

Primjena nanomaterijala u glinenim kompozitima za zaštitu od prodora mikrovalnog zračenja

Brdarić Kosanović, Jelena

Doctoral thesis / Doktorski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:200877>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jelena Brdarić Kosanović

**PRIMJENA NANOMATERIJALA U
GLINENIM KOMPOZITIMA ZA ZAŠTITU OD
PRODORA MIKROVALNOG ZRAČENJA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Berislav Marković

izv. prof. dr. sc. Ivana Miličević

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Jelena Brdarić Kosanović

**APPLICATION OF NANOMATERIALS IN
CLAY COMPOSITES FOR PROTECTION
AGAINST MICROWAVE RADIATION
PENETRATION**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof. Berislav Marković, PhD

Assoc. prof. Ivana Miličević, PhD

Zagreb, 2023.



ODJEL ZA KEMIJU

Ova doktorska disertacija izrađena je na Odjelu za kemiju i Građevinskom i arhitektonskom fakultetu Osijek, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod vodstvom prof. dr. sc. Berislava Markovića i izv. prof. dr. sc. Ivane Miličević u sklopu Poslijediplomskog studija kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
GRAĐEVINSKI I ARHITEKTONSKI
FAKULTET OSIJEK



Z²GRADE

Rad je sufinanciran putem projekta „Razvoj i primjena građevinskih materijala za izgradnju zdravih zgrada: zaštita od neionizirajućeg zračenja – Z²GRADE“, KK.01.1.1.04.0105. Europskog fonda za regionalni razvoj, voditelja projekta prof. dr. sc. Damira Varevca.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Berislavu Markoviću i komentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Miličević koji su me vodili kroz studij, pomagali svojim savjetima, bili dostupni i na raspolaganju kada god mi je to bilo potrebno. Hvala vam na poticaju i svim dobronamjernim primjedbama u cilju ostvarivanja veće uspješnosti doktorskog rada. Bez vas ne bih uspjela.

Zahvalila bih mojoj obitelji koja mi je bila oslonac tijekom izrade disertacije, bodrila me i ohrabivala. Hvala vam na strpljenju, razumijevanju i ljubavi koju ste mi pružili. Bez vas ne bih postala ovo što sam danas.

I za kraj, zahvalila bih se svim profesorima, docentima, asistentima i kolegama Odjela za kemiju i Građevinskog i arhitektonskog fakulteta u Osijeku koji su mi pomogli na putu ostvarivanja svog cilja te svima onima koje nisam spomenula, a na neki način (svjesno ili nesvjesno) pomogli su u kreiranju ove doktorske disertacije.

Sadržaj

SAŽETAK	I
ABSTRACT.....	III
1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	4
2.1 Elektromagnetsko zračenje	4
2.1.1. Ionizirajuće zračenje	5
2.1.2. Neionizirajuće zračenje	6
2.2 Glina i glineni materijali.....	6
2.2.1. Glina kao građevinski materijal	7
2.2.2. Opeke danas	8
2.3. Izrada građevinskog materijala za zaštitu od elektromagnetskog zračenja	9
2.3.1. Višestjenčane ugljikove nanocjevčice	10
2.3.2. Lebdeći pepeo	15
2.3.3. Titanijev dioksid	19
2.3.4. Željezov(III) oksid	24
2.3.5. Antimonov(III) kositrov(IV) oksid	27
2.3.6. Cinkov ferit	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. Materijali	32
3.2. Priprema kompozitnih materijala	33
3.2.1. Priprema kompozitnih glinenih diskova	33
3.2.2. Priprema opeka	36
3.2. Metode ispitivanja materijala	37
3.3.1. Specifična površina	37
3.3.2. Termička ispitivanja	37
3.3.3. Morfologija čestica	37
3.3.4. Fazna analiza	37
3.3.5. Kemijska i mineraloška analiza	38
3.3.6. Mjerenje prodora mikrovalnog zračenja	38
3.4. Fizikalno-mehanička ispitivanja kompozitnih materijala	41
3.4.1. Toplinska vodljivost	41
3.4.2. Vodoupojnost	42
3.4.3. Tlačna čvrstoća	42

4. REZULTATI I RASPRAVA	44
4.1. Ispitivanje materijala	44
4.1.1. Specifična površina	44
4.1.2. Termička ispitivanja	45
4.1.3. Morfologija čestica	48
4.1.4. Fazna analiza	50
4.1.5. Kemijska i mineraloška analiza	53
4.2. Ispitivanje elektromagnetskih svojstava	54
4.2.1. Glina	54
4.2.2. Dodatci glini	56
4.2.3. Dvokomponentni kompozitni materijali	59
4.2.4. Trokomponentni kompozitni materijali	70
4.3. Toplinska vodljivost	76
4.3.1. Glina	78
4.3.2. Kompozitni materijali	78
4.4. Ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava opeka	79
4.4.1. Vodupojnost	79
4.4.2. Tlačna čvrstoća	80
5. ZAKLJUČAK	81
6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	83
7. LITERATURNI IZVORI	85
8. DODATAK	V
8.1. Rentgenski difraktogrami	VII
8.2. Spektri elektromagnetskog zračenja	XI
8.3. Grafički prikazi toplinske vodljivosti	XXII
9. ŽIVOTOPIS	XXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PRIMJENA NANOMATERIJALA U GLINENIM KOMPOZITIMA ZA ZAŠTITU OD PRODORA MIKROVALNOG ZRAČENJA

Jelena Brdarić Kosanović

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica Cara Hadrijana 8/A, 31 000, Osijek

U ovom radu su ispitani glineni kompozitni materijali s obzirom na prodor mikrovalnog zračenja u frekventijskom području između 1,5 i 6,0 GHz, a koje se koristi za mobilnu telefoniju (2G – 5G). Nanomaterijali (lebdeći pepeo, titanijev dioksid različitih veličina čestica i faza, cinkov ferit, željezov(III) oksid, antimonov(III) kositrov(IV) oksid i višestjenčane ugljične nanocjevčice) koji su dodani u glinu, kao osnovni materijal, detaljno su okarakterizirani različitim fizikalnim i kemijskim metodama (specifična površina, termička svojstva, fazni sastav, morfologija, kemijski i mineraloški sastav). Ispitivanja prodora mikrovalnog zračenja spektralnim analizatorom provedena su na pečenim diskovima promjera 15 cm koji su izrađeni kao dvokomponentni glineni kompoziti s udjelom navedenih nanomaterijala od 1, 2, 3, 5 i 10 %. Prema dobivenim rezultatima pripremljene su trokomponentne smjese (titanijev dioksid s lebdećim pepelom i s antimonovim(III) kositrovim(IV) oksidom) te su i one ispitane. Određena je toplinska vodljivost svih dvokomponentnih i trokomponentnih kompozita. Kako bi bila ispitana upotrebljivost u građevinarstvu, izrađene su pune opeke od trokomponentnih smjesa te im je određena vodoupojnost i tlačna čvrstoća. Rezultati mjerenja pokazuju kako dodatak istraživanih nanomaterijala u glinu značajno smanjuje prodor u području mikrovalnog zračenja, a istovremeno poboljšava ispitana fizikalno–mehanička svojstva.

(128 stranica, 95 slika, 22 tablica, 96 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: prodor mikrovalnog zračenja / mobilna telefonija / nanomaterijali / spektralna analiza / građevinski materijali

Mentor: prof. dr. sc. Berislav Marković, izv. prof. dr. sc. Ivana Miličević

Rad prihvaćen: 6. prosinca 2023.

Ocjenitelji: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, PMF, Sveučilište u Zagrebu
prof. dr. sc. Vanja Mandrić, FERIT, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
dr. sc. Maja Dutour Sikirić, v. zn. sur., IRB, Zagreb

Zamjena: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki, PMF, Sveučilište u Zagrebu



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

APPLICATION OF NANOMATERIALS IN CLAY COMPOSITES FOR PROTECTION AGAINST MICROWAVE RADIATION PENETRATION

Jelena Brdarić Kosanović

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, 31 000, Osijek

In this thesis, clay composite materials were examined with regard to the penetration of microwave radiation in the frequency range between 1.5 and 6.0 GHz, which is used for mobile telephony (2G - 5G). Nanomaterials (fly ash, titanium dioxide of different particle sizes and phases, zinc ferrite, iron(III) oxide, antimony(III) tin(IV) oxide and multi-walled carbon nanotubes) added to clay, as the basic material, were characterized by physical and chemical methods (specific surface area, thermal properties, phase composition, morphology, chemical and mineralogical composition). Tests of the penetration of microwave radiation with a spectral analyzer were carried out on fired discs with a diameter of 15 cm, which were made as two-component clay composites having 1, 2, 3, 5 and 10 % of the mentioned nanomaterials. According to the obtained results, three-component mixtures (clay, titanium dioxide with fly ash and antimony tin oxide) were prepared and tested. The thermal conductivity of all two-component and three-component composites was determined. In order to test the applicability in construction, solid bricks were made from the three-component mixtures and their water absorption and compressive strength were determined. The results show that the addition of investigated nanomaterials to clay significantly reduces penetration in the area of microwave radiation, and at the same time improves the tested physical-mechanical properties.

(128 pages, 95 figures, 22 tables, 96 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: microwave radiation penetration / mobile telephony / nanomaterials / spectral analysis / civil engineering materials

Supervisor: Prof. Berislav Marković, PhD, Assoc. prof. Ivana Miličević, PhD

Thesis accepted: December, 6th, 2023.

Reviewers: Assoc. prof. Vladimir Stilinović, PhD, Faculty of Science, University of Zagreb
Prof. Vanja Mandrić, PhD, FERIT, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Maja Dutour Sikirić, PhD, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Substitute: Prof. Biserka Prugovečki, PhD, Faculty of Science, University of Zagreb

1. UVOD

Od nastanka Svemira prisutne su različite vrste prirodnog elektromagnetskog zračenja kao što su zračenje Sunca, UV zračenje, kozmičko zračenje, polarna svjetlost, magnetsko polje Zemlje, elektrostatičko polje atmosfere te svaka radioaktivna aktivnost svemira. S obzirom na sve širu upotrebu u različitim područjima primjene, u današnje vrijeme sve više pažnje posvećuje se i umjetnom elektromagnetskom zračenju, odnosno zračenju nastalom ljudskim djelovanjem¹⁻² Opće je poznata njegova primjena bez kojih je danas život gotovo nezamisliv kao što su mobilni, mikrovalne pećnice, zrakoplovi koji su vođeni radarskim valovima, televizori koji primaju elektromagnetske valove koje emitiraju radio postaje, bežične kamere, itd.³

S obzirom na sve veću izloženost čovjeka elektromagnetskom zračenju različitih frekvencija, počela je rasti i svijest o potencijalnim zdravstvenim problemima, osobito od 1990. godine pa sve do danas. Utjecaj elektromagnetskog zračenja na ljudsko zdravlje ovisi o više faktora kao što su frekvencija, intenzitet, vrijeme izloženosti te vrsta zračenja. Neke studije povezuju izloženost elektromagnetskom zračenju s poremećajima ljudskog zdravlja te pokazuju povećanu stopu neuroloških bolesti, leukemije, raka, tumora mozga i mnogih drugih zdravstvenih poteškoća.⁴

Ionizirajuće i neionizirajuće zračenje dvije su vrste elektromagnetskog zračenja koja se razlikuju po sposobnosti ioniziranja atoma i molekula. Zračenje visokih frekvencija iznad 10^{15} Hz i malih valnih duljina (manje od 100 nm) naziva se ionizirajućim. Takva vrsta zračenja posjeduje dovoljnu količinu energije kako bi izbacila elektrone iz vanjskog omotača atoma ili molekula te ih na taj način ionizira. Tu se ubrajaju rentgenske zrake, α , β , γ - zračenje i kozmičko zračenje. Ionizirajuće zračenje koristi se u medicini (liječenje raka, razne vrste dijagnostike), liječenju raka, industrijskim primjenama i znanstvenim istraživanjima, no predstavlja potencijalne zdravstvene rizike ako se nepravilno koristi ili se upotrebljava bez adekvatne zaštite. U područje neionizirajućeg zračenja ubraja se: radiofrekvencijsko (RF) zračenje, mikrovalno, infracrveno zračenje, vidljiva svjetlost i dio ultraljubičastog (UV) zračenja. Za razliku od ionizirajućeg, neionizirajuće zračenje je niskih frekvencija i velikih valnih duljina te nema dovoljnu energiju kako bi uzrokovalo izbacivanje elektrone iz atoma ili molekula. To znači da, umjesto stvaranja iona, uzrokuje prijelaze elektrona iz nižih na više energetske razine (ultraljubičasto i vidljivo područje spektra), apsorpcije u kemijskim vezama

unutar molekula (infracrveno zračenje) ili rotacije, odnosno vibracije molekula (mikrovalno zračenje). Dokazano je da je neionizirajuće zračenje manje štetno za žive organizme u usporedbi s ionizirajućim. Međutim, dugotrajna i intenzivna izloženost određenim oblicima neionizirajućeg zračenja, poput UV zračenja ili prekomjernog RF zračenja, ipak može imati štetne učinke na zdravlje.⁵ Za razliku od ionizirajućeg, istraživanja utjecaja neionizirajućeg zračenja su do nedavno bila zanemarljiva pa se zbog toga u posljednje vrijeme sve više pažnje posvećuje ispitivanjima kumulativnog utjecaja neionizirajućeg zračenja. Budući da ljudi provode većinu vremena u zatvorenim prostorima (građevinskim objektima) bilo u okviru radnog vremena ili izvan njega, a sve raširenija je primjena neionizirajućeg zračenja u mnogim područjima, svakako su interesantna istraživanja suvremenih građevinskih materijala kako bi se smanjio eventualni utjecaj takve vrste zračenja na ljudsko zdravlje.

U današnje vrijeme najčešći građevinski materijali, od kojih se izrađuju stambeni prostori su betoni i različite vrste opeka. Poznato je kako oni imaju svojstva visoke električne otpornosti te se kao takvi ne mogu koristiti u svrhu zaštite od elektromagnetskog zračenja. Zbog toga se istražuje način zaštite dodatkom različitih, vodljivih materijala u nosive konstrukcijske elemente (uglavnom betonske). Niz istraživanja je pokazao da dodatak vodljivih materijala (čelična vlakna, ugljična vlakna, punila na bazi metala, polimeri presvučeni metalom) rezultira poboljšanjem zaštite od elektromagnetskog zračenja.⁶⁻⁷ Novija istraživanja odnose se na pripremu kompozitnih materijala s nanočesticama kao što su ugljične nanocjevčice, titanijev dioksid, lebdeći pepeo i različiti feritni materijali.

Svrha ovog doktorskog bila je utvrditi koji nanomaterijali pružaju najbolju zaštitu od prodora mikrovalnog zračenja. Prema literaturi i dostupnim rezultatima istraživanja koja su rađena na betonima, najbolju zaštitu pružaju prethodno spomenute višestjenčane ugljične nanocjevčice (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT), lebdeći pepeo, titanijev dioksid, željezov(III) oksid, antimonov(III) kositrov(IV) oksid (ATO) i cinkov ferit. U literaturi dostupno je malo podataka o primjeni navedenih materijala u smjesi s glinom, to jest prilikom izrade glinenih opeka. Kako su i u današnje vrijeme opeke vrlo često upotrebljavani materijal, to je potaknulo istraživanja u okviru ovog doktorskog rada. Ispitivanja su provedena u frekvencijskom području mikrovalnog zračenja korištenog u mobilnoj telefoniji.

Ciljevi doktorske disertacije:

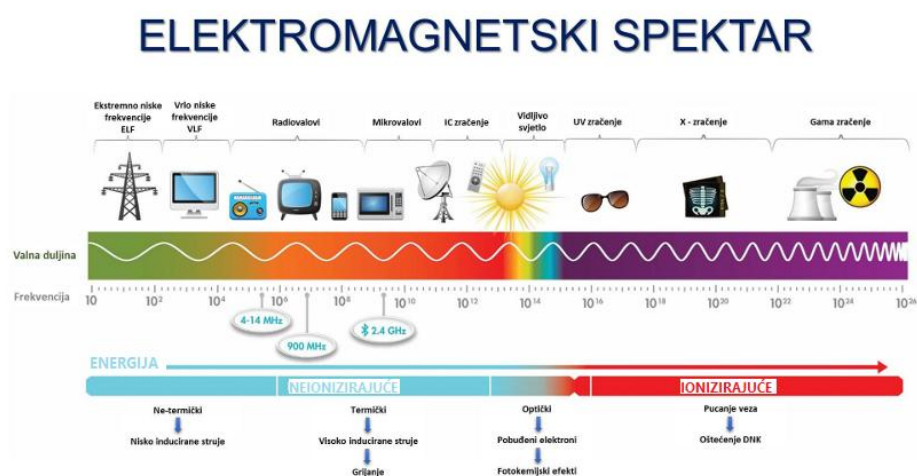
1. Određivanje kemijskog i mineraloškog sastava nanomaterijala i gline kao osnovnog materijala za pripremu kompozitnih smjesa;
2. Odabir nanomaterijala za pripremu dvokomponentnih kompozita (glina + nanomaterijal) nakon njihove karakterizacije;
3. Priprema diskova izrađenih od dvokomponentnih kompozita u svrhu ispitivanja prodora elektromagnetskog zračenja u rasponu od 1 do 6 GHz;
4. Priprava opeka od trokomponentnih kompozitnih smjesa gline s dva nanomaterijala koje su pokazali najbolje rezultate u prethodnim ispitivanjima;
5. Ispitivanje tlačne čvrstoće i vodoupojnosti kako bi se utvrdilo koji materijali bi se potencijalno mogli koristiti pri izradi elemenata konstrukcije za zaštitu od prodora mikrovalnog zračenja.

U skladu sa zadanim ciljevima postavljena je hipoteza kako će novopripravljene kompozitne smjese biti učinkovite u poboljšanju zaštite od prodora mikrovalnog zračenja.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Elektromagnetsko zračenje

Prema postavkama klasične fizike, elektromagnetsko zračenje (val) je pojava koja nastaje pri oscilaciji električnog naboja pri čemu nastaju međusobno okomito oscilirajuće električno i magnetsko polje koje se širi prostorom brzinom svjetlosti u smjeru okomitom na ravnine električnog i magnetskog vektora. Takav elektromagnetski val karakteriziraju njegov intenzitet (amplituda) i frekvencija, ν odnosno valna duljina, λ ($\lambda = c / \nu$). Kvantomehanički opis kaže da je elektromagnetski val gibanje fotona energije $h\nu$ i linearnog impulsa $p = E / c$. Elektromagnetsko zračenje oslobađa se u obliku fotona, odnosno snopova svjetlosne energije (kvantovi svjetlosti) koji putuju brzinom svjetlosti kao kvantizirani harmonijski valovi. Elektromagnetski spektar (slika 1) obuhvaća sve vrste elektromagnetskih valova te ga na temelju valne duljine (ili frekvencije) možemo podijeliti na područja: radiovalovi (najvećih valnih duljina i najnižih frekvencija), mikrovalno zračenje, infracrveno (IR), vidljivo, ultraljubičasto (UV), rentgensko (X) zračenje i gama zračenje (najmanje valne duljine i najviše frekvencije).⁸⁻⁹ Posjedujući različitu količinu energije interakcija elektromagnetskog zračenja različitih područja elektromagnetskog spektra s materijom također je različita. Elektromagnetska zračenja velikih energija (gama, X i dio UV zračenja) dovodi do izbacivanja elektrona iz atoma (ionizacije) dok zračenja većih valnih duljina ne posjeduju dovoljnu energiju pa je osnovna podjela elektromagnetskog zračenja na ionizirajuće i neionizirajuće.



Slika 1. Elektromagnetski spektar. Konstruirano prema ref. 10.

Poznato je da također da različita područja unutar elektromagnetskog spektra zračenja imaju više ili manje značajan utjecaj na ljude i ostala živa bića.

2.1.1. Ionizirajuće zračenje

Ionizirajuće zračenje odnosi se na bilo koji oblik zračenja koji nosi dovoljno energije da ukloni elektrone iz atoma, što rezultira stvaranjem iona (ionizacija). Sastoji se od visokoenergetskih čestica ili elektromagnetskih valova koji mogu uzrokovati značajna oštećenja bioloških tkiva i materijala. Ionizirajuće zračenje može biti prirodno, kao što je zračenje iz svemira i radioaktivni elementi koji se nalaze u Zemljinoj kori, ili može biti umjetno proizvedeno ljudskim aktivnostima, kao što su medicinski postupci (rentgenske snimke i kompjutorizirana tomografija – CT) i proizvodnja nuklearne energije. Prema istraživanjima iz 1999. godine, štetni učinci ionizirajućeg zračenja na žive organizme prvenstveno su posljedica njegove sposobnosti višestrukih strukturnih oštećenja stanica i DNA.¹¹ Kada ionizirajuće zračenje stupa u interakciju sa stanicama, može uzrokovati ionizaciju molekula, stvaranje slobodnih radikala i različiti oblici oštećenja stanica. Visoke doze ionizirajućeg zračenja mogu dovesti do akutne radijacijske bolesti, dok kronična izloženost ili niže doze tijekom duljeg razdoblja mogu povećati rizik od raka i genetskih mutacija. Stoga su rađena mnoga istraživanja kako bi se smanjila količina ionizirajućeg zračenja. Dodatkom titanijevog dioksida (masenih udjela u rasponu od 0 %, 2 %, 4 %, 6 % do 8 %) u beton, uočeno je kako su povećani zaštitni učinci od γ -zračenja. Prema literaturi, zaštita se povećava s povećanjem masenog udjela titanijevog dioksida.¹² Dodatak nano silicija u betone također je pokazao povećanu zaštitu od utjecaja rentgenskih i γ -zraka. Osim toga, poboljšao je i fizikalna i mehanička svojstva betona.¹³ Važno je napomenuti da, iako ionizirajuće zračenje može biti opasno, postoje mnoge korisne primjene u medicini, industriji i istraživanju. Terapija zračenjem, na primjer, koristi pažljivo kontrolirane doze ionizirajućeg zračenja za liječenje raka ciljanjem i uništavanjem stanica raka.

2.1.2. Neionizirajuće zračenje

Neionizirajuće zračenje odnosi se na vrstu elektromagnetskog zračenja koje nema dovoljno energije za izbacivanje elektrona iz atomskih ili molekulskih orbitala te se po tome razlikuje od ionizirajućeg zračenja. U područje neionizirajućeg zračenja ubrajaju se valovi niskih frekvencija (Extremely Low Frequency - ELF), radio valovi, mikrovalovi, vidljiva svjetlost te veći dio ultraljubičastog (UV) područja. Važno je napomenuti da, iako se neionizirajuće zračenje općenito smatra manje štetnim od ionizirajućeg zračenja, neki specifični izvori i uvjeti izloženosti ipak mogu predstavljati rizik. Produljena izloženost intenzivnom UV zračenju Sunca može dovesti do oštećenja kože i povećati rizik od raka kože. Opće je poznato da se, na primjer od UV zračenja štitimo primjenom različitih sredstava za zaštitu kože (kreme za sunčanje i ostala sredstva) koja sadrže kemijske spojeve i nanočestice koje apsorbiraju zračenje određenih valnih duljina (300 – 400 nm).

2.2. Glina i glineni materijali

Gline su prirodni, alumosilikatni materijali koji nastaju raspadanjem sedimentnih stijena (najčešće glinenci / feldspati) koji sadrže više vrsta minerala. Najvažniji minerali u glinama su kaolinit, ilit (hidroliskun), montmorilonit i neki drugi alumosilikati. Uz navedene, gotovo uvijek dolaze i sporedni sastojci, prvenstveno kvarc te rjeđe cirkonijevi oksidi, apatit i drugi. Vrlo često, gline sadrže i razne okside željeza koji im daju crvenkastosmeđu boju.

Općenito, gline se mogu podijeliti prema sadržaju određenih minerala, one u kojima je pretežno prisutna samo jedna vrsta minerala nazivaju se monomineralnim glinama, a one u kojima se nalazi smjesa dva ili više minerala nazivaju se polimineralnim glinama. Tako se u literaturi, prema mineralnom sastavu¹⁴ razlikuje nekoliko osnovnih vrsta gline:

- porculanska glina – sadrži pretežno kaolinit te se koristi kao sirovina za dobivanje porculana (najfinijeg keramičkog materijala),
- laporasta glina – najčešće je sive boje, sadrži visoki udio raznih primjesa,
- ilovača – gline s većim sadržajem kvarcnog pijeska (najčešće žućkaste ili crvenkaste boje),
- lončarska glina – sličnog sastava kao i porculanska, ali s većim udjelom primjesa te njena boja varira od bijele, preko sive do crvenkaste,
- opekarska glina – sadrži relativno mali postotak kaolinita, ali je pogodna kao sirovina za izradu opekarskim elemenata jer je dovoljno obradiva (plastična).

Ljudi su, upravo zbog široke dostupnosti u prirodi i raznovrsnosti svojstava upotrebljavali glinu i glinene materijale još od pradavnih vremena za raznoliku primjenu. Tako su, na primjer, kolibe od pruća počeli oblagati glinom zbog prihvatljivijeg i ugodnijeg načina boravka u njima s obzirom kako su uočili da, pod utjecajem topline očvrstne i stvara dodatni izolacijski sloj na zidovima koliba. Također, počeli su ju koristiti kao materijal za izradu raznovrsnog posuđa. Glina, kao prirodni i širokodostupni materijal u uporabi je, prema arheološkim podacima, već od 14 000 godina p.K.¹⁵

2.2.1. Glina kao građevinski materijal

Glinene opeke bile su među prvim umjetnim materijalima koje su ljudi upotrebljavali za gradnju, a koje su se pokazale jednostavnima za proizvodnju, otpornima i izdržljivima, što potvrđuju brojni primjeri koji se mogu vidjeti diljem svijeta, a koji su izdržali stoljeća teških klimatskih uvjeta i ratova. Metode stvrdnjavanja razvijale su se od sušenja na suncu do pečenja u industrijskim pećima što je omogućilo povećanje čvrstoće i izdržljivosti. Povjesničari nisu sa sigurnošću mogli ustanoviti točno vrijeme pojavljivanja glinene opeke kao građevinskog materijala. Jedna od teorija pretpostavlja kako su najstarije glinene opeke korištene za izgradnju Babilona i da su stare oko 6 000 godina.¹⁶⁻¹⁷ Ovakva vrsta opeka izrađivana je punjenjem u kalupe te sušena na suncu. Postoji nekoliko teorija koje definiraju period kada se opeka počela peći na povišenim temperaturama. Prema nekima, pečena se opeka pojavila slučajno još u Mezopotamiji (Babilon) kada je, nakon požara opeka pokazivala poboljšana svojstva nakon izloženosti povišenoj temperaturi te su ju, kao takvu počeli koristiti.¹⁸ Za razliku od takvih, slučajnih otkrića, sa sigurnošću je utvrđeno da su pečenu opeku koristili stari Rimljani koji su proces pečenja opeke proširili po cijeloj Europi.¹⁹ Primjerci rimskih opeka pronađeni su i u Osijeku te to potvrđuje raširenost uporabe pečenih opeka za gradnju umjesto skuplje, kamene gradnje te velike dostupnosti i jednostavnosti upotrebe.²⁰ Arheološki nalazi pokazuju da su se opeke izrađivale u različitim širinama i duljinama s podjednakom visinom od 5,5 cm. Uvriježeno je mišljenje kako su takve opeke bile prethodnici današnjoj opeci normalnog formata 12 × 25 × 6,5 cm. Prije otprilike stotinu godina dizajnirani su prvi strojevi za izradu opeka koji su zamijenili njihovu višestoljetnu ručnu izradu. Nakon toga (od 1858. godine) uvedena je kontinuirana peć koja je omogućila povezivanje svih procesa same izrade i pečenja glinenih opeka, tzv. Hoffmanova peć.²¹ Danas

se glinene opeke proizvode u brojnim varijantama što se tiče izgleda i dimenzija s ciljem dobivanja što ekonomičnijeg i energetski učinkovitijeg proizvoda.

2.2.2. Opeke danas

U suvremenom građevinarstvu razlikuje se sedam osnovnih vrsta opeka koje se kategoriziraju s obzirom na materijale od kojih se izrađuju i na način proizvodnje:

1. Pečene glinene opeke – proizvode se od gline te se, nakon oblikovanja u kalupima i sušenja peku na povišenoj temperaturi (~ 800 – 900 °C). Osim klasične, pune opeke dimenzija $12 \times 25 \times 6,5$ cm (Š × D × V) proizvode se i mnoge vrste opeka različitih dimenzija i profila.
2. Opeke sušene na suncu („blatne“ opeke ili adobe) – u mnogim dijelovima svijeta i dan danas izrađuju se u kalupima i suše na suncu, no takva vrsta opeke je, po svojim fizikalnim i mehaničkim svojstvima lošija u odnosu na pečenu glinenu opeku.
3. Silikatne opeke – izrađuju se uglavnom od smjese kvarcnog pijeska (SiO_2), lebdećeg pepela i vapna (CaO). Takva smjesa materijala puni se u kalupe pod tlakom od 31,5 – 63 MPa. Zatim se opeke stavljaju u autoklav i tretiraju vodenom parom pod tlakom od 0,85 – 1,6 MPa tijekom 6 – 12 sati. Takve opeke imaju nekoliko prednosti u odnosu na klasične, pečene glinene opeke kao, na primjer, dodatkom različitih minerala mogu imati različitu boju, jednakih su dimenzija, manje je potrebno morta tijekom izgradnje, podnose visoke tlačne čvrstoće. Zato se često koriste za izgradnju nosećih dijelova zgrada i/ili kao ukrasne obloge.
4. Inženjerske opeke – izrađuju se u osnovi od gline s dodatkom drugih materijala. Karakteristični su po poboljšanoj čvrstoći i otpornosti na vanjske utjecaje (kiša, smrzavanje, visoka temperatura). Peku se na vrlo visokim temperaturama nakon čega postaju tvrde kao čelik. Odlikuju se malim porozitetom te se koriste za izgradnju građevinskih objekata koji zahtijevaju vrlo visoku otpornost na vodu i smrzavanje.
5. Betonske opeke – izrađuju se ulijevanjem betona u kalupe. Mogu se koristiti kao zamjena za glinene opeke, pogotovo za izradu u vanjskim prostorima, na primjer, za izradu fasada, ograda i estetske urbane radove. Zbog njihove trajnosti, betonske opeke mogu se koristiti za gotovo sve konstrukcijske radove osim onih ispod zemlje jer su porozne.

6. Glinene opeke s dodatkom lebdećeg pepela – proizvode se od gline s dodatkom značajnog udjela lebdećeg pepela i peku se na temperaturi 1 000 °C. Takva vrsta opeka ponekad se naziva „samocementirajućima“ zbog visokog udjela CaO koji reagira kad se izloži vlazi. Prednost im je što su značajno lakše od glinenih ili betonskih opeka, ali, zbog kemijske reakcije CaO može doći do njihovog pucanja.
7. Refraktorne (vatrootporne) opeke – pripremaju se na visokim temperaturama i najčešće sadrže SiO₂ i Al₂O₃, a često se za njihovu izradu koriste magnezit (MgCO₃) i kromit (FeCr₂O₄). Takve opeke podnose izrazito visoke temperature (preko 2 000 °C) te se koriste za oblaganje mjesta koja su izložena direktnom plamenu (industrijske peći, dimnjaci, itd).²²

2.3. Izrada građevinskog materijala za zaštitu od elektromagnetskog zračenja

Pogodne primjese korištene za izradu građevinskih materijala uključuju metale, ugljične materijale, keramiku, cement ili betone, vodljive polimere ili neke druge kompozitne materijale.²³ Najčešće se koriste metali i ugljični materijali zbog visoke vodljivosti i interakcije s električnim poljem koje nastaje uslijed zračenja. Što se metala tiče, već se duže vrijeme koriste kao zaštita od elektromagnetskog zračenja u obliku dodataka smjesi (aluminijски lim koji se koristi za izradu elektroničkih kućišta) ili kao površinski sloj (gdje se idealnim metalom za takvu vrstu primjene smatra nikal nanosen galvanizacijom zbog svojih feromagnetskih i vodljivih svojstava). Feromagnetski metali, pogotovo u sastavu nekih legura dobro apsorbiraju elektromagnetsko zračenje, međutim zbog velike gustoće nisu najpogodniji za upotrebu. Sinergija magnetske legure i vodljivog nemagnetskog materijala (ugljika) je učinkovita. Na primjer, čestice magnetske legure (FeNi) obložene ugljičnim nanocjevčicama učinkovitije su od samih čestica magnetske legure ili samih ugljičnih nanocijevi kao punila u kompozitu polimerne matrice.²⁴ Ugljični materijali kao što su, na primjer koks, grafit, grafen, ugljična vlakna, nanovlakna te ugljične nanocijevi nisu samo električki vodljivi, već su i dobri apsorberi elektromagnetskog zračenja u širokom frekvencijskom području. Različite vrste ugljičnih materijala uvelike se razlikuju po vodljivosti, strukturi, morfologiji i cijeni.²³

Keramički i cementni materijali manje su učinkoviti, ali ioni prisutni u njihovoj strukturi također mogu međudjelovati s električnim poljem koje nastaje uslijed zračenja. Keramika je materijal koji se rjeđe koristi kao zaštita od elektromagnetskog zračenja u usporedbi s

metalnim ili ugljičnim materijalima. To je uglavnom zbog njene relativno male vodljivosti. Među keramikom, metalni karbidi (npr. silicijev karbid i titanijev karbid) relativno su atraktivni jer pokazuju određeni stupanj vodljivosti. Slično magnetskim metalima, magnetska keramika vrlo je učinkovita za zaštitu zbog apsorpcije. Primjeri su željezov(II,III) oksid (Fe_3O_4 , također poznat kao magnetit)²⁵⁻²⁸ i niklov ferit (NiFe_2O_4)²⁹, koji su ferimagneti. S obzirom kako je magnetska keramika (u odnosu na magnetske metale) otporna na koroziju, kao takva privlači puno više pažnje. Stoga je sinergijska uporaba Fe_3O_4 i vodljive komponente učinkovita. Tipična keramika je neučinkovita za EM zaštitu zbog svoje neadekvatne vodljivosti, polarizabilnosti i magnetskog karaktera stoga istraživanje keramike za zaštitu uglavnom uključuje keramičko-ugljične ili keramičko-metalne kompozite. Cement pomiješan s vodom poznat je kao cementna pasta. Mort je kompozitni materijal sastavljen od cementa, vode i sitnog agregata (najčešće pijesak). Beton je kompozitni materijal sastavljen od cementa, vode, sitnog i krupnog agregata i dodataka. Sitni agregat (pijesak) su zrna agregata frakcije 0 do 4 mm, dok je krupni agregat (šljunak) veličine zrna iznad 4 mm. Agregati su ojačanja koja služe i za smanjenje skupljanja pri sušenju, a krupniji povećava čvrstoću betona. Mort i beton su inače neučinkoviti za zaštitu od elektromagnetskog zračenja, ali uz dodatak određenih materijala može se značajno poboljšati njihova zaštita, prvenstveno vodljiva kratka vlakna (npr. ugljična vlakna, ugljične nanocijevi i čelična vlakna) i vodljive čestice (npr. koks, čađa, grafit, grafen i nikal). Druga vrsta dodatka koja se koristi za poboljšanje zaštite su čestice lebdećeg pepela koji sadrži Fe_2O_3 , a ujedno je i ekonomski i ekološki prihvatljiv materijal.³⁰

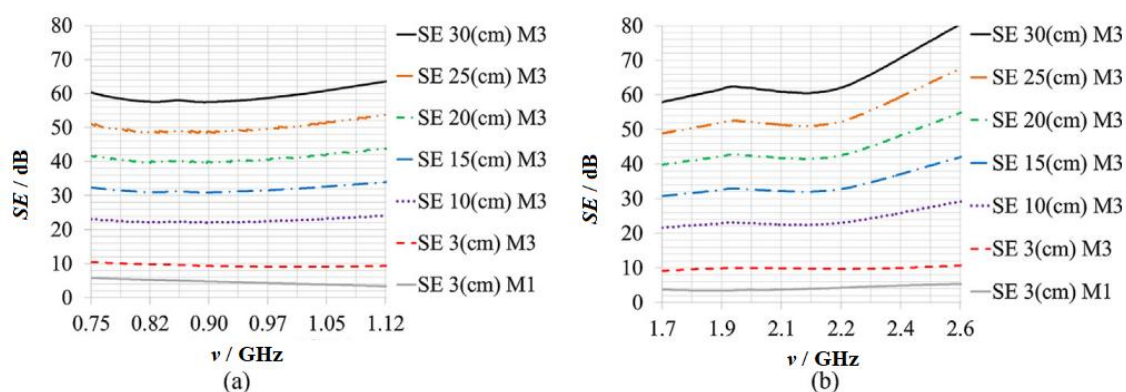
Najmanje učinkoviti od spomenutih su polimeri, osim ako su vodljivi. Općenito, za bilo koju vrstu materijala prisutnost magnetskih svojstava doprinosi zaštiti od zračenja zbog interakcije s magnetskim poljem tijekom zračenja.

U daljnjem pregledu, detaljnije je prikazan literaturni pregled primjene materijala za smanjenje prodora neionizirajućeg elektromagnetskog zračenja koji su korišteni kao dodatci glini u ovoj disertaciji.

2.3.1. Višestjenčane ugljične nanocijevčice

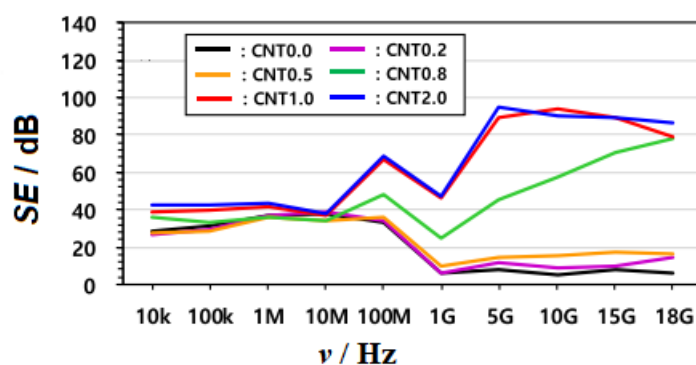
Ugljične nanocijevčice (Carbon Nanotubes, CNT) alotropska su modifikacija ugljika u kojoj su atomi ugljika povezani u mrežu šesterokuta (kao u grafenu) koja čini oplošje valjka promjera nekoliko nanometara. To su cilindrične molekule koje se sastoje od heksagonalnog

rasporeda sp^2 hibridiziranih atoma ugljika. Prema istraživanjima, ugljične nanočestice, zbog velikog omjera duljina / promjera, velike čvrstoće i fleksibilnosti, male gustoće te visoke električne i toplinske vodljivosti čine se idealnim kao punilo građevinskih materijala.³¹ Postoje dvije vrste ugljičnih nanocjevčica: jednostjenčane ugljične nanocjevčice (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) i višestjenčane ugljične nanocjevčice (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT). Uspoređujući ove dvije vrste, MWCNT pokazuju bolju učinkovitost zaštite nego SWCNT tako da su one korištene kao dodatak betonu. Učinkovitost zaštite mjerena je u rasponu frekvencija od 0,75 – 2,6 GHz te je zaključeno da, što je deblji zid (3 – 30 cm) ojačan ugljičnim nanocjevčicama, to je zaštita bolja.³² Kako se može i uočiti, sve se više istraživanja fokusira na područje mobilne telefonije. Rađena su istraživanja dodatka 2 i 3 % ugljičnih nanocjevčica u betone kako bi se povećala električna vodljivost, a ujedno i povećala zaštita od elektromagnetskog zračenja. Dielektrična svojstva betonskih kompozita s ugljičnim nanocjevčicama istraživana je u frekvencijskom području od 0,75 – 1,12 GHz i 1,7 – 2,6 GHz.³³⁻³⁴ Analiza je bila usmjerena na učinkovitost zaštite (Shielding Efficiency, SE) od elektromagnetskog zračenja, odnosno na svojstva apsorpcije proizvedenih kompozita. Na slici 2 dana je ovisnost SE s povećanjem debljine zida uzoraka s dodatkom 3 % MWCNT (M3) u frekvencijskom području od 0,75 – 1,12 GHz i 1,7 – 2,6 GHz. Radi usporedbe, navedeni su i rezultati mjerenja SE za beton bez dodatka (M1). Lako je uočljivo kako povećanje debljine zida igra važnu ulogu u slabljenju elektromagnetskog polja. Učinkovitost zaštite (SE) iznad 50 dB postignuta je za zid debljine 25 i 30 cm izrađen od betona s dodatkom 3 % MWCNT (M3).



Slika 2. Izračunate vrijednosti učinkovitosti zaštite (SE) betonskih kompozita s dodatkom 3 % MWCNT (M3) i usporedba s betonom bez dodatka (M1) u frekvencijskom području od 0,75 do 1,12 GHz (a) i od 1,7 do 2,6 GHz (b). Konstruirano prema ref. 34.

Jung i suradnici³⁵ istraživali su učinkovitost zaštite u frekvencijskom rasponu od 10 kHz do 18 GHz za različite masene udjele ugljičnih nanocjevčica u betonu: 0,2 % (CNT0.2), 0,4 % (CNT0.4), 0,8 % (CNT0.8), 1,0 % (CNT1.0) i 2,0 % (CNT2.0). Radi usporedbe, navedene su i izračunate vrijednosti za *SE* za beton bez dodatka (CNT0.0). Kao što je i za očekivati, beton s najvećim masenim udjelom MWCNT (CNT2.0) pokazao je najbolju zaštitu od elektromagnetskog zračenja. Treba napomenuti kako i beton s udjelom MWCNT od 1 % (CNT1.0) pokazuje vrlo sličnu zaštitu (slika 3). Tako dobivene rezultate istraživači pripisuju postizanjem perkolacijskog praga (dolazi do značajnog povećanja vodljivosti) već i s dodatkom 1 % MWCNT. Iako su maseni udjeli MWCNT relativno mali i takav beton pokazao je izvrsnu učinkovitost u pogledu elektromagnetske zaštite.



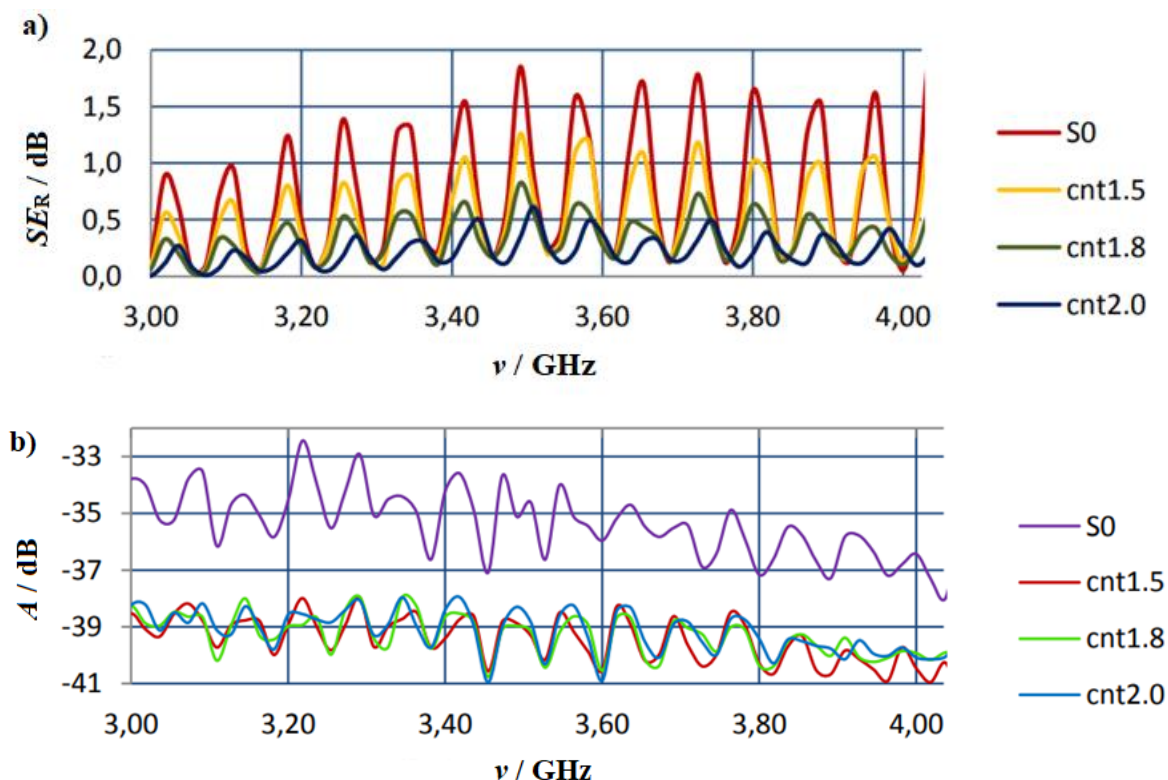
Slika 3. Izračunate vrijednosti učinkovitosti zaštite (*SE*) betona s dodatkom različitih udjela MWCNT: CNT0.0 (referentni uzorak betona bez dodatka MWCNT), CNT0.2 (0,2 %), CNT0.5 (0,5 %), CNT0.8 (0,8 %), CNT1.0 (1,0 %) i CNT2.0 (2,0 %) u frekvencijskom području od 10 kHz do 18 GHz. Konstruirano prema ref. 35.

U frekvencijskom području od 1 – 5 GHz, postignuta je zaštita od 6,31 – 8,42 dB za referentni uzorak betona debljine oko 20 cm (CNT0.0). Za uzorak betona koji sadrži dodatak 0,2 % MWCNT (CNT0.2), u frekvencijskom području od 1 – 5 GHz, postignuta je zaštita od 6,06 – 11,77 dB. Dodatkom 0,5 % MWCNT-a (CNT0.5) betonu postignuta je zaštita od 9,64 – 14,74 dB. Daljnji porast udjela MWCNT-a rezultirao je naglim povećanjem zaštite, tako da je dodatak 1 % MWCNT (CNT1.0) doveo do povećanja zaštite od 46,15 do 89,62 dB. Dodatak 2 % MWCNT-a (CNT2.0) doveo je do blagog porasta na 47,52 – 94,50 dB (tablica 1). Na frekvenciji od 1 GHz najveća zaštita materijala ostvarena je refleksijom dok je na višim frekvencijama gotovo sva zaštita od elektromagnetskog zračenja ostvarena apsorpcijom.

Tablica 1. Izračunate vrijednosti učinkovitosti zaštite (SE) betona s dodatkom različitih udjela MWCNT: CNT0.0 (referentni uzorak betona bez dodatka MWCNT), CNT0.2 (0,2 %), CNT0.5 (0,5 %), CNT0.8 (0,8 %), CNT1.0 (1,0 %) i CNT2.0 (2,0 %) pri frekvencijama od 1 i 5 GHz. Konstruirano prema ref. 35.

w (MWCNT) / %	SE / dB		\overline{SE} / dB
	1 GHz	5 GHz	
0	6,31	8,42	7,36
0,2	6,06	11,77	8,92
0,5	9,64	14,74	13,19
0,8	25,18	46,02	35,6
1	46,15	89,62	67,88
2	47,52	94,50	71,01

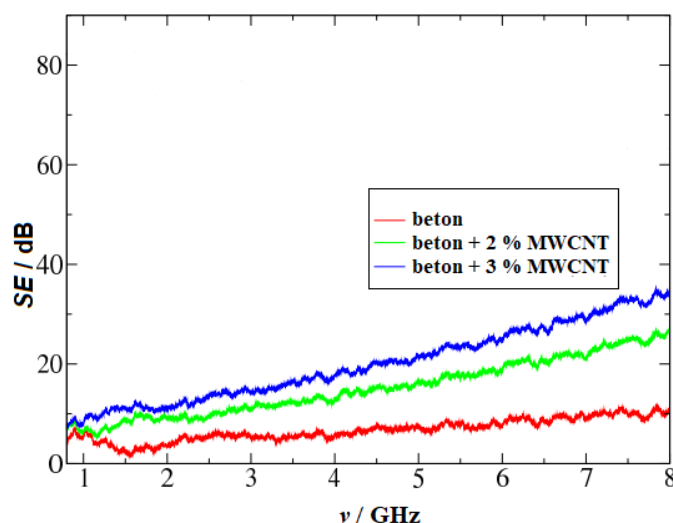
Rađena su i istraživanja dodatka MWCNT u betone u tri različita masena udjela: 1,5 % (cnt1.5), 1,8 % (cnt1.8) i 2 % (cnt2.0) u frekvencijskom rasponu od 2,4 – 4,0 GHz. Radi usporedbe, navedeni su i rezultati mjerenja refleksije, SE_R za beton bez dodatka (S_0).³⁶ Prema slici 4a gdje je prikazana vrijednost refleksije, može se zaključiti kako sva tri uzorka MWCNT pokazuju slične refleksijske vrijednosti prilikom mjerenja zaštite od prodora mikrovalnog zračenja, no ipak postoje određena odstupanja kada su ispitivani 1,5 i 1,8 % MWCNT koji pokazuju najveću refleksiju od 1,257 dB, odnosno 0,823 dB na frekvenciji 3,49 GHz dok je dodatak 2 % MWCNT postigao najmanju refleksiju na 3,51 GHz od 0,612 dB. Uspoređujući apsorpcijske vrijednosti (Slika 4b) spomenutih uzoraka kao i referentnog uzorka, uočeno je kako najbolju zaštitu pokazuju uzorci koji sadrže 2 % MWCNT jer njihova zaštita na frekvenciji od 3,45 GHz iznosi čak 40,78 dB dok su uzorci koji sadrže 1,8 i 1,5 % pokazali nešto lošiju zaštitu. Zaključeno je kako dodatak MWCNT dovodi do povećanja apsorpcije, odnosno smanjenja refleksije.



Slika 4. Prikaz izmjerne a) refleksije (SE_R) i b) apsorpcije betona bez dodatka (S) i uz dodatak višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) u tri različita masena udjela: 1,5 % (cnt1.5), 1,8 % (cnt 1.8) i 2 % (cnt2.0) u frekvencijskom rasponu od 3,0 – 4,0 GHz. Konstruirano prema ref. 36.

Kako su dosadašnja istraživanja na betonima pokazala pozitivne rezultate dodatka MWCNT u povećanju zaštite od elektromagnetskog zračenja, Micheli i suradnici³⁷ provodili su ispitivanja zaštite u većem frekvencijskom rasponu od do sada spomenutog. Učinkovitost zaštite betonskog kompozita ojačanog ugljičnim nanocjevčicama analizirana je pomoću reverberacijske (odječne) komore. Frekvencijski pojas istraživanja bio je od 0,8 – 8 GHz, a maseni udjeli MWCNT-a iznosili su 0 %, 2 % i 3 %. Prema njihovim rezultatima, 3 % dodatka MWCNT u beton debljine oko 30 mm postiže učinkovitost zaštite veću od 15 dB na oko 2 GHz (frekvencija mobilne telefonije) i 30 dB na 8 GHz (slika 5). Beton s dodatkom 2 % MWCNT prikazuje učinkovitost zaštite nešto malo manju od 15 dB na 2 GHz te oko 25 dB na frekvenciji od 8 GHz dok je referentni uzorak betona pokazao zaštitu od samo 10 dB na istim frekvencijama. Prema dobivenim rezultatima, autori predlažu uporabu betona ojačanog

MWCNT u građevinskim konstrukcijama kao materijal koji bi smanjio prodor elektromagnetskog zračenja.



Slika 5. Izračunate vrijednosti učinkovitosti zaštite SE od elektromagnetskog zračenja betona bez dodatka kao i s dodatkom 2 % i 3 % MWCNT u betone u frekvencijskom području od 0,8 – 8 GHz. Konstruirano prema ref. 37.

Upotreba ugljičnih nanocijevi za armiranje betonskih kompozita je zacijelo od interesa za civilne i vojne inženjerske primjene gdje je potrebna učinkovita zaštita od elektromagnetskog zračenja. Osim zaštite od elektromagnetskog zračenja, dodatak MWCNT u betone poboljšava tlačnu i vlačnu čvrstoću betona. Istraživači su utvrdili kako, dodatkom MWCNT u beton u masenom udjelu od samo 0,015 % uzrokuje povećanje tlačne čvrstoće za 2,75 %, a vlačne čvrstoće za čak 30 %. Povećanjem masenog udjela MWCNT (0,045 %) uzrokuje povećanje tlačne čvrstoće od čak 27 %, a vlačne čvrstoće od 66 %.³⁸

2.3.2. Lebdeći pepeo

Lebdeći pepeo je vrsta finog praha koji nastaje kao nusprodukt izgaranja ugljena u elektranama. Sastoji se od malih, sferičnih čestica koji se, zajedno s dimnim plinovima, odlaže u komore za izgaranje. Primarno se sastoji od silicijevog dioksida (SiO_2), aluminijevog oksida (Al_2O_3) i željezovog(III) oksida (Fe_2O_3) zajedno s drugim spojevima elemenata u tragovima prisutnim u ugljenu. Sastav lebdećeg pepela može varirati ovisno o vrsti ugljena

koji se koristi i uvjetima izgaranja. Postoje dvije vrste lebdećeg pepela: klasa F i klasa C. Lebdeći pepeo klase F proizvodi se izgaranjem antracita ili bitumenskog ugljena, dok se pepeo klase C dobiva iz subbituminoznog ili lignitnog ugljena. Glavna razlika između ove dvije vrste je u njihovom kemijskom sastavu i reaktivnosti.³⁹ Obično se koristi kao djelomična zamjena za cement u proizvodnji betona i cementnih materijala. Dodatak lebdećeg pepela betonu može poboljšati njegovu obradivost, smanjiti potrebu za vodom, poboljšati čvrstoću i trajnost te smanjiti toplinu hidratacije. Nadalje, može se koristiti u proizvodnji opeka, blokova i drugih građevinskih materijala. Ima pucolanska svojstva, što znači da može reagirati s kalcijevim hidroksidom u prisutnosti vode i formirati cementne spojeve pridonoseći čvrstoći i učinku ovih materijala.⁴⁰ Osim toga, lebdeći pepeo se koristi za stabilizaciju i skrućivanje opasnog i toksičnog otpada, kao dodatak tlu u poljoprivredi i kao komponenta u proizvodnji geopolimernih materijala. Ispravno rukovanje, metode odlaganja i korištenja ključne su za ublažavanje potencijalnih rizika za okoliš povezanih s njegovim skladištenjem i oslobađanjem elemenata u tragovima. Upravo zbog toga, njegova upotreba u građevinarstvu, u različitim primjenama pa i kao materijala za sprječavanje prodora elektromagnetskog zračenja mogla bi uvelike riješiti problem njegova zbrinjavanja.

Znanstvenici su istraživali utjecaj lebdećeg pepela na apsorpciju γ -zračenja u različitim masenim udjelima dodatka pepela (10 %, 20 %, 30 %, 40 % i 50 %) u glinu. Uzorci su ozračeni fotonima emitiranima iz ^{137}Cs , ^{60}Co i ^{241}Am . Pokazalo se kako se, dodatkom lebdećeg pepela u glinene opeke povećava apsorpcija γ -zračenja. Također, opeke od gline i lebdećeg pepela mogu se općenito koristiti za zaštitu od elektromagnetskog zračenja pa stoga i prilikom pohranjivanja radioaktivnog otpada uz ekonomičnost i rješavanje problema pepela kao otpada na ekološki prihvatljiv način.⁴¹⁻⁴²

Radena su i ispitivanja njegovog dodatka u cimente u rasponu masenih udjela od 0 % do 100 % (tablica 2) kako bi se uvidjela njegova učinkovitost u zaštiti od neionizirajućeg elektromagnetskog zračenja pri frekvencijama od 1,0 i 1,5 GHz. Autori su mjerili prigušenje zračenja pri prolazu (transmisijska atenuacija) i refleksiji (refleksijska atenuacija).

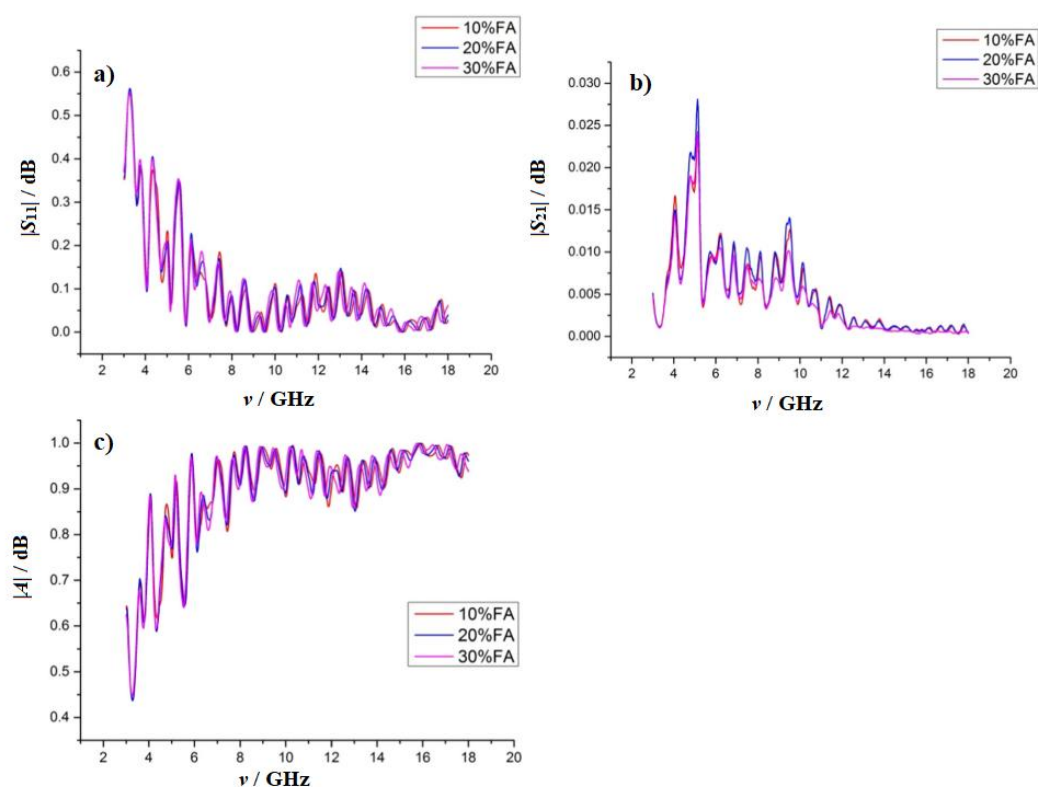
Tablica 2. Izračunate vrijednosti učinkovitosti zaštite od elektromagnetskog zračenja dodatkom cementa koji sadrži različite masene udjele lebdećeg pepela. Konstruirano prema ref. 43.

w / %		Debljina materijala / mm	Transmisijska atenuacija / dB		Refleksijska atenuacija / dB)	
lebdeći pepeo	cement		1,0 GHz	1,5 GHz	1,0 GHz	1,5 GHz
0	100	4,36 ± 0,37	4,00 ± 0,05	2,42 ± 0,07	4,95 ± 0,11	7,96 ± 0,30
15	85	4,30 ± 0,36	5,02 ± 0,06	4,21 ± 0,03	4,54 ± 0,10	7,45 ± 0,22
50	50	4,35 ± 0,26	6,10 ± 0,06	5,06 ± 0,06	4,36 ± 0,09	7,06 ± 0,36
85	15	4,33 ± 0,39	7,23 ± 0,08	6,21 ± 0,05	4,23 ± 0,08	6,98 ± 0,31
100	0	4,35 ± 0,30	8,01 ± 0,03	7,14 ± 0,06	4,16 ± 0,12	6,90 ± 0,33

Rađena su ispitivanja na različitim udjelima lebdećeg pepela u smjesi s cementom, no autori smatraju kako omjeri 85:15 i 100:0 nisu pogodni za praktičnu primjenu zbog nedovoljne količine cementnog materijala, ali svakako se i pri manjim udjelima može uočiti poboljšanje zaštite od elektromagnetskog zračenja, odnosno povećava se transmisijska atenuacija, a ujedno smanjuje refleksijska (sa 4 na 6 dB pri 1,0 i 1,5 GHz). To se može pripisati prisutnosti Fe_2O_3 i ostalih primjesa u lebdećem pepelu, a zaključuju kako je korištenje lebdećeg pepela puno ekonomičnije nego dodatak čistog željezovog(III) oksida s obzirom da pepeo nastaje u velikim količinama kao nusprodukt u elektranama.⁴³

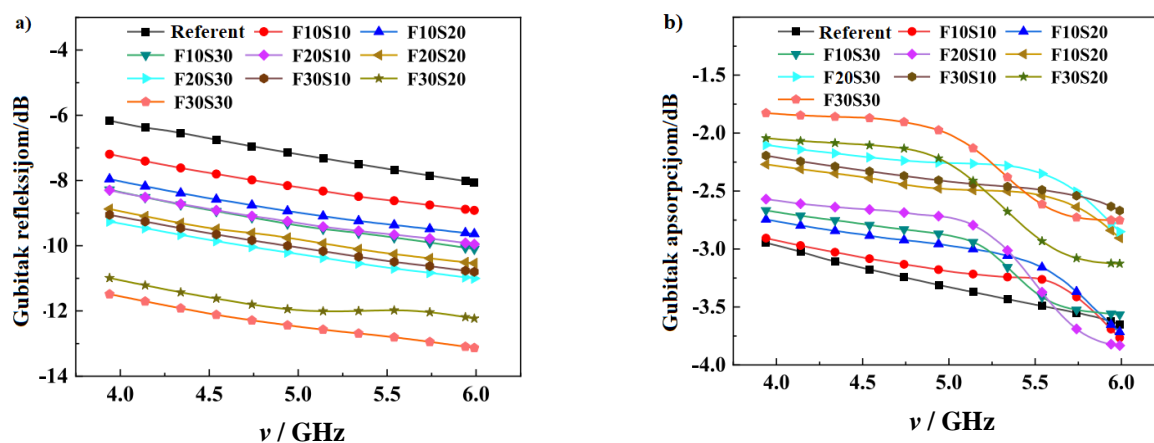
Ozturk i suradnici⁴⁴ istraživali su dodatak lebdećeg pepela (FA) u masenim udjelima od 10 % (10 % FA), 20 % (20 % FA) i 30 % (30 % FA) u mortove. Ispitivali su utjecaj spomenutih dodataka na vlačnu i tlačnu čvrstoću kao i učinkovitost zaštite od elektromagnetskog zračenja mjerenjem refleksijskog i transmisijskog koeficijenta u frekvencijskom području od 3 do 18 GHz. Iako istraživači u radu nisu prikazali vrijednosti za referentni uzorak, moguće je, usporedbom spomenutih uzoraka pripremljenih s različitim udjelima dodatka lebdećeg pepela uočiti kako je vrijednost refleksije niža za gotovo 10 % iznad 6,4 GHz. Kako je i za očekivati, dodatak lebdećeg pepela u masenom udjelu od 30 % u

mort rezultira pružanjem najbolje zaštite od elektromagnetskog zračenja. Može se uočiti kako se refleksija, povećanjem masenog udjela lebdećeg pepela u mortu smanjuje te je došlo do povećanja apsorpcije za gotovo 90 % na frekvencijama iznad 8 GHz (slika 6). Također, mort s dodatkom 30 % lebdećeg pepela ima najmanju transmisiju u cijelom mjerenom frekvencijskom području i to se može pripisati povećanju intenziteta elektromagnetskog zračenja kao i prisutnosti metalnih čestica prisutnih u lebdećem pepelu. Mjerenja tlačne čvrstoće istih uzoraka nakon 7 i 28 dana pokazala su: smanjenje od 7, 9 i 21 % (7 dana) u odnosu na referentni uzorak i smanjenje od 8 i 15 % za uzorke s 20 i 30 % pepela dok je uzorak s dodatkom 10 % pepela imao približnu čvrstoću kao i referentni uzorak. Autori smanjenje tlačne čvrstoće pripisuju smanjenom udjelu cementa u mortu.



Slika 6. Prikaz izmjerenih apsolutnih vrijednosti a) refleksije, b) transmisije i c) apsorpcije morta s dodanim masenim udjelima od 10 % (10 % FA), 20 % (20 % FA) i 30 % (30 % FA) lebdećeg pepela (FA). Konstruirano prema ref. 44

Li i suradnici⁴⁵ su također ispitali utjecaj dodatka lebdećeg pepela i troske u cement u različitim masenim udjelima dodatata (od 10 % do 30 %) na refleksiju i apsorpciju elektromagnetskog (mikrovalnog) zračenja u užem frekvencijskom području od 3,94 do 5,99 GHz. Autori su zaključili kako je gubitak zbog refleksije zračenja proporcionalan udjelu dodatata, tj. lebdećeg pepela i troske (slika 7a). Međutim, kada su razmatrali apsorpcijski gubitak zračenja, ustanovili su kako on ovisi ne samo o količini dodatata nego i o frekvenciji zračenja (slika 7b). Zaključno, uzimajući u obzir gubitke elektromagnetskog zračenja i mehanička svojstva materijala, autori, kao najbolju kombinaciju predlažu smjesu s 50 % cementa, 20 % lebdećeg pepela i 30 % troske (F20S30).

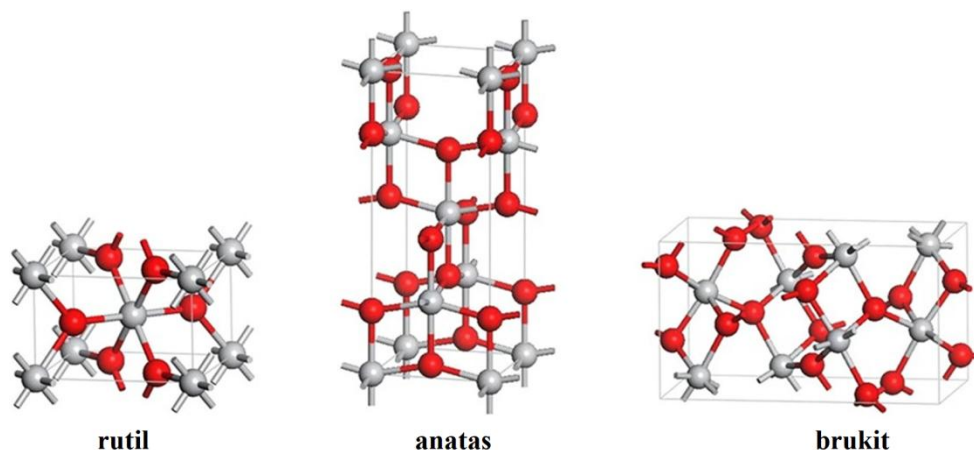


Slika 7. Grafički prikaz gubitka elektromagnetskog zračenja a) refleksijom i b) apsorpcijom za cement bez dodatata (referent) kao i za uzorke s različitim masenim udjelima lebdećeg pepela (F) i troske (S). Konstruirano prema ref. 45.

Općenito, dodatak lebdećeg pepela u cimente je detaljno istraživana tematika, a kada se proučava kao dodatak cementima u svrhu zaštite od elektromagnetskog zračenja, tada se njegov utjecaj pripisuje prisutnosti Fe_2O_3 u njegovom sastavu.⁴³

2.3.3. Titanijev dioksid

Titanijev dioksid anorganski je spoj kemijske formule TiO_2 . Postoji u tri polimorfne modifikacije: anatas, rutil i brukit od čega su anatas i rutil tetragonske kristalne strukture dok je brukit romboedarske strukture (slika 8).⁴⁶



Slika 8. Shematski prikaz jediničnih ćelija u kristalnim strukturama rutila, anatasa i brukita. Konstruirano prema ref. 47.

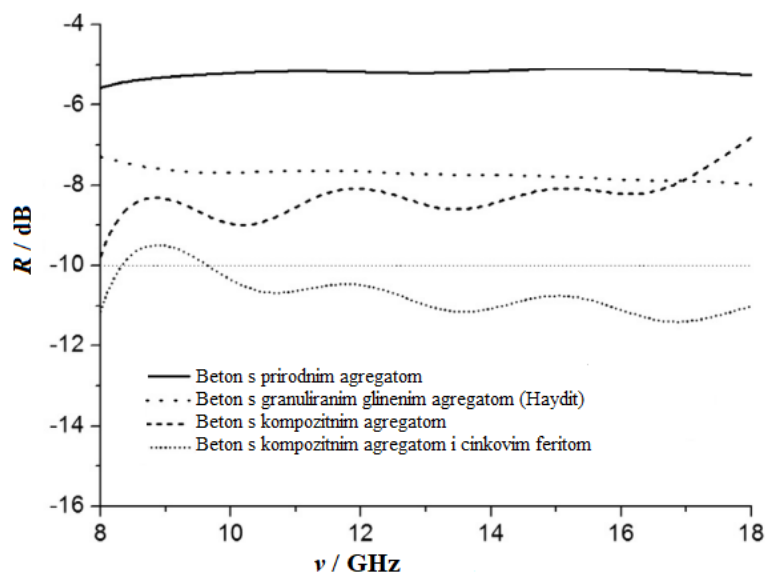
Titanijev dioksid koristi se u raznolikim primjenama zbog svojih karakterističnih svojstava.⁴⁸ Neke od njegovih značajnih upotreba su:

- pigmenti: obično se koristi kao bijeli pigment u raznim industrijama, uključujući boje, premaze, plastiku i kozmetiku. Pruža izvrsnu neprozirnost, svjetlinu i UV otpornost.
- zaštita od sunca: koristi se kao aktivni sastojak za zaštitu od sunca i drugih proizvoda za zaštitu od sunca. To je učinkoviti UV filter koji pomaže u zaštiti kože od štetnog ultraljubičastog (UV) zračenja.
- keramika: zbog svog visokog indeksa loma i izvrsne toplinske stabilnosti, nalazi primjenu u keramičkoj industriji. Koristi se u glazurama, keramičkim pigmentima i kao sirovina za proizvodnju keramičkih komponenti.
- katalizatori: koristi se kao katalizator u raznim kemijskim reakcijama. Njegova fotokatalitička svojstva čine ga korisnim u ekološkim primjenama, poput pročišćavanja zraka i vode.
- električni i elektronički uređaji: tanki filmovi titanijevog dioksida koriste se u elektroničkim uređajima, kao što su senzori, kondenzatori i solarne ćelije, zbog svojih poluvodičkih svojstava i visoke dielektrične konstante.
- samočišćeće površine: premazi od titanijevog dioksida mogu stvoriti samočišćeće površine, budući da imaju sposobnost razgraditi organske spojeve kada su izloženi UV svjetlu. Ovo se svojstvo koristi u primjenama kao što su samočišćeće staklo i premazi za vanjske površine zgrada.⁴⁹

- medicinski implantati: biokompatibilan je, što ga čini pogodnim za medicinske primjene. Koristi se u proizvodnji zubnih implantata, ortopedskih implantata i drugih medicinskih uređaja.⁵⁰

No osim spomenutih primjena, zbog velike relativne dielektrične konstante i fotokatalitičke aktivnosti zasigurno je zanimljiv kao dodatak za povećanje zaštite od elektromagnetskog zračenja, posebno u nanometarskim veličinama. Upravo zbog toga iznimno je bio interesantan i istraživačima koji su ga dodavali u betone.⁵¹ Pripremljen je kompozitni agregat dispergiranjem nanočestičnog TiO_2 (80 % anatas i 20 % rutil) u glini te je potom kalciniran. Prilikom ispitivanja elektromagnetskih parametara ustanovljeno je kako kompozit TiO_2 – glina ima visoku relativnu dielektričnu konstantu. Tako pripremljeni agregat zatim je korišten u pripremi betona kako bi se utvrdilo da li apsorbira elektromagnetsko zračenje. Prema ovom istraživanju zaključeno je kako je refleksija betona s prirodnim agregatom najveća (~ 5 dB) što bi značilo kako je apsorpcija elektromagnetskog zračenja najlošija u odnosu na ostale materijale. Beton s granuliranim glinenim agregatom (Haydite) pokazuje nešto bolju apsorpciju elektromagnetskog zračenja (refleksija je oko 7,5 dB) u frekvencijskom području od 8 – 18 GHz. Gubitak refleksijom (R) pripisuje se njegovoj poroznoj strukturi. Beton pripremljen s kompozitnim agregatom pokazuje bolju sposobnost apsorpcije elektromagnetskog zračenja (od 10 – 14 dB u mjerenom frekvencijskom području) od betona s prirodnim i Hayditnim agregatom. Na slici 9 može se uočiti kako su, u većem dijelu navedenog frekvencijskog područja od 8 GHz do 18 GHz gubitci refleksijom betona s kompozitnim agregatom niži od onog s Hayditnim agregatom, osim na frekvenciji višoj od 16,9 GHz, gdje se može uočiti porast gubitka refleksijom za beton s kompozitnim agregatom. Također i kod tako pripremljenog betona postoji porozna struktura kompozitnog agregata, koja može apsorbirati i raspršiti energiju elektromagnetskog vala na temelju učinka rezonantne apsorpcije. U usporedbi s granuliranim glinenim agregatom (Haydit), poroznost mu je znatno manja (16,5 % za kompozitni agregat i 25,3 % za Hayditni agregat). Stoga učinak rezonancijske apsorpcije nije tako očit kao kod Haydita te manje porozna struktura nije toliko učinkovita za poboljšanje usklađivanja impedancije između kompozitnog materijala i slobodnog prostora. Učinak apsorpcije elektromagnetskih valova betona s kompozitnim agregatom je posljedica dielektričnog gubitka radi prisutnosti TiO_2 u takvom agregatu. Naime, TiO_2 je važan poluvodič kojeg karakterizira visoka relativna dielektrična konstanta pa se može koristiti kao mikrovalni apsorber. Istraživači su, u tako pripremljeni kompozitni

agregat dodali još i manganov cinkov ferit te su uvidjeli kako je zaštita od neionizirajućeg zračenja još bolja. Općenito, dielektrična konstanta keramike od kalcinirane gline vrlo je mala, a dodatak TiO_2 u kompozitni agregat značajno je povećava. Stoga takav agregat može djelovati kao učinkovita komponenta u betonu i poboljšati apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Također se pokazalo da utječe i na povećanje čvrstoće betona.⁵¹



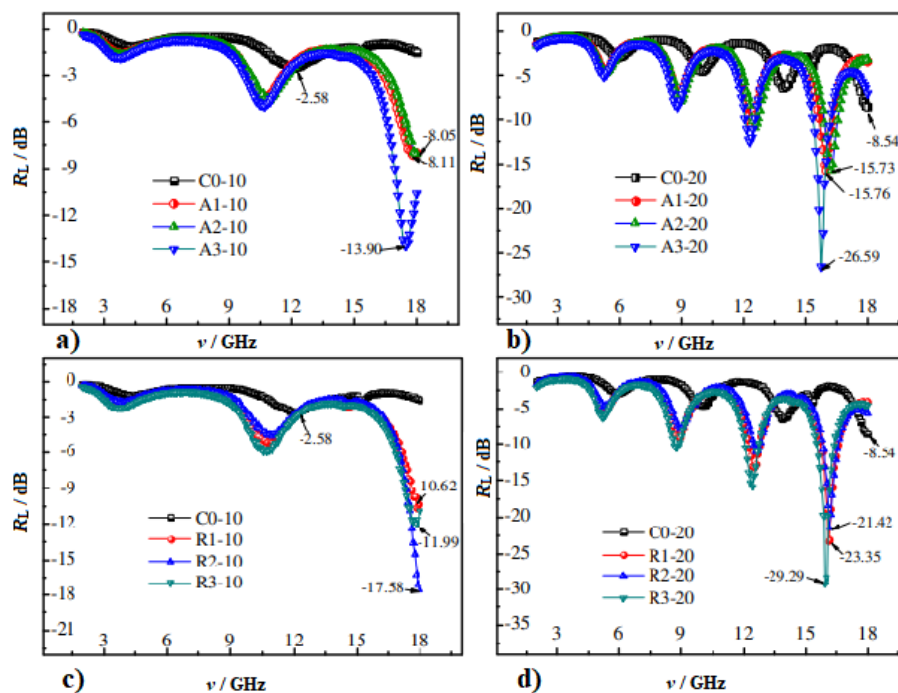
Slika 9. Izmjerene vrijednosti gubitka refleksijom (R) betona s: prirodnim (šljunčanim) agregatom, granuliranim glinenim agregatom (Haydit), kompozitnim TiO_2 nanočestičnim agregatom i kompozitnim agregatom uz dodatak nanočestičnog TiO_2 i cinkovog ferita. Konstruirano prema ref. 51.

Mnogo istraživanja rađeno je na ispitivanjima primjene betona kao zaštite od visokoenergetskih γ -zraka. Zaštita od nuklearnog zračenja jedno je od najvažnijih pitanja u primijenjenoj nuklearnoj tehnologiji. U jednoj studiji pripravljeno je pet različitih betonskih mješavina korištenjem magnetitnih agregata i 0 %, 2 %, 4 %, 6 % i 8 % nanočestica TiO_2 . Uočeno je kako i mali dodatak TiO_2 ($w = 2$ %) uzrokuje poboljšanje zaštite, ali najbolju zaštitu pruža beton dodatkom 8 % TiO_2 pa se stoga lako može zaključiti kako poboljšava apsorpciju γ -zračenja.⁵²

Gotovo nema dostupne literature gdje je korišten samo titanijev dioksid u zaštiti od elektromagnetskog zračenja pa su tako, na primjer Zhang i suradnici⁵³ ispitivali zaštitu od elektromagnetskog zračenja dodatkom nanočestičnog TiO_2 (1 %, 2 %, 3 % i 4 %) i čeličnih

vlakana (1 %, 2 %, 3 % i 4 %) u betone u ukupnim masenim udjelima od 2 %, 4 %, 6 % i 8 %. Autori nisu dali podatke o stupnju zaštite referentnog uzorka, ali su zaključili kako dodatak prethodno spomenutih smjesa povećava efikasnost apsorpcije s porastom masenih udjela dodataka. Međutim, uočili su da, kada maseni udio dodataka prijeđe vrijednost od 6 %, dolazi do smanjenja apsorpcije.

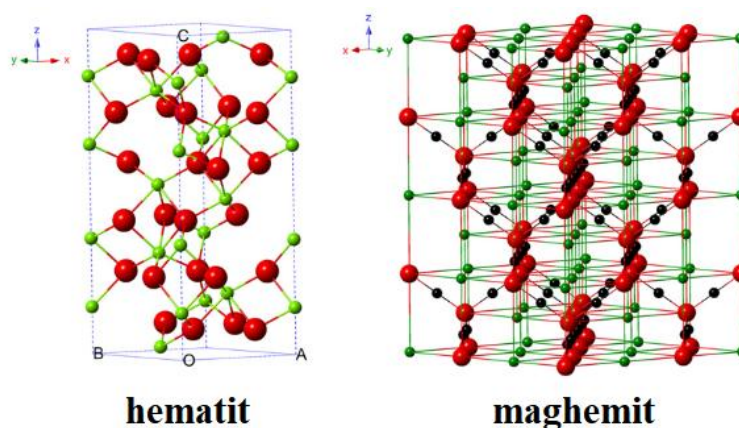
Ispitivana je zaštita od elektromagnetskog zračenja smjesa cementa s deset različitih uzoraka TiO_2 u frekvencijskom rasponu od 2 do 18 GHz. Dodavane su (2,32 vol.%) dvije polimorfne modifikacije TiO_2 (anatas i rutil) raspona veličina čestica od 5 nm do 1,5 μm i pripremani su uzorci debljine 1 cm i 2 cm (slika 10). Ustanovljeno je kako svih deset uzoraka TiO_2 poboljšava apsorpciju elektromagnetskog zračenja cementnih kompozita. Također je utvrđeno kako se apsorpcija elektromagnetskog zračenja povećava s povećanjem debljine uzorka. Tako je kod uzorka s anatasom debljine 1 cm (slika 10a) na frekvenciji od 18 GHz postignuta refleksija od $-3,90$ dB dok je kod onog debljine 2 cm (slika 10b) postignuta refleksija od $-26,59$ dB na frekvenciji od 15,5 GHz. Što se tiče uzorka debljine 1 cm s rutilom, postignuta je refleksija od $-17,58$ dB na frekvenciji od 18 GHz (slika 10c) dok je, za uzorak istog sastava debljine 2 cm postignuta refleksija od $-29,29$ dB pri 16 GHz (slika 10d). Smjese pripremljene s većim česticama TiO_2 pokazuju bolju refleksiju nego one pripremljene s manjim česticama. Kada se usporede refleksije uzoraka debljine 2 cm s dvije različite kristalne modifikacije TiO_2 , kod anatasu maksimalna refleksija od $-26,59$ dB postignuta je na frekvenciji od oko 16 GHz dok je kod rutila $-29,29$ dB. To je gotovo 242,97 % povećanja refleksije u usporedbi s referentnim uzorkom. Također su istraživači ispitivali uzorke s dodatkom TiO_2 čija je površina tretirana sa SiO_2 i Al_2O_3 što bi, prema autorima trebalo dodatno poboljšati zaštitu od elektromagnetskog zračenja jer vanjski sloj dovodi do raspršenja i veće međufazne polarizacije što, u krajnjem slučaju rezultira povećanjem apsorpcije.⁵⁴



Slika 10. Izračunati prikazi gubitka refleksijom (R_L) uzoraka smjese cementa različitih debljina (10 mm i 20 mm) uz dodatak a) anatasa (10 mm) i b) anatasa (20 mm) te c) rutila (10 mm) i d) rutila (20 mm) i njihova usporedba s cementom bez dodatka (CO-10 i CO-20). Konstruirano prema ref. 54.

2.3.4. Željezov(III) oksid

Željezov(III) oksid anorganski je spoj kemijske formule Fe_2O_3 . Javlja se u dvije glavne kristalne modifikacije, a to su minerali hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (slika 11). Hematit je slabo feromagnetičan mineral koji kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu i jedan od najčešćih željezovih oksida koji se pojavljuje u prirodi. Maghemit je mineral ferimagnetskih svojstava na sobnoj temperaturi i kubične je kristalne strukture. Svaka jedinična ćelija sadrži 32 kisikova iona (O^{2-}), $21\frac{1}{3}$ željezovih (Fe^{3+}) iona i $2\frac{2}{3}$ vakancija. Kationi su raspoređeni nasumično u 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih položaja. I hematitne i maghemitne nanočestice su superparamagnetične na sobnoj temperaturi.⁵⁵⁻⁵⁶



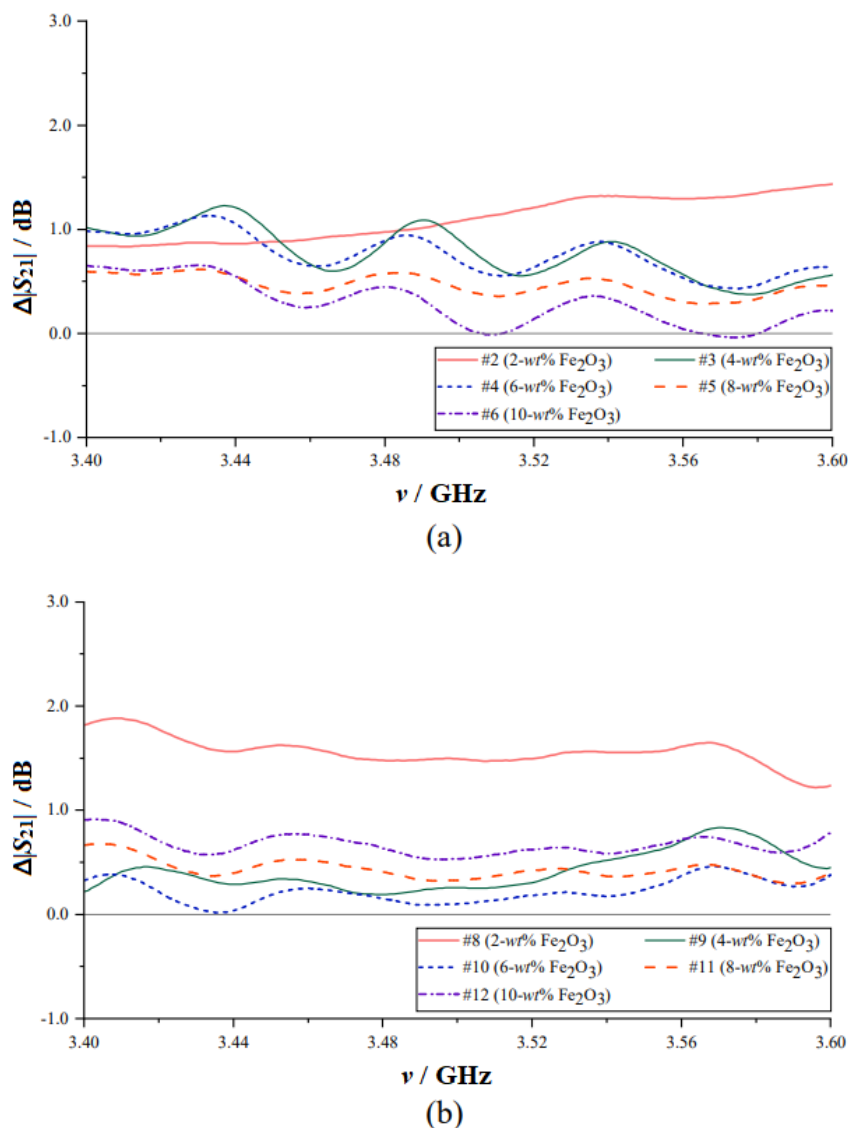
Slika 11. Kristalne strukture hematita i maghemita (crveno O^{2-} , zeleno Fe^{3+}). Konstruirano prema ref. 56.

Željezov(III) oksid je crvenkastosmeđa krutina i obično je prisutan u svom hidratiziranom obliku poznatom kao hrđa. Njegove primjene su razne, od korištenja u pigmentima, prilikom poliranja, kao katalizator (najpoznatiji primjer u proizvodnji amonijaka Haber-Boschovim postupkom), u magnetskim medijima za pohranu. Također nalazi primjenu i u zaštiti okoliša u procesima obrade otpadnih voda za uklanjanje kontaminata i zagađivača iz vode te u medicini jer njegove nanočestice imaju potencijalnu primjenu u medicinskim slikama, sustavima za isporuku lijekova te ciljanim terapijama protiv raka. Zbog karakterističnih magnetskih svojstava željezovog(III) oksida, znanstvenici su zaključili kako bi mogao u nanočestičnom obliku pronaći primjenu i u zaštiti od elektromagnetskog zračenja.

Sayed i suradnici⁵⁷ priredili su uzorke cementnog morta (cement, voda i pijesak) koji su koristili kao referentni uzorak te 5 uzoraka s dodatkom hematita u masenim udjelima od 5 %, 10 %, 15 %, 20 % i 25 %. Mjerali su apsorpciju radioaktivnog zračenja za tri različita radioizotopa (^{137}Cs , ^{60}Co i ^{241}Am) te ustanovili kako količina dodanog Fe_2O_3 pozitivno utječe na smanjenje transmisije radioaktivnog zračenja, to jest da se mort s dodatkom 25 % Fe_2O_3 pokazao najefikasnijim. Zaključili su kako i debljina uzorka također pozitivno utječe na atenuaciju (prigušenje) zračenja. Ispitivanja apsorpcije elektromagnetskog zračenja na kompozitnim materijalima od gline i funkcionalnih agregata (Fe_2O_3 , SiC i Fe_3O_4) pokazala su značajan gubitak elektromagnetskog zračenja (do $-12,13$ dB) u frekvencijskom području od 8 – 18 GHz. Takvi materijali su pokazali i značajnu tlačnu čvrstoću.⁵⁸

Utjecaj dodatka Fe_2O_3 u cementni mort detaljno su istražili Ng i suradnici⁵⁹⁻⁶⁰ ispitujući koeficijent transmisije (S_{21}) za uzorke debljine 4 cm: #2 (2 %), #3 (4 %), #4 (6 %), #5 (8 %) i

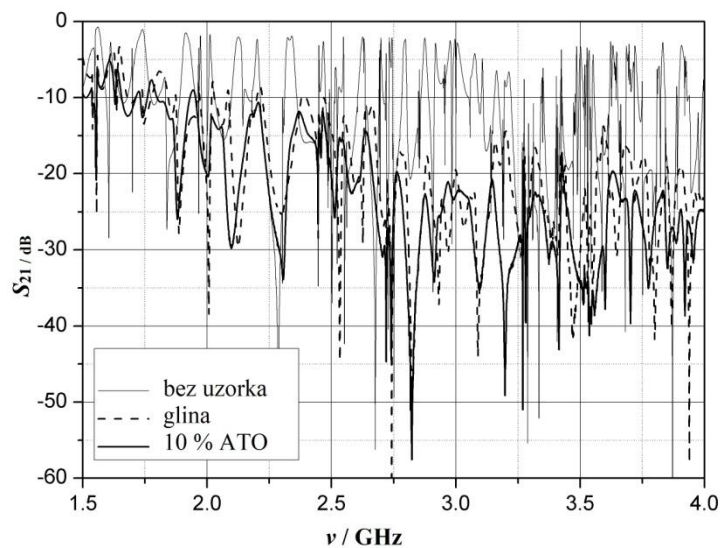
#6 (10%) te debljine 6 cm: #8 (2%), #9 (4%), #10 (6%), #11 (8%) i #12 (10%). Njihovi rezultati pokazali su da je, u frekvencijskom području od 3,4 do 3,6 GHz (5G) najveće povećanje transmisijskih gubitaka – S_{21} pokazao uzorak pripremljen s 2% Fe_2O_3 (slika 12). Autori ističu kako su njihova mjerenja rađena u tzv. otvorenoj konfiguraciji (antene 1 i 2 te uzorak nalaze se u otvorenom prostoru) te preporučuju mjerenja korištenjem valovoda što je upravo i napravljeno u ovoj disertaciji.



Slika 12. Grafički prikaz apsolutne vrijednosti razlike koeficijenata transmisije (ΔS_{21}) uzoraka s dodatkom Fe_2O_3 u cementni mort debljine a) 4 cm: #2 (2%), #3 (4%), #4 (6%), #5 (8%) i #6 (10%) te b) 6 cm: #8 (2%), #9 (4%), #10 (6%), #11 (8%) i #12 (10%) i standarda u ovisnosti o frekvenciji. Konstruirano prema ref. 60.

2.3.5. Antimonov(III) kositrov(IV) oksid

Antimonov(III) kositrov(IV) oksid (ATO) je spoj koji se obično koristi kao prozirni vodljivi materijal u raznim primjenama, posebice u području elektronike i optoelektronike. ATO je poznat po svojoj izvrsnoj električnoj vodljivosti i visokoj optičkoj prozirnosti u području vidljivog svjetla. Ta svojstva ga čine prikladnim za aplikacije koje zahtijevaju i električnu vodljivost i optičku prozirnost, kao što su zaslone osjetljivi na dodir, ravni zaslone, solarne ćelije i elektrokromni uređaji. Spoj se obično priprema reakcijom u čvrstom stanju antimonovog(III) oksida (Sb_2O_3) i kositrovog(IV) oksida (SnO_2) na povišenim temperaturama pa se zbog toga njegova formula zapisuje kao $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$. Točna stehiometrija i svojstva ATO mogu varirati ovisno o uvjetima sinteze i željenoj primjeni. ATO je širokopojasni poluvodič, što znači da ima relativno veliki energetski procjep između valentnog i vodljivog pojasa. Ovo svojstvo mu omogućuje prijenos vidljive svjetlosti, a istovremeno zadržava svoja vodljiva svojstva. Promjenom omjera antimona i kositra, električna i optička svojstva ATO mogu se prilagoditi specifičnim zahtjevima. Osim svojih električnih i optičkih svojstava, ATO također pokazuje dobru kemijsku stabilnost i otpornost na čimbenike okoliša. To ga čini pogodnim za korištenje u različitim radnim uvjetima. Sveukupno, ATO je materijal s kombinacijom poželjne električne vodljivosti i optičke prozirnosti, što ga čini vrijednim za širok raspon primjena u industriji elektronike i optoelektronike. Zbog toga su rađena istraživanja utjecaja dodatka ATO u glinene materijale u svrhu apsorpcije elektromagnetskog zračenja u frekvencijskom rasponu od 1,5 do 4 GHz (slika 13). Ispitivani su vlažni, sušeni i pečeni uzorci s 10 % dodatka antimonovog kositrovog oksida. Autori navode, kao najznačajniji podatak smanjenje koeficijenta transmisije S_{21} za čak $-57,57$ dB pri frekvenciji od 2,82 GHz te mogućnost kako dodatak ATO može biti korišten za značajnu zaštitu od neionizirajućeg zračenja u glinenim kompozitima.⁶¹

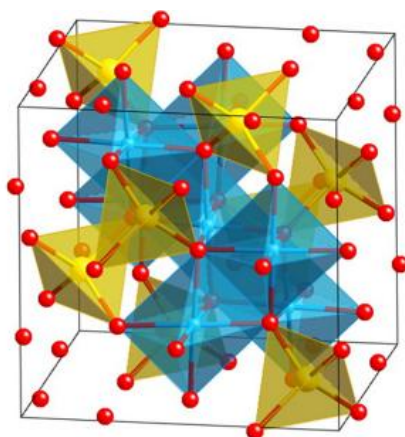


Slika 13. Izmjereni rezultati za kompozitni uzorak na bazi gline (ATO 10 %). Konstruirano prema ref. 61.

Gotovo da i nema dostupne literature o ispitivanjima dodatka antimonovog kositrovog oksida u cimente i u glinene materijale, no zbog specifikacija proizvođača prema kojima pokazuje povoljna električna svojstva, također je uzet u razmatranje kao materijal pogodan za zaštitu od elektromagnetskog zračenja.

2.3.6. Cinkov ferit

Cinkov ferit je ferit spinelnog tipa gdje ioni cinka zauzimaju tetraedarska mjesta, a ioni željeza zauzimaju oktaedarska mjesta u kristalnoj rešetki (slika 14).



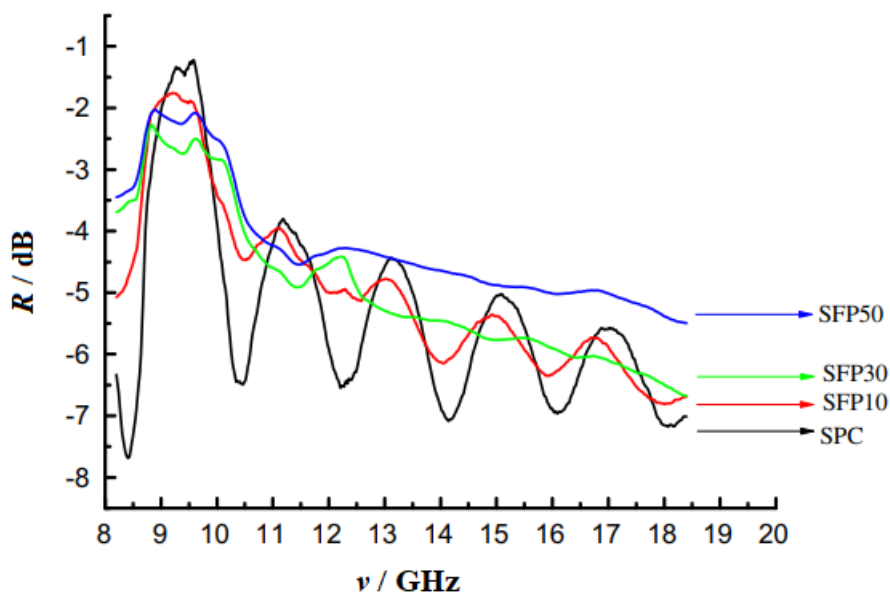
Slika 14. Kristalna struktura cinkovog ferita, ZnFe_2O_4 (crveno O^{2-} , žuto Zn^{2+} i plavo Fe^{3+}).

Konstruirano prema ref. 62.

Kemijska formula cinkovog ferita je $ZnFe_2O_4$. Taj kemijski sastav daje cinkovom feritu njegova jedinstvena magnetska i električna svojstva. Cinkov ferit je magnetski materijal i pokazuje ferimagnetizam, što znači da ima stalni magnetski moment čak i u odsutnosti vanjskog magnetskog polja. Zbog svoje dobre električne vodljivosti i niske permeabilnosti, smatra se pogodnim za primjenu u visokofrekventnim elektroničkim i magnetskim uređajima, kao što su induktori, transformatori, mikrovalni uređaji i magnetski mediji za snimanje. Svojstva cinkovog ferita mogu se prilagoditi podešavanjem sastava i parametara sinteze. Kontrolom stehiometrije i uvjeta obrade, moguće je modificirati magnetska, električna i strukturna svojstva cinkovog ferita kako bi odgovarala specifičnim primjenama. Općenito, cinkov ferit je materijal koji kombinira magnetna svojstva ferita s korozivnom zaštitom cinkove prevlake što ga čini korisnim u mnogim elektroničkim aplikacijama kao i materijalom koji se potencijalno može koristiti kao dodatak za zaštitu od elektromagnetskog zračenja. Pregledom dostupne literature, utvrđeno je kako nije rađeno istraživanje utjecaja dodatka cinkovog ferita u betone kako bi se ispitala potencijalna zaštita od elektromagnetskog zračenja u frekvenzijskom području mikrovalnog zračenja, konkretnije, područje od 1 do 6 GHz.

Znanstvenici Li i suradnici⁶³ ispitivali su utjecaj njegovog dodatka u betonske smjese te su uočili značajno poboljšanje apsorpcije (više od 6 dB), no ispitivanja su rađena u frekvenzijskom području od 78,5 do 98,5 GHz. Kako bi se približilo kako dodatak spomenutog materijala utječe na zaštitu, Zhang i Sun⁶⁴ izradili su dvoslojne cementne kompozite punjene Mn-Zn feritom ($Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) kao mikrovalnim apsorberima na temelju teorije prilagodbe impedancije i zakona o širenju elektromagnetskih valova. U usporedbi s jednoslojnom strukturom, reflektivnost dvoslojnih cementnih ploča može se smanjiti za 6 – 8 dB i smanjiti za najviše 15 dB s dodatkom ferita u masenom udjelu od 30 %. Osim toga, reflektivnost elektromagnetskog vala niža je od 10 dB u frekvenzijskom području od 11,4 do 18 GHz. Slika 15 prikazuje reflektivnost uzoraka (ploča) izrađenih od čistog cementa (SPC) kao i onih uz dodatak feritnog materijala u različitim udjelima (SFP10 – 10 %, SFP30 – 30 % i SFP50 – 50 %). Reflektivnost cementnih ploča u cijelom ispitivanom frekvenzijskom području veća je od –8 dB, dok sposobnost apsorpcije opada s porastom frekvencije. Može se uočiti kako se reflektivnost uzoraka s udjelom ferita povećava. Dodatak ferita cementu može smanjiti reflektivnost u mikrovalnom području elektromagnetskog zračenja kompozita, a veći udio ferita ukazuje na manji gubitak refleksije. Ti se kompoziti

mogu potencijalno koristiti kao materijali za apsorpciju mikrovalnog elektromagnetskog zračenja za zgrade.⁶⁴



Slika 15. Prikaz reflektivnosti (R) cementa bez (SPC) i s dodatkom feritnog materijala u različitim masenim udjelima: SFP10 (10 %), SFP30 (30 %) i SFP50 (50 %). Konstruirano prema ref. 64.

Prema svim dosadašnjim istraživanjima, može se zaključiti kako prethodno spomenuti materijali (ugljične nanocjevčice, lebdeći pepeo, željezov(III) oksid, titanijev dioksid različitih kristalnih modifikacija i nanometarskih veličina, cinkov ferit te antimonov kositrov oksid) imaju potencijalnu primjenu kao dodatci korišteni u građevinarstvu za izgradnju zgrada koje povećavaju zaštitu od elektromagnetskog zračenja. Posebno interesantan materijal je lebdeći pepeo zbog svoje ekonomske i ekološke prihvatljivosti što mu pruža prednost i pred čistim Fe_2O_3 čiju prisutnost u lebdećem pepelu povezuju s povećanjem zaštite od zračenja. Upravo zbog toga je, u ovoj disertaciji rađeno ispitivanje utjecaja i lebdećeg pepela i željezovog(III) oksida kao i cinkovog ferita. Također, pozitivne rezultate pokazuje i dodatak ugljičnih nanocjevčica, no s obzirom na njihova termička svojstva (raspad pri temperaturi višoj od $500\text{ }^\circ\text{C}$) upitno je kakve će rezultate pokazati u sustavima koji će biti obrađivani u sklopu ove doktorske disertacije. Istraživan je i dodatak titanijevog dioksida (različitih veličina i kristalnih modifikacija) uz primjese u cimente u ispitivanom frekvencijskom području mikrovalnog zračenja od 8 do 18 GHz te je uočeno značajno poboljšanje apsorpcije

elektromagnetskog zračenja. S obzirom kako nema dostupne literature u kojoj je ispitivan dodatak samo TiO₂ u glinu, u ovom radu istraživana je njegov dodatak različitih nanometarskih veličina kao i njegove dvije kristalne modifikacije: anatas i rutil.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U tablici 3 prikazan je popis materijala korištenih u eksperimentalnom radu kao i njihove kemijske formule te proizvođači od kojih su materijali nabavljeni.

Tablica 3. Popis materijala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada.

Naziv materijala	Kemijska formula	Proizvođač
glina	-	Wienerberger, Đakovo
višestjenčane ugljične nanocjevčice	$C_6(n)$	Nanocyl, Belgija
lebdeći pepeo	-	Tuzla, BiH
titanijev dioksid – 200 nm	TiO_2	Pretiox, Češka
titanijev dioksid A050	TiO_2	MK Nano, Kanada
titanijev dioksid R050	TiO_2	
titanijev dioksid A015	TiO_2	
γ -željezov(III) oksid	$\gamma-Fe_2O_3$	Iolitec, Njemačka
činkov ferit	$ZnFe_2O_4$	Nanografi, Turksa
antimonov(III) kositrov(IV) oksid	$Sb_2O_3 \cdot SnO_2$	EPRUI, Kina

Glina je dobivena od proizvođača u obliku standardnih blokova Porotherm 25S dimenzija $375 \times 250 \times 238$ mm i mase 15,1 kg (slika 16) prije toplinske obrade (pečenja). Za pripremu uzoraka blokovi su usitnjeni na sljedeći način: fizičko razbijanje, mljevenje u rotirajućoj mješalici (Pemat Zyklos Rotating Pan Mixer Model ZZ75HE, Freisbach, Njemačka) te prosijavanje kroz standardno sito veličine okna 1 mm.



Slika 16. Porotherm glineni blokovi (Wienerberger) prije toplinske obrade i usitnjavanja.

Ostali materijali (dodatci) korišteni su u obliku dobivenom od proizvođača navedenih u tablici 3 bez dodatne obrade. Prilikom izrade uzoraka korištena je vodovodna voda bez pročišćavanja.

3.2. Priprema kompozitnih materijala

3.2.1. Priprema kompozitnih glinenih diskova

Za pripremu kompozitnih materijala glina je prvo pomiješana s dodacima navedenim u tablici 3 kroz dvije minute uz pomoć mehaničke mješalice. Kako bi se postigla povoljna obradivost, dodavana je voda, ali toliko da njezin maseni udio iznosi 25 %. Ukupna masa tako pripremljene, mokre smjese iznosila je 2000 g što je podijeljeno na 3 uzorka od po 650 g. Pojedinačni uzorci za određivanje apsorpcije mikrovalnog zračenja i toplinske vodljivosti promjera 150 mm i debljine od 20 mm pripremljeni su kompaktiranjem (zbijanjem) pomoću uređaja Proctor (Controls model 33-T8502, Cernusco, Italija). Masa utega u Proctoru iznosila je 4,5 kg i visina pada utega 457 mm. Svaki uzorak zbijen je 30 puta. Ukupna energija zbijanja iznosila je 1,71 MJ/m³. Kako bi se izbjegle pukotine na površini uzoraka, isti su sušeni u nekoliko koraka: prvo su sušeni na sobnoj temperaturi pri relativnoj vlažnosti od 70 % tijekom dva dana u prostoriji kontrolirane vlažnosti, zatim dodatna dva dana u istom prostoru na 30 % relativne vlage. Potom su uzorci stavljeni u laboratorijski sušionik na 105 °C kroz 24 sata kako bi se uklonio višak vode. Nakon takvog postupka, prosječna vlažnost uzoraka određena vaganjem iznosila je 22 %. Osušeni uzorci pečeni su u električnoj peći na 850 °C 3 sata dok je ukupni proces pečenja (uključujući zagrijavanje do 850 °C i hlađenje na sobnu temperaturu) trajao 25 sati nakon čega su uzorci (tablica 4) bili spremni za daljna ispitivanja (slika 17). Postupak pečenja uzoraka dobiven je od tvornice opeka (Wienerberger) koji je namijenjen pečenju nosivih opeka. Uobičajena temperatura pečenja gline u industriji iznosi 1000 – 1100 °C, no i sama industrija teži smanjenju potrošnje energenata tako da se prilagođavaju nižim temperaturama pečenja koji su optimalni za glinu ovisno o svojstvima sirovine.



Slika 17. Kompozitni glineni diskovi promjera 15 cm nakon termičke obrade pripremljeni za daljnja ispitivanja.

Tablica 4. Sastav i masa pripremljenih ploča gline i dvokomponentnih materijala nakon pečenja.

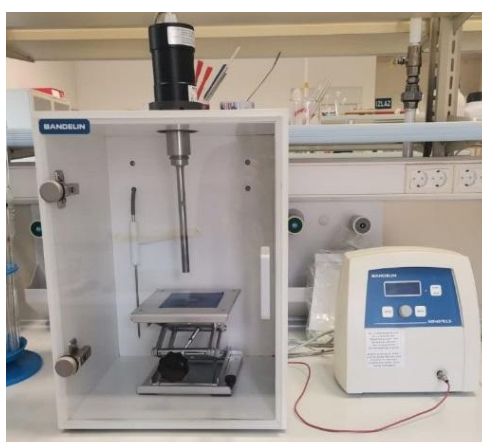
Šifra uzorka	Sastav	w / %	Masa nakon pečenja / g [*]
C	Glina	-	454±4
CCNT	Glina + MWCNT	1	445±3
		2	435±1
		3	419±6
CFA	Glina + lebdeći pepeo	3	459±5
		5	457±1
		10	462±2
CTO	Glina + TiO ₂ AV-01 FG	3	461±2
		5	451±3
		10	451±2
CA050	Glina + TiO ₂ A050	1	459±2
		2	457±2
		3	467±4
		5	452±3
CR050	Glina + TiO ₂ R050	1	452±9
		2	454±5
		3	451±17
		5	460±1

Tablica 4. Nastavak

CA015	Glina + TiO ₂ A015	1	469±4
		2	464±3
		3	457±3
		5	458±3
CFe	Glina + γ-Fe ₂ O ₃	1	462±2
		2	463±5
		3	456±2
		5	448±3
CFeR	Glina + ZnFe ₂ O ₄	1	463±1
		2	459±1
		3	464±2
		5	460±0
CATO	Glina + Sb ₂ O ₃ • SnO ₂	1	450±8
		2	452±7
		3	460±0
		5	457±3

* masa svakog pojedinog uzorka prije pečenja iznosila je 650 g.

U cilju poboljšanja miješanja komponenata u smjesi (homogenizacije) ispitana je i mogućnost primjene ultrazvučnog homogenizatora Bandelin Sonopuls HD 3100 (slika 18).



Slika 18. Ultrazvučni homogenizator Bandelin Sonopuls HD 3100.

Dodatci su umiješani u vodu te je suspenzija homogenizirana ultrazvučnom probom kroz 5 minuta. Tako pripremljena suspenzija pomiješana je s glinom te su uzorci (diskovi) pripremljeni prethodno opisanim postupkom. Budući da tako pripremljeni uzorci nisu pokazali smanjenje prodora u mjerenom području mikrovalnog zračenja, u daljnjem radu ispitivani su samo uzorci pripremljeni mehaničkim miješanjem.

3.2.2. Priprema opeka

Za ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava glinenih kompozita pripremljene su opeke dimenzija (122 × 230 × 65 mm) i to od onih kompozitnih smjesa koje su pokazale najbolje rezultate apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Pripremljeno je ukupno 12 opeka pojedinačne mase ~ 4 kg: 4 opeke od čiste gline (**B**), 4 opeke kompozitne smjese gline s TiO₂ R050 (2,5 %) i lebdećeg pepela (2,5 %) (**F**) te 4 opeke kompozitne smjese gline s TiO₂ R050 (2,5 %) i ATO (2,5 %) (**A**). Smjese su, nakon mehaničkog miješanja ručno punjene u metalne kalupe odgovarajućih dimenzija te ostavljene da se suše na sobnoj temperaturi kroz 48 sati. Nakon vađenja iz kalupa, opeke su dodatno sušene na sobnoj temperaturi u trajanju od 21 dan, odnosno do konstantne mase. Opeke (slika 19) su pečene na temperaturi od 850 °C u poluindustrijskoj peći. Nakon hlađenja, opekama su ispitana fizikalno-mehanička svojstva: vodoupojnost i tlačna čvrstoća.



Slika 19. Glinene opeke kompozitnih smjesa 1A – 4A (2,5 % TiO₂ R050 + 2,5 % ATO) i 1F – 4F (2,5 % TiO₂ R050 + 2,5 % lebdećeg pepela) nakon termičke obrade.

3.3. Metode ispitivanja materijala

3.3.1. Specifična površina

Specifična površina materijala određena je apsorpcijom ultračistog dušika po Brunauer-Emmett-Tellerovoj (B.E.T.) metodi na uređaju Quantachrome© Nova 4200e (Boynton Beach, FL, SAD). Prije mjerenja, materijali su očišćeni otplinjavanjem na 350 °C u trajanju od 1 sata. Mjerenja su provođena na temperaturi tekućeg dušika (77 K). Za izračunavanje specifične površine materijala pomoću računalnog programa NovaWin 11.04. korišteno je 5 točaka pri p/p^0 od 0,1 – 0,3.⁶⁵

3.3.2. Termička ispitivanja

Termička svojstva (termogravimetrijska analiza) materijala ispitivana su uz pomoć uređaja Mettler Toledo System 1 za simultanu TGA / DSC analizu. Mala količina materijala (10 – 15 mg) odvagana je i stavljena u posudice od aluminijevog(III) oksida (Al_2O_3) te zagrijavana u struji kisika (195 mL/min) u temperaturnom rasponu od 50 – 1000 °C brzinom od 10 °C/min. Rezultati su obrađeni u računalnom programu STARe Software 10.0.⁶⁶

3.3.3. Morfologija čestica

Struktura površine i sastav materijala ispitivani su pretražnim (rasterskim) elektronskim mikroskopom (SEM) Thermo Fisher Scientific Apreo C (Waltham, MA, SAD) koji je opremljen s energijski disperzivnim rentgenskim analizatorom (EDX). Radna udaljenost iznosila je 10,3 mm uz primjenjen napon od 10 i 20 kV, a veličina promatranog područja 5 i 10 μm^2 . Mala količina uzorka nanosena je na ugljikovu ljepljivu traku koja je postavljena na aluminijski nosač.

Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) FEI Tecnai G² 20 X-Twin microscope (Hillsboro, OR, SAD) korišten je prilikom ispitivanja ugljičnih višestjenčanih nanocjevčica (MWCNT). Primjenjen je napon od 200 kV i priređena je suspenzija nanocjevčica u etanolu te je kap iste stavljena na bakrenu mrežicu.

3.3.4. Fazna analiza

Kristalne faze materijala određene su rentgenskom difrakcijom. Difraktogrami su snimljeni na PANalytical AERIS Research Diffractometer (Malvern PANalytical, Malvern, UK) koristeći $CuK\alpha$ zračenje (40 kV, 15 mA, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) pri 295 K u Bragg-Brentanovoj geometriji θ - θ .

Korak snimanja je bio 0,02 u 2θ području od 20 do 100 °. Za prikupljanje podataka korišten je računalni program PANalytical XRDMP 1.2.0.0., a za njihovu obradu PANalytical HighScore Plus 5.0.⁶⁷

3.3.5. *Kemijska i mineraloška analiza*

- Elementni sastav površine čestica – EDX

Elementni sastav površine čestica određen je energijski disperzivnom rentgenskom analizom na pretražnom elektronskom mikroskopu pod uvjetima kao što je navedeno u 3.3.3.

- Elementni sastav gline i lebdećeg pepela – ED-XRF

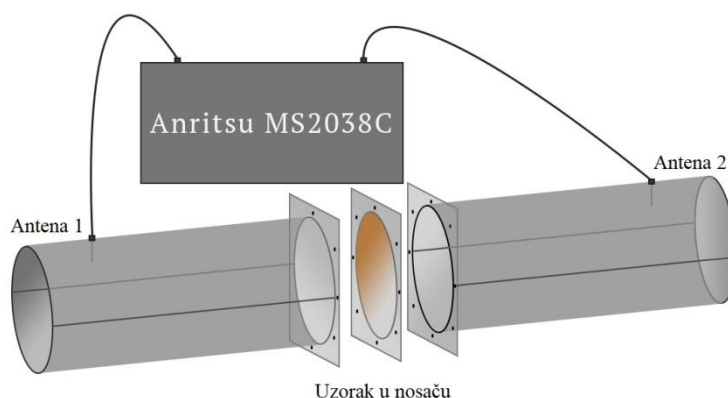
Energijski disperzivim rentgenskim fluorescentnim spektrometrom (ED-XRF) određen je elementni sastav gline i lebdećeg pepela. Korišten je instrument model NEX CG proizvođača Rigaku (Tokyo, Japan). Prije mjerenja, navedeni materijali su prosijani na veličinu čestica od $< 50 \mu\text{m}$ i tabletirani pomoću manualne hidraulične preše kroz 30 s pod pritiskom od 15 tona.

- Udio teških metala – ICP-OES

Udio teških metala u lebdećem pepelu određen je optičko-emisijskom spektroskopijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES) na Shimatzu modelu ICPE 9000 (Kyoto, Japan). Uzorak materijala prethodno je pripremljen (razrijeđen) digestijom mikrovalovima u Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, Graz, Austrija). Sadržaj žive određen je uz pomoć Analizatora SMS 100 tvrtke Perkin Elmer (Akron, OH, SAD).

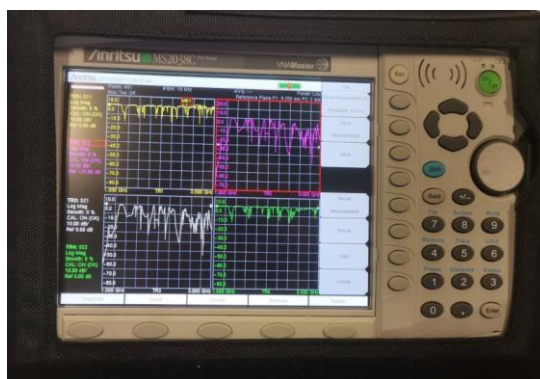
3.3.6. *Mjerenje prodora mikrovalnog zračenja*

Za mjerenje prodora mikrovalnog zračenja korišten je mjerni uređaj (slika 20) koji se sastoji od dva aluminijska cilindrična valovoda s ugrađene dvije monopol antene između kojih se nalazi čelična ploča u koju je postavljen ispitivani uzorak.



Slika 20. Shema uređaja korištenog za mjerenje elektromagnetskog zračenja koji se sastoji od dvije antene (Antena 1 i Antena 2), spektralnog analizatora i nosača u kojem se nalazi uzorak.

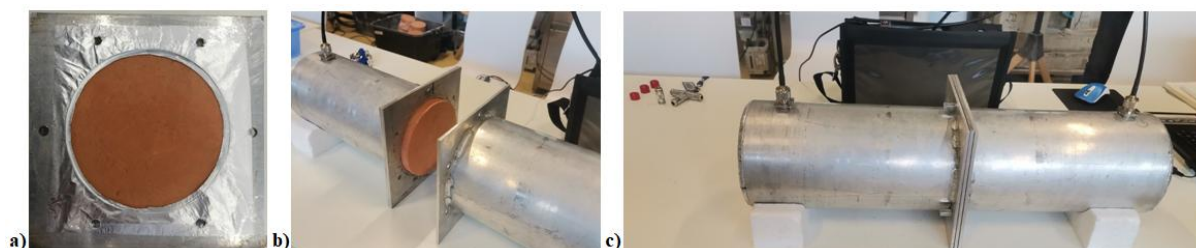
Antene su povezane preko koaksijalnih kablova sa spektralnim analizatorom Anritsu MS2038C — Handheld Vector Network Analyzer and Spectrum Analyzer (Morgan Hill, CA, SAD) (slika 21).



Slika 21. Spektralni analizator Anritsu MS2038C.

Frekvencijski raspon ispitivanja bio je od 1,5 do 6,0 GHz. Taj frekvencijski raspon je odabran zbog korištenja valnih područja u suvremenoj mobilnoj telefoniji, a to su: LTE 1800 (2G, 1,8 GHz), LTE 2100 (3G, 2,1 – 2,3 GHz), LTE 2600 (4G, 2,6 – 2,7 GHz) i NR3500 (5G, 3,4 – 3,8 GHz). Koristeći Anritsu MS2038C S parametre, mjerena je učinkovitost zaštite te koeficijenti apsorpcije i refleksije referentnog uzorka (glina bez dodatka primjesa) i glina s primjesama. Kako bi se izbjeglo postojanje otvora ili proreza između postavljenog uzorka i čelične ploče, na čeličnu ploču postavljena je aluminijska folija (slika 22a). Sva tri navedena

elementa (dva aluminijska valovoda i čelična ploča u koju je postavljen pripremljen uzorak promjera ~ 15 cm) spojeni su zajedno pomoću vijaka (slika 22b i c).

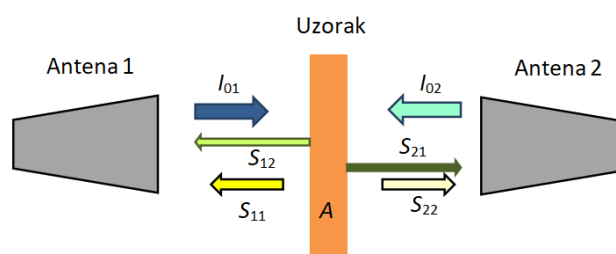


Slika 22. Slika uzorka: a) postavljenog u čeličnu ploču prije mjerenja, b) postavljenog između dva aluminijska valovoda, c) postupak snimanja.

Uređaj sastavljen na ovakav način mjeri 4 S parametra koji su prikazani na slici 23. Izlazni signal s antene 1 (I_{01}) dolazi do uzorka te se jedan dio elektromagnetske energije reflektira (koeficijent refleksije, S_{11}), dio energije apsorbira se unutar uzorka (A), a preostala energija prolazi kroz uzorak i dolazi na antenu 2 koja mjeri koeficijent transmisije (S_{21}). Apsorpcija u samom uzorku može se izračunati za svaku određenu frekvenciju pomoću koeficijenta refleksije i koeficijenta transmisije prema jednadžbi:

$$A = 10 \log[1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2] \quad (1)$$

Treba napomenuti da uređaj istovremeno odašilje signal i s antene 2 (I_{02}) u smjeru antene 1 te na taj način mjeri još dva koeficijenta od čega je jedan refleksijski (S_{22}), a drugi transmisijski (S_{12}). Teoretski, koeficijenti refleksije S_{11} i S_{22} te koeficijenti transmisije S_{21} i S_{12} trebali bi biti identični, međutim, radi položaja samog uzorka te njegove debljine može doći do manjih odstupanja u njihovim vrijednostima. Kako bi se zadržala dosljednost u mjerenjima, uzeti su u obzir koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} .



Slika 23. Shema mjernog sustava elektromagnetskog zračenja s prikazanim koeficijentima: refleksije S_{11} , S_{22} te transmisije S_{21} i S_{12} .

Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} pojedinih materijala prikazanih u tablici 3 određeni su tako da je monosloj čestica nanesen na dvostruku ljepljivu traku na prikladnom nosaču (papir određene debljine). Ti koeficijenti uspoređeni su s rezultatima ispitivanja kompozitnih materijala u kojima se nalaze prisutni kao dodatci. Kompozitni glineni diskovi, čija je priprema opisana u 3.2.1. izrađeni su u triplicatu te su za obradu podataka uzimane u obzir srednje vrijednosti za koeficijente S_{11} i S_{21} za sva tri uzorka.

Uređaj za mjerenje S parametara (slika 21) mikrovalnog zračenja je, prije samih mjerenja kalibriran prema uputama proizvođača koristeći kalibracijski standard (Anritsu OSLN50-1 Calibration Kit). Prilikom kalibracije, posebnu pažnju bilo je potrebno posvetiti tome da koeficijenti S_{11} i S_{22} , u cijelom mjerenom frekvencijskom rasponu budu u području ispod 0 dB.

3.4. Fizikalno-mehanička ispitivanja kompozitnih materijala

3.4.1. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost, λ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) uzoraka gline i kompozitnih materijala mjerena je pomoću instrumenta FOX 200 (TA Instruments, New Castle, DE, SAD). Taj instrument može ispitivati uzorke maksimalne debljine do 51 mm i dimenzija 204×204 mm u temperaturom rasponu od -20 do 75 °C s preciznošću od $\pm 0,01$ °C i ponovljivošću od $\pm 0,5$ % (slika 24).



Slika 24. Instrument za mjerenje toplinske vodljivosti FOX 200 (TA Instruments).⁶⁸

Prije mjerenja, svi uzorci zagrijavani su do konstatne mase u ventiliranom laboratorijskom sušioniku pri temperaturi od 105 °C kroz 24 sata. Uzorci sobne temperature stavljani su između dvije mjerne ploče i mjereno je temperaturni gradijent kroz presjek materijala.

Instrument je opremljen s termočlancima koji se koriste za poboljšanje mjerne točnosti kod visoke toplinske vodljivosti (do $2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Mjerenja su izvođena u skladu sa standardom ISO 8301:1991.⁶⁹ Korištena je „AutoThickness function“ pri čemu instrument automatski nakon stavljanja uzorka podešava donju ploču dok se ne uspostavi fizički kontakt s uzorkom. Budući da je preciznost mjerenja debljine uzorka od velike važnosti, taj način omogućava precizne rezultate mjerenja iste do $\pm 25 \text{ }\mu\text{m}$. Uzorci svih materijala, kako referentnog uzorka tako i kompozitnih materijala mjereni su u triplikatu, a za obradu podataka korišten je računalni program WinTherm proizvođača instrumenta.

3.4.2. Vodoupojnost

Vodoupojnost mjerena je prema normi HRN EN 772-21:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 21. dio: Određivanje vodoupojnosti opečnih i vapnenosilikatnih zidnih elemenata upijanjem hladne vode.⁷⁰ Mjerenjem vodoupojnosti određen je udio vode kojom se opeka može zasititi tijekom 7 dana izloženosti. Opeke su prethodno sušene u laboratorijskom sušioniku kroz 24 sata na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstante mase. Ispitni uzorci su izvagani te je zapisana njihova masa, m_d . Svaka opeka ohlađena na sobnu temperaturu uronjena je u spremnik s vodovodnom vodom. Kako bi se osigurao dodir s vodom svih površina opeke, iste se postavljaju na razmačnike te se tako drže u vodi neprekidno 7 dana. Ispitni uzorci su izvađeni iz vode i uklonjen je višak vode (papirnati ubrus) nakon čega slijedi vaganje vlažnih uzoraka, m_w . Maseni udio vode, w_m , u svakoj opeki izračunat je prema formuli:

$$w_m = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100 \% \quad (2)$$

gdje m_w označava masu vlažnih uzoraka dok je m_d masa suhih ispitnih uzoraka. Izračunate su srednje vrijednosti na bazi četiri opeke po svakom uzorku.

3.4.3. Tlačna čvrstoća

Kako bi se opeke pripremile za određivanje tlačne čvrstoće, potrebno je osigurati ravnost površina koje se izlažu pritisku. To je moguće postići na dva načina: brušenjem površina ili izradom sloja za izravnavanje. Primjenjen je postupak brušenja tako da su opeke stavljene u uređaj s dijamentim brusnim pločama (Infratest, Parallel Grinding and Cutting Machine 450 mm, Brackenheim, Njemačka) te je uklonjeno površinskih 5 mm paralelnih površina opeka (slika 25).



Slika 25. Uređaj za brušenje i ravnanje površine opeka Infratest.

Tako pripremljenim opekama određena je tlačna čvrstoća na uređaju Automax Multitest (Controls group, Milano, Italija) prema normi HRN EN 772-1:2011 (slika 26).⁷¹ Brzina nanošenja opterećenja iznosila je 0,15 MPa / s, a tlačna čvrstoća (f_c) je izračunata prema formuli:

$$f_c = \frac{F_c}{A} \quad (3)$$

gdje je A površina (mm^2) a F_c sila sloma (N)

Izračunate su srednje vrijednosti i standardne devijacije na bazi četiri opeke po svakom uzorku.



Slika 26. Hidraulična preša za određivanje tlačne čvrstoće.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ispitivanje materijala

4.1.1. Specifična površina

U tablici 5 prikazani su rezultati mjerenja specifične površine metodom apsorpcije dušika prema B.E.T. metodi i veličina čestica materijala. Višestjenčane ugljične nanocjevčice (MWCNT) pokazuju veliku specifičnu površinu čestica što se može pripisati njihovoj karakterističnoj strukturi, odnosno velikoj poroznosti.

Tablica 5. Specifična površina (B.E.T.) i izračunata veličina čestica materijala iz specifične površine te veličina čestica određena mjerenjem čestica iz mikrofotografija elektronske mikroskopije pomoću programa ImageJ.⁷²

Materijali	Specifična površina / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Veličina čestica / nm *	Veličina čestica / nm ****
Glina	39	***	***
MWCNT	239	9,5 (debljina)	10 ± 2 (debljina)
Lebdeći pepeo	6	530 **	28890 ± 12710
TiO ₂ AV-01 FG	10	200	195 ± 35
TiO ₂ A050	64	50	42 ± 7
TiO ₂ R050	25	50	74 ± 13
TiO ₂ A015	69	15	23 ± 5
γ -Fe ₂ O ₃	39	30	49 ± 7
ZnFe ₂ O ₄	74	15	45 ± 8
Sb ₂ O ₃ · SnO ₂	60	50	24 ± 5

* podatak dobiven od proizvođača,

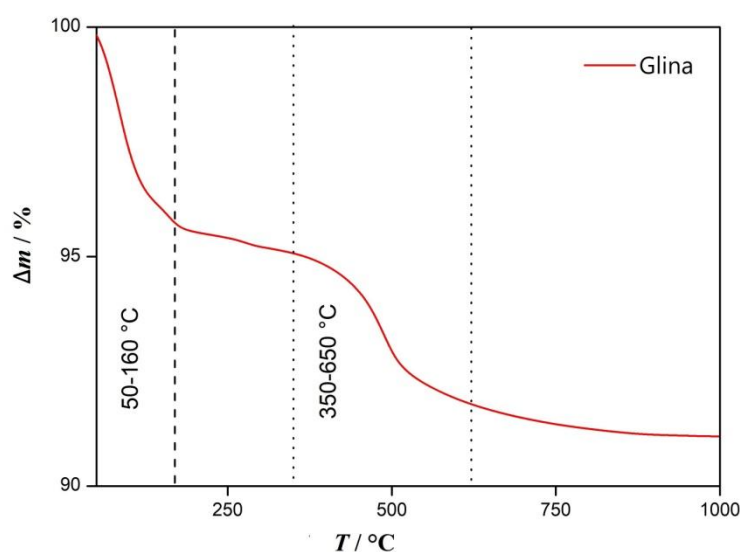
** izračunato iz specifične površine,

*** dobavljeno u blokovima i usitnjeno mehanički tako da specifična površina ovisi o obradi,

**** podatak određen mjerenjem 20 čestica iz mikrofotografija elektronske mikroskopije pomoću programa ImageJ.⁷²

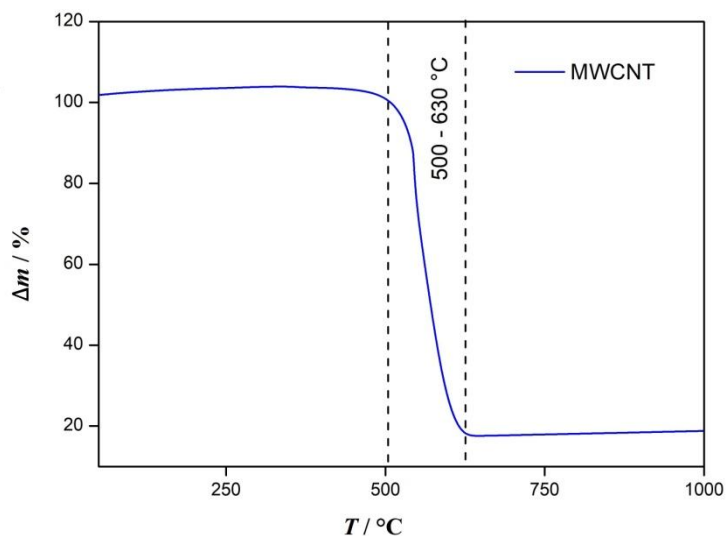
4.1.2. Termička ispitivanja

Termogram uzorka gline (slika 27) pokazuje, u skladu s očekivanjima, gubitak mase u dva koraka. U prvom koraku došlo je do gubitka mase od 4,2 % u temperaturom rasponu od 50 – 160 °C, a u drugom između 350 – 650 °C je gubitak mase 3,5 %. Zapaženi gubitci odgovaraju oslobađanju apsorbirane vode (korak 1) te dehidroksilaciji, odnosno izlasku međuslojne vode iz strukture gline (korak 2). Naime, prema literaturi⁷³ svi minerali kaolinitske skupine, u temperaturnom području od 400 – 700 °C pokazuju gubitak mase koji se pripisuje prethodno spomenutim promjenama pri čemu dolazi do prijelaza kaolinita u metakaolinite.

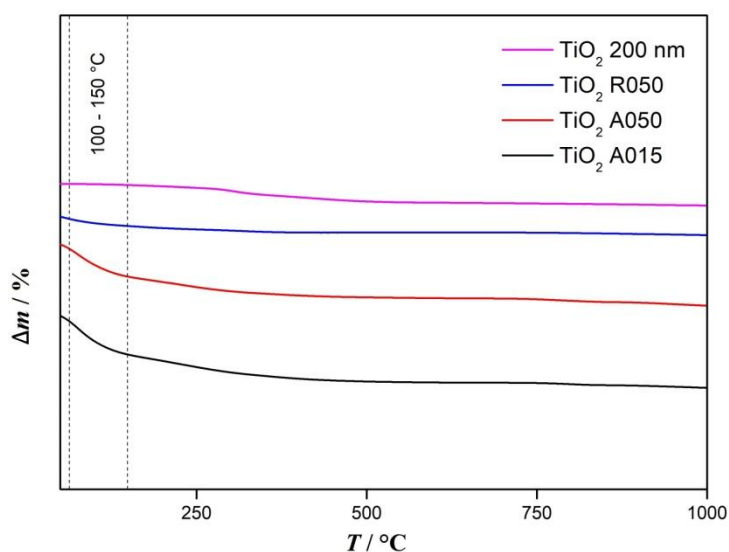


Slika 27. Termogravimetrijska krivulja ovisnosti gubitka mase o temperaturi za uzorak gline.

Iz termogravimetrijske krivulje višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (slika 28) vidljivo je kako su stabilne do temperature od 500 °C. U temperaturnom rasponu od 500 – 630 °C dolazi do izgaranja ugljika pri čemu je došlo do gubitka mase od 85,8 %. To je očekivano budući da je analiza provedena u oksidativnoj atmosferi te je rezultat u skladu s literaturnim podacima.⁷⁴ Ostatak nakon zagrijavanja na 1000 °C (14,2 %) sadrži metalne nečistoće koje potječu iz katalizatora korištenih prilikom njihove sinteze (MgO, Al₂O₃). Također, moguće je da je došlo do prijelaza jednog manjeg dijela nanocjevčica (u unutrašnjosti uzorka) u grafit koji neće oksidirati do 1000 °C.



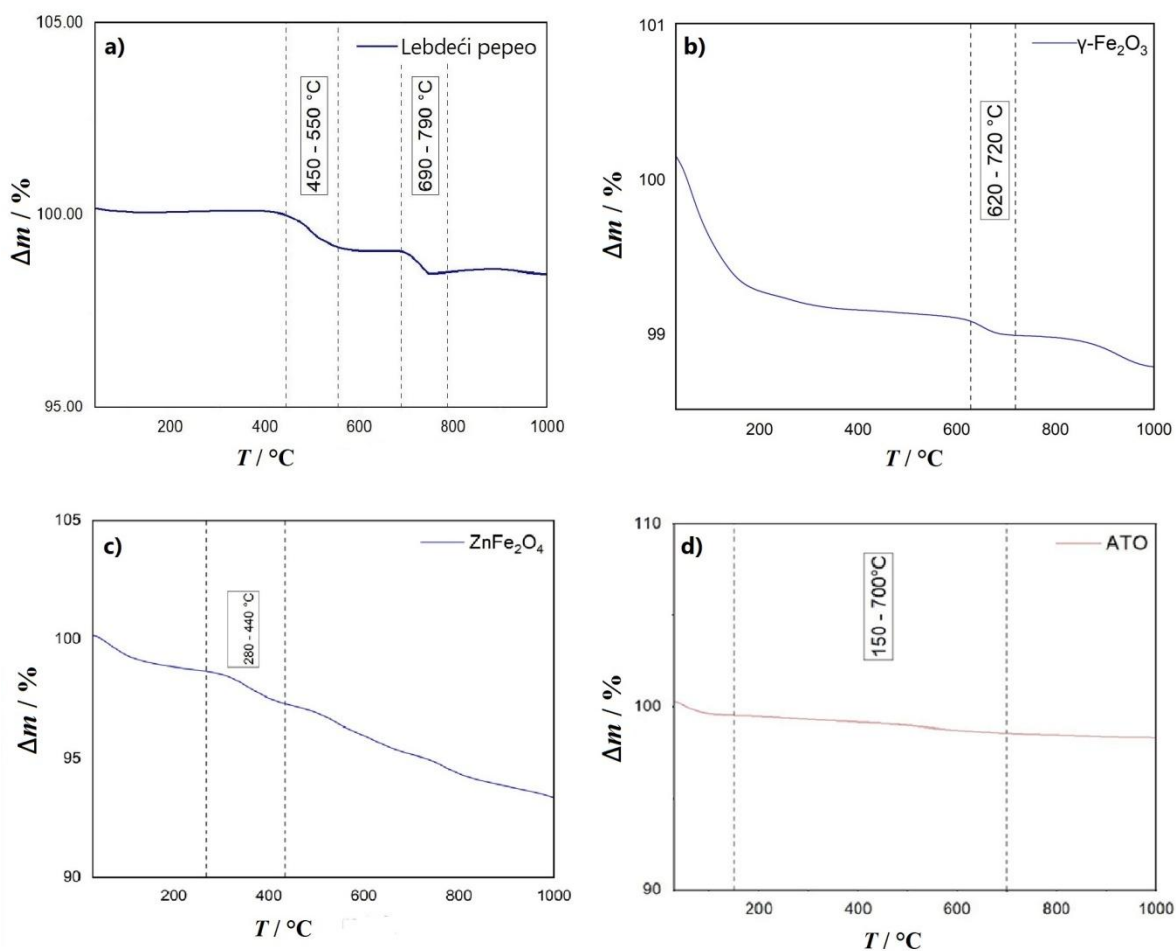
Slika 28. Termogravimetrijska krivulja ovisnosti gubitka mase o temperaturi višestjenčanih ugljičnih nanocjevica (MWCNT).



Slika 29. Termogravimetrijska krivulja ovisnosti gubitka mase o temperaturi četiri različita uzorka titanijevog dioksida pri čemu je: TiO_2 200 nm rutil veličine čestica 200 nm, TiO_2 R050 je rutil veličine čestica 50 nm, TiO_2 A050 anatas veličine 50 nm i TiO_2 A015 je anatas veličine čestica 15 nm.

Na slici 29 prikazana su četiri uzorka titanijevog dioksida različite veličine čestica (200 nm, 50 nm i 15 nm) i faza (anatas i rutil) mjenjenih u temperaturnom rasponu od 25 do 1000 °C. Kako je vidljivo, nije došlo do značajnog gubitka mase kod nijednog od spomenutih uzoraka

TiO₂. Početni gubitak do kojeg dolazi pri temperaturi od 100 – 150 °C (0,6 – 2,1 %) pripisuje se prisutnosti male količine vlage. Stoga se može, i prema usporedbi s literaturnim podacima zaključiti kako TiO₂ pokazuje dobru toplinsku stabilnost.

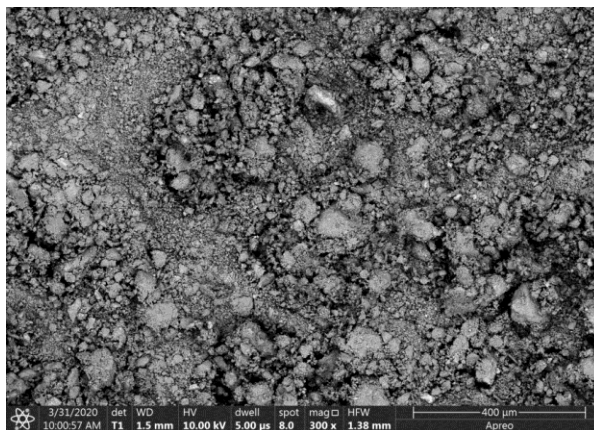


Slika 30. Termogravimetrijska krivulja ovisnosti gubitka mase: a) lebdećeg pepela, b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) ZnFe_2O_4 , d) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) o temperaturi.

Prema očekivanjima, uzorci lebdećeg pepela te nanomaterijala $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 i ATO nisu pokazali značajnije gubitke mase u mjerenom temperaturnom području (slika 30). Izmjereni gubitci mase manji od 6 % mogu se pripisati prisutnosti vode na površini (vlage).

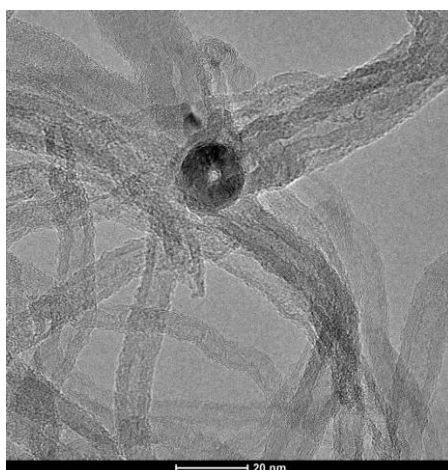
4.1.3. Morfologija čestica

U ovom poglavlju prikazane su mikrofotografije skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) gline, mikrofotografije transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) kao i SEM mikrofotografije preostalih dodataka glini (TiO_2 200nm, TiO_2 A050, TiO_2 R050, TiO_2 A015, lebdećeg pepela, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 i $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$).



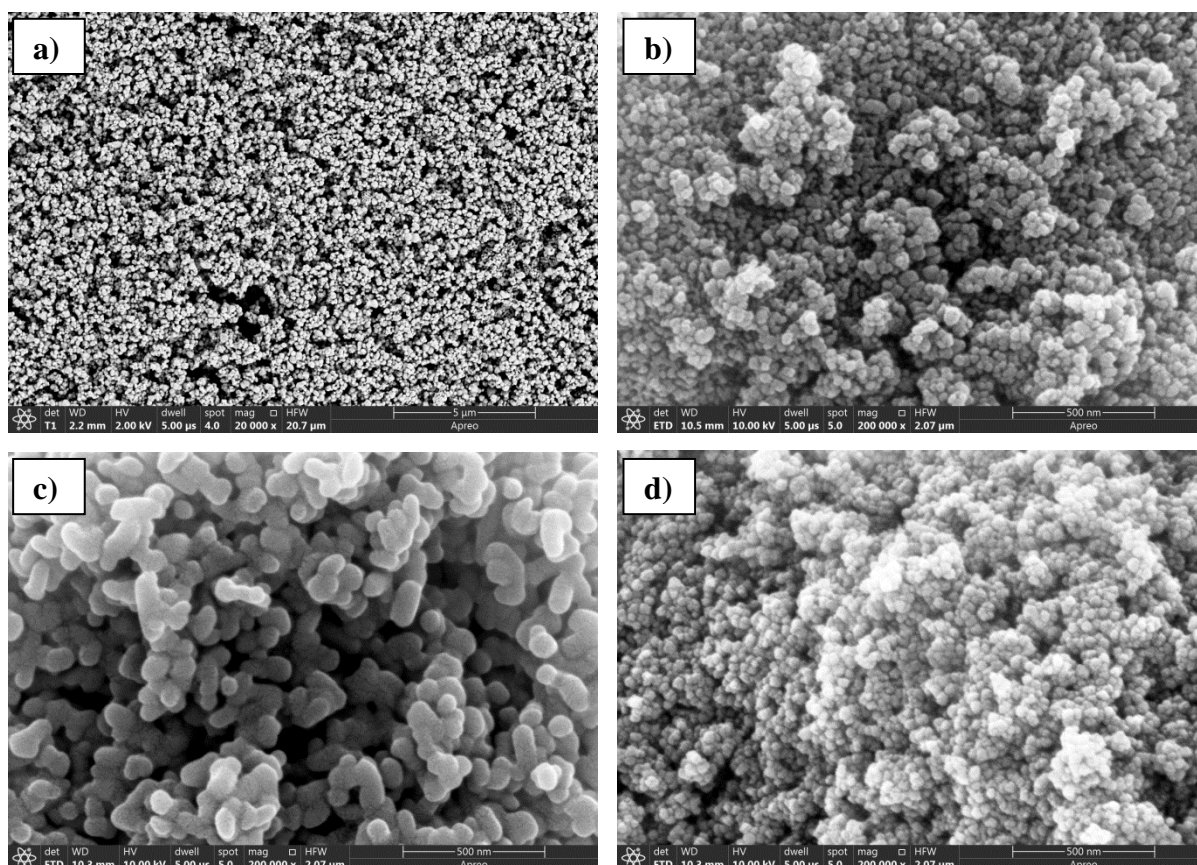
Slika 31. Mikrofotografija uzorka gline snimljene skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Kako je vidljivo na slici 31, čestice uzorka gline su različitih veličina što je i razumljivo s obzirom da je glina dobivena od dobavljača u blokovima koji su mehanički usitnjeni i prosijani kroz standardno sito veličine okna 1 mm.

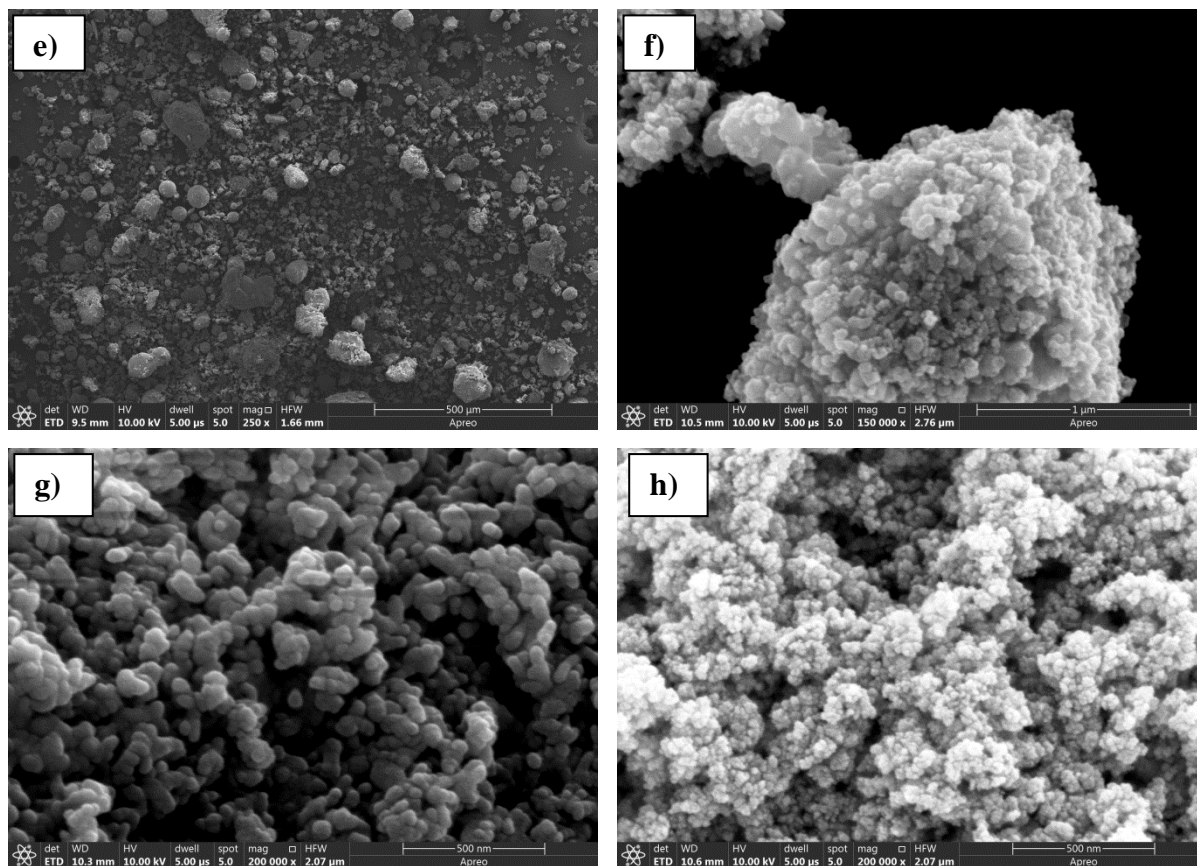


Slika 32. Mikrofotografija višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) snimljena transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM).

Unutarnja struktura ugljičnih nanocjevčica ne bi bila vidljiva pomoću pretražne elektronske mikroskopije pa je stoga upotrijebljena transmisijska elektronska mikroskopija (slika 32). Tako dobivena mikrofotografija jasno prikazuje da se radi o višestjenčanim nanocjevčicama čije dimenzije odgovaraju podacima deklariranima od strane proizvođača (promjer $\sim 9,5$ nm, duljina $\sim 1,5$ μm).



Slika 33. Mikrofotografije uzoraka: a) TiO_2 200 nm (rutil, 200 nm), b) TiO_2 A050 (anatas, 50 nm), c) TiO_2 R050 (rutil, 50 nm), d) TiO_2 A015 (anatas, 15 nm), e) Lebdeći pepeo (FA), f) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, g) ZnFe_2O_4 , h) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ snimljene skenirajućom elektronskom mikroskopijom.



Slika 33. Nastavak.

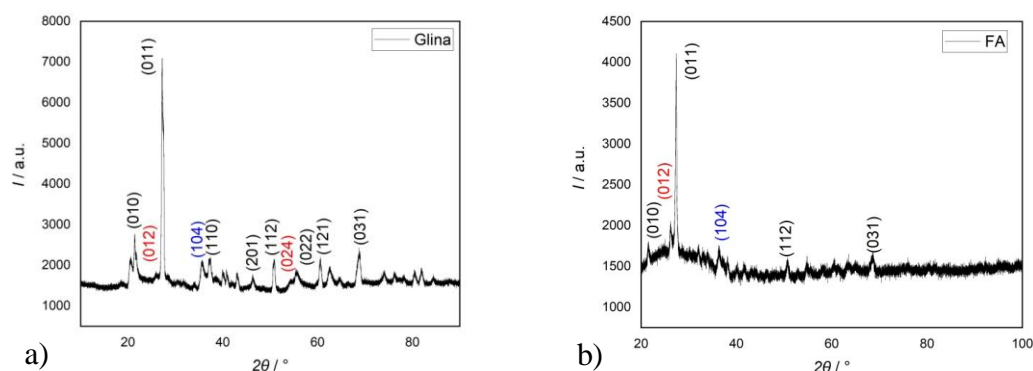
Mikrofotografije materijala koji su služili kao dodatak glini dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) prikazane su na slici 33 te su u skladu s podacima o veličini čestica dobivenih od proizvođača.

Rezultati elementne analize energijski disperzivnom rentgenskom spektroskopijom (SEM-EDX) u skladu su s empirijskim formulama materijala. Dobiveni podatci u atomskim postotcima nalaze se u dodatku (tablica 17).

4.1.4. Fazna analiza

U ovom poglavlju dan je prikaz rentgenskih difraktograma gline, praha lebdećeg pepela (FA), višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) i titanijevog dioksida TiO_2 R050 (rutil, 50 nm). Ostali materijali (TiO_2 AV-01 FG – rutil, TiO_2 A050 – anatas, 50 nm, TiO_2 A015 –

anatas, 15 nm, , 200 nm, γ -Fe₂O₃ i Sb₂O₃ · SnO₂) prikazani su u dodatku ove disertacije (slike 60 – 64).



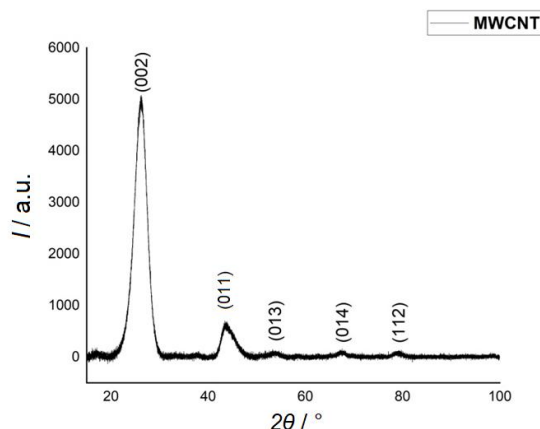
Slika 34. Rentgenski difraktogrami a) gline i b) lebdećeg pepela – FA (SiO₂ crno, Al₂O₃ crveno i Fe₂O₃ plavo).

Opaženi maksimumi u difraktogramima gline i lebdećeg pepela (slika 34) odgovaraju SiO₂ (crno), Al₂O₃ (crveno) i Fe₂O₃ (plavo). Ovi rezultati rentgenske difrakcije podudaraju se s rezultatima elementne analize (4.1.5.) te su po tri najintenzivnija refleksa navedena u tablici 6.

Tablica 6. Najintenzivniji refleksi difraktograma praha glavnih komponenta gline i lebdećeg pepela (CuKα, λ = 1,54178 Å).⁷⁵⁻⁷⁶⁻⁷⁷

SiO ₂						
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	<i>2θ</i> / °	<i>I</i> / %	
0	1	1	3,28462	27,126	100,0	
1	0	0	4,17164	21,282	13,6	
1	1	0	2,40850	37,305	13,1	
Al ₂ O ₃						
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	<i>2θ</i> / °	<i>I</i> / %	
0	1	2	3,50716	25,375	100,0	
1	1	0	2,39750	37,482	52,6	
2	1	4	1,41539	65,944	15,8	
Fe ₂ O ₃						
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	<i>2θ</i> / °	<i>I</i> / %	
1	0	4	2,53688	35,353	100,0	
1	1	0	2,41850	37,145	69,8	
1	1	6	1,59648	57,697	46,0	

Difraktogram višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica sadrži difuzne maksimume (tablica 7) koji ukazuju na pretežno amorfnu strukturu, a njihovi položaji odgovaraju podacima iz otvorene kristalografske baze (slika 35).⁷⁸

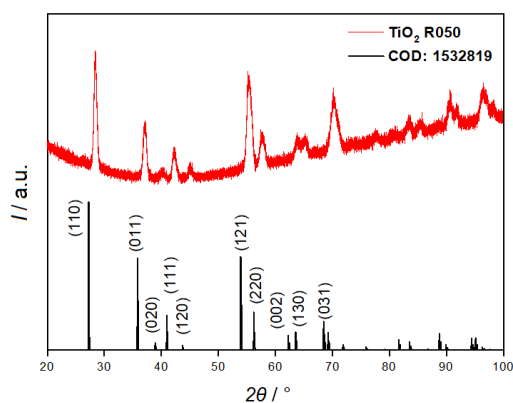


Slika 35. Rentgenski difraktogram višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) s korekcijom pozadinskog zračenja.

Tablica 7. Najintenzivniji refleksi difraktograma višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica, MWCNT ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).⁷⁹

MWCNT					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / \AA	2θ / $^\circ$	<i>I</i> / %
0	0	2	3,46500	25,689	100,0
0	1	1	2,04393	44,280	15,5
0	1	3	1,56951	58,785	4,8

Slika 36 prikazuje rentgenski difraktogram titanijevog dioksida R050 uspoređen s podacima iz COD⁸⁰ te je vidljivo da je uzorak čisti rutil (tablica 8).



Slika 36. Rentgenski difraktogram praha titanijevog dioksida (TiO_2 R050) i usporedba s podacima iz COD.⁸⁰

Tablica 8. Najintenzivniji refleksi difraktograma praha TiO₂ R050 (rutil, 50 nm).⁸¹

TiO ₂ , rutil					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	2 <i>θ</i> / °	<i>I</i> / %
1	1	0	3,20319	27,830	100,0
1	2	1	1,66469	55,127	55,7
0	1	1	2,45490	36,574	47,1

Fazni sastav ostalih uzoraka titanijevog dioksida (A050, A015 i AV-01 FG) također odgovara podacima iz baze podataka (COD) s malim razlikama u difraktiranim kutevima ogiba 2θ što se može pripisati česticama nanometarskih veličina. Difraktogrami ostalih materijala (TiO₂ AV-01 FG, TiO₂ A015, γ -Fe₂O₃, ZnFe₂O₄ i ATO) također odgovaraju podacima iz COD i prikazani su u dodatku ove disertacije (slike 60 – 64). Također, u dodatku su navedeni literaturni podatci za tri najintenzivnija maksimuma za sve uzorke (tablice 18 – 22).

4.1.5. Kemijska i mineraloška analiza

U tablici 9 dan je detaljan prikaz najčešće prisutnih oksida u lebdećem pepelu i glini određenih energijski disperzivom rentgenskom fluorescentnom spektrometrijom (ED-XRF).

Tablica 9. Mineraloški sastav lebdećeg pepela i uzorka gline.

LEBDEĆI PEPEO		GLINA	
Oksidi	w / %	Oksidi	w / %
SiO ₂	50,72	SiO ₂	64,73
Al ₂ O ₃	18,85	Al ₂ O ₃	22,70
CaO	12,94	CaO	2,40
Fe ₂ O ₃	8,84	Fe ₂ O ₃	4,59
SO ₃	3,00	SO ₃	0,06
MgO	2,82	MgO	1,39
K ₂ O	1,50	K ₂ O	2,16
Na ₂ O	0,72	Na ₂ O	1,02
TiO ₂	0,51	TiO ₂	0,96
MnO	0,13	MnO	0,01
P ₂ O ₅	< 0,01	P ₂ O ₅	< 0,01

Tablica 10. Koncentracija teških metala (ppm) u lebdećem pepelu.

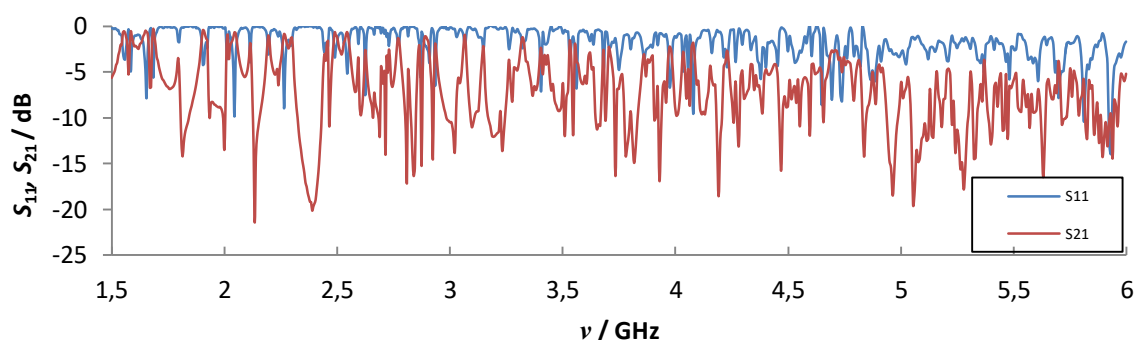
TEŠKI METALI	ppm
Pb	22,50
Cd	8,13
As	2,81
Ni	1145,0
Hg	0,071
Cr	620,50
Mn	1015,50
Co	33,80

Elementni sastavi lebdećeg pepela i gline određeni energijski disperzivom rentgenskom fluorescentnom spektrometrijom (ED-XRF) navedeni su u tablici 9 kao oksidi (mineraloški sastav). Mjerenje je rađeno prema ISO/TS 16996: 2015 standardu.⁸² Uzorci sadrže većinski udio silicija (52,41 i 71,52 %) i aluminija (11,03 i 14,19 %) što i odgovara rentgenskim difraktogramima. Lebdeći pepeo koristi se kao dodatak građevinskim materijalima, prvenstveno cementu te podliježe određenim propisima što se tiče sadržaja teških metala.⁸³ Stoga je udio tih metala određen optičko-emisijskom spektroskopijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES) prema metodama HRN EN ISO 16968: 2015⁸⁴ i ASTM D6722-19 za živu⁸⁵ (tablica 10).

4.2. Ispitivanje elektromagnetskih svojstava

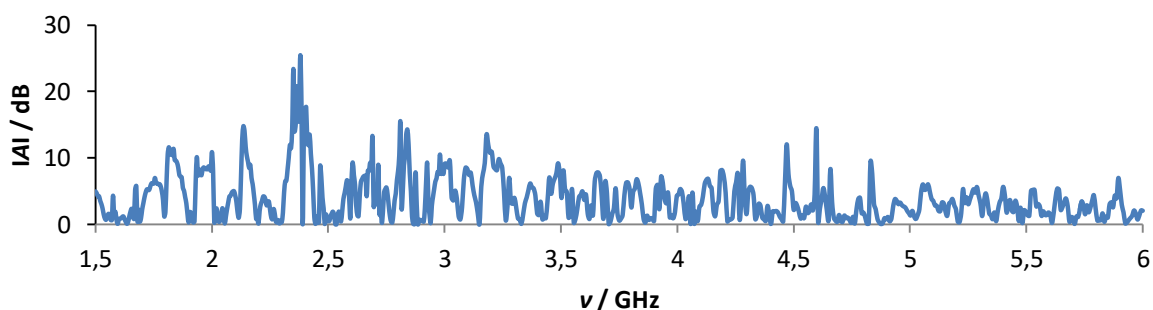
4.2.1. Glina

Kao standardni uzorak u mjerenju prodora mikrovalnog zračenja (EMZ) korišten je uzorak gline koja je poslije korištena i u pripremi svih ostalih kompozitnih materijala. Slika 37 prikazuje koeficijent refleksije (S_{11}) i koeficijent transmisije (S_{21}) standardnog uzorka u frekvencijskom rasponu od 1,5 do 6 GHz.



Slika 37. Prikaz ovisnosti koeficijenta refleksije S_{11} i transmisije S_{21} o frekvenciji (ν) za standardni uzorak gline.

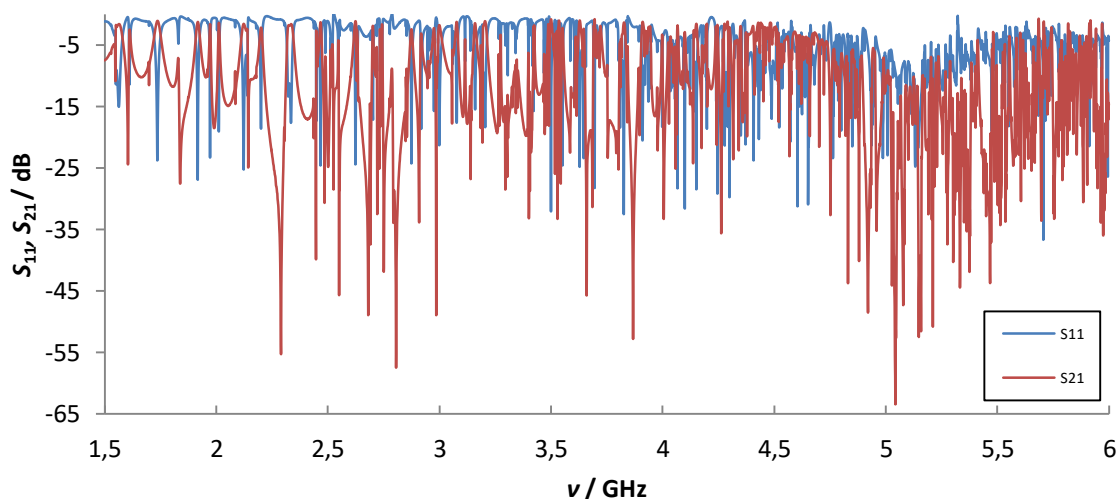
Također, prema prethodno opisanoj jednadžbi (1) izračunata je i apsolutna vrijednost apsorpcije zračenja u uzorku te prikazana na slici 38. Može se zaključiti da glina, korištena kao standardni uzorak, ima relativno nizak koeficijent transmisije (S_{21}) u područjima frekvencija korištenim u mobilnoj telefoniji. Vrijednosti S_{21} se kreću u rasponu od $-11,23$ do $-21,46$ dB ovisno o frekvenciji što znači da sama glina pruža relativno veliku zaštitu od prodora mikrovalnog zračenja. Budući da je koeficijent refleksije (S_{11}) vrlo malih vrijednosti u cijelom frekvencijskom području od 1,5 – 6 GHz (slika 37), za očekivati je da je apsorpcija u samom uzorku izražena što je i vidljivo na slici 38. Izrazito visoke apsolutne vrijednosti za apsorpciju izmjerene su u području nižih frekvencija (1,8, 2,14 i 2,60 GHz – 11,63, 14,79 i 13,21 dB) koje odgovaraju područjima korištenim u starijim generacijama mobilne telefonije (LTE 1800, LTE 2100 i LTE 2600). Takva svojstva mogu se pripisati mineraloškom (kemijskom) sastavu korištene gline koja sadrži relativno visok udio željezovog(III) oksida, Fe_2O_3 (oko 5 %, tablica 6).⁴³



Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) o frekvenciji (ν) u standardnom uzorku gline.

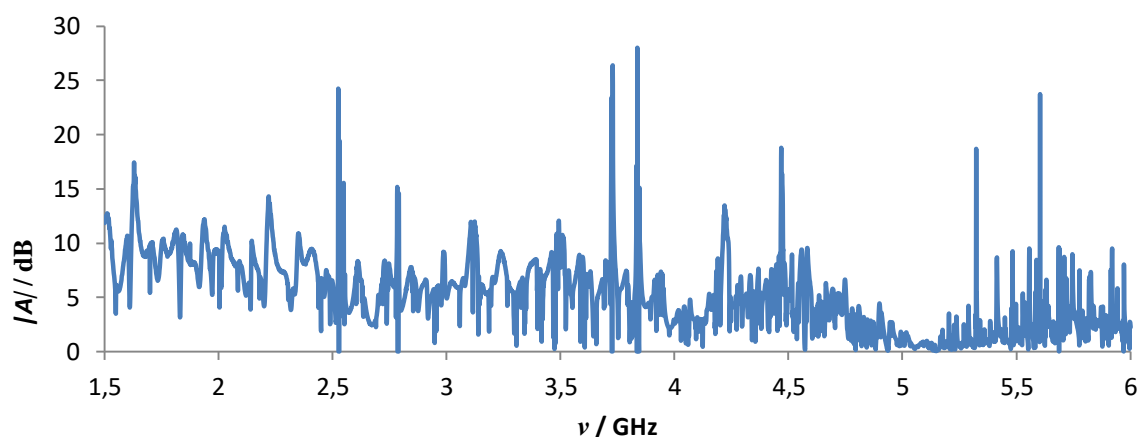
4.2.2. Dodatci glini

Kao što je navedeno u poglavlju 3.3.6., prvo je izmjeren prodor mikrovalnog zračenja kroz tanki sloj materijala (dodataka) u rasponu frekvencija od 1,5 do 6 GHz. Slika 39 prikazuje izmjerene koeficijente S_{11} i S_{21} za papir koji je služio kao nosač dodataka.



Slika 39. Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za papir (nosač uzoraka).

Iz izmjerenih i prikazanih koeficijenata, prema jednadžbi (1) izračunata je i apsorpcija (A) te prikazana (apsolutna vrijednost) na slici 40.

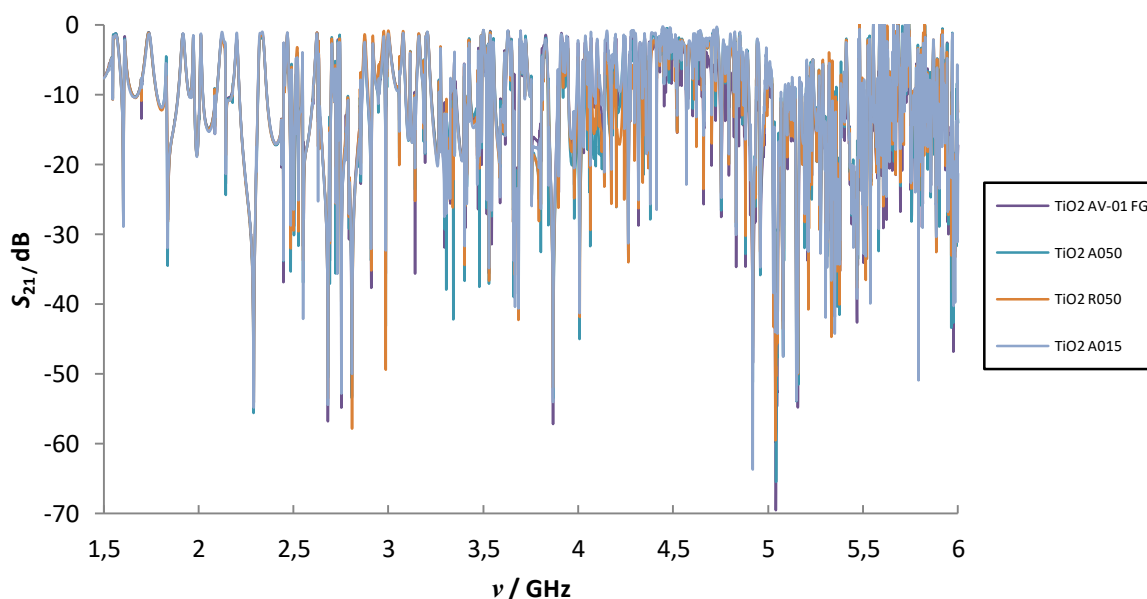


Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) o frekvenciji (ν) za nosač uzoraka (papir).

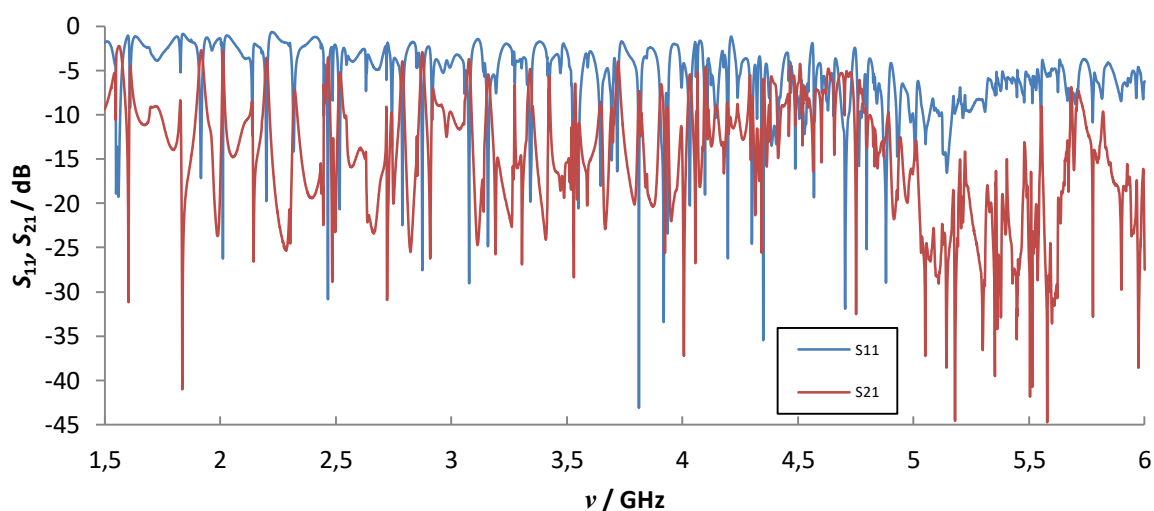
Rezultati pokazuju kako papir relativno dobro apsorbira mikrovalno zračenje u zadanom frekvencijskom rasponu.

Koeficijenti transmisije S_{21} svih materijala prikazani su u dodatku na slici 67 te se može uvidjeti kako je, u određenim frekvencijskim područjima spomenuti koeficijent značajno smanjen. U područjima od posebnog interesa, a to su LTE 1800 (2G, 1,8 GHz), LTE 2100 (3G, 2,1 – 2,3 GHz), LTE 2600 (4G, 2,6 – 2,7 GHz) i NR3500 (5G, 3,4 – 3,8 GHz) ističe se nekoliko materijala kao, npr. ATO (smanjena transmisija pri 1,83, 2,29, 2,73, 2,75, 2,80, 3,5, 3,66 i 3,86 GHz) te TiO_2 R050 (2,80, 3,68 i 3,86 GHz) tako da je njima posvećena pažnja u daljnjim istraživanjima. Izračunate apsolutne vrijednosti apsorpcije ($/A/$) svih materijala prikazane su u dodatku disertacije (slika 68).

Uspoređujući koeficijente transmisije S_{21} različitih modifikacija kao i veličina čestica titanijevog dioksida (Slika 41), može se uočiti da najveće smanjenje prodora mikrovalnog zračenja između uzoraka različitih TiO_2 pokazuje TiO_2 R050 (rutil veličine čestica 50 nm). Koeficijenti refleksije S_{11} i apsolutne vrijednosti apsorpcije ($/A/$) za spomenute TiO_2 prikazan je u dodatku (slika 69 i 70).

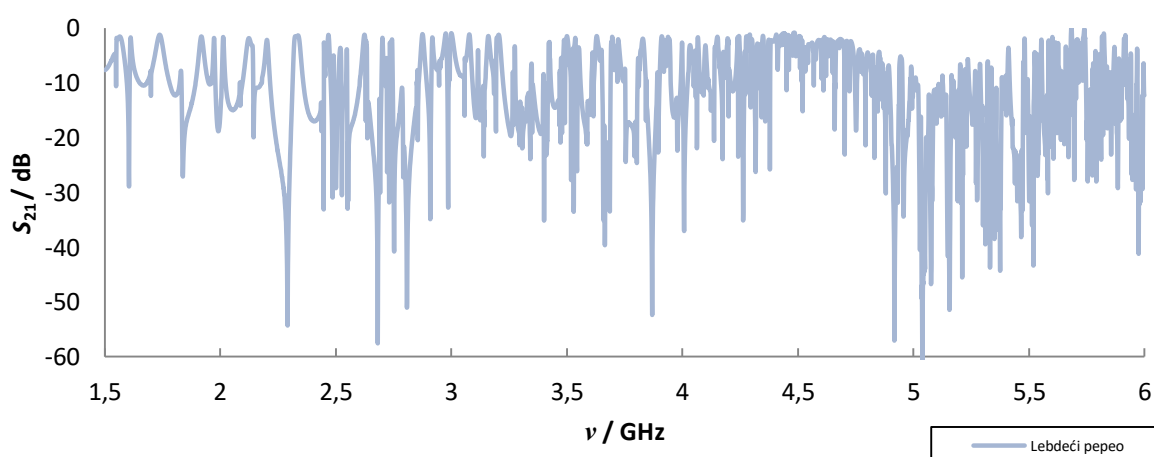


Slika 41. Koeficijenti transmisije S_{21} četiri različite vrste titanijevog dioksida: TiO_2 AV-01 FG (rutil, 200 nm), TiO_2 A050 (anatas, 50 nm), TiO_2 R050 (rutil, 50 nm), TiO_2 A015 (anatas, 15 nm).



Slika 42. Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za višestjenčane ugljične nanocjevčice (MWCNT).

Ugljične nanocjevčice, kao materijal posebnih električnih svojstava također bi bile potencijalni kandidat za smanjenje prodora elektromagnetskog zračenja (slika 42). Zbog toga se i koriste u betonima i nekim drugim građevinskim materijalima, ali postoje značajna ograničenja u slučaju pečenih opeka. Naime, pri visokoj temperaturi (ca. 850 – 950 °C) ugljične nanocjevčice reagiraju s kisikom i raspadaju se. To se i dokazalo njihovom termogravimetrijskom analizom (slika 28) koja je pokazala da se njihov raspad odvija između 500 i 630 °C. Apsolutne vrijednosti apsorpcije (A) prikazane su u dodatku (slika 71).

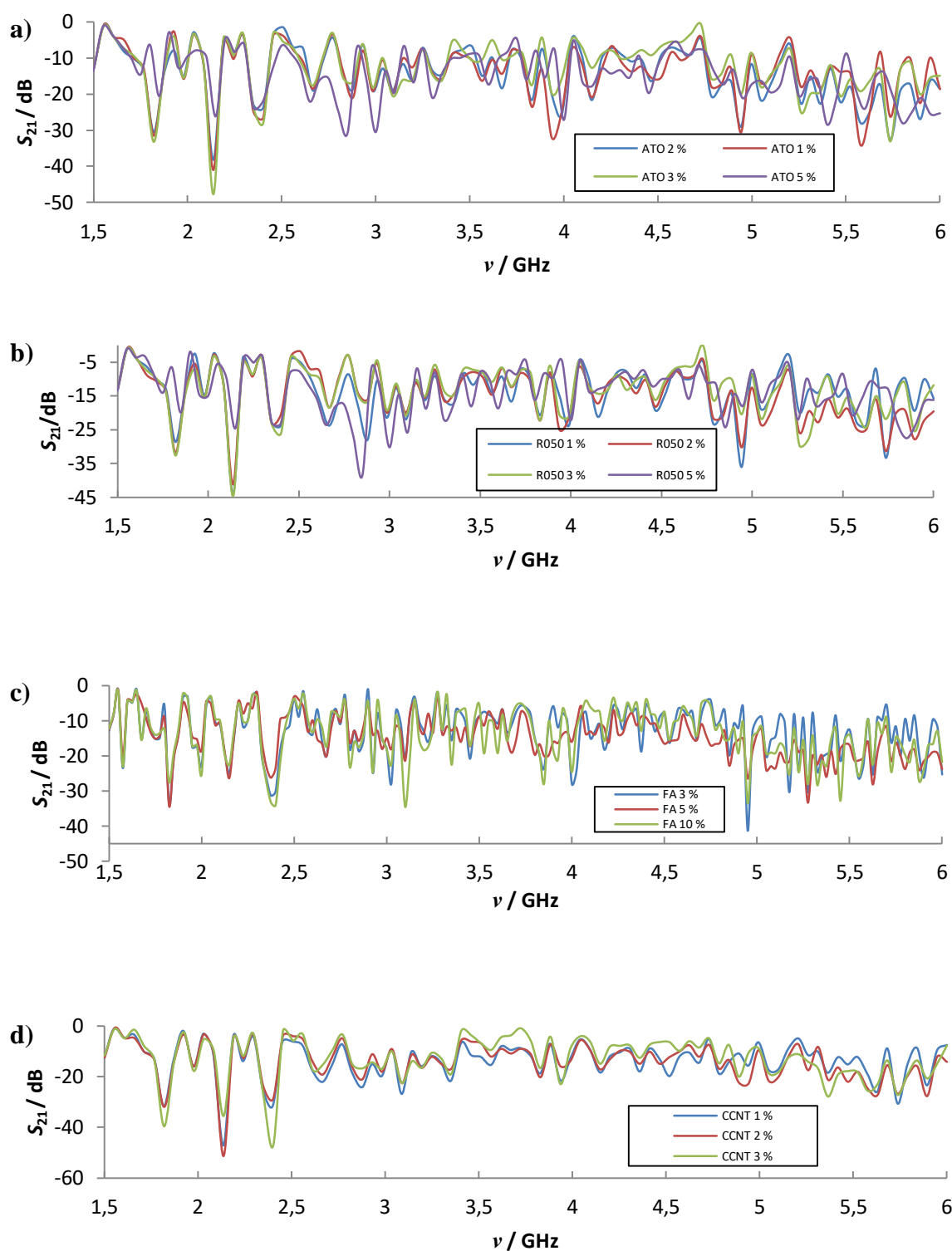


Slika 43. Koeficijent transmisije S_{21} za lebdeći pepeo korišten u pripremi kompozitnih smjesa

Lebdeći pepeo (slika 43), kao interesantan materijal iz ekoloških i ekonomskih razloga svakako je uzet u razmatranje te je i on pokazao povoljna svojstva u posebno promatranim frekvencijskim područjima: LTE 1800 (2G), LTE 2100 (3G), LTE 2600 (4G) i NR3500 (5G). Koeficijent refleksije S_{11} kao i apsorpcijski dijagram, izračunati na osnovu izmjerenih koeficijenata S_{11} i S_{21} (1) prikazani su u dodatku disertacije (slika 72 i 73).

4.2.3. Dvokomponentni kompozitni materijali

Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} mjereni su na diskovima kompozitnih materijala (glina + dodatci) pripremljenima kao što je opisano u 3.2.1. Maseni udio dodataka mijenjan je u rasponu od 1 do 10 %. Za odabrane materijale (ATO, TiO_2 R050, lebdeći pepeo i ugljične nanocjevčice) prikazan je odnos transmisijskog koeficijenta (S_{21}) i njihovih različitih udjela (slika 44a, b, c i d). Kao što je opisano u prethodnom poglavlju (4.2.2.), ugljične nanocjevčice su nestabilne na temperaturi pečenja uzoraka te nisu pripremani uzorci s njihovim udjelom od 5 %. Osim toga, cijena ugljičnih nanocjevčica je relativno visoka u odnosu na druge ispitane dodatke (pogotovo lebdeći pepeo) te se može postaviti i pitanje ekonomske opravdanosti njihovih korištenja u većem udjelu. Uzimajući u obzir sastav lebdećeg pepela, bilo je za očekivati kako će imati pozitivan utjecaj samo ako je prisutan u većim masenim udjelima (> 2 – 3 %) te stoga nisu niti pripremani uzorci s dodatkom u masenom udjelu od 1 % i 2 %. Nasuprot tome, ispitan je utjecaj njegovog dodatka u glinu u masenom udjelu od 10 % (koeficijent S_{11} i apsorpcijske vrijednosti za kompozitne materijale prikazani su u dodatku disertacije, slika 78 i 79).



Slika 44. Koeficijenti transmisije S_{21} za glinu s dodatkom a) ATO u udjelima od 1, 2, 3 i 5 %, b) TiO₂ R050 u udjelima od 1, 2, 3 i 5 %, c) lebedci pepeo u udjelima od 3, 5 i 10 % i d) ugljične nanocjevčice u udjelima od 1, 2 i 3 %.

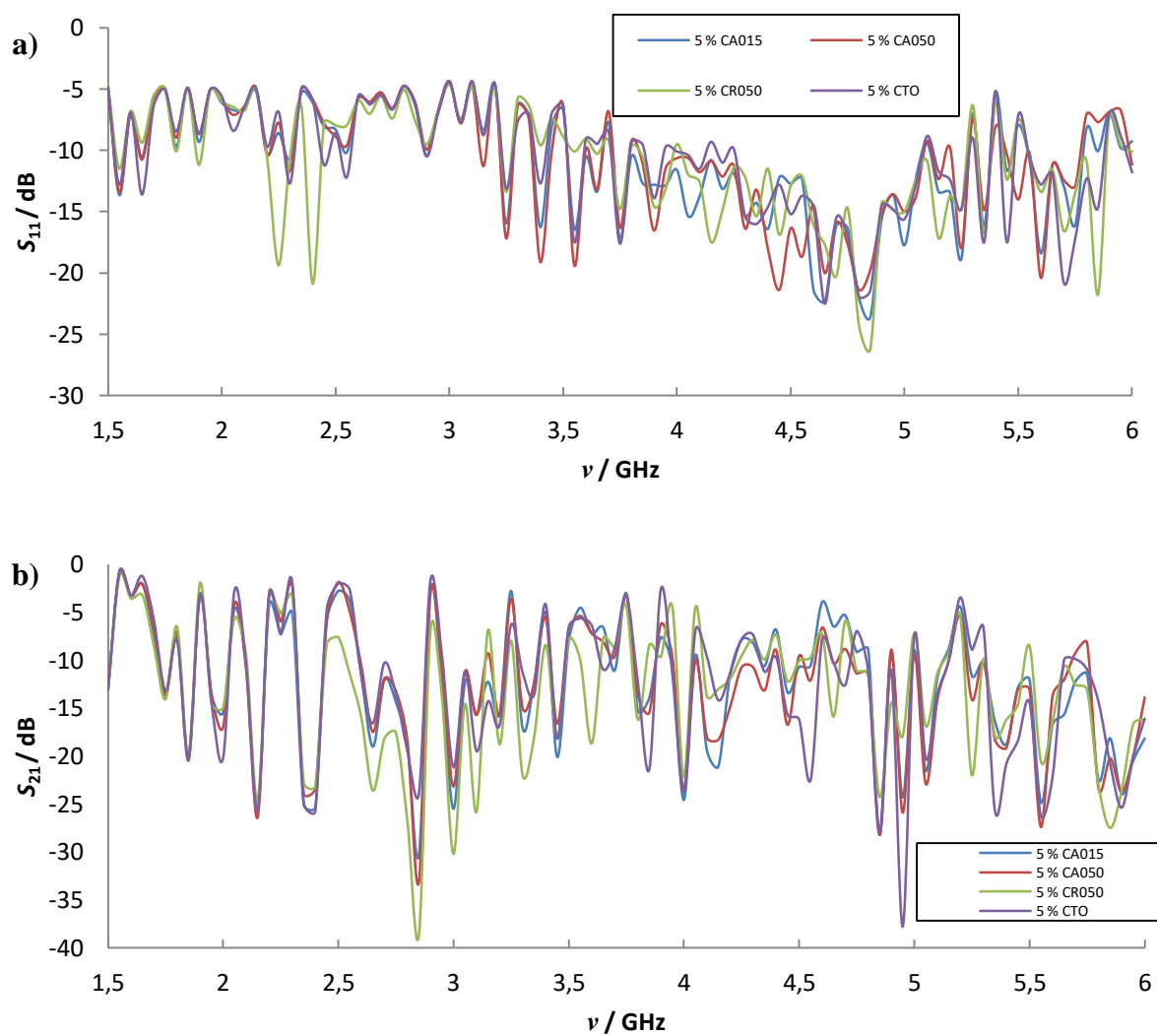
Tablica 11. Vrijednosti transmisijskog koeficijenta S_{21} za odabrane frekvencije (ν) područja mobilne telefonije za uzorke gline s različitim masenim udjelima ATO, TiO₂ R050, lebdećeg pepela (FA) i višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT).

ν / GHz	w (ATO) / %	S_{21} / dB	ν / GHz	w (TiO ₂ R050) / %	S_{21} / dB
1,8	1	-31,5±1,5	1,8	1	-28,7±2,9
	2	-30,5±2,8		2	-31,8±0,9
	3	-33,2±2,7		3	-32,6±4,0
	5	-20,6±0,4		5	-19,9±0,5
2,1	1	-41,0±1,6	2,08	1	-44,2±3,9
	2	-38,2±3,9		2	-41,1±2,0
	3	-47,7±2,9		3	-44,6±6,0
	5	-26,2±2,0		5	-24,6±1,5
2,65	1	-18,6±0,2	2,65	1	-16,4±4,3
	2	-19,0±0,8		2	-18,4±1,2
	3	-17,6±0,1		3	-18,4±0,7
	5	-22,1±3,1		5	-16,0±1,6
3,67	1	-14,4±0,5	3,82	1	-20,7±1,6
	2	-18,4±6,8		2	-22,3±3,6
	3	-10,4±1,1		3	-22,2±3,6
	5	-10,5±3,6		5	-16,2±1,5
ν / GHz	w (FA) / %	S_{21} / dB	ν / GHz	w (MWCNT) / %	S_{21} / dB
1,76	3	-33,7±0,2	1,81	1	-31,7±6,9
	5	-34,3±4,2		2	-31,9±1,1
	10	-27,6±4,3		3	-39,7±6,4
2,125	3	-19,1±0,3	2,136	1	-47,1±5,8
	5	-18,8±1,9		2	-51,3±9,2
	10	-19,7±0,5		3	-35,6±3,1
2,675	3	-20,0±0,3	2,66	1	-22,1±3,2
	5	-20,2±4,7		2	-19,2±3,2
	10	-17,5±0,2		3	-15,3±0,8
3,675	3	-11,2±1,7	3,77	1	-11,9±1,7
	5	-19,1±5,2		2	-11,1±1,3
	10	-9,1±0,7		3	-16,6±1,2

U tablici 11 označene su maksimalne vrijednosti koeficijenta transmisije u područjima mobilne telefonije. Na frekvencijama od 1,8 i 2,1 GHz najizraženiji je onaj za uzorak gline s dodatkom od 3 % ATO dok je na 2,65 GHz najbolje rezultate zaštite od prodora mikrovalnog zračenja pokazao onaj s dodatkom 5 % ATO. U području mobilne telefonije (3,67 GHz) minimalni prodor pokazao je glineni kompozit s dodatkom 2 % ATO. Uzorak s 3 % titanijevog dioksida (R050) je na frekvencijama od 1,76, 2,08 i 2,65 GHz pokazao je najbolju zaštitu, ali i pri frekvenciji od 2,65 GHz sličan rezultat daje i onaj s 2 % – tnm udjelom istog TiO_2 . Također je taj uzorak (glina s 2 % TiO_2 R050) odličnu zaštitu pokazao i u području značajnom za mobilnu telefoniju pri 3,82 GHz. Glineni kompoziti s lebdećim pepelom, kao što je i pretpostavljeno, najbolje rezultate pokazuje pri dodatku od 5 %. Ugljične nanocjevčice pokazale su vrlo dobar učinak u smanjenju prodora elektromagnetskog zračenja, pogotovo pri nižim frekvencijama. Iako bi upotreba tog nanomaterijala bila opravdana u određenim aplikacijama, smatra se da, u pečenim glinenim opekama zbog ekonomskih razloga njihovo korištenje ne bi bilo svrsishodno pa iz tog razloga uzorci s većim udjelom ugljičnih nanocjevčica nisu bili pripremani niti ispitivani. Osim toga, prilikom pripreme takvih glinenih kompozita s ugljičnim nanocjevčicama primjećena je njihova aglomeracija te je bilo nemoguće pripremiti homogene uzorke.

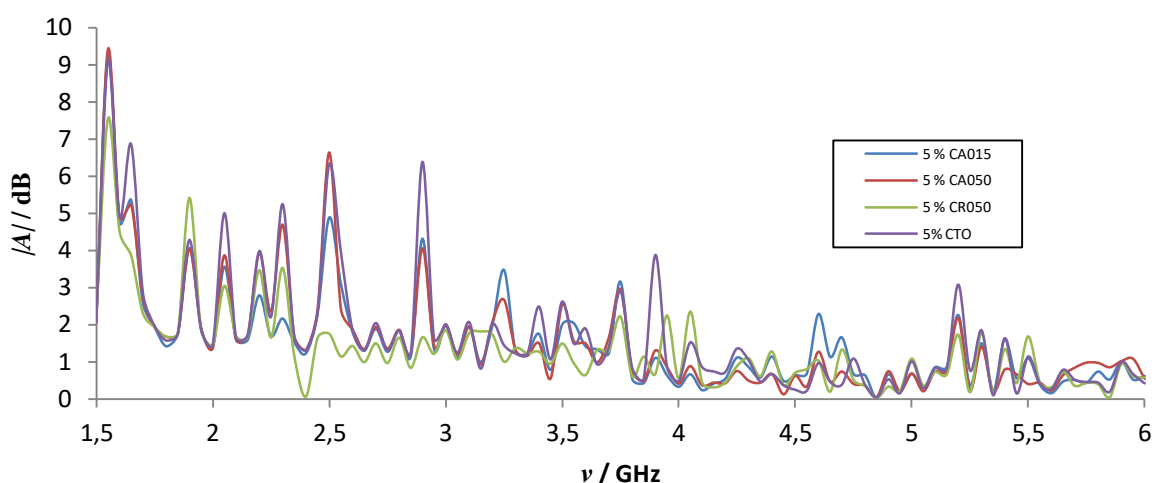
Nakon ispitivanja različitih udjela dodataka u glinu, pripremljen je niz uzoraka sa svim dodatcima (osim ugljičnih nanocjevčica) u masenom udjelu od 5 %. Tim uzorcima izmjereni su i u daljnjem tekstu prikazani koeficijenti refleksije S_{11} , koeficijent transmisije S_{21} te, iz njih izračunata apsorpcija mikrovalnog zračenja u samim uzorcima.

Slika 45a i b prikazuje izmjerene koeficijente refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za uzorke gline s četiri različita uzorka titanijevog dioksida (dvije kristalne modifikacije rutila i dvije kristalne modifikacije anatasa različitih veličina čestica) koji su dodani glini u masenom udjelu od 5 %. Može se uočiti da je parametar S_{11} izraženiji (više negativan) u odnosu na uzorak gline bez primjesa. Naročito se ističe uzorak rutila s prosječnom veličinom čestica 50 nm (TiO_2 R050) koji pokazuje izražene maksimume u mikrovalnim područjima korištenima u mobilnoj telefoniji: S_{11} (2,2 i 2,35 GHz) i S_{21} (1,75, 2,15, 2,65 i 3,6 GHz). Taj materijal dao je dobre rezultate i pri manjim udjelima (3 %) što je vidljivo i iz tablice 11. Zbog navedenog, korišten je u daljnjim ispitivanjima gdje su pripremane smjese gline s dva dodatka tj. trokomponentne kompozitne smjese (rezultati prikazani u 4.2.4.).



Slika 45. Koeficijenti a) refleksije S_{11} i b) transmisije S_{21} za uzorke gline s četiri različita uzorka 5 % titanijevog dioksida: CA015 (glina + TiO_2 anatas, 15 nm), CA050 (glina + TiO_2 anatas, 50 nm), CR050 (glina + TiO_2 rutil, 50 nm) i CTO (glina + TiO_2 rutil, 200 nm).

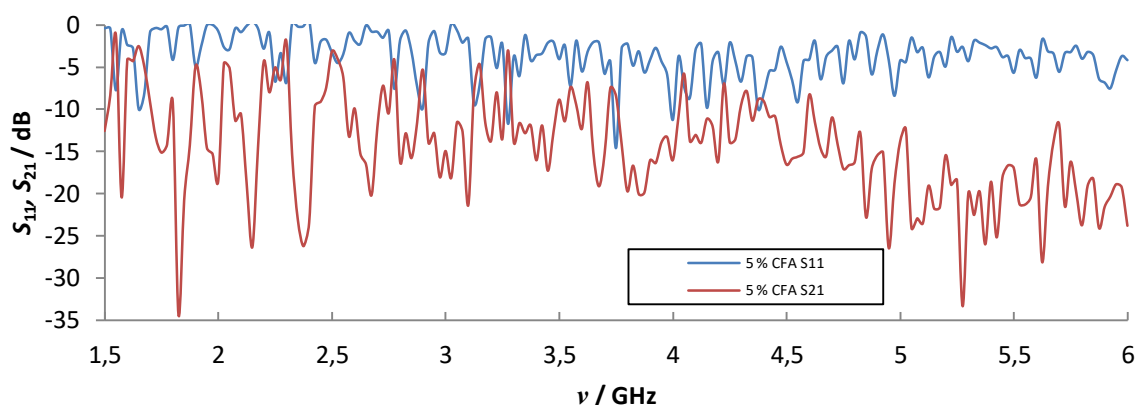
Na slici 46 prikazane su apsolutne vrijednosti apsorpcije za četiri različita uzorka titanijevog dioksida (5 %) koje se pri većini mjerenih frekvencija vrlo malo međusobno razlikuju. Bitan faktor u ovom istraživanju je prodor (transmisija) zračenja (S_{21}) pa je važno napomenuti da se njeno smanjenje može postići na nekoliko načina: povećanjem refleksije (smanjenje S_{11}), smanjenjem transmisije (povećanjem apsolutne vrijednosti S_{21}) i/ili povećanjem apsorpcije. Apsorpcija se izračunava prema jednadžbi (1), ovisi o S_{11} i o S_{21} , te sama za sebe ne bi trebala poslužiti kao odlučni čimbenik za izbor najpovoljnijeg dodatka, ali njezine vrijednosti nam mogu ukazati na to koji od prethodno navedenih čimbenika (refleksija, transmisija ili apsorpcija) ima važniju ulogu. Uspoređujući mjerene i računate parametre za četiri različita uzorka TiO_2 , može se zaključiti da, iako pokazuju slične rezultate, 50 nanometarske čestice rutila (R050) ipak pokazuju najbolje rezultate pa su iste korištene za pripremu smjesa (trokomponentnih kompozita).



Slika 46. Apsolutna vrijednost apsorpcije ($|A|$) za uzorke gline s četiri različita uzorka 5 % titanijevog dioksida: CA015 (glina + TiO_2 anatas, 15 nm), CA050 (glina + TiO_2 anatas, 50 nm), CR050 (glina + TiO_2 rutil, 50 nm) i CTO (glina + TiO_2 rutil, 200 nm).

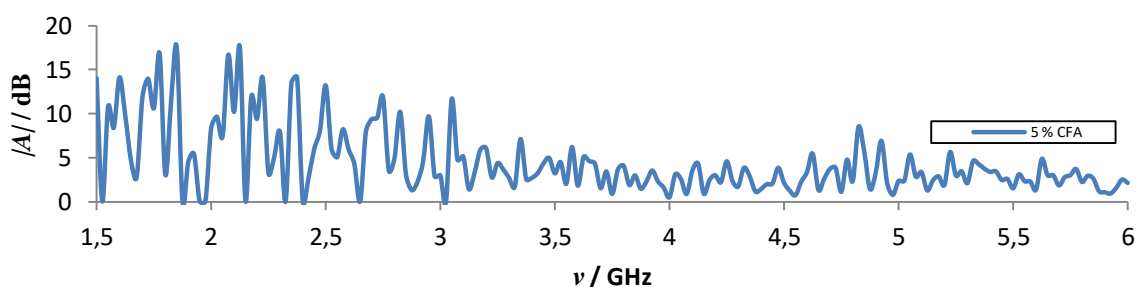
Uzorci glinenih kompozitnih materijala s 5 % – tnm udjelom lebdećeg pepela, kao što je već i prije prikazano (tablica 11) pokazali su relativno dobre rezultate u područjima mikrovalnog zračenja koja se koriste u mobilnoj telefoniji (slika 47). Udio željezovih oksida u korištenom lebdećem pepelu je relativno nizak (8,84 %) u usporedbi s masenim postotcima pepela korištenih u literaturi³⁹, ali treba i napomenuti da su ga ti autori koristili u cementima i u

daleko većim masenim udjelima. Upotreba lebdećeg pepela, kao primjesa cementima je odavno poznata jer poboljšava i neka fizikalno-kemijska svojstva³⁹, a ne samo radi poboljšanja zaštite od elektromagnetskog zračenja. Budući da su u ovom radu ispitivani različiti nanomaterijali, zaključeno je da se umjesto značajnog povećanja udjela lebdećeg pepela bolji rezultati mogu postići kombinacijom različitih dodataka. U svakom slučaju primjena lebdećeg pepela, u svrhu smanjenja prodora mikrovalnog zračenja ima potencijal s ekonomskog i ekološkog stajališta.



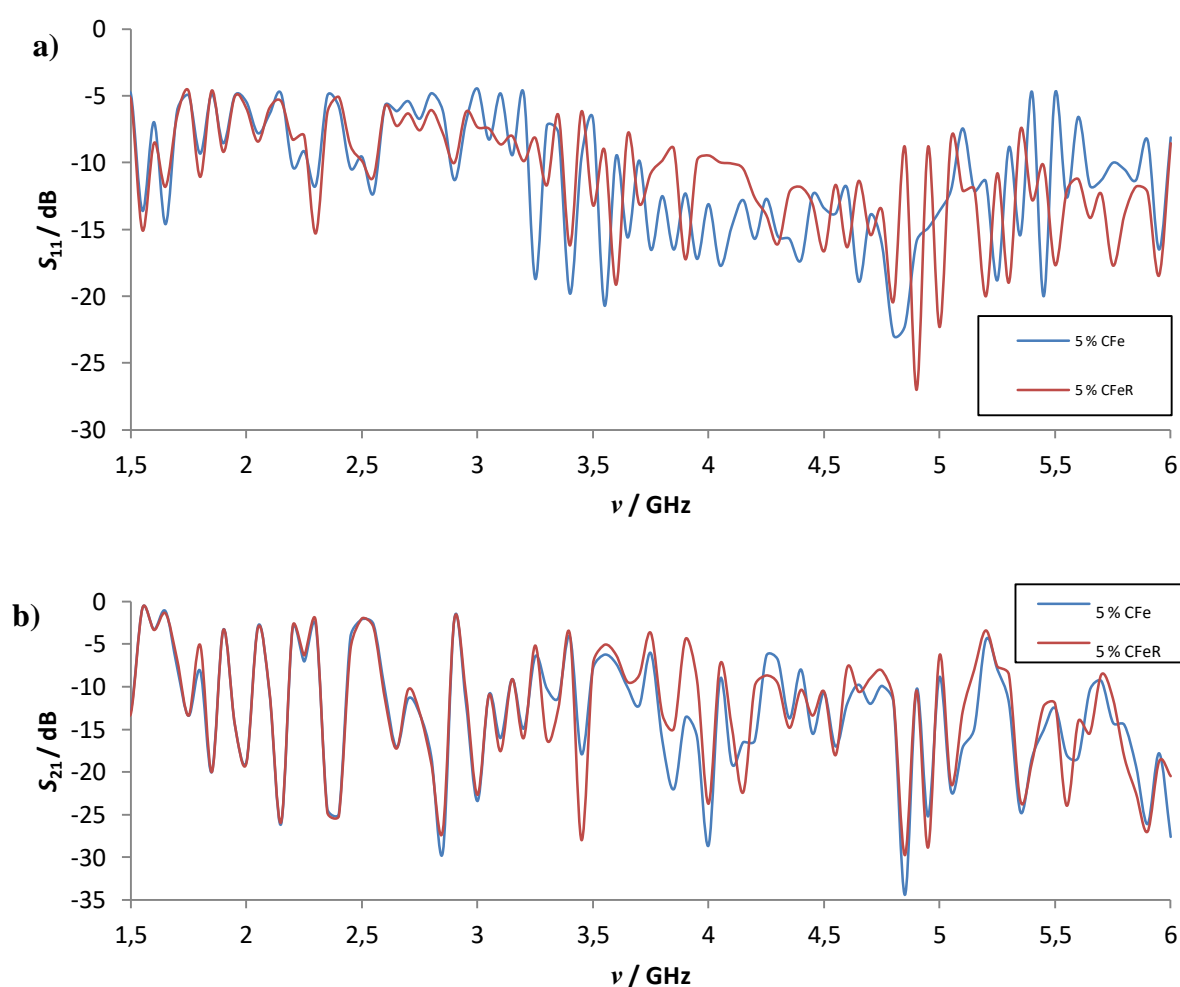
Slika 47. Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za glinene kompozite s masenim udjelom od 5 % lebdećeg pepela (CFA).

Na slici 48 prikazana je apsolutna vrijednost apsorpcije glinenih kompozita s lebdećim pepelom (5 %) iz koje se može zaključiti da, za niske frekvencije (do 2,15 MHz) ona ima važnu ulogu, dok se u području viših frekvencija značajno smanjuje.



Slika 48. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) uzorka glinenog kompozita s masenim udjelom od 5 % lebdećeg pepela (CFA).

Željezovi oksidi, kao i različiti feriti, zbog svojih feromagnetskih svojstava su, kao što je navedeno u literaturnom pregledu (2.3.4.), često ispitivani dodatci u svrhu smanjenja prodora elektromagnetskog zračenja kroz različite materijale.^{55-58,60-61} Kao što je vidljivo na slici 49a i b, koeficijenti refleksije S_{11} , kao i transmisije S_{21} za uzorke gline s masenim udjelom od 5 % Fe_2O_3 (maghemit) i 5 % ZnFe_2O_4 imaju slične vrijednosti, naročito u područjima frekvencija od posebnog interesa, odnosno mobilne telefonije (LTE 1800 – 1,85 GHz, LTE 2100 – 2,15 GHz, LTE 2600 – 2,65 GHz i LTE 3500 – 3,45 i 3,75 GHz).



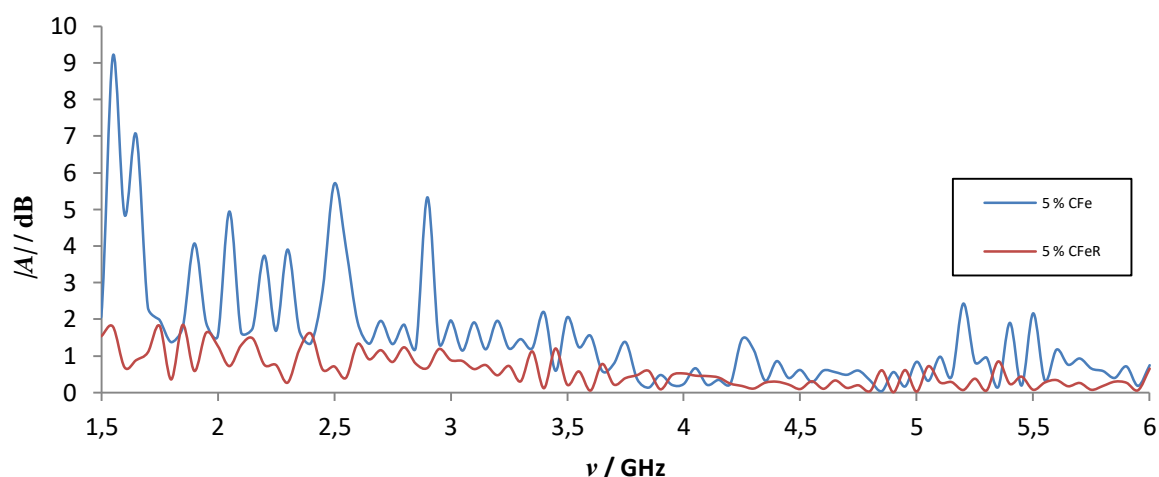
Slika 49. Usporedba koeficijenata a) refleksije S_{11} i b) transmisije S_{21} za glinu s dodatkom uzoraka u masenom odjelu od 5 %: a) željezovog(III) oksida (CFe) i b) cinkovog ferita (CFeR).

Razmatrajući vrijednosti transmisiojskog koeficijenta S_{21} koje se kreću, ovisno o frekvenciji, u rasponu od -12 do -28 dB nije uočeno da su one značajno veće od nekih drugih nanomaterijala, npr. lebdeći pepeo, titanijev dioksid i ATO. Stoga se može izvesti zaključak da je opravdanija upotreba ekonomičnijeg dodatka lebdećeg pepela (koji u svom sastavu sadrži određeni udio Fe_2O_3), a pokazuje čak i bolje rezultate u pogledu smanjenja prodora mikrovalnog zračenja (tablica 12).

Tablica 12. Usporedba koeficijenata transmisije S_{21} za kompozitne glinene materijale s udjelom od 5 % Fe_2O_3 (CFe), ZnFe_2O_4 (CFeR) i lebdećeg pepela (CFA).

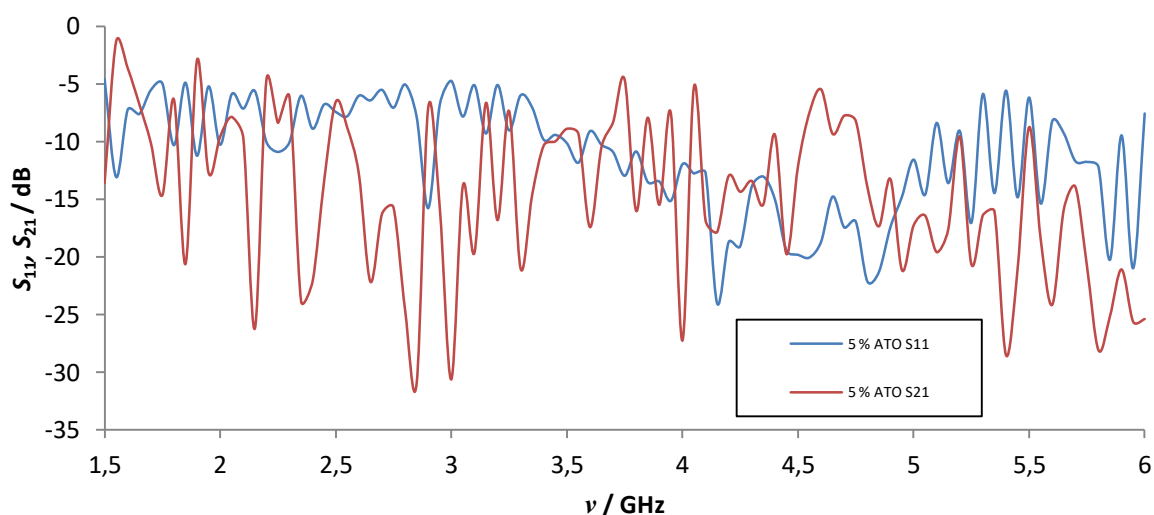
ν / GHz	S_{21} / dB		
	CFA	CFe	CFeR
1,8	$-34,3 \pm 4,2$	$-20,0 \pm 0,1$	$-20,0 \pm 0,2$
2,15	$-26,4 \pm 1,9$	$-26,1 \pm 1,0$	$-25,9 \pm 0,2$
2,65	$-20,0 \pm 0,3$	$-17,1 \pm 0,6$	$-17,2 \pm 0,2$
3,5	$-19,1 \pm 5,2$	$-17,9 \pm 3,8$	$28,0 \pm 1,5$
3,8	$-19,9 \pm 3,5$	$-12,2 \pm 2,5$	$8,6 \pm 1,0$

Na slici 50 prikazana je apsolutna vrijednost apsorpcije kompozitnih glinenih materijala s željezovim(III) oksidom (5 %) i cinkovim feritom (5 %). Iako se vrijednosti koeficijenata refleksije i transmisije (S_{11} i S_{21} , slika 49a i b) vrlo dobro podudaraju, apsolutne vrijednosti apsorpcije se znatno razlikuju pogotovo u području nižih frekvencija (slika 50). Budući da istraživanja ovih materijala u glinenim kompozitima pri navedenim frekvencijama nisu prezentirana u dostupnoj literaturi, nije moguća niti usporedba dobivenih rezultata.



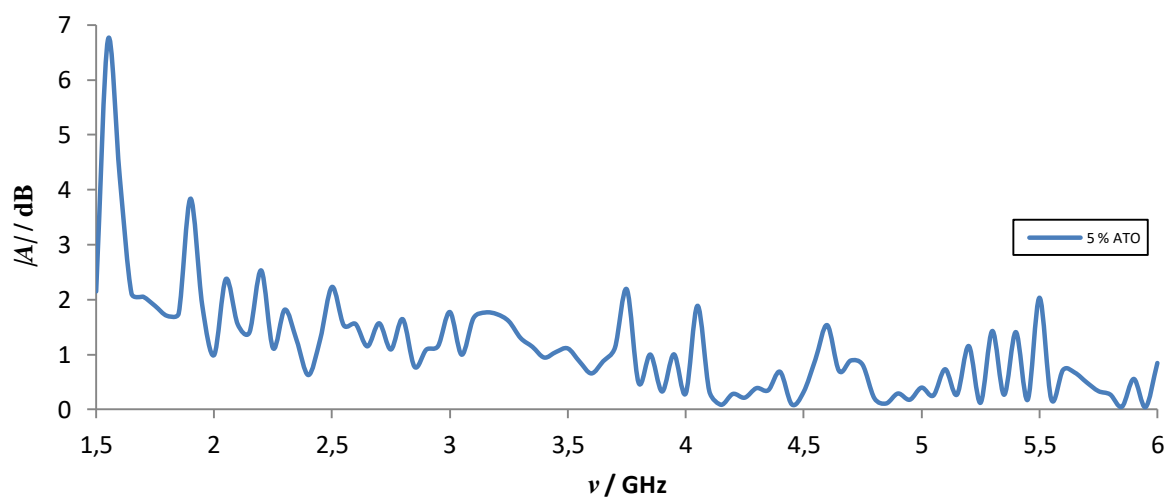
Slika 50. Usporedba apsorpcije za uzorke glinenih kompozitnih materijala s masenim udjelom od 5 % željezova(III) oksida (CFe) i 5 % cinkovog ferita (CFeR).

Postoje vrlo oskudni literaturni podatci o primjeni antimonovog kositrovog oksida (ATO) u izradi materijala za zaštitu od elektromagnetskog zračenja. Međutim, neka ispitivanja opeka na bazi gline su pokazala pozitivan utjecaj na smanjenje koeficijenta transmisije S_{21} .⁵⁷ Mjerenja prodora mikrovalnog zračenja kroz glinene kompozitne materijale s dodatkom 5 % ATO (slika 51) pokazuju smanjenje koeficijenta transmisije S_{21} na frekvencijama koje se koriste u mobilnoj telefoniji (–20,6 dB pri 1,85 GHz, –26,2 dB pri 2,15 GHz, –22,1 dB pri 2,65 GHz i –17,4 dB pri 3,59 GHz). Budući da se radi o novoj primjeni nanomaterijala s interesantnim elektromagnetskim svojstvima te da je pokazao smanjenje transmisije u području mikrovalnog zračenja, odlučeno je da se ispita i u smjesi s nekim drugim materijalom. Prema literaturnim podacima, dodatak većeg udjela ATO u glinu može i značajnije poboljšati ispitivana svojstva⁶¹, međutim, moglo bi se postaviti pitanje ekonomske opravdanosti s obzirom kako se radi o relativno skupom materijalu.



Slika 51. Koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za glinu s dodatkom ATO (5 %).

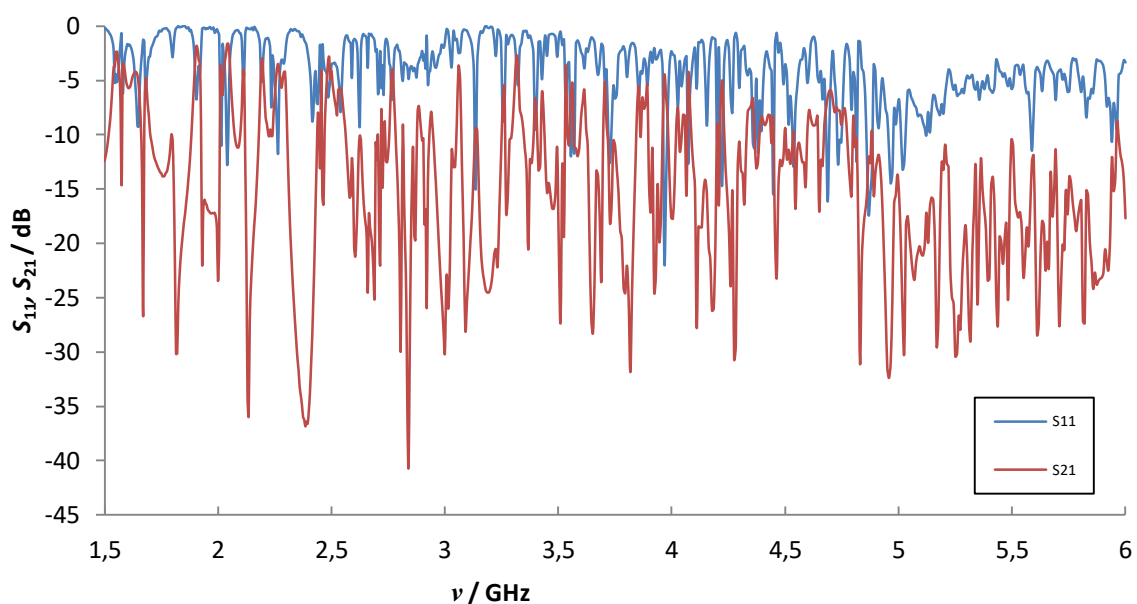
Apsolutne vrijednosti apsorpcije (slika 52) izračunate za uzorak gline s 5 % dodatka ATO, pokazuju identičan trend kao i ostali uzorci – jače apsorbiraju zračenje pri nižim frekvencijama (ispod 2,5 MHz) i slabije pri višim. Treba istaknuti da su i vrijednosti računane za frekvencije zračenja korištenog u mobilnoj telefoni relativno niske i kreću se od 3,84 dB za 1,85 GHz do 2,19 dB kod 3,75 GHz.



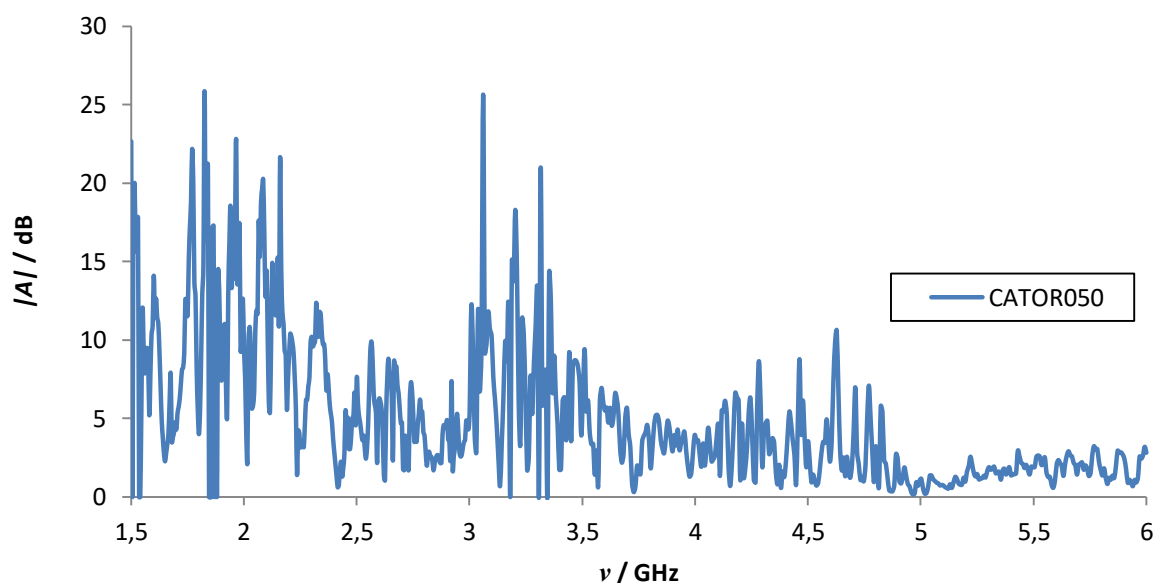
Slika 52. Grafički prikaz apsolutne vrijednosti apsorpcije gline s dodatkom 5 % ATO.

4.2.4. Trokomponentni kompozitni materijali

Na temelju ispitivanja uzoraka glinenih kompozita s pojedinačnim dodatcima (detaljni rezultati prikazani u 4.2.3.) odabrane su i pripremljene kompozitne smjese s po dva nanomaterijala. Jedna od njih sadrži po 2,5 % ATO i 2,5 % TiO_2 R050 – CATOR050, a druga 2,5 % lebdećeg pepela i također 2,5 % TiO_2 R050 – CFAR050. Rezultati mjerenja koeficijenata refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za smjesu CATOR050 prikazani su na slici 53, a izračunate apsolutne vrijednosti apsorpcije na slici 54.

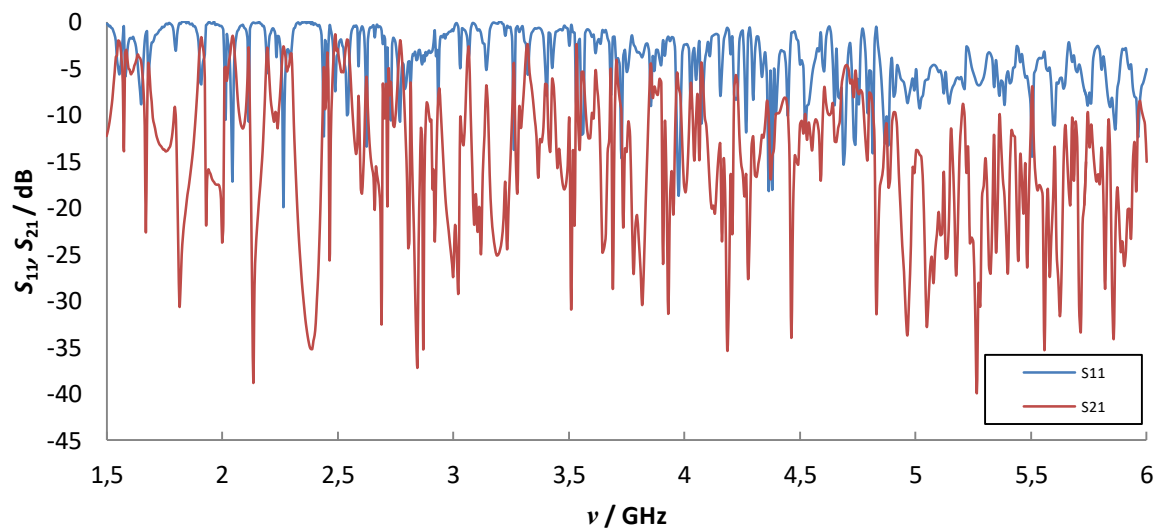


Slika 53. Prikaz koeficijenata refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za smjesu CATOR050 (trokomponentni kompozitni materijal – glina + ATO + TiO_2 R050).

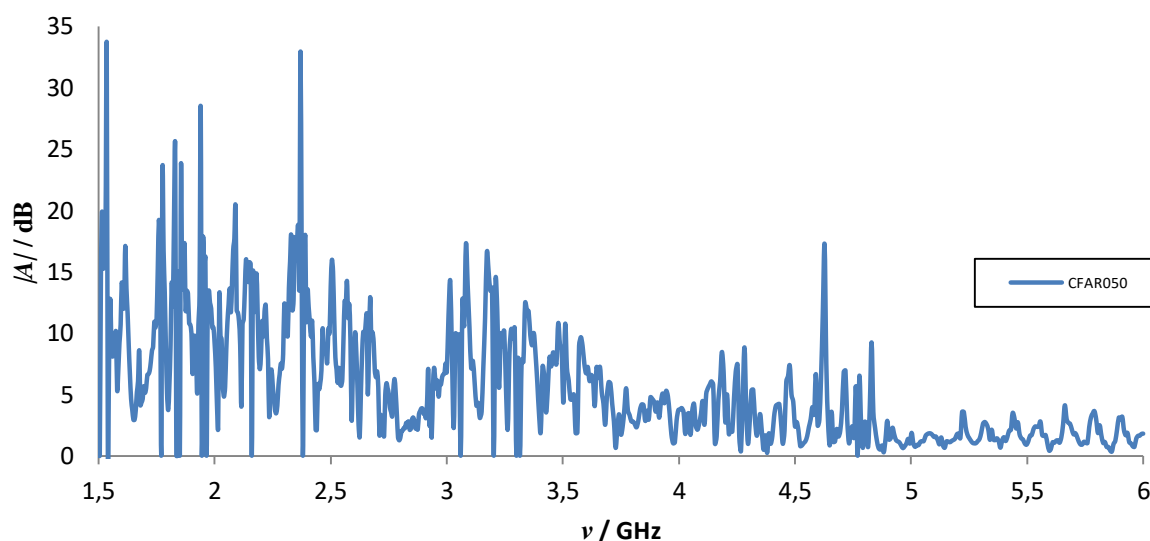


Slika 54. Prikaz apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) za smjesu CATOR050 (trokomponentni kompozitni materijal – glina + ATO + TiO_2 R050).

Izmjereni koeficijenti refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za CFAR050 prikazani su na slici 55 te je na slici 56 prikazana izračunata apsolutna vrijednost apsorpcije ($|A|$).



Slika 55. Prikaz koeficijenata refleksije S_{11} i transmisije S_{21} za smjesu CFAR050 (trokomponentni kompozitni materijal – glina + lebdeći pepeo (FA) + TiO_2 R050).



Slika 56. Apsolutna vrijednost apsorpcije ($|A|$) za smjesu CFAR050 (trokomponentni kompozitni material – glina + lebdeći pepeo (FA) + TiO_2 R050).

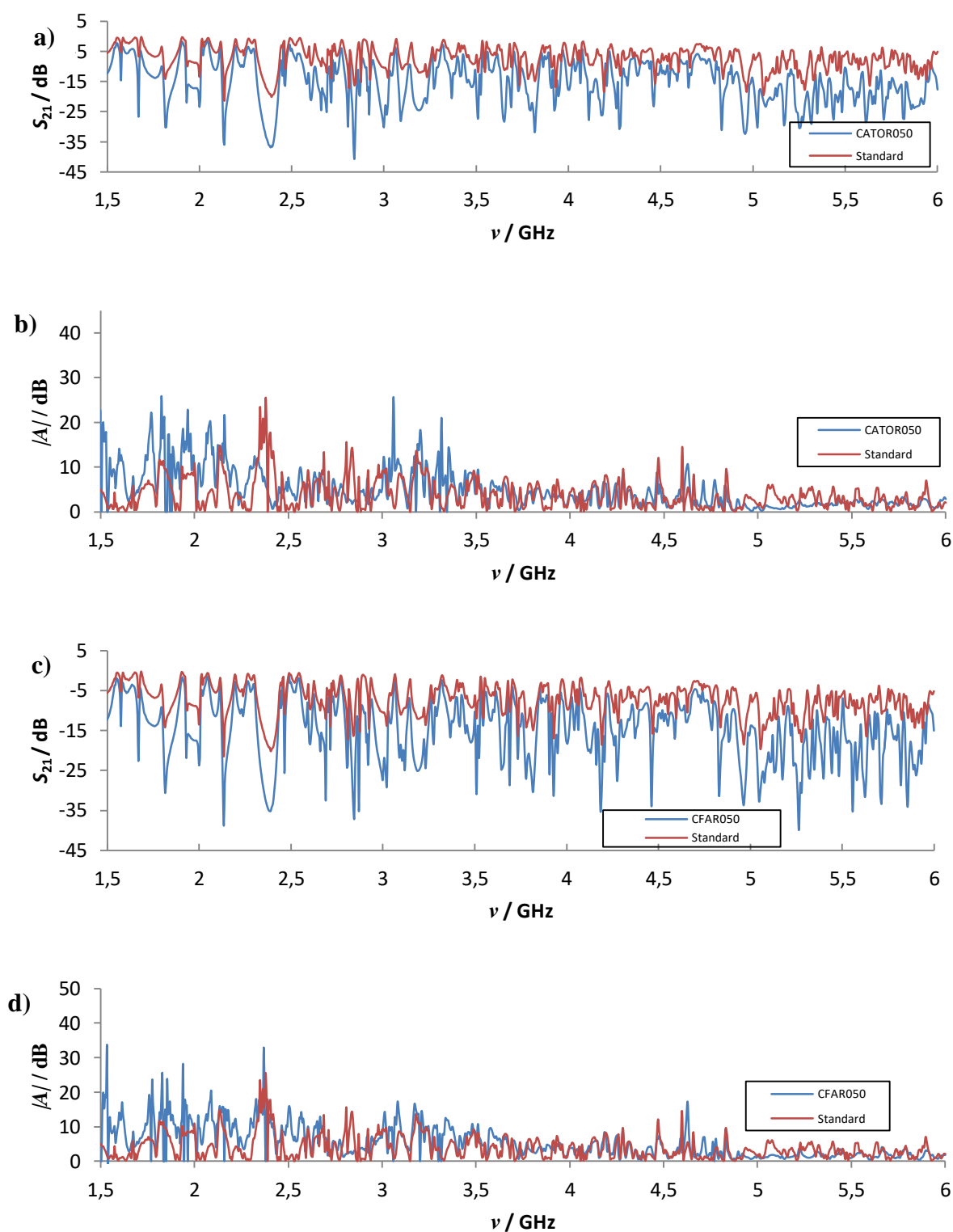
Usporedba koeficijenta transmisije S_{21} dvokomponentnih kompozitnih smjesa (glina + ATO \rightarrow CATO, glina + TiO_2 R050 \rightarrow CR050 i glina + lebdeći pepeo \rightarrow CFA) te trokomponentnih (glina + ATO + TiO_2 R050 – CATOR050, glina + CFA + TiO_2 R050 – CFAR050) s istim transmisijskim koeficijentom standarda (čista glina) dana je u tablici 13.

Tablica 13. Usporedba koeficijenta transmisije S_{21} standarda (glina) s dvokomponentnim (CATO, CR050 i CFA) i trokomponentnim kompozitnim smjesama (CATOR050 i CFAR050).

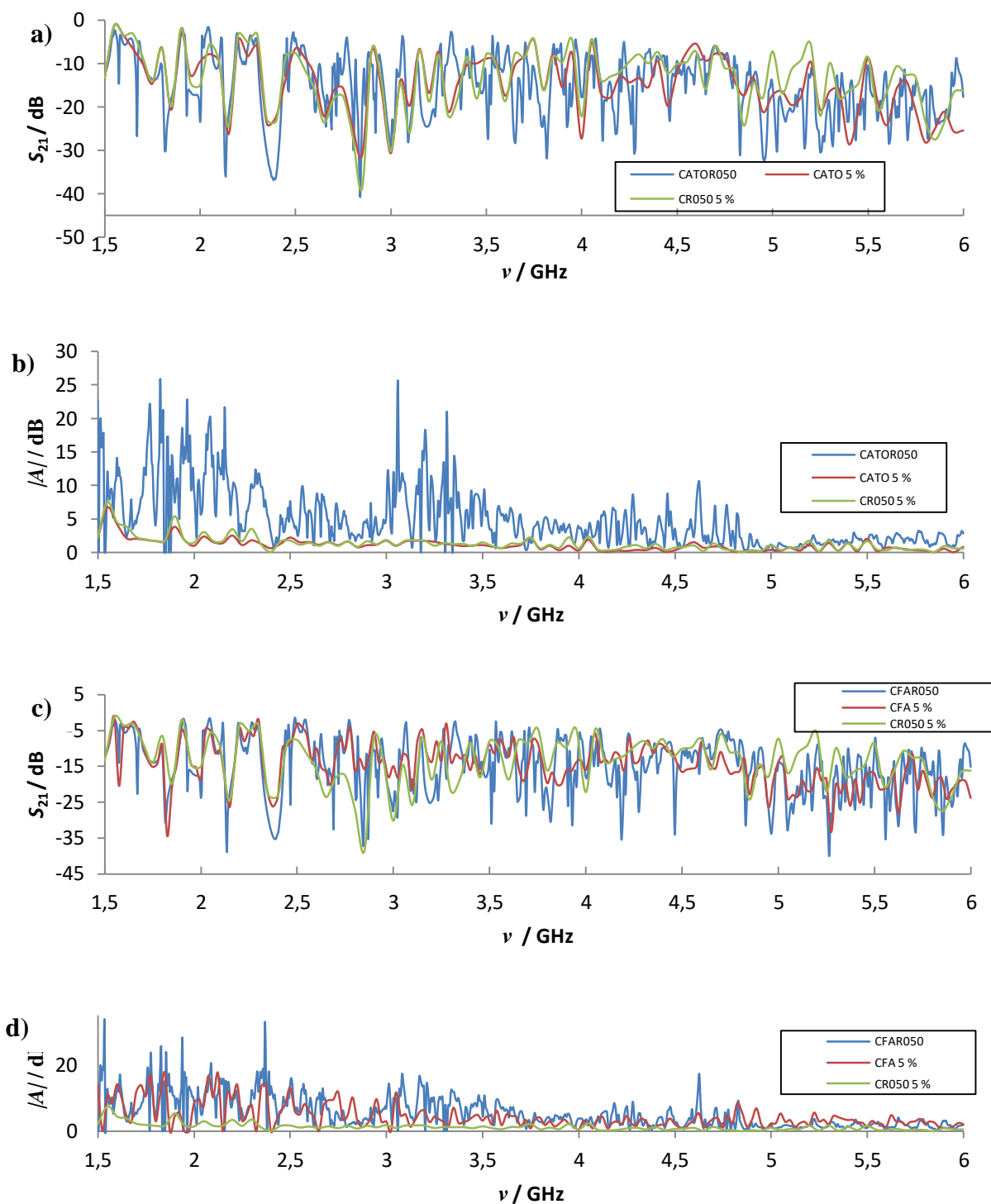
ν / GHz	S_{21} / dB					
	Standard	CATO	CR050	CFA	CATOR050	CFAR050
1,81	-14,2	-20,6	-14,1	-34,3	-30,1	-30,5
2,13	-21,5	-26,2	-24,6	-26,4	-35,9	-38,8
2,69	-14,0	-22,1	-23,6	-20,0	-24,8	-32,2
3,65	-11,2	-17,4	-18,7	-19,1	-28,2	-24,8
3,81	-14,9	-16,0	-16,2	-19,9	-31,8	-30,4

Vidljivo je kako dodatak nanomaterijala smanjuje koeficijent transmisije S_{21} u odnosu na standard u svim frekvencijskim područjima koja se koriste u mobilnoj telefoniji. Također, osim pri frekvenciji od 1,81 GHz na kojoj uzorak s lebdećim pepelom pokazuje izuzetno nisku vrijednost, jasno je vidljivo da, trokomponentne smjese pokazuju znatno poboljšanje, odnosno smanjenje koeficijenta transmisije S_{21} . Dakle, može se zaključiti kako trokomponentne smjese pripremljene na ovakav način imaju potencijala za primjenu u izradi građevinskih elemenata za zaštitu od prodora mikrovalnog zračenja u promatranim područjima frekvencije mobilne telefonije.

Apsorpcijski spektri trokomponentnih uzoraka gline s TiO_2 i ATO odnosno TiO_2 i lebdećim pepelom (FA) (slika 54 i 56, apsolutna vrijednost računata iz izmjerenih S_{11} i S_{21}) pokazuju sličan trend kao i oni dvokomponentnih smjesa (više vrijednosti pri nižim frekvencijama), ali treba istaknuti znatno više apsolutne vrijednosti apsorpcije za CATOR050 i CFAR050 (slika 58b i d).



Slika 57. Usporedni spektri transmisijskog koeficijenta S_{21} trokomponentnih smjesa (CATOR050 i CFAR050) sa standardom (a i c) te izračunatih apsolutnih vrijednosti apsorcija za iste uzorke (b i d).



Slika 58. Usporedni spektri trokomponentnih smjesa sa spektrima dvokomponentnih smjesa s odgovarajućim dodatcima (a i c transmisijski koeficijenti S_{21} , b i d apsolutna vrijednost apsorpcije)

Spektri snimljeni u frekvencijskom području od 1,5 – 6 GHz za trokomponentne smjese (CATOR050 i CFAR050) i njihova usporedba sa spektrima standarda prikazana je na slici 57, a usporedba s dvokomponentnim smjesama odgovarajućih dodataka (CATO, CR050 i CFA) na slici 58.

4.3. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost materijala (λ / W m⁻¹ K⁻¹) definira se kao količina topline koja prođe kroz sloj debljine 1 m i površine 1 m² u jedinici vremena pri temperaturnoj razlici od 1K:

$$\lambda = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} * \frac{d}{t} \quad (4)$$

gdje je:

λ – toplinska vodljivost (W/m K)

Q – količina topline (J)

A – površina (m²)

ΔT – razlika temperature (K)

d – debljina uzorka (m)

t – vrijeme prolaska topline (s)

U mnogim tehničkim disciplinama, pa tako i u građevinarstvu, često se daje podatak o toplinskom otporu R (m² K/W) koji se kao omjer debljine materijala i njegove toplinske vodljivosti:

$$R = \frac{d}{\lambda} \quad (5)$$

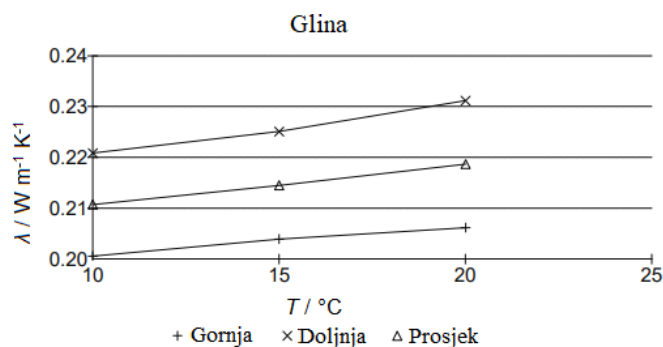
gdje je:

R – toplinski otpor materijala (m² K/W)

d – debljina materijala (m)

λ – toplinska vodljivost (W m⁻¹ K⁻¹)

Uzorci gline i kompozitnih materijala, diskovi pripremljeni prema postupku opisanom u 3.3.1. ispitani su na uređaju FOX 200 (3.4.2.) u tri temperaturna područja: 5 – 15 °C, 10 – 20 °C i 15 – 25 °C. Mjereno je s intervalom od po 5 °C te je na taj način dobiveno devet vrijednosti λ . Na slici 59 prikazan je graf s rezultatima mjerenja.



Slika 59. Grafički prikaz mjerenja toplinske vodljivosti za uzorak gline.

*gornja i doljnja su vrijednosti izmjerene na gornjoj i doljnoj senzorskoj ploči uređaja FOX 200

Grafički prikazi izmjerenih vrijednosti za kompozitne uzorke, kako one dvokomponentne (s različitim udjelima dodataka) tako i trokomponentne (CATOR050 i CFAR050 u triplicatu) prikazani su u dodatku disertacije. Kao reprezentativne vrijednosti toplinske vodljivosti λ uzete su one mjerene na 25 °C prema normi HRN ISO 8302:1998⁸⁶ te su one, zajedno s iz njih izračunatim vrijednostima toplinskog otpora R (debljina precizno izmjerena na instrumentu) navedene u tablici 14.

Tablica 14. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti (λ) i izračunat toplinski otpor (R).

Uzorak	λ ($W m^{-1} K^{-1}$)	R ($m^2 K/W$)	Uzorak	λ ($W m^{-1} K^{-1}$)	R ($m^2 K/W$)
Glina	0,2146±0,010	0,0890	CA015 1 %	0,2330±0,005	0,0814
CCNT 1 %	0,2656±0,010	0,0737	CA015 2 %	0,1812±0,005	0,1081
CCNT 2 %	0,2323±0,012	0,0826	CA015 3 %	0,2252±0,004	0,0837
CCNT 3 %	0,2544±0,009	0,0795	CA015 5 %	0,2289±0,008	0,0830
CFA 3 %	0,1755±0,003	0,1125	CFe 1 %	0,2663±0,012	0,0701
CFA 5 %	0,2799±0,004	0,0690	CFe 2 %	0,1901±0,005	0,0219
CFA 10 %	0,2828±0,010	0,0688	CFe 3 %	0,2305±0,009	0,0835
CTO 3 %	0,2058±0,005	0,0949	CFe 5 %	0,2208±0,003	0,0864
CTO 5 %	0,2066±0,007	0,0910	CFeR 1 %	0,2229±0,006	0,0855
CTO 10 %	0,2182±0,004	0,0891	CFeR 2 %	0,2330±0,007	0,0811
CA050 1 %	0,2060±0,007	0,0899	CFeR 3 %	0,2187±0,004	0,0853
CA050 2 %	0,2189±0,008	0,0854	CFeR 5 %	0,2279±0,004	0,0830

Tablica 14. Nastavak

<i>Uzorak</i>	λ ($W m^{-1} K^{-1}$)	R ($m^2 K/W$)	<i>Uzorak</i>	λ ($W m^{-1} K^{-1}$)	R ($m^2 K/W$)
CA050 3 %	0,2002±0,006	0,0962	CATO 1 %	0,1894±0,007	0,1083
CA050 5 %	0,1970±0,009	0,0987	CATO 2 %	0,2299±0,006	0,0837
CR050 1 %	0,1817±0,005	0,1006	CATO 3 %	0,2185±0,011	0,0866
CR050 2 %	0,1609±0,005	0,1225	CATO 5 %	0,2656±0,010	0,0737
CR050 3%	0,2231±0,006	0,0848	CATOR050	0,2233±0,007	0,0864
CR050 5 %	0,2458±0,013	0,0773	CFAR050	0,2085±0,004	0,0941

* Grafički prikazi mjerenja toplinske vodljivosti prikazani su u dodatku (slika 86 – 95).

4.3.1. Glina

Toplinsku vodljivost (λ) glinenih punih opeka većina autora povezuju s gustoćom materijala.⁸⁷⁻⁸⁸ tako da su i u nekim tehničkim propisima⁸⁹ i normama⁹⁰ ta dva svojstva povezana. Međutim, dostupna su i istraživanja u kojima autori ističu da su izolacijska svojstva opeka (niži λ) mnogo kompleksnije povezana i s mnogim drugim kemijskim (mineraloški sastav, udio amorfne faze) i fizikalnim svojstvima (ukupno volumen pora, raspodjela pora određene veličine, specifična površina).⁹¹⁻⁹²

Razmatrajući vrijednosti λ u citiranoj literaturi (od 0,2 – 0,8 $W m^{-1} K^{-1}$ za standardne pune glinene opeke) i uspoređujući ih s toplinskom provodljivošću izmjerenom u ovom istraživanju (0,2146±0,010 $W m^{-1} K^{-1}$, uzorak Glina u tablici 14) može se zaključiti da je ona relativno niska odnosno da je toplinski otpor R relativno visok. Budući da su ispitivani uzorci bili diskovi debljine 20 mm (priprema opisana u 3.2.1.), a ne standardne pune opeke debljine 65 mm, ovu nisku toplinsku vodljivost vrijedi istaknuti.

4.3.2. Kompozitni materijali

Uspoređujući izmjerene vrijednosti toplinskih vodljivost λ dvokomponentnih i trokomponentnih kompozitnih materijala (glina + dodatci) s onom za uzorak koji sadrži samo glinu, može se zaključiti da:

- dodatak većine materijala u udjelima do 5 % ne mijenja bitno toplinsku vodljivost. Izmjerene vrijednosti većinom su unutar intervala od ±10 % u odnosu na referentni uzorak (čista glina);

- dodatak ugljičnih nanocjevčica glini (CCNT) povećava λ u odnosu na čistu glinu od 8 – 20 % ovisno o njihovom udjelu. Povećanje toplinske vodljivosti uočeno je i kod uzoraka s dodatkom ATO (do 20 % za udio od 5 %), ali uzorci s nižim udjelom (1 %) pokazuju smanjenje iste za oko 10 %;
- dva materijala su pokazala značajno smanjenje λ : dodatak lebdećeg pepela (CFA) od 3 % snizuje ga za 22 %, a dodatak titanijeva dioksida R050 (CR050) u udjelu od 2 % za čak 33%;
- uzorci trokomponentnih kompozitnih materijala CATOR050 (glina + 2,5 % ATO + 2,5 % TiO₂ R050) i CFAR050 (glina + 2,5 % lebdećeg pepela (FA) + 2,5 % TiO₂ R050) pokazuju praktično istu vrijednost toplinske vodljivosti (1 – 6 % razlike) kao i glina.

4.4. Ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava opeka

4.4.1. Vodoupojnost

Vodoupojnost pripremljenih opeka (3.2.2.) određena je vaganjem opeka prije i nakon potapanja uzoraka u vodu (na sobnoj temperaturi) sukladno normi HRN EN 772-21:2011⁷¹ te je izračunata pomoću formule prikazane u odjeljku 3.4.3.

Tablica 15. Vodoupojnost opeka pripremljenih od trokomponentnih kompozitnih materijala: B1 – B4 (glina), F1 – F4 (glina + TiO₂ R050 + FA), A1 – A4 (glina + TiO₂ R050 + ATO).

Opeka	m_w /g	m_d /g	w_m / %	srednja vrijednost / %
B1	3360	2934	14,52	14,65±0,25
B2	3355	2920	14,90	
B3	3305	2890	14,36	
B4	3325	2896	14,81	
F1	3435	2944	16,68	15,95±0,80
F2	3560	3053	16,61	
F3	3520	3050	15,41	
F4	3405	2958	15,11	
A1	3410	2981	14,39	14,38±0,04
A2	3415	2985	14,41	
A3	3340	2921	14,34	
A4	3445	2957	16,50*	

* označene vrijednosti prelaze 10 % standardne devijacije mjerenja te nisu uzete u obzir u izračunu konačne vrijednosti

Izmjerena vodoupojnost opeka (tablica 15) izrađenih od čiste gline (**B1 – B4**) i onih izrađenih s dodatkom smjese (2,5 + 2,5 %) nanočestičnog TiO₂ i ATO (**A1 – A4**) statistički se ne razlikuje, dok je vodoupojnost onih opeka izrađenih uz dodatak nanočestičnog TiO₂ i FA (2,5 + 2,5 %) nešto povećana (**F1 – F4** oko 9 %). Uočena razlika u vodoupojnosti ne bi trebala predstavljati problem prilikom uporabe takvih opeka, a kao potvrdu bi trebalo napraviti detaljno ispitivanje ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja što bi potvrdilo tu pretpostavku.

4.4.2. Tlačna čvrstoća

Tlačna čvrstoća (f_c) je izračunata prema formuli 3 prikazanoj u odjeljku 3.4.3.

Tablica 16. Tlačna čvrstoća za trokomponentne kompozitne opeke.

Uzorak	F_c /kN	A /mm ²	f_c /MPa	Srednja vrijednost / MPa
B1	595,2	28386	20,97	20,11±0,80
B2	563,5	29065	19,39	
B3	568,3	28473	19,96	
B4	739,3	29531	25,03*	
F1	797,8	29502	27,04*	23,74±1,69
F2	745,6	29609	25,18	
F3	697,9	28877	24,17	
F4	620,9	28384	21,88	
A1	615,7	28713	21,44	20,88±0,77
A2	564,2	28211	20,00	
A3	683,8	28050	24,38*	
A4	607,2	28650	21,19	

* označene vrijednosti prelaze 10 % standardne devijacije mjerenja te nisu uzete u obzir u izračunu konačne vrijednosti

Mjerenja tlačne čvrstoće svakako predstavljaju iznimno važan čimbenik prilikom procjene upotrebljivosti određenih građevnih materijala. Kao što je vidljivo iz tablice 16, dodatak nanočestica u cilju apsorpcije mikrovalnog zračenja nema negativan utjecaj na taj fizikalno-mehanički parametar. Opeke izrađene uz dodatak 5 % smjese nanočestičnog TiO₂ i ATO (2,5 + 2,5 %, **A**) su pokazala nešto veću otpornost na tlačnu silu (čvrstoću) nego opeke izrađene od čiste gline (**B**). Značajan porast tlačne čvrstoće (15,3 %) postignut je dodatkom smjese nanočestičnog TiO₂ i FA (2,5 + 2,5 %, **F**). Dakle, dodatak nekih nanomaterijala, ne samo da je poboljšao adsorpcijska svojstva materijala s obzirom na mikrovalno zračenje, nego je i pridonio i poboljšanju nekih fizičko-mehaničkih svojstava građevnih elemenata (opeka).

5. ZAKLJUČAK

Sve raširenija upotreba neionizirajućeg zračenja, naročito onog u mikrovalnom području kao i nedostatak relevantnih literaturnih podataka kada je u pitanju glina odnosno glinene opeke koja je uz cement (beton) još uvijek najzastupljeniji građevinski materijal, potaknuli su istraživanje koje je glavna tema ove doktorske disertacije. Ispitani su glineni kompozitni materijali s obzirom na prodor mikrovalnog zračenja u frekvencijskom području između 1,5 i 6,0 GHz, a koje se koristi u mobilnoj telefoniji (2G – 5G). Izvorno dobavljena glina nije sadržavala nikakve dodatke jer pripada opekarskoj vrsti no u svrhu ovog istraživanja su sistematski dodani različiti nanomaterijali:

- 1) višestjenčane ugljične nanocjevčice
- 2) lebdeći pepeo
- 3) titanijev dioksid različitih veličina čestica i kristalnih modifikacija
- 4) cinkov ferit
- 5) željezov(III) oksid
- 6) antimonov(III) i kositrov(IV) oksid, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO)

te im je ponajprije određen kemijski i mineraloški sastav, ispitana morfologija, a potom temeljito istražena fizičko-kemijska svojstva od interesa kao što su: specifična površina, veličina čestica, termička svojstva i fazni sastav. Ispitivanja prodora mikrovalnog zračenja spektralnim analizatorom provedena su na pečenim diskovima promjera 15 cm i debljine 2 cm koji su izrađeni kao dvokomponentni glineni kompoziti s udjelom navedenih nanomaterijala od 1 %, 2 %, 3 %, 5 % i 10%. Najizraženiji minimum koeficijenta transmisije S_{21} što znači najmanji prodor zračenja u mjerenom frekvencijskom području (1,5 – 6 GHz), a naročito u područjima frekvencija koje se koriste u mobilnoj telefoniji LTE 1800 (2G, 1,8 GHz), LTE 2100 (3G, 2,1 – 2,3 GHz), LTE 2600 (4G, 2,6 – 2,7 GHz) i NR3500 (5G, 3,4 – 3,8 GHz), pokazali su uzorci gline s dodatkom titanijevog dioksida (R050 – nanočestice rutila veličine 50 nm), višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica, ATO i lebdećeg pepela. Dobiveni rezultati ukazali su na potrebu pripreve trokomponentnih smjesa (glina s titanijevim dioksidom i lebdećim pepelom te glina s titanijevim dioksidom i antimonovim(III) kositrovim(IV) oksidom) te su i one detaljno okarakterizirane. Nadalje, svim dvokomponentnim i trokomponentnim kompozitima određena je toplinska vodljivost, λ . Rezultati, naročito za one

trokomponentne, nisu pokazali značajna odstupanja u usporedbi s uzorkom čiste gline. Iz razloga potencijalne upotrebljivosti u građevinarstvu, opekama (pune opeke standardnih dimenzije) od trokomponentnih smjesa je određena vodoupojnost (svojstvo apsorpcije vode) kao i tlačna čvrstoća.

Rezultati mjerenja pokazuju kako dodatak istraživanih nanomaterijala u glinu značajno smanjuje prodor elektromagnetskog zračenja u mikrovalnom području, a istovremeno poboljšava ispitana fizikalno-mehanička svojstva.

6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

POPIS OZNAKA I SIMBOLA

A	apsorpcija (dB)
A	površina uzorka (mm^2)
f_c	tlačna čvrsoća (MPa)
F_c	sila sloma (N)
m_d	masa suhих ispitnih uzoraka (g)
m_w	masa vlažnih ispitnih uzoraka (g)
R	toplinski otpor materijala ($\text{m}^2 \text{K/W}$)
S_{11}	koeficijent refleksije (dB)
S_{21}	koeficijent transmisije (dB)
W_m	udio vode (%)
λ	toplinska vodljivost ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

POPIS KRATICA

ATO	antimonov kositrov oksid
B.E.T.	Brunauer -Emmett-Teller metoda
C	glina
CA050	glina s dodatkom TiO_2 , 50nm, anatas
CA015	glina s dodatkom TiO_2 , 15nm, anatas
CATO	glina s dodatkom ATO
CCNT	glina s dodatkom MWCNT
CFA	glina s dodatkom FA
CFe	glina s dodatkom $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
CFeR	glina s dodatkom ZnFe_2O_4
CR050	glina s dodatkom TiO_2 , 50nm, rutil
CTO	glina s dodatkom TiO_2 , 200nm, rutil
EDX	energijski disperzivni rentgenskim analizator (EDX)

EMZ	elektromagnetsko zračenje
FA	lebdeći pepeo
ICP-OES	optičko-emisijska spektroskopija uz induktivno spregnutu plazmu
MWCNT	višestjenčane ugljične nanocjevčice
PXRD	rentgenska difrakcija na praškastom uzorku
SEM	pretražni (rasterski) elektronski mikroskop (SEM)
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TGA	termogravimetrijska analiza

7. LITERATURNI IZVORI

1. O. Gandhi, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **4** (2002) 21–234.
2. D. Poplašen, V. Brumen, D. Bućan, *Sigurnost*, **57** (2015) 371–374.
3. H. Fritzsche, M. Phillips, *Encyclopedia Britannica* (2023) Fritzsche, H., Phillips, M., "Electromagnetic radiation", Encyclopedia Britannica, 2023.
4. I. Duhaini, *Physica Medica: European Journal of Medical Physics*, **32**, (2016) 213.
5. A. Lak, *J. Basic. Appl. Sci. Res.*, **2** (2012) 12302–12305.
6. X. Zhang, W. Sun, *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* **27** (2012) 172–176.
7. H. Guan, S. Liu, Y. Duan, J. Cheng, *Cement and Concrete Composites*, **28** (2006) 468–474.
8. A. Wdowiak, P. A. Mazurek, A. Wdowiak, I. Bojar, *Ann Agric Environ Med.* **24** (2017) 13–18.
9. M. Phillips, H. Fritzsche, Electromagnetic radiation, Encyclopedia Britannica, 15 Sep. 2023, <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation> (preuzeto 17. studenoga 2023. god.)
10. <https://sensa.story.hr/Duhovnost-i-emocije/Osobni-razvoj/a15080/Je-li-5G-tehnologija-nasa-buducnost-ili-nasa-propast.html> (preuzeto 18. travnja 2023. god.)
11. A. I. Gaziev, *Radiatsionnaya Biologiya, Radioehkologiya*, **39** (1999) 530–638.
12. I. Nikbin, R. Mohebbi, S. Dezhampahan, S. Mehdipour, R. Mohhamadi, T. Nejat, *Radiation Physics and Chemistry*, **162** (2019) 157–167.
13. C. C. Ban, M. A. Khalaf, M. Ramli, N. M. Ahmed, B. M. Abunahel, E. Dawood, F. Ameri, *Nanotechnology Reviews*, **9** (2020) 1245–1264.
14. R. Zlatunić, *Histria archaeologica*, **36** (2005) 61–114.
15. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, **1** (2006)
16. I. Netinger, M. Vračević, Z. Bačkalić, Opeka – od sirovine do gotovog proizvoda, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet Osijek, Osijek, 2014.
17. Brick and Block Production, *Mortar Industry Association*, Learning text part 05, <https://mortar.org.uk/documents/LT05-Bricks-and-Blocks.pdf> (preuzeto 13. srpnja 2023. god.)

18. P. V. Košćević, *Građevna opeka – crijep i ostali opekarski građevni proizvodi*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1969
19. J. Donnelly, Bricks – Guide to Repair of Historic Brickwork, *Architectural Heritage Advisory Unit of the Department of the Environment, Heritage and Local Government, Irska* (2009),
<https://www.dlrcoco.ie/sites/default/files/atoms/files/bricks.pdf> (preuzeto 13.srpnja 2023. god.)
20. A. Fišer: Svojstva opečnih elemenata sa arheološkog lokaliteta Mursa, Završni rad, Preddiplomski studij, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet Osijek, 2013.
21. How clay bricks are made – Istock; Technical information sheet 16,
<http://www.jamesmossman.co.uk/wp-content/uploads/2018/11/TIS-A1-HOW-BRICKS-ARE-MADE-3.pdf> (preuzeto 10.srpnja 2023. god)
22. K. Raju, Dr. S. Ravindhar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **993** (2020) 012122.
23. D. D. L. Chung, *Materials Chemistry and Physics*, **255** (2020) 123587.
24. A. V. Menon, G. Madras, S. Bose, *ChemistrySelect*, **2** (2017) 7831–7844.
25. D. D. L. Chung, *Carbon*, **39** (2001) 279–285.
26. L. Wang, *Bioresource Technology*, **273** (2019) 506–514.
27. K. Yu, Y. Zeng, G. Wang, X. Luo, T. Li, J. Zhao, K. Qian i C. B. Park, *RSC Adv.*, **9** (2019) 20643–20651.
28. Y. Xia, J. Fang, P. Li, B. Zhang, H. Yao, J. Chen, J. Ding, J. Ouyang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 19001–19010.
29. R. S. Yadav, I. Kuritka, J. Vilcakova, M. Machovsky, D. Skoda, P. Urbanek, M. Masar, M. Jurča, M. Urbanek, L. Kalina, I. J. Havlica, *ACS Omega*, **4** (2019) 22069–22081.
30. J. Cao, D. D. L. Chung, *Cement and Concrete Research*, **34** (10) (2004) 1889–1892.
31. M. Gonzales, G. Mokry, M. de Nicolas, J. Baselga, J. Pozuelo, Carbon Nanotube Composites as Electromagnetic Shielding Material in GHz Range, Carbon Nanotubes – Current Progress of their Polymer Composites. *InTech*, (2016) Dostupno na <http://dx.doi.org/10.5772/62508>, e-knjiga (preuzeto 18. lipnja 2023. god)
32. S. Čolak, D. Varevac, I. Miličević, *Proceedings of the 31st DAAAM International Symposium*, B. Katalinic (Ed.), Published by DAAAM International (2020) 800–806.

33. D. Micheli, R. Pastore, A. Vricella, R. B. Morles, M. Marchetti, A. Delfini, F. Moglie, V. M. Primiani, *Materials Science and Engineering: B*, **188** (2014) 119–129.
34. D. Micheli, A. Vricella, R. Pastore, A. Delfini, R. Bueno Morles, M. Marchetti, F. Santoni, L. Bastianelli, F. Moglie, V. Mariani Primiani, V. Corinaldesi, A. Mazzoli, J. Donnini, *Constr. Build. Mater.* **131** (2017) 267–277.
35. M. Jung, Y. Lee, S. Hong, *IEEE Access*, **7** (2019) 183105–183117.
36. M. Sharif, C. S. Ping, K. Y. Leong, *Solid State Phenomena*, **266** (2017) 283–286.
37. D. Micheli, M. Marchetti, R. Pastore, A. Vricella, G. Gradoni, F. Moglie, V. Mariani Primiani, *Int. Conf. Electromagn. Adv. Appl. ICEAA*, (2015) 145–148.
38. U. Abinayaa, D. Chetha, S. Chathuska, N. Praneeth, R. Vimantha, K. K. Wijesundara, *SAITM Research Symposium on Engineering Advancements*, (2014) 201–204.
39. Chapter 1 - Fly Ash - An Engineering Material - Fly Ash Facts for Highway Engineers - Recycling - Sustainability - Pavements - Federal Highway Administration, <http://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach01.cfm> (preuzeto 20. studenoga 2023.)
40. D. K. Nayak, P. P. Abhilash, R. Singh, R. Kumar, V. Kumar, *Cleaner Materials*, **6** (2022) 100143.
41. H. Singh, G. S. Brar, K. S. Mann, G. S. Mudahar, *Nuclear Engineering and Technology*, **48** (2016) 1230–1236.
42. H. S. Mann, G. S. Brar, G. S. Mudahar, *Radiation Physics and Chemistry*, **127** (2016) 97–101.
43. J. Cao, D. D. L. Chung, *Cement and Concrete Research*, **34** (2004) 1889–1892.
44. M. Ozturk, M. Karaaslan, O. Akgol, U.K. Sevim, *Cement and Concrete Research*, **136** (2020) 106177.
45. Y. Li, Y. Liu, C. Jin, J. Mu, J. Liu, *NDT&E International*, **133** (2023) 102736.
46. Y. Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, ISBN: 978-0-444-62625-7, Second edition, Elsevier B.V., (2013) 186–250.
47. M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, M. Z. A., *Results in Physics*, **6** (2016) 891–896.
48. X. Wu, Applications of Titanium Dioxide Materials u Titanium Dioxide – Advances and Applications, *IntechOpen* (2022), <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen99255> (preuzeto 15. studenoga 2023.)

49. J. Chen, C. Poon, *Building and Environment*, **44** (2009) 1899–1906.
50. S. Jafari, B. Mahyad, H. Hashemzadeh, S. Janfaza, T. Gholikhani, L. Tayebi, *Int. J. Nanomedicine*, **15** (2020) 3447–3470.
51. L. Lu, Y. He, B. Ping, F. Wang, S. Hu, *Construction and Building Materials*, **134** (2017) 602–609.
52. I. Nikbin, R. Mohebbi, S. Dezhampanah, S. Mehdipour, R. Mohammadi, *Radiation Physics and Chemistry*, **162** (2019) 157–167.
53. Y. Zhang, X. Wang, J. Luo, *Advanced Materials Research*, **853** (2014) 207–211.
54. Z. Li, S. Dong, X. Wang, X. Yu, B. Han, *J. Mater. Civ. Eng.* **32** (2020) 04020073.
55. D. Chicot, J. Mendoza, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepingle, *Materials Chemistry and Physics*, **129** (2011) 862–870.
56. W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W. Kim, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 1–43.
57. M.I. Sayyed, N. Almousa, M. Elsafi, *Coating*, **12** (2022) 1329.
58. Z. Zhang, C. Yang, H. Cheng, X. Huang, Y. Zhu, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, **31** (2021) 249–255.
59. J. P. S. NG, Y. L. Sum, B. H. Soong, M. Maier, P. J. M. Monteiro, *IET Microw. Antennas Propag.* **16** (2022) 627–638.
60. J. P. S. NG, Y. L. Sum, B. H. Soong, P. J. M. Monteiro, *TENCON 2022 - 2022 IEEE Region 10 Conference (TENCON)*, Hong Kong, 2022, 1–6.
61. I. Vrdoljak, S. Rupčić, I. Miličević, V. Mandrić, International Conference on Electrical, Computer, Communications and Mechatronics Engineering (ICECCME), Maldivi, 2022, Zbornik radova.
62. K. K. Kefeni, B. B. Mamba, *Sustainable Materials and Technologies*, **23** (2020) e00140.
63. X. Li, Q. Kang, C. Zhou, Research on absorbing properties of the concrete shielding material at 3mm wave bands, Asia-Pacific Conference on Environmental Electromagnetics, 2003. CEEM 2003. Proceedings.
64. X. Zhang, W. Sun, *Cement and Concrete Composites*, **32** (2010) 726–730.
65. NovaWin, Software 11.04. (2016), Quantachrome Instruments
66. STARe, Software 11.04. (2009), Mettler Toledo GmbH.
67. PANalytical HighScore Plus 5.0. (2020), Malvern Panalytical B.V., Almelo, New Netherlands.

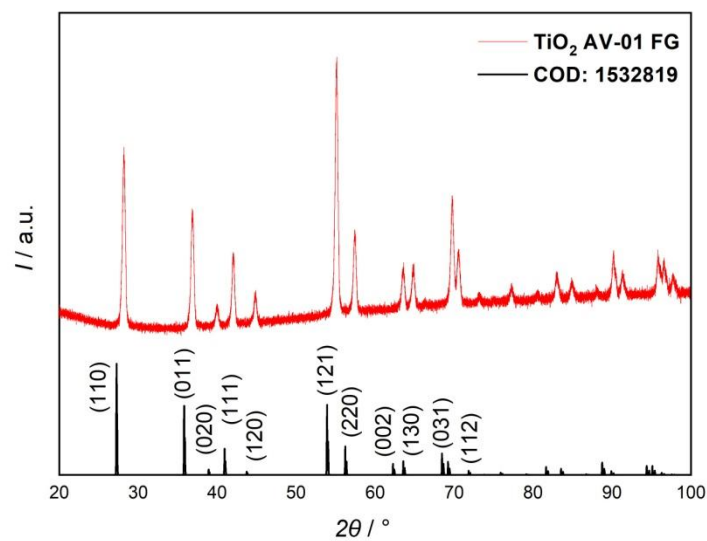
68. <https://www.tainstruments.com/fox-200> (preuzeto 28. kolovoza 2023. god.)
69. ISO 8301:1991 Thermal insulation – Determination of steady-state thermal resistance and related properties – Heat flow meter apparatus
70. HRN EN 772-21:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 21. dio: Određivanje vodoupojnosti opečnih i vapnenosilikatnih zidnih elemenata upijanjem hladne vode
71. HRN EN 772-1:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 2. dio: Određivanje tlačne čvrstoće
72. ImageJ software, <http://imagej.net/ij/ij/index.html>
73. M.S. Shekhawat, Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Clay of Western Rajasthan (India), International Conference on Ceramics, Bikaner, India, *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **22** (2013) 458–465.
74. A. Mahajan, A. Kingon, A. Kukovecz, Z. Konya, P. M. Vilarinho, *Materials Letters*, **90** (2013) 165–168.
75. J. D. Jorgensen, *Journal of Applied Physics*, **49** (1978) 5473–5478.
76. A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, T. Novoselova, *Material Science and Engineering*, **371** (2004) 103–112.
77. R. Ahuja, T. Le Bihan, O. Naaman, M. P. Pasternak, L. S. Duborinskii, G. Kh. Rozenberg, *Physical Review Serie 3. B – Condensed Matter*, **65** (2002).
78. Crystallography Open Database (COD), ID: 1000065, D.E. Nixon, G. S. Parry i A. R. Ubbelohde, Order-Disorder Transformations in Graphite Nitrates, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **291** (1966) 324–339.
79. J. W. White, P. H. Gamlen, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **2** (1976) 446–455
80. Crystallography Open Database (COD), ID: 1532819, M. Okrusch, R. Hock, U. Schussler, A. Brummer, M. Baier i H. Theisinger, Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: An electron-microprobe and Rietveld study, *American Mineralogist*, **88** (2003) 986–995.
81. H. Takeda, Y. Kudoh, *Physica B and C (Netherland)*, **139** (1986) 333–336.
82. ISO/TS 16996:2015 Solid biofuels – Determination of elemental composition by X-ray fluorescence

83. HRN EN 450-1:2013 Leteći pepeo za beton – 1. dio: Definicije, specifikacije i kriteriji sukladnost
84. ISO 16968:2015 Solid biofuels – Determination of minor elements
85. ASTM D6722-19 Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis
86. HRN ISO 8302:1998 Toplinska izolacija – Mjerenje toplinskog otpora i srodnih veličina u ustaljenom stanju – Pločasti uređaj sa zaštićenom vrućom pločom
87. I. J. García Ten, M. J. Orts, A. Saburit, G. Silva, *Ceramics International*, **36** (2010) 1951-1959.
88. M. Jaković, I. Slaviček, Analiza toplinskih svojstava građevnih materijala primjenom metode vrućeg diska, Rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2010.
89. Tehnički propis o racionalnoj uporabi energije i toplinskoj zaštiti u zgradama: <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/dodatni/438515.pdf> (preuzeto 20. srpnja 2023. god.)
90. HRN EN 1745:2012 Zidovi i proizvodi za zidanje – Metode određivanja toplinskih svojstava
91. M. Dondi, F. Mazzanti, P. Principi, M. Raimondo i G. Zanarini, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **16** (2004) 8–14.
92. M. L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari i M. Hanuskova, *Applied Clay Science*, **49** (2010) 269–275.
93. R. L. Parker, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysic, Kristallchemie*, **59** (1977) 1–54.
94. L. P. Soloveva, A. L. Chuvilin, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, A. N. Shmakov, *Powder Diffraction*, **3** (1988) 104–105.
95. E. L. Heilmann, E. J. W. Verwey, *Journal of Chemical Physics*, **15** (1947) 174–180.
96. G. Monros, A. Fores, J. A. Badenes, M. Llusar, S. Sorli, M. A. Tena, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **631** (2005) 2188–2191.

8. DODATAK

Tablica 17. Elementna analiza nanomaterijala energijski disperzivnom rentgenskom spektroskopijom (SEM-EDX) izražena u atomskim postotcima.

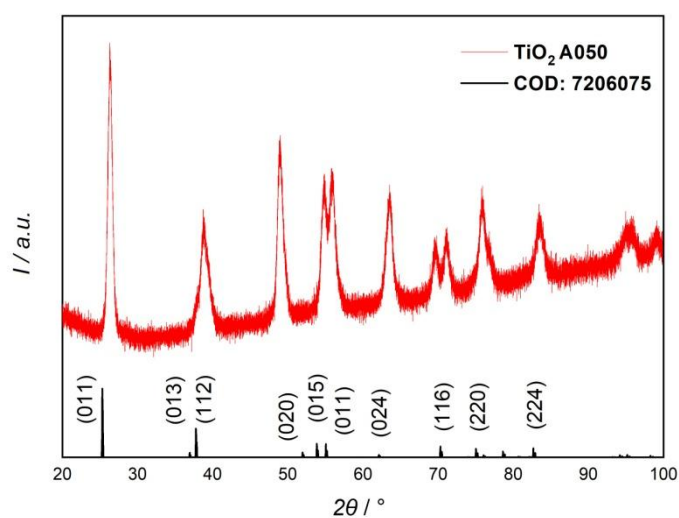
ZnFe₂O₄	O	Fe	Zn	TiO₂ R050	O	Ti	TiO₂ A050	O	Ti
	56,74	31,65	13,79		65,89	27,21		72,65	27,35
	52,32	26,63	12,44		64,32	29,06		71,41	28,59
	56,13	27,69	13,38		70,86	31,42		65,95	30,05
Sr. vrijednost	55,07	28,65	13,20	Sr. vrijednost	67,02	29,23	Sr. vrijednost	70,00	28,67
St. dev.	1,95	2,16	0,56	St. dev.	3,42	1,72	St. dev.	2,91	1,10
ATO	O	Sb	Sn	TiO₂ A015	O	Ti	TiO₂ 200 nm	O	Ti
	67,57	20,64	10,81		66,59	33,02		70,45	29,34
	68,56	19,52	11,44		69,97	29,60		69,85	31,46
	64,42	17,56	15,58		72,92	32,08		68,47	31,74
Sr. vrijednost	66,85	19,24	12,61	Sr. vrijednost	69,83	31,57	Sr. vrijednost	69,59	30,85
St. dev.	1,77	1,27	2,12	St. dev.	2,58	1,44	St. dev.	0,83	1,07
γ-Fe₂O₃	O	Fe							
	56,99	41,04							
	57,62	40,90							
	56,73	42,31							
Sr. vrijednost	57,12	41,42							
St. dev.	0,37	0,63							



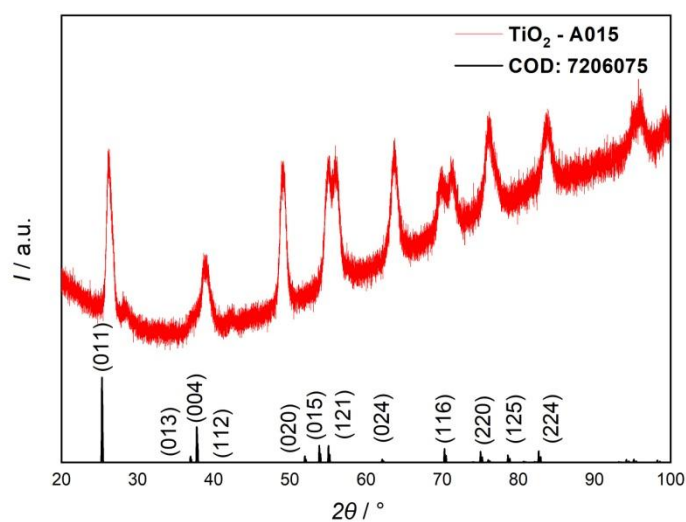
Slika 60. Rentgenski difraktogram TiO_2 AV-01 FG (rutil, 200 nm) i usporedba s podacima iz COD.

Tablica 18. Najintenzivniji refleksi uzorka TiO_2 AV-01 FG (rutil, 200 nm).⁸¹

TiO_2, rutil					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	2θ / °	<i>I</i> / %
1	1	0	3,20319	27,830	100,0
1	2	1	1,66469	55,127	55,7
0	1	1	2,45490	36,574	47,1



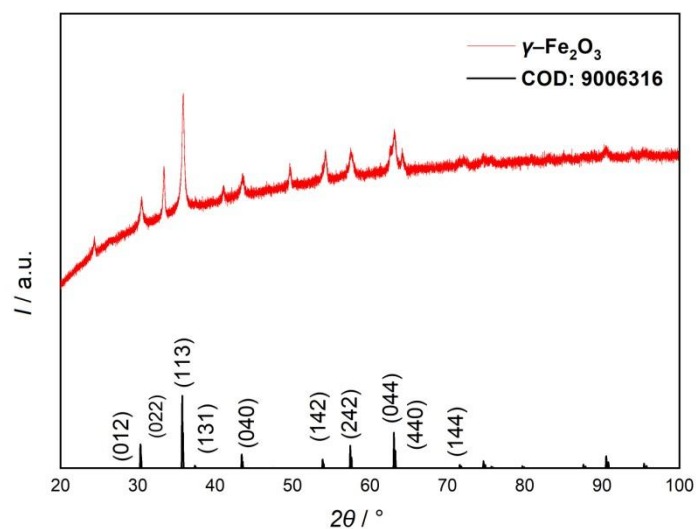
Slika 61. Rentgenski difraktogram praha TiO_2 A050 (anatas veličine 50 nm) i usporedba s podatcima iz COD baze podataka.



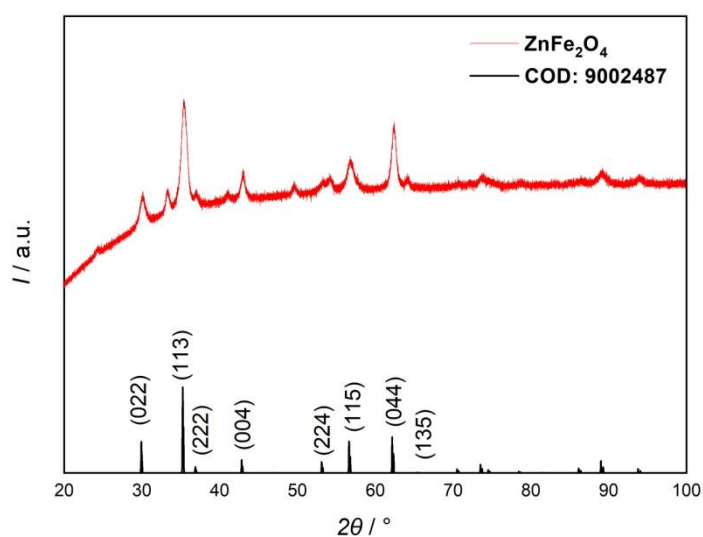
Slika 62. Rentgenski difraktogram praha TiO_2 A015 (anatas veličine 15 nm) i usporedba s podatcima iz COD baze podataka.

Tablica 19. Najintenzivniji refleksi uzorka TiO_2 A015 (anatas, 15 nm).⁹³

TiO_2 , anatas					
h	k	l	$d / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$I / \%$
0	1	1	3,46551	25,685	100,0
0	2	0	1,86500	48,790	26,1
1	2	1	1,64229	55,944	17,2

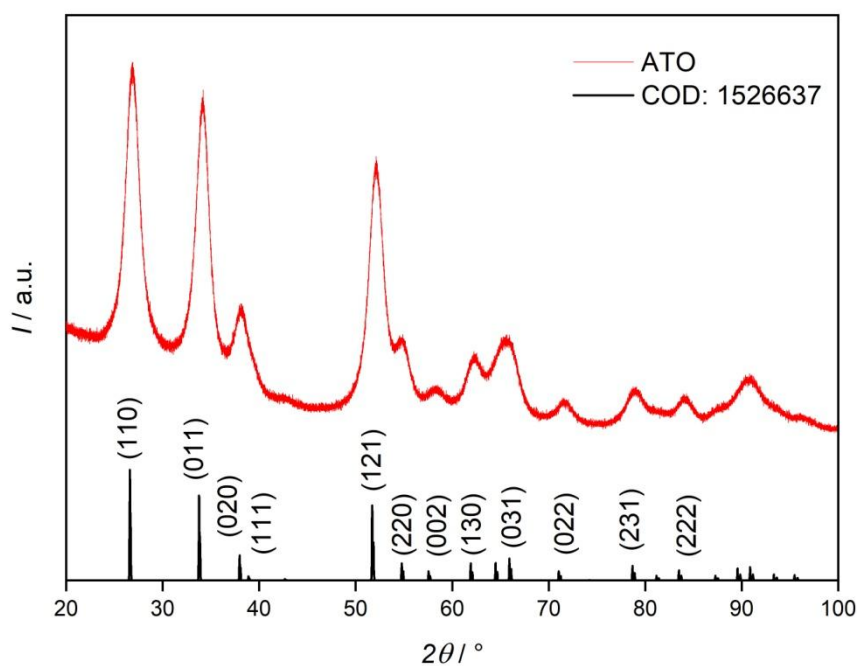
Slika 63. Rentgenski difraktogram $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i usporedba s podacima iz COD baze podataka.Tablica 20. Najintenzivniji refleksi za uzorak željezovog(III) oksida, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁹⁴

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$					
h	k	l	$d / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$I / \%$
1	1	3	3,46551	25,685	100,0
0	4	4	1,47556	62,938	41,5
0	2	2	2,95111	30,261	34,3

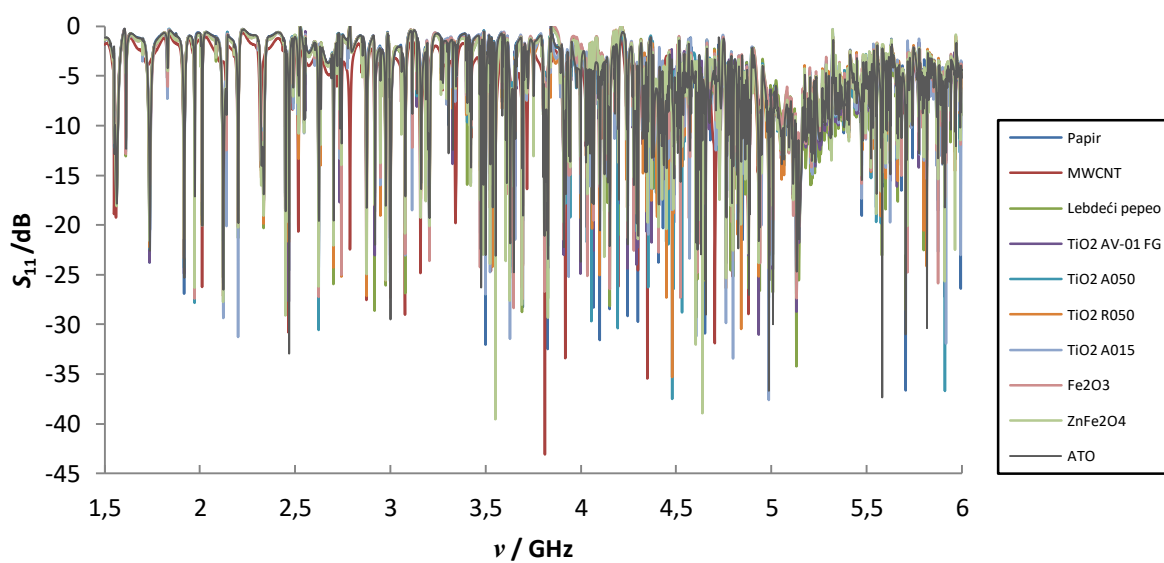
Slika 64. Rentgenski difraktogram praha ZnFe_2O_4 i usporedba s podacima iz COD baze podataka.

Tablica 21. Najintenzivniji refleksi za uzorak cinkovog ferita, ZnFe_2O_4 .⁹⁵

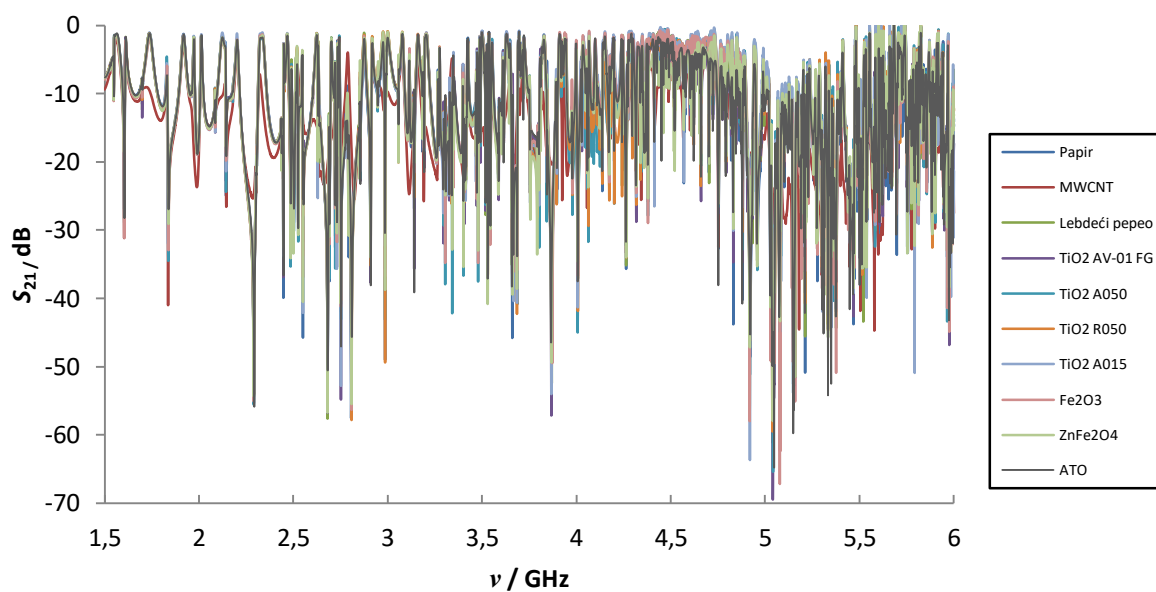
ZnFe₂O₄					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	2θ / °	<i>I</i> / %
1	1	3	2,53752	35,344	100,0
0	4	4	1,48775	62,364	40,6
0	2	2	2,97551	30,007	33,9

Slika 65. Rentgenski difraktogram $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) i usporedba s podacima iz COD.Tablica 22. Najintenzivniji refleksi za uzorak antimonovog kositrovog oksida, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO).⁹⁶

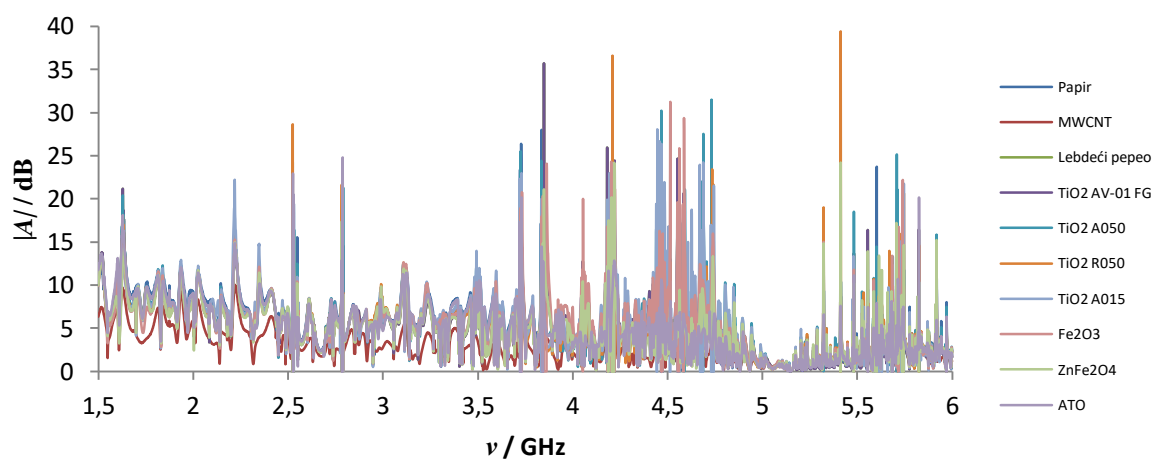
ATO					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> / Å	2θ / °	<i>I</i> / %
1	1	0	3,33542	26,705	100,0
0	1	1	2,62820	34,086	81,3
1	2	1	1,75534	52,059	62,4



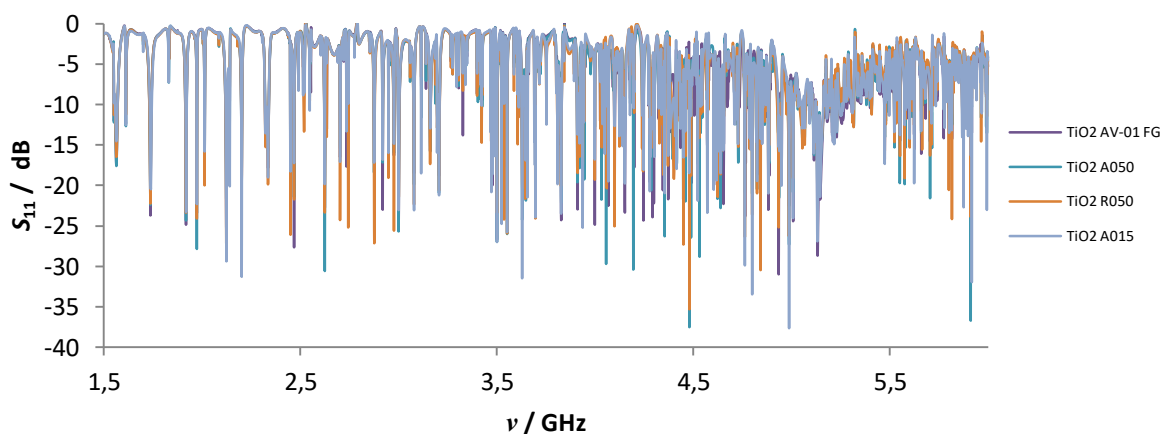
Slika 66. Koeficijenti refleksije S_{11} svih materijala korištenih u pripremi kompozitnih smjesa.



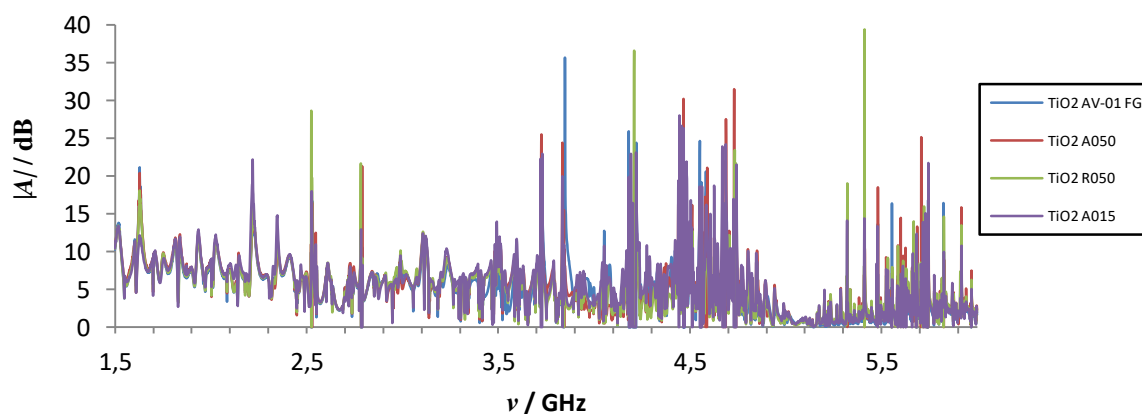
Slika 67. Koeficijenti transmisije S_{21} svih materijala korištenih u pripremi kompozitnih smjesa.



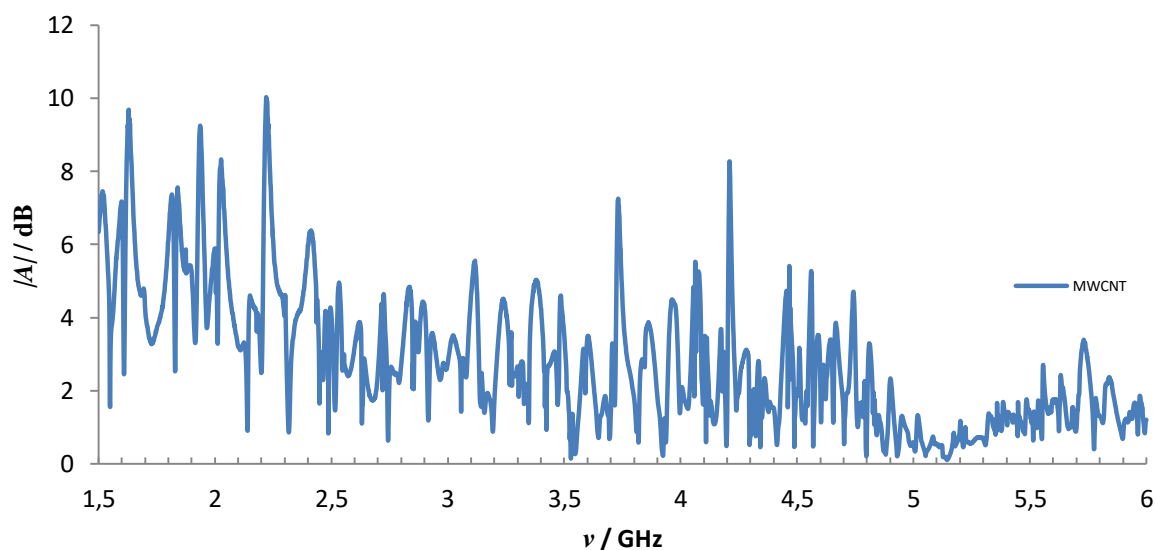
Slika 68. Absolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) svih materijala korištenih u pripremi kompozitnih smjesa.



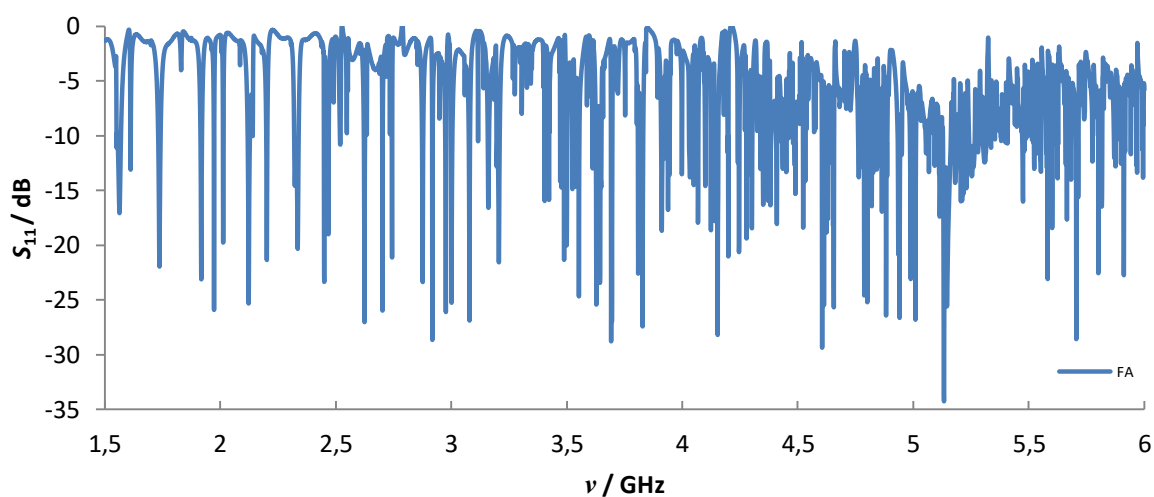
Slika 69. Koeficijenti refleksije S_{11} za četiri različite vrste titanijevog dioksida: TiO_2 AV-01 FG (rutil, 200 nm), TiO_2 A050 (anatas, 50 nm), TiO_2 R050 (rutil, 50 nm) i TiO_2 A015 (anatas, 15 nm).



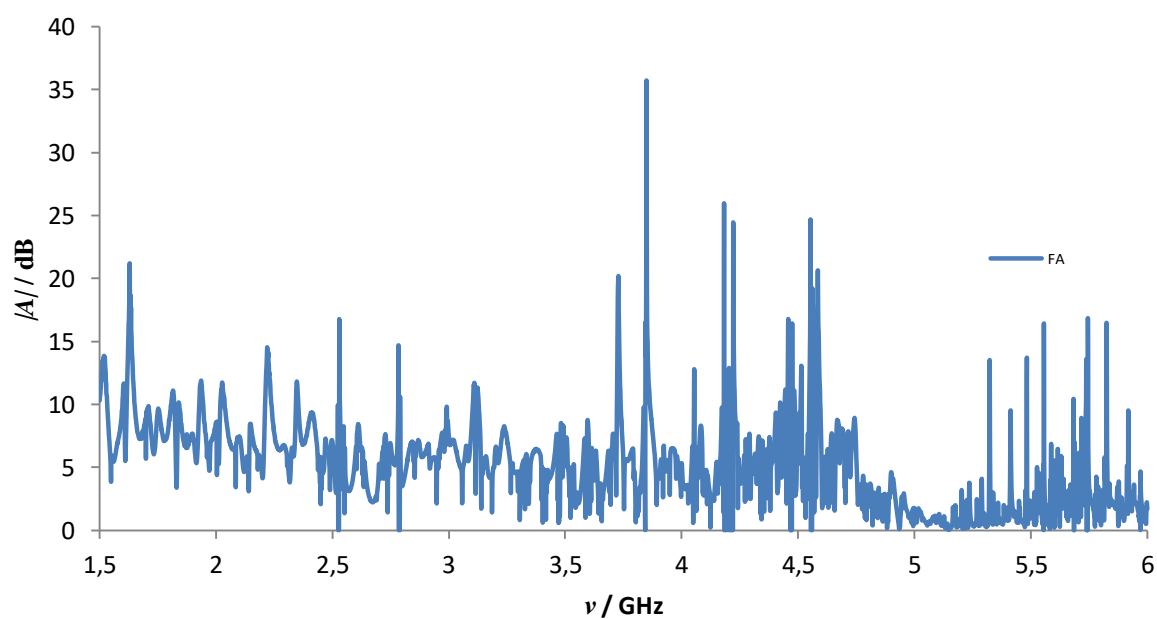
Slika 70. Apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) četiri vrste titanijevog dioksida: TiO_2 AV-01 FG (rutil, 200 nm), TiO_2 A050 (anatas, 50 nm), TiO_2 R050 (rutil, 50 nm) i TiO_2 A015 (anatas, 15 nm).



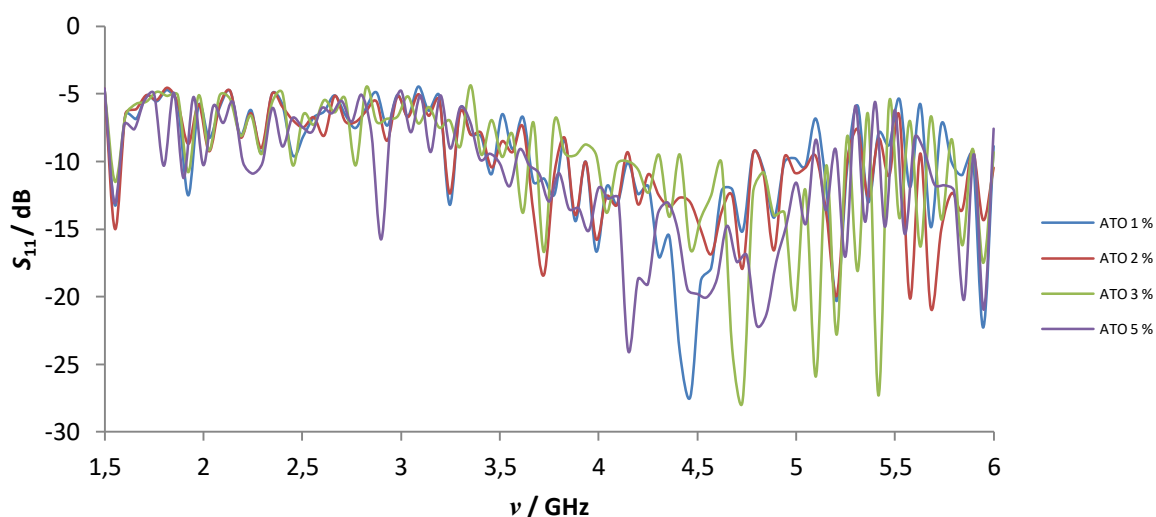
Slika 71. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) o frekvenciji (ν).



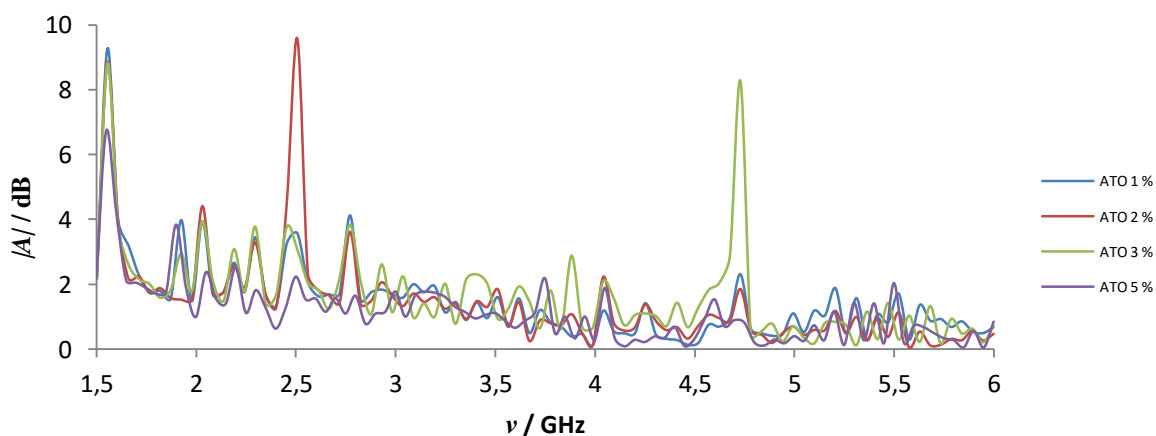
Slika 72. Ovisnost koeficijenta refleksije S_{11} o frekvenciji (ν) za lebdeći pepeo (FA).



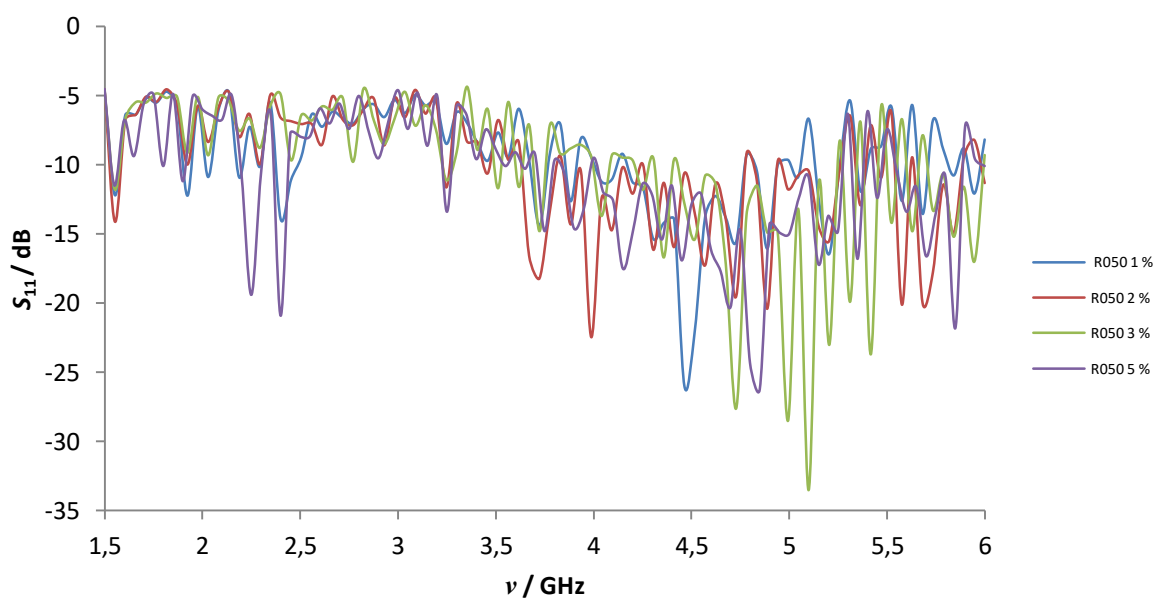
Slika 73. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) lebdećeg pepela (FA) o frekvenciji (ν).



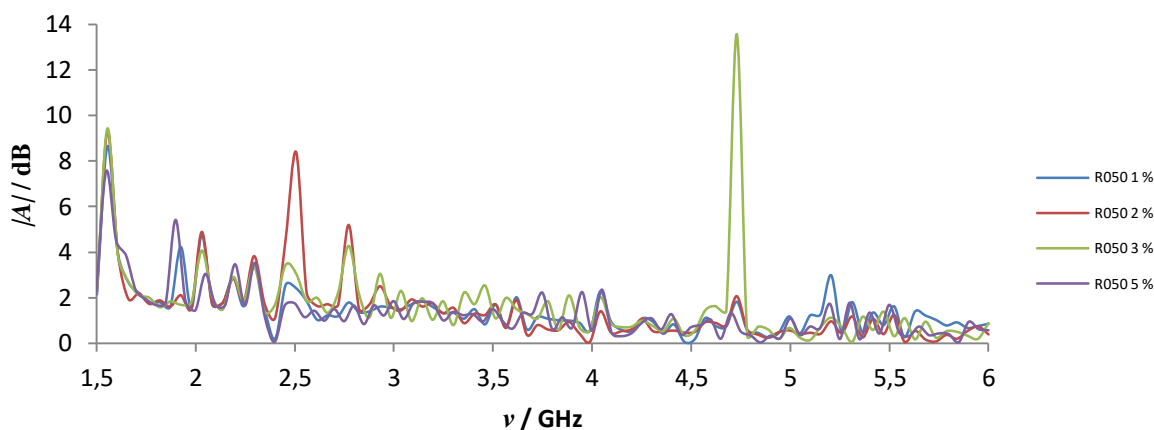
Slika 74. Koeficijenti refleksije S_{11} za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima antimonovog kositrovog oksida (ATO).



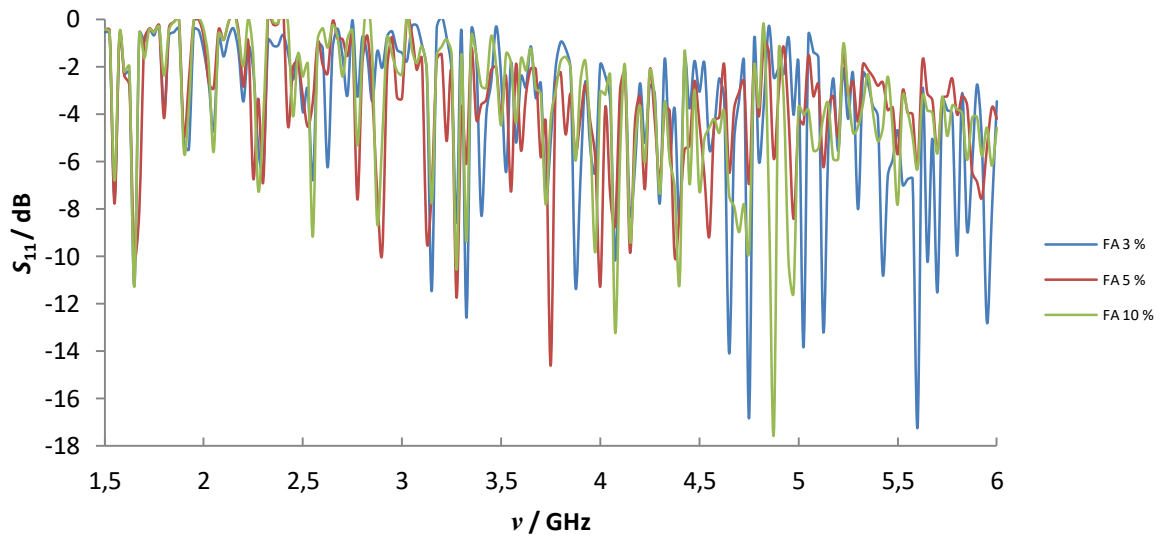
Slika 75. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim masenim udjelima antimonovog kositrovog oksida (ATO) o frekvenciji (ν).



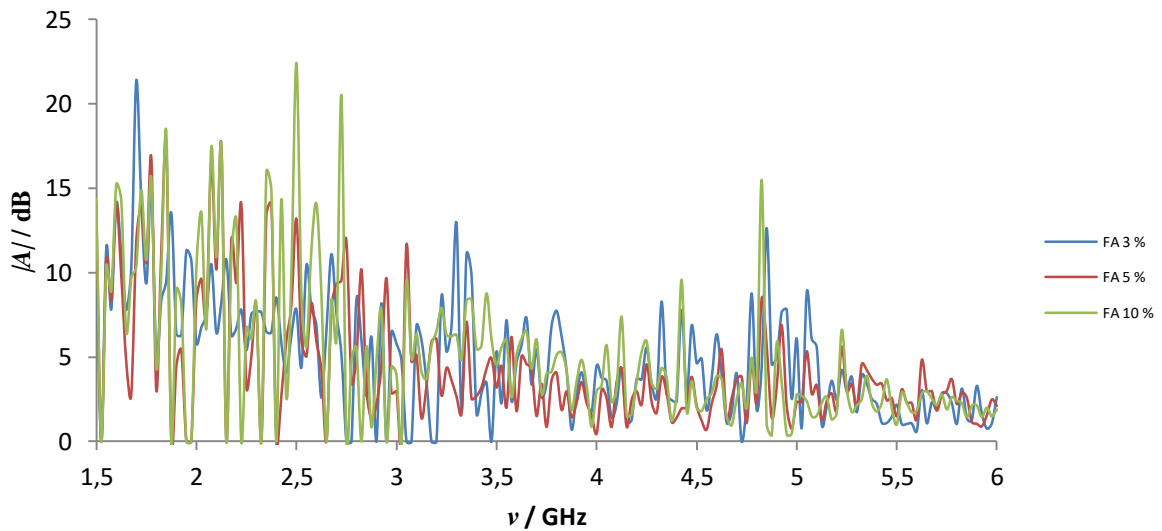
Slika 76. Koeficijenti refleksije S_{11} za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima titanijevog dioksida (R050).



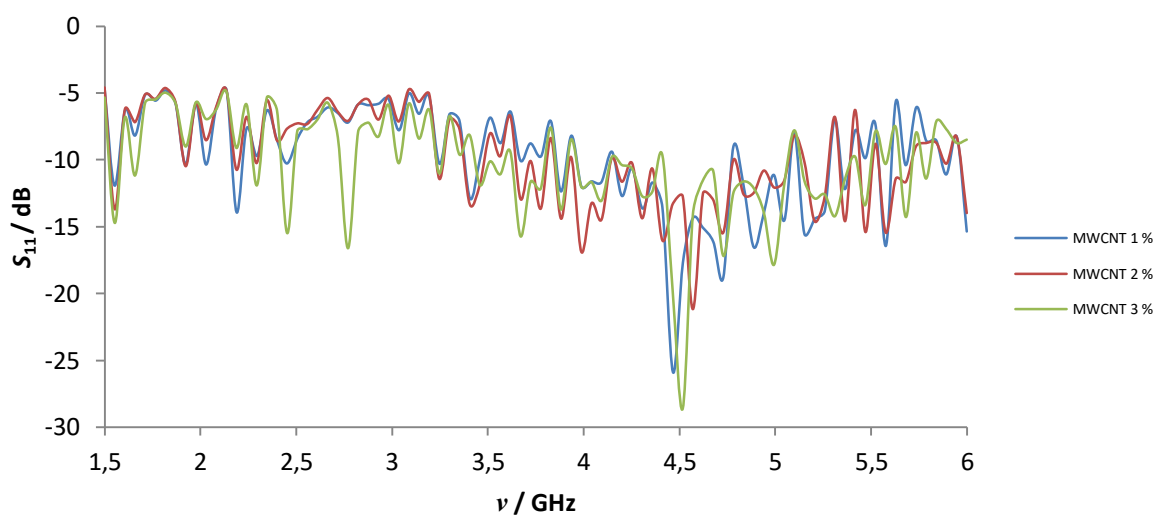
Slika 77. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima titanijevog dioksida (R050) o frekvenciji (ν).



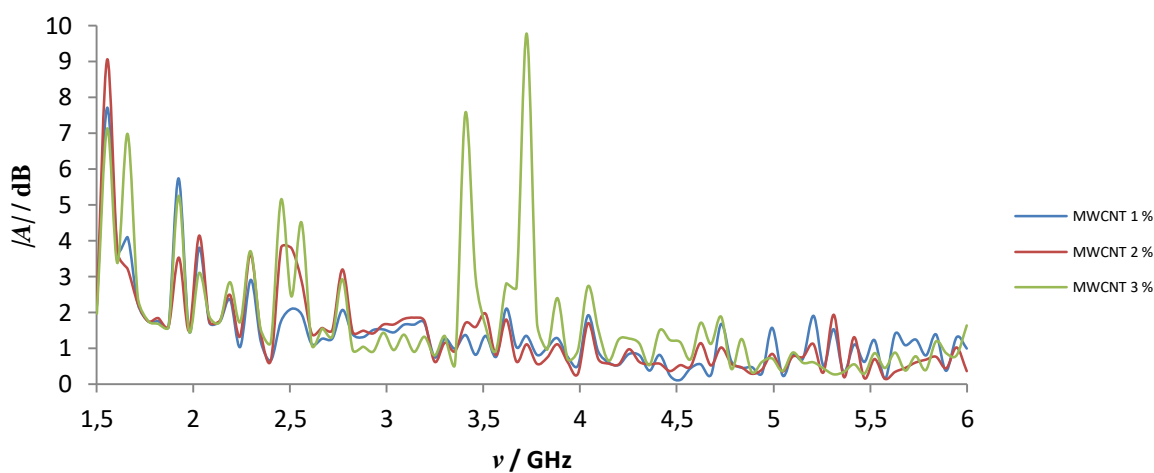
Slika 78. Koeficijenti refleksije S_{11} za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim masenim udjelima lebdećeg pepela (FA)



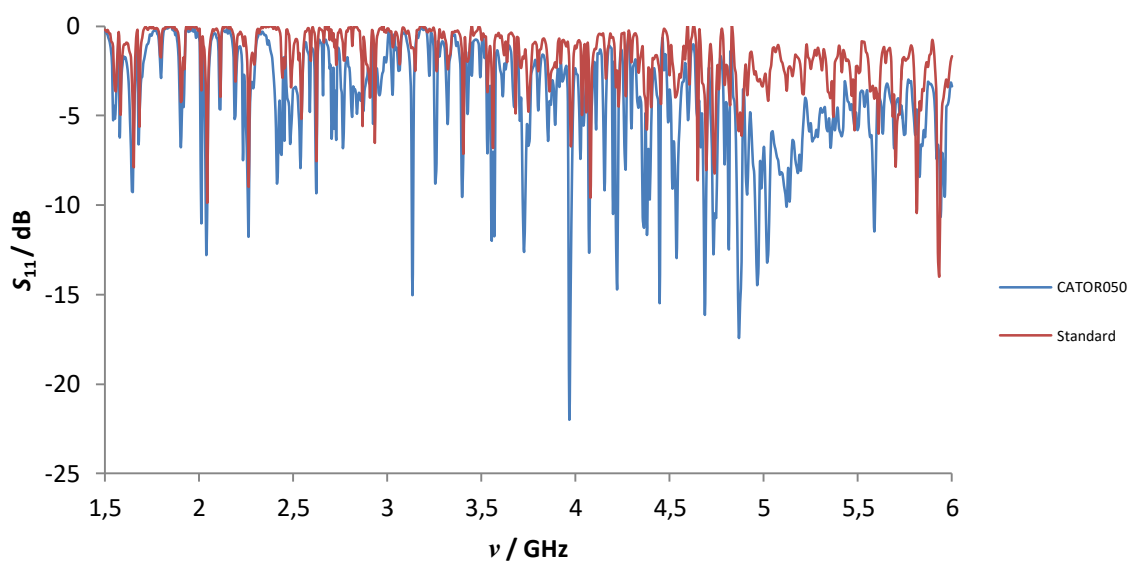
Slika 79. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima lebdećeg pepela (FA) o frekvenciji (ν).



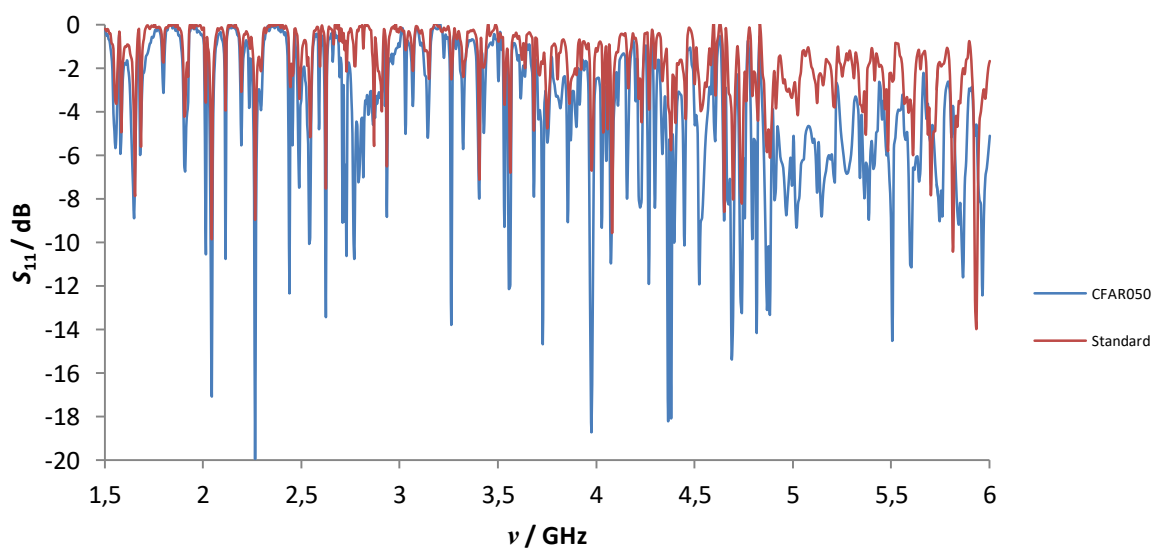
Slika 80. Koeficijenti refleksije S_{11} za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT).



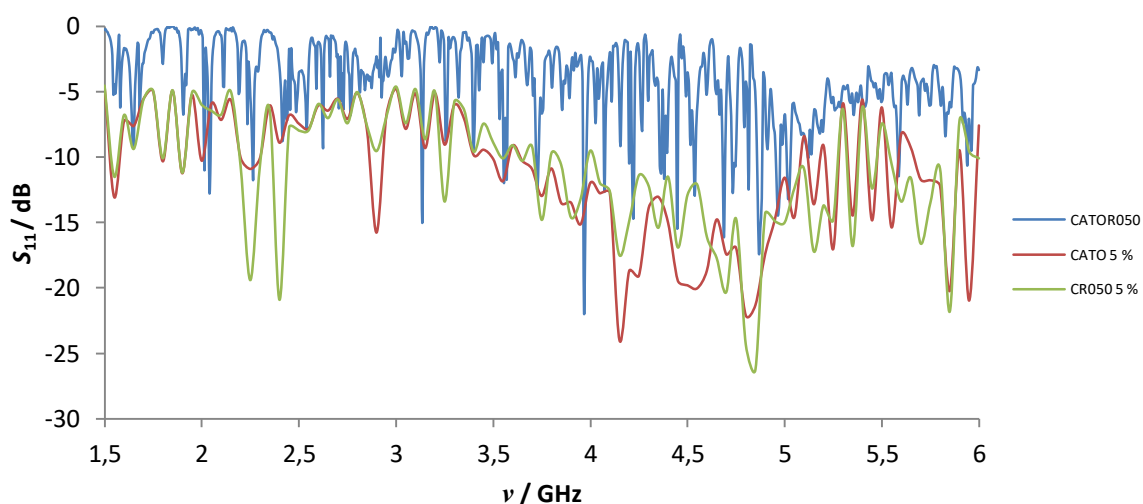
Slika 81. Ovisnost apsolutne vrijednosti apsorpcije ($|A|$) za dvokomponente glinene kompozitne materijale s različitim udjelima višestjenčanih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) o frekvenciji (ν).



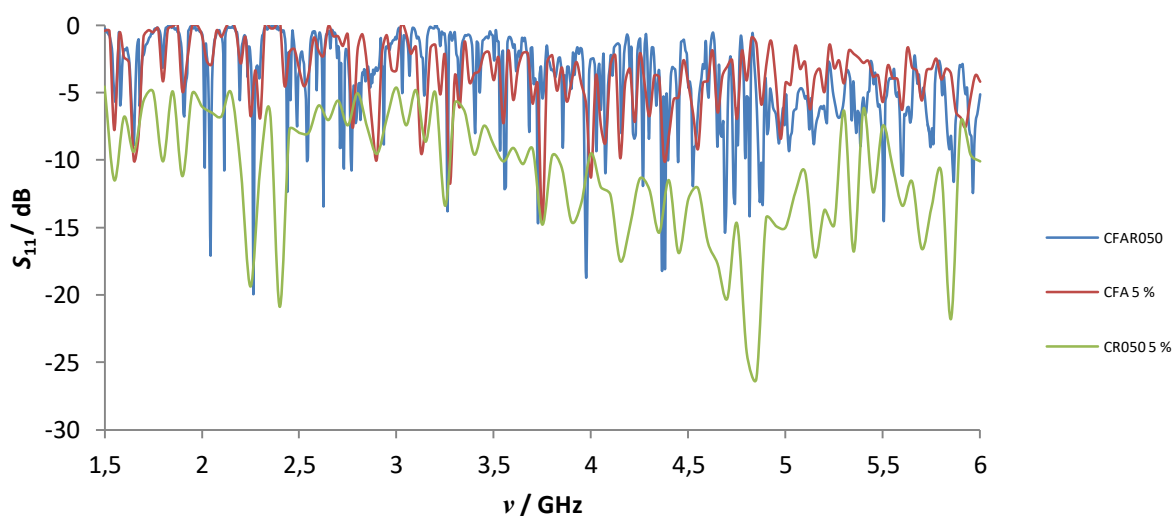
Slika 82. Usporedni spektri refleksijskog koeficijenta S_{11} trokomponentne smjese CATOR050 (glina + 2,5 % ATO + 2,5 % TiO_2 R050) sa standardom u usporedbi s frekvencijom (ν).



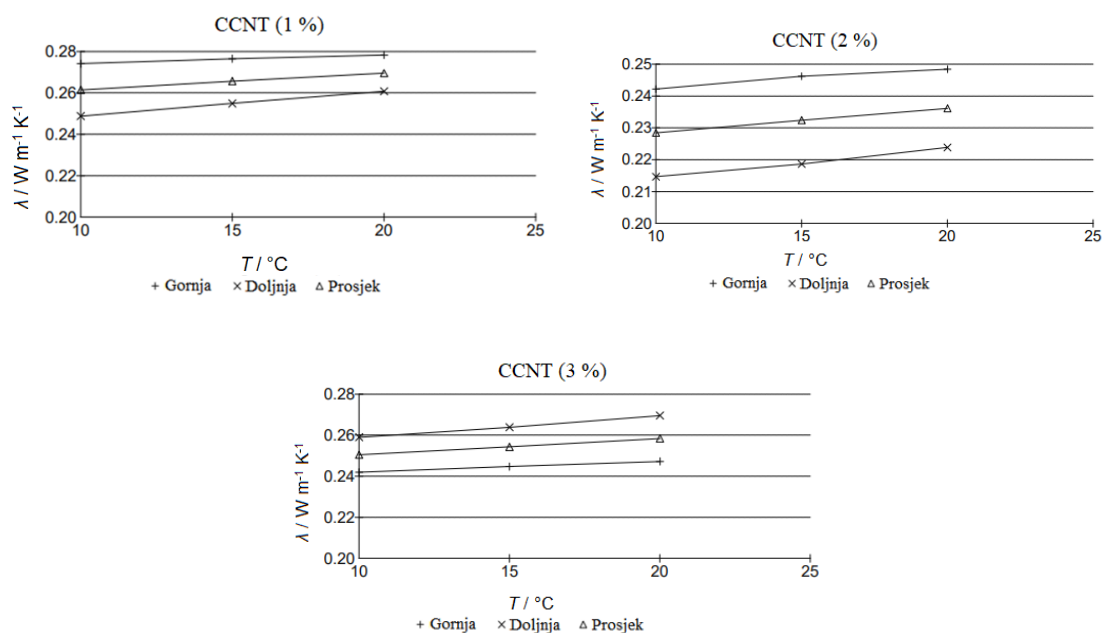
Slika 83. Usporedni spektri refleksijskog koeficijenta S_{11} trokomponentne smjese CFAR050 (glina + 2,5 % lebdeći pepeo + 2,5 % TiO_2 R050) sa standardom u usporedbi s frekvencijom (ν).



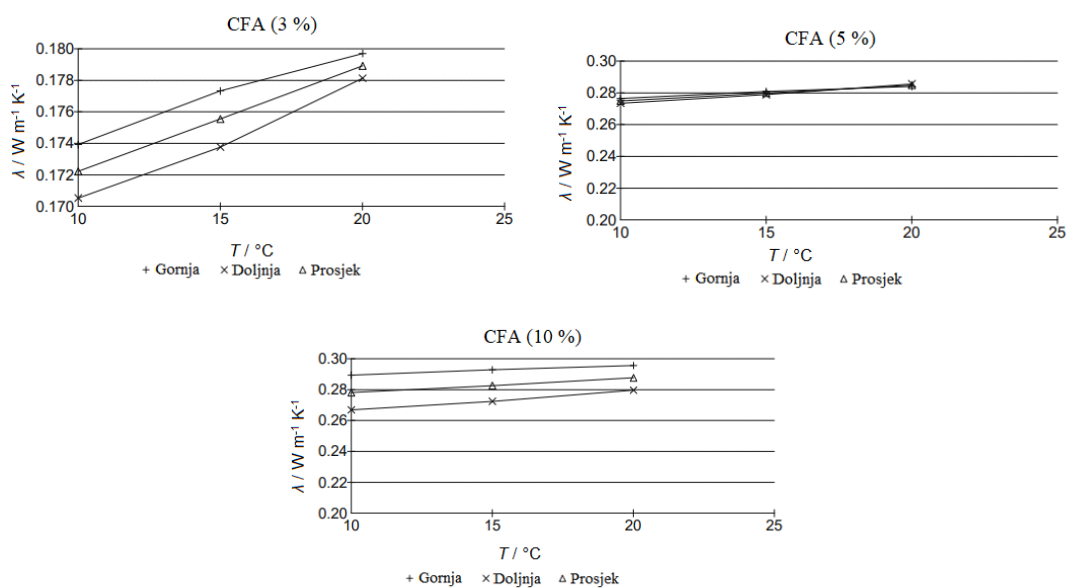
Slika 84. Usporedni spektri refleksijskog koeficijenta S_{11} trokomponentne smjese CATOR050 (glina + 2,5 % ATO + % TiO_2 R050) s dvokomponentim smjesama CATO (glina + 5 % ATO) i CR050 (glina + 5 % TiO_2 R050) u usporedbi s frekvencijom (ν).



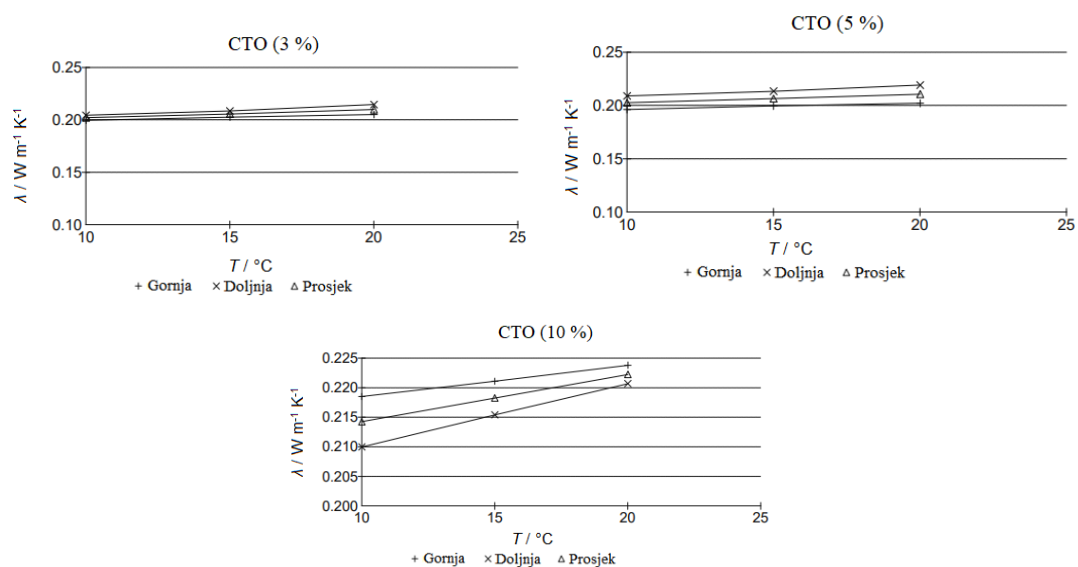
Slika 85. Usporedni spektri refleksijskog koeficijenta S_{11} trokomponentne smjese CFAR050 (glina + 2,5 % lebdeći pepeo + 2,5 % TiO_2 R050) s dvokomponentim smjesama CFA (glina + 5 % lebdeći pepeo) i CR050 (glina + TiO_2 R050) u usporedbi s frekvencijom (ν).



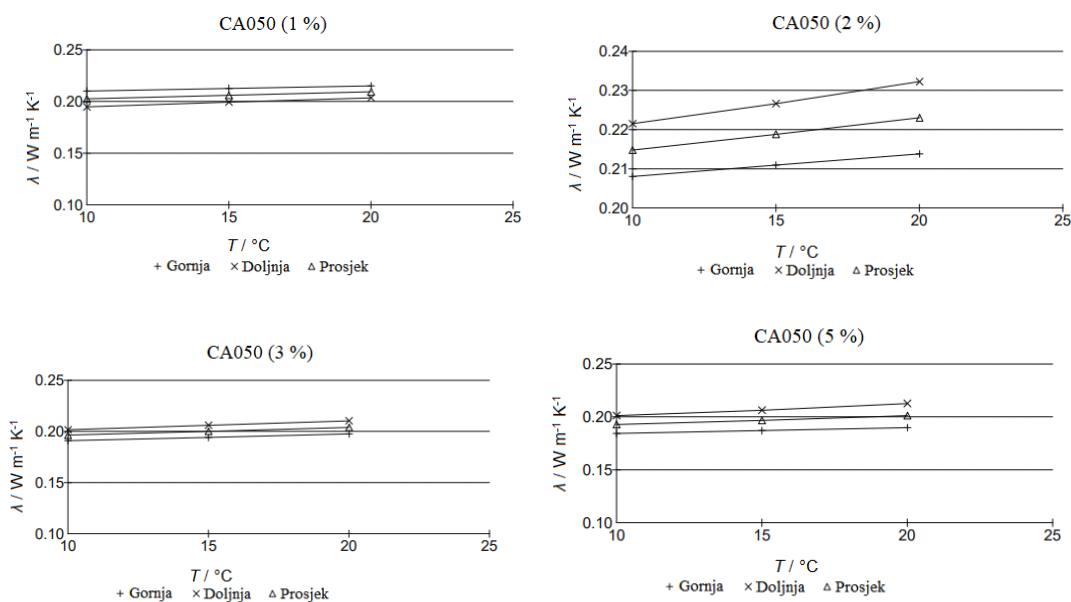
Slika 86. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline i 1, 2 i 3 % MWCNT (CCNT).



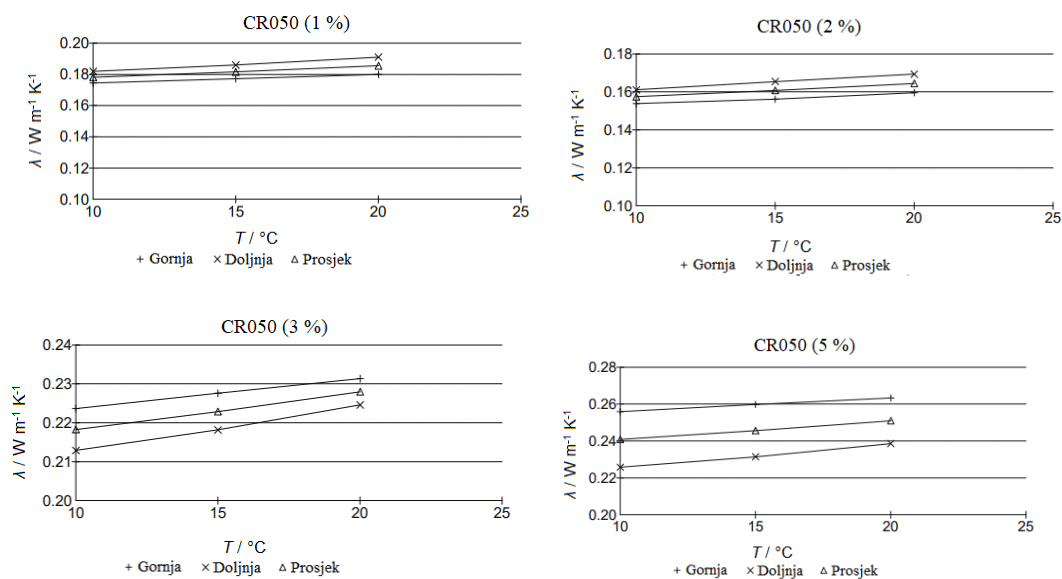
Slika 87. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline i 3, 5 i 10 % lebdećeg pepela (CFA).



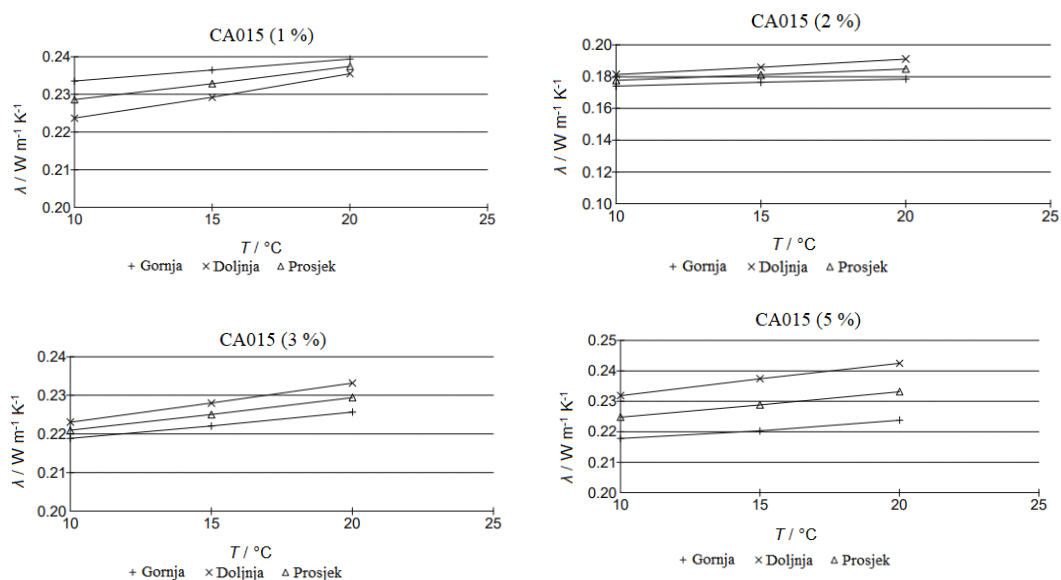
Slika 88. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline i 3, 5 i 10 % TiO_2 AV-01 FG (CTO).



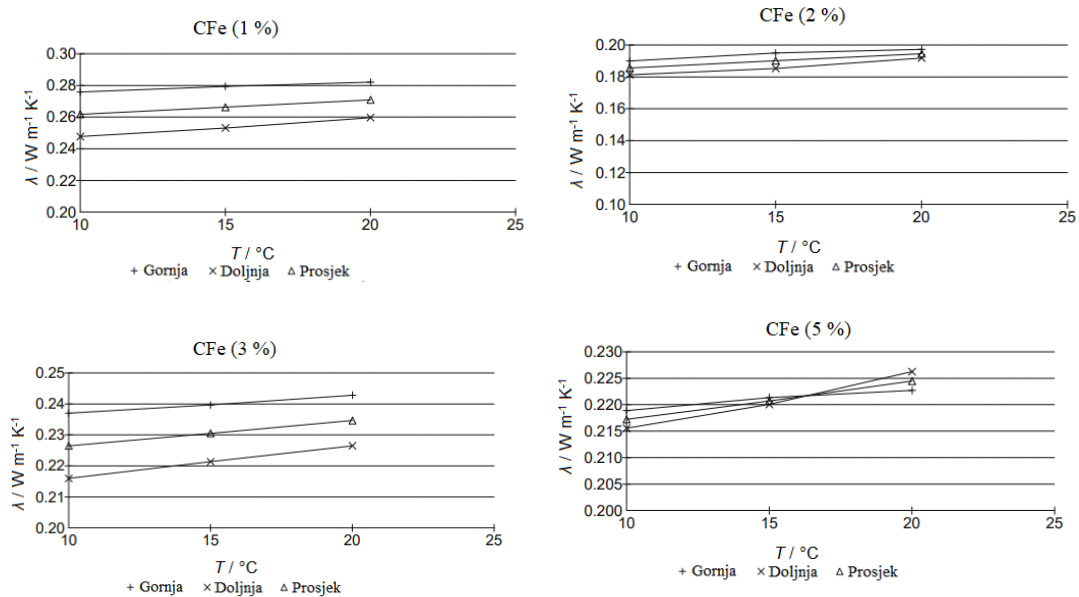
Slika 89. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % TiO_2 A050 (CA050).



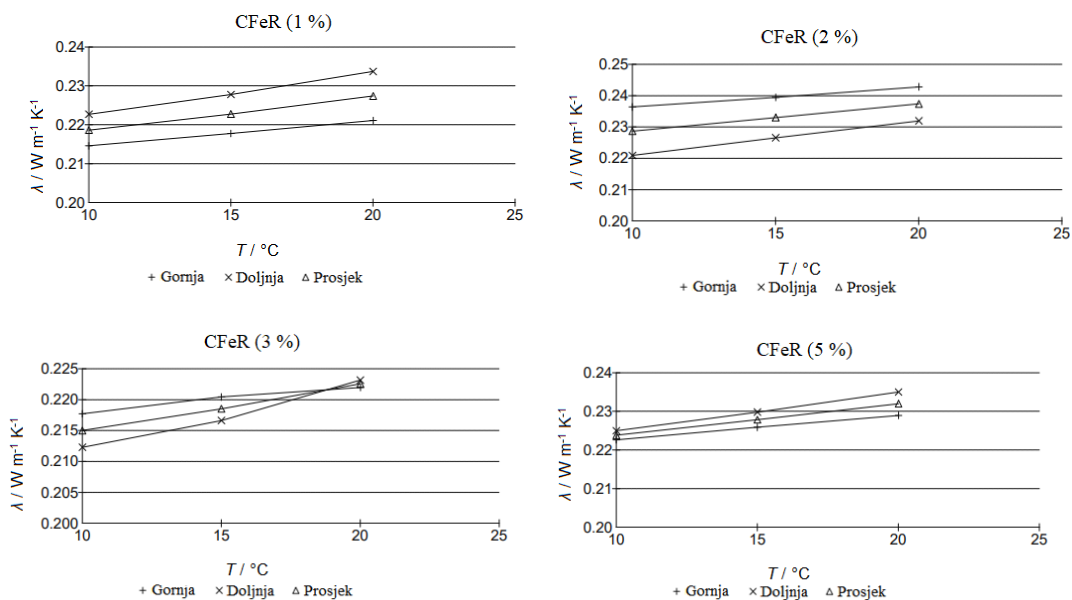
Slika 90. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % TiO₂ R050 (CR050).



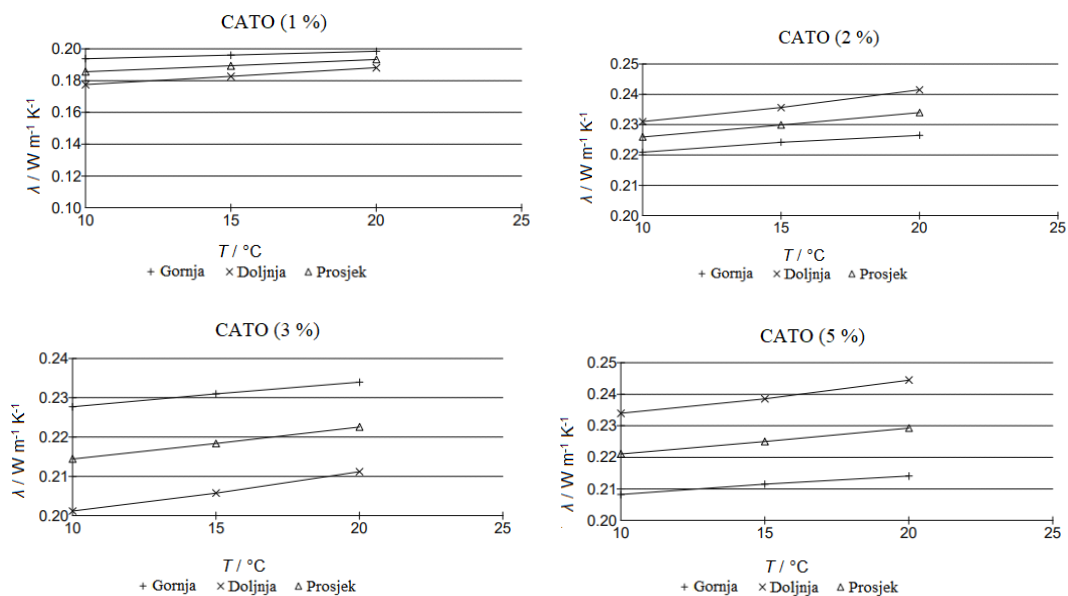
Slika 91. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % TiO₂ A015 (CA015).



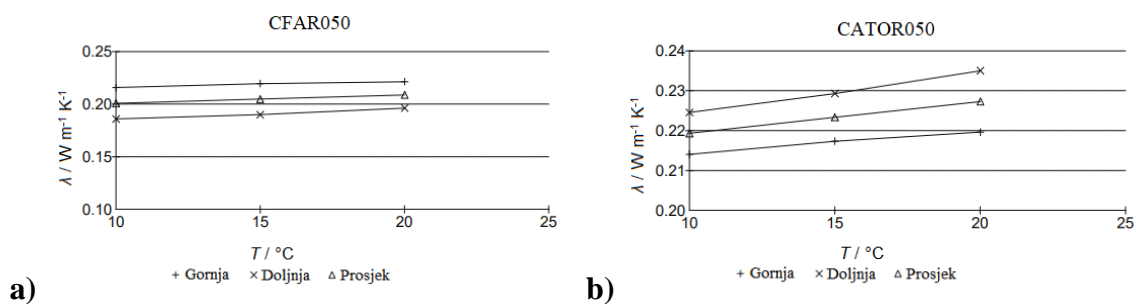
Slika 92. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % željezovog(III) oksida (CFe).



Slika 93. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % cinkovog ferita (CFeR).



Slika 94. Grafički prikaz toplinske vodljivosti dvokomponentnih smjesa gline s 1, 2, 3 i 5 % antimonovog kositrovog oksida (CATO).



Slika 95. Grafički prikaz toplinske vodljivosti trokomponentnih smjesa gline s a) 2,5 % lebdeći pepeo + 2,5 % TiO_2 R050 (CFAR050) i b) 2,5 % antimonov kositrov oksid + 2,5 % TiO_2 R050 (CATOR050).

9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Jelena Brdarić Kosanović, mag.edu.chem, asistent

Adresa: Hrvatskog sokola 50, 32000, Vukovar

Zaposlena: Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8/A, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, 31000, Osijek

email: jbrdaric@kemija.unios.hr; jelenabrdaric91@gmail.com

Jelena Brdarić Kosanović rođena je 11.11.1991. godine u Zrenjaninu (Republika Srbija). Srednjoškolsko obrazovanje stekla je u Tehničkoj školi Nikole Tesle u Vukovaru, gdje je i maturirala i time stekla zvanje Ekološki tehničar 2010. godine. Iste godine postaje redovni student Odjela za kemiju na Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku gdje završava preddiplomski studij kemije. Na preddiplomskom studiju dobila je Rektorovu nagradu za izniman seminarski rad. Diplomski nastavnički studij kemije na Odjelu za kemiju upisuje 2014. godine te stječe zvanje magistre edukacije kemije. 2016. godine zapošljava se kao viši laborant na Zavodu za opću, anorgansku i fizikalnu kemiju i metodiku kemije, Odjela za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. 2017. godine zaposlena je kao asistent na Zavodu za analitičku, organsku i primjenjenu kemiju, Odjela za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Iste godine upisala je doktorski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, smjer Anorganska i strukturna kemija. Područje njezinog znanstveno-istraživačkog interesa vezano je uz kemiju čvrstog stanja, ispitivanje svojstava različitih nanomaterijala te njihova primjena u svakodnevnom životu. Do sada je objavila 3 znanstvena rada, bila neposredna voditeljica na 2 diplomatska rada. Sudjelovala je na 9 znanstvenih skupova. Aktivno sudjeluje na popularizaciji znanosti te je više godina za redom bila koordinator na Danima otvorenih vrata i Festivala znanosti. Član je Hrvatskog kemijskog društva.

Znanstveni i pregledni radovi

1. Vrdoljak, Ivan*; **Brdarić, Jelena***; Rupčić, Slavko; Marković, Berislav; Miličević, Ivana; Mandrić, Vanja; Varevac, Damir; Tatar, Dalibor; Filipović, Nikolina; Szenti, Imre; Kukovecz, Akos.
The Effect of Different Nanomaterials Additions in Clay-Based Composites on Electromagnetic Transmission, *Materials*, **15** (2022), 1799119, 13 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
2. Netinger Grubeša, Ivanka; Marković, Berislav; Hadzima Nyarko, Marijana; Krstić, Hrvoje; **Brdarić, Jelena**; Filipović, Nikolina; Szenti, Imre; Kukovecz, Akos.
Potential of fruit pits as aggregate in concrete, *Construction and Building Materials*, **345** (2022), 128366, 10, (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
3. Netinger, Grubeša, Ivanka; Marković Berislav; Gojević, Anita; **Brdarić, Jelena**.
Effect of hemp fibers on fire resistance of concrete, *Construction and Building Materials*, **184** (2018), 473-484.

Sažeci u zbornicima i časopisima

1. **Brdarić, Jelena**; Vrdoljak, Ivan; Tatar, Dalibor; Marković, Berislav; Varevac, Damir; Miličević, Ivana; Rupčić, Slavko. Nanomaterial Additives in Clay-Based Composites for the Non-ionizing Radiation Absorption, *Book of Abstracts, 4th International Congress of Chemists and Chemical Engineers of B&H / Korać, F. (ur.)*. Sarajevo: Faculty of Science, Sarajevo, 2022. str. 62-62 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. Gvozdić Vlatka, Pajičić Milan, **Brdarić Jelena**, Pukleš Iva, Petrović Ana.
Green Synthesis of Silver Nanoparticles using *Taraxacum Officinale* Weber L., *Kopački rit jučer, danas sutra / Ozimec Siniša, Bogut Irella, Bogdanović Tomislav, Rožac Vlatko. Stević Filip, Ivančica Jurčević Agić (ur.)*. Kopačevo: Javna Ustanova Park prirode Kopački Rit, 2021. str. 70-70 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Jozanović, Marija; **Brdarić, Jelena**; Filipović, Nikolina; Šebalj, Lorena; Jandžel, Kristina; Plasajec, Ana; Ćorić, Ivan; Prokopec, Doris; Ivanković, Ana; Novak, Ivana i drugi. Kemija na nesvakodnevni način 1, Festival znanosti 2021, Osijek, Hrvatska, 2021. (radionica, podatak o recenziji nije dostupan, ostalo)

4. Filipović, Nikolina; **Brdarić, Jelena**; Marković, Berislav; Tatar, Dalibor; Pajičić, Milan; Varevac, Damir; Miličević, Ivana. Modifikacija i primjena građevinskih materijala za izgradnju zdravih zgrada, Book of abstracts 18th Ružička days "Today Science- Tomorrow Industry" / Jukić, Ante (ur.), Zagreb : Osijek: Croatian Society of Chemical Engineers ; Faculty of Food Technology of Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, 2020. str. 28-28 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
5. Filipović, Nikolina; **Brdarić, Jelena**; Marković, Berislav, Šantić, Natalija; Tatar, Dalibor. Adsorption of poly(acrylic) acid onto aluminium oxide and silicon carbide, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI) ; 4. simpozij Vladimir Prelog, Šibenik, Hrvatska, 2019. str. 137-137 (poster, sažetak, znanstveni)
6. **Brdarić, Jelena**, Filipović, Nikolina, Marković, Berislav, Šantić, Natalija, Tatar, Dalibor. Adsorption of hydrophilically modified silicones on oxide nanoparticles, 17. Ružičkini dani "Danas znanost - sutra industrija", Vukovar, Hrvatska, 2018. str. 22-22 (poster, sažetak, znanstveni)
7. **Brdarić, Jelena**; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav, Šantić, Natalija; Tatar, Dalibor; Popović, Zora. Priprava kompleksnih spojeva bakra i vanadija s hidroksipironima, 5. simpozij studenata kemičara (SISK5), Zagreb, Hrvatska, 2018. str. 45-46 (poster, sažetak, ostalo)
8. Marković, Berislav; Filipović, Nikolina; **Brdarić, Jelena**. Hydrophilically Modified Silicones in the Nanoparticle Suspensions, 2nd International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, 2016. str. 75-75 (poster, sažetak, znanstveni)
9. Bajić, Danijela; **Brdarić, Jelena**; Filipović, Nikolina; Popović, Jasminka; Đerđ, Igor. Novel hybrid inorganic-organic one-dimensional chain systems tailored with monocarboxylic acids, XXIII hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, Hrvatska, 2013. str. 1-1 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)

Ocjenski radovi (neposredna voditeljica)

1. Sesar, Vedrana
Određivanje koncentracije proteina- usporedba Bradford, Lowry i Biuret metode, 2017., diplomski rad, diplomski, Odjel za kemiju, Osijek

2. Štajnbrikner, Marija

Određivanje koncentracije dna u humanim i biljnim uzorcima, 2017., diplomski rad,
diplomski, Odjel za kemiju, Osijek