "Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 126, no. 1–2, pp. 32–39, 2009.
- [56] J. Van Jaarsveld, J. Van Deventer, and G. Lukey, "A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals," *Chemical Engineering Communications*, vol. 191, no. 4, pp. 531–549, 2004.
- [57] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, M. Gordillo, and J. L. Provis, "Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends," *Journal of materials science*, vol. 46, no. 16, pp. 5477–5486, 2011.

- [58] W. Lee and J. Van Deventer, "Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates," *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 8726–8734, 2003.
- [59] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 86, no. 1–3, pp. 207–214, 2005.
- [60] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. Van Deventer, "In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation," *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, 2007.
- [61] C. E. White, J. L. Provis, G. J. Kearley, D. P. Riley, and J. S. Van Deventer, "Density functional modelling of silicate and aluminosilicate dimerisation solution chemistry," *Dalton transactions*, vol. 40, no. 6, pp. 1348–1355, 2011.
- [62] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. Van Deventer, "Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 18, pp. 5199–5208, 2010.
- [63] J. Provis and J. Van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling," *Chemical engineering science*, vol. 62, no. 9, pp. 2318–2329, 2007.
- [64] J. L. Provis and J. S. van Deventer, "Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2974–2981, 2007.
- [65] A. Favier, G. Habert, J. D. De Lacaillerie, and N. Roussel, "Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 9–16, 2013.
- [66] C. E. White, J. L. Provis, A. Llobet, T. Proffen, and J. S. Van Deventer, "Evolution of local structure in geopolymer gels: an in situ neutron pair distribution function analysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 10, pp. 3532–3539, 2011.
- [67] 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.
- [68] R. R. Lloyd, J. L. Provis, and J. S. Van Deventer, "Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 9, pp. 1386–1392, 2010.
- [69] P. Duxson and J. L. Provis, "Designing precursors for geopolymer cements," *Journal of the american ceramic society*, vol. 91, no. 12, pp. 3864–3869, 2008.
- [70] E. I. Diaz-Loya, E. N. Allouche, and S. Vaidya, "Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete," *ACI materials journal*, vol. 108, no. 3, p. 300, 2011.
- [71] M. B. Haha, K. De Weerd, and B. Lothenbach, "Quantification of the degree of reaction of fly ash," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 11, pp. 1620–1629, 2010.
- [72] J. L. Provis, R. J. Myers, C. E. White, V. Rose, and J. S. Van Deventer, "X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders," *Cement and concrete research*, vol. 42, no. 6, pp. 855–864, 2012.
- [73] F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, and T. Vázquez, "Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products," *Cement and concrete research*, vol. 30, no. 10, pp. 1625–1632, 2000.
- [74] F. Puertas and A. Fernández-Jiménez, "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes," *Cement and Concrete composites*, vol. 25, no. 3, pp. 287–292, 2003.
- [75] I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, and J. S. van Deventer, "Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash," *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 125–135, 2014.

- [76] I. Ismail *et al.*, “Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes,” *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 1187–1201, 2013.
- [77] C. K. Yip, G. Lukey, and J. S. Van Deventer, “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation,” *Cement and concrete research*, vol. 35, no. 9, pp. 1688–1697, 2005.
- [78] 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. 1–2, pp. 55–62, 2001.
- [79] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, and A. Palomo, “Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 3, pp. 900–906, 2013.
- [80] S. A. B. López, D. Herfort, and J. Skibsted, “Hybrid binders based on alkali sulfate-activated Portland clinker and metakaolin,” in *XIII International Congress on the Chemistry of Cement*, 2011, p. 141.
- [81] M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, “Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 1, pp. 225–231, 2002.
- [82] C. Yip and J. Van Deventer, “Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder,” *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 18, pp. 3851–3860, 2003.
- [83] A. Buchwald, H. Hilbig, and C. Kaps, “Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition,” *Journal of materials science*, vol. 42, no. 9, pp. 3024–3032, 2007.
- [84] K. Dombrowski, A. Buchwald, and M. Weil, “The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers,” *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 3033–3043, 2007.
- [85] R. R. Lloyd, “The durability of inorganic polymer cements,” PhD Thesis, University of Melbourne, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 2008.
- [86] M. Smith and G. Osborne, “Slag/fly ash cements,” *World Cement Technology*, vol. 8, no. 6, 1977.
- [87] Z. Li and S. Liu, “Influence of slag as additive on compressive strength of fly ash-based geopolymer,” *Journal of Materials in civil engineering*, vol. 19, no. 6, pp. 470–474, 2007.
- [88] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. Macphee, “Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O,” *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011.
- [89] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, and G. D. Corder, “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement,” *Journal of cleaner production*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, 2011.
- [90] G. Habert, J. D. De Lacaille, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends,” *Journal of cleaner production*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011.
- [91] M. Fawer, M. Concannon, and W. Rieber, “Life cycle inventories for the production of sodium silicates,” *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 4, no. 4, pp. 207–212, 1999.
- [92] C. M. Jantzen, W. E. Lee, and M. I. Ojovan, “Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances,” in *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up*, Elsevier, 2013, pp. 171–272. doi: 10.1533/9780857097446.1.171.

- [93] E. R. Vance and D. S. Perera, "Development of geopolymers for nuclear waste immobilisation," in *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, Elsevier, 2011, pp. 207–229. doi: 10.1533/9780857090959.2.207.
- [94] T. Enoto *et al.*, "Photonuclear reactions triggered by lightning discharge," *Nature*, vol. 551, no. 7681, pp. 481–484, Nov. 2017, doi: 10.1038/nature24630.
- [95] E. J. Waller, "Radiation in the Environment, Sources of," in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R. A. Meyers, Ed., New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 8467–8536. doi: 10.1007/978-1-4419-0851-3_323.
- [96] I. B. Kudrīašov, *Radiation biophysics (ionizing radiations)*. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [97] S. Birkenhake and R. Sauer, "Historical essentials influencing the development of radiooncology in the past 100 years," *Experientia*, vol. 51, no. 7, pp. 681–685, Jul. 1995, doi: 10.1007/BF01941265.
- [98] H. J. Muller, "Artificial Transmutation of the Gene," *Science*, vol. 66, no. 1699, pp. 84–87, Jul. 1927, doi: 10.1126/science.66.1699.84.
- [99] W. H. Rollins, *Notes on X-light*. Boston: The University Press, 1903. Accessed: Dec. 08, 2023. [Online]. Available: <https://archive.org/details/notesonxlight00roll>
- [100] A. Brodsky and R. L. Kathren, "Historical development of radiation safety practices in radiology.," *RadioGraphics*, vol. 9, no. 6, pp. 1267–1275, Nov. 1989, doi: 10.1148/radiographics.9.6.2685944.
- [101] R. E. Marx, "Uncovering the Cause of 'Phossy Jaw' Circa 1858 to 1906: Oral and Maxillofacial Surgery Closed Case Files—Case Closed," *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 66, no. 11, pp. 2356–2363, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.joms.2007.11.006.
- [102] R. M. Mullner, *Deadly glow: the radium dial worker tragedy*. Washington, DC: American Public Health Association, 1999.
- [103] "Hiroshima and Nagasaki Death Toll." Accessed: Dec. 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.aasc.ucla.edu/cab/200708230009.html>
- [104] *INES: The International Nuclear and Radiological Event Scale User's Manual*. in Non-serial Publications. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2013. [Online]. Available: <https://www.iaea.org/publications/10508/ines-the-international-nuclear-and-radiological-event-scale-users-manual>
- [105] H. Domenech, "Basic Quantities and Units in Radiation Safety," in *Radiation Safety*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 39–54. doi: 10.1007/978-3-319-42671-6_4.
- [106] F. A. Smith, *A primer applied radiation physics*. Singapore: World Scientific, 2000.
- [107] J. Valentin and International Commission on Radiological Protection, Eds., *The 2007 recommendations of the International Commission on Radiological Protection*. in ICRP publication, no. 103. Oxford: Elsevier, 2007.
- [108] "Pravilnik o utvrđivanju Programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini 'Službeni glasnik RS' br. 100 od 28.12.2010."
- [109] "Pravilnik o upravljanju radioaktivnim otpadom, 'Službeni glasnik RS' br. 60/2011."
- [110] W. E. Lee, M. I. Ojovan, and C. M. Jantzen, *Radioactive waste management and contaminated site clean-up*. Woodhead Publishing Limited, 2013. doi: 10.1533/9780857097446.
- [111] W. E. Lee and M. I. Ojovan, "Fundamentals of radioactive waste (RAW): science, sources, classification and management strategies," in *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up*, Elsevier, 2013, pp. 3–50e. doi: 10.1533/9780857097446.1.3.
- [112] F. Glasser, "Application of inorganic cements to the conditioning and immobilisation of radioactive wastes," in *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, Elsevier, 2011, pp. 67–135. doi: 10.1533/9780857090959.1.67.

- [113] S. Ukritnukun, C. C. Sorrell, D. Gregg, E. R. Vance, and P. Koshy, "Potential Use of Ambient-Cured Geopolymers for Intermediate Level Nuclear Waste Storage," *MRS Advances*, vol. 3, no. 20, pp. 1123–1131, Apr. 2018, doi: 10.1557/adv.2018.276.
- [114] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders," in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, pp. 19–47. doi: 10.1533/9781782422884.1.19.
- [115] N. Rakhimova, "Recent Advances in Alternative Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization: A Review," *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 689, Dec. 2022, doi: 10.3390/su15010689.
- [116] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, "Introduction to geopolymers," in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, pp. 1–11. doi: 10.1533/9781845696382.1.
- [117] Q. Zhong, M. Su, X. Tian, and H. Peng, "Workability and mechanical properties for GGBFS–MK geopolymer synthesis: influencing factor analysis and a mix design method," *Mater Struct*, vol. 56, no. 8, p. 144, Oct. 2023, doi: 10.1617/s11527-023-02232-7.
- [118] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, "Rheological Behavior of Alkali-Activated Metakaolin During Geopolymerization," in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, Eds., New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 225–238. doi: 10.1007/978-1-4614-3445-0_20.
- [119] Y. Reches, "A multi-scale review of the effects of gamma radiation on concrete," *Results in Materials*, vol. 2, p. 100039, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rinma.2019.100039.
- [120] P. Bouniol, B. Muzeau, and V. Dauvois, "Experimental evidence of the influence of iron on pore water radiolysis in cement-based materials," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 437, no. 1–3, pp. 208–215, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.018.
- [121] P. Bouniol and A. Aspart, "Disappearance of oxygen in concrete under irradiation: the role of peroxides in radiolysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 11, pp. 1669–1681, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00138-0.
- [122] N. Mobasher, S. A. Bernal, H. Kinoshita, C. A. Sharrad, and J. L. Provis, "Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 1563–1571, May 2015, doi: 10.1557/jmr.2014.404.
- [123] V. Cantarel, "Geopolymers and Their Potential Applications in the Nuclear Waste Management Field - A Bibliographical Study -," 2017, *Japan Atomic Energy Agency*. doi: 10.11484/jaea-review-2017-014.
- [124] E. Phillip, T. F. Choo, N. W. A. Khairuddin, and R. O. Abdel Rahman, "On the Sustainable Utilization of Geopolymers for Safe Management of Radioactive Waste: A Review," *Sustainability*, vol. 15, no. 2, p. 1117, Jan. 2023, doi: 10.3390/su15021117.
- [125] A. Rooses, P. Steins, A. Dannoux-Papin, D. Lambertin, A. Poulesquen, and F. Frizon, "Encapsulation of Mg–Zr alloy in metakaolin-based geopolymer," *Applied Clay Science*, vol. 73, pp. 86–92, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.09.023.
- [126] D. Lambertin, C. Boher, A. Dannoux-Papin, K. Galliez, A. Rooses, and F. Frizon, "Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, no. 1–3, pp. 311–315, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.044.
- [127] F. Chupin, A. Dannoux-Papin, Y. Ngono Ravache, and J.-B. d'Espinose De Lacaillerie, "Water content and porosity effect on hydrogen radiolytic yields of geopolymers," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 494, pp. 138–146, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.07.005.
- [128] D. A. Geddes, B. Walkley, C. L. Galliard, M. Hayes, S. A. Bernal, and J. L. Provis, "Effect of exposure of metakaolin-based geopolymer cements to gamma radiation," *J Am Ceram Soc.*, vol. 107, no. 7, pp. 4621–4630, Jul. 2024, doi: 10.1111/jace.19747.
- [129] M. L. Y. Yeoh *et al.*, "Mechanistic impacts of long-term gamma irradiation on physicochemical, structural, and mechanical stabilities of radiation-responsive geopolymer

- pastes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 407, p. 124805, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124805.
- [130] Q. Li *et al.*, “Immobilization of simulated radionuclide $^{133}\text{Cs}^+$ by fly ash-based geopolymer,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 325–331, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.049.
- [131] Z. Xu *et al.*, “Immobilization of strontium-loaded zeolite A by metakaolin based-geopolymer,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 5, pp. 4434–4439, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.092.
- [132] D. Nikezić and A. Jančićević, “Bulk etching rate of LR115 detectors,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 57, no. 2, pp. 275–278, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0969-8043(02)00109-4.
- [133] M. Komljenović, G. Tanasijević, N. Džunuzović, and J. L. Provis, “Immobilization of cesium with alkali-activated blast furnace slag,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 388, p. 121765, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121765.
- [134] L. Rubinjoni, S. Stanković, and B. Loncar, “The effect of ^{60}Co gamma irradiation on coal fly-ash geopolymer paste setting time,” *Nucl Technol Radiat Prot*, vol. 35, no. 2, pp. 150–153, 2020, doi: 10.2298/NTRP2002150R.
- [135] K. Janković, S. Stanković, D. Bojović, M. Stojanović, and L. Antić, “The influence of nano-silica and barite aggregate on properties of ultra high performance concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 126, pp. 147–156, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.026.
- [136] B. Nowakowski, “Influence of penetrating ionizing radiation on the curing of grouts and cement mortars,” *Building Science*, vol. 7, no. 4, pp. 271–276, Dec. 1972, doi: 10.1016/0007-3628(72)90009-6.
- [137] B. Nowakowski, “Admixtures of irradiated nuclei of crystals and their influence upon the hardening of plain cement,” *Building Science*, vol. 7, no. 4, pp. 277–285, Dec. 1972, doi: 10.1016/0007-3628(72)90010-2.
- [138] L. Rubinjoni, S. Stanković, and A. Jančićević, “Measuring geopolymer set times under ionizing radiation - advances in instruments and procedures,” in *PROCEEDINGS, X INTERNATIONAL CONFERENCE IcETran, East Sarajevo, B&H, 05 - 08.06.2023*, East Sarajevo: Society for ETRAN, 08.06 2023. [Online]. Available: https://www.etrans.rs/2023/02_E_PROCEEDINGS_ICETran_2023/IcETran23_RADOVI/NTI1.5.pdf
- [139] L. Rubinjoni, S. Stanković, and A. Jančićević, “Setting Time of Alkali-Activated Binders Exposed to ^{60}Co Gamma Radiation,” *Minerals*, vol. 15, no. 1, p. 25, Jan. 2025, doi: 10.3390/min15010025.

BIOGRAFIJA – Luka Rubinjoni

Luka Rubinjoni rođen je 31.7.1982. u Zemunu. Pohađao osnovne škole „Vlada Aksentijević“ i „Ivan Goran Kovačić“, i 6. beogradsku gimnaziju. Diplomске akademske studije završava 2009. godine na Biološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Opšta biologija, usmerenje Fiziologija životinja. Od 2011. do 2015. radi kao istraživač na Biološkom fakultetu BU, na Katedri za genetiku i evoluciju, i pomaže u realizaciji nastave na predmetu Evoluciona biologija. Školske 2016/2017. upisuje i završava master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine.

Školske 2017/2018. upisuje doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine. Od 2018. do 2022. angažovan je kao istraživač u Inovacionom centru TMF. Od 2023. godine zaposlen je u zvanju stručnog savetnika na Institutu za opštu i fizičku hemiju u Beogradu. U toku doktorskih studija na TMF pomagao je na realizaciji nastave na Katedri za tehničku fiziku, na predmetima Biofizika i Zaštita životne sredine od zračenja i buke. Oženjen je, otac dvoje dece. Odlično govori engleski jezik, služi se francuskim i italijanskim.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора LUKA RUBINJONI
Број индекса 4019 / 2014

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVO ALKALNO
AKTIVIRANIH VEŽIVA

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 30.6.2026.

Luka Rubinjoni

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора LUKA RUBINJANI

Број индекса 4019 / 2017

Студијски програм INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Наслов рада UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ALKALNO AKTIVIRANIH VEŠTIVA

Ментор PROF. DR AGO JANIČIJEVIĆ I DR SRAČUN STANKOVIĆ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 30.6.2026.

Luka Rubinjani

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ALKALNO
AKTIVIRANIH VEZIVA

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 30.6.2026.

Зубе Велекути