

Kształtowanie właściwości materiałów geopolimerowych w zależności od modułów molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Formation of geopolymeric materials properties depending on the molar modules of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Szymon Sikora^{1,*}, Karol Skowera², Mariusz Hynowski¹, Zbigniew Rusin²

¹Research and Development Center, Atlas sp. z o.o., Branch Leszcze, Leszcze 15, 28-400 Pińczów, Poland

²Kielce University of Technology, Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Poland

*Corresponding author: S. Sikora, e-mail: ssikora@atlas.com.pl

Streszczenie

Sektor budowlany jest odpowiedzialny za około 37% światowej emisji dwutlenku węgla [CO_2], do atmosfery. Z tego względu ograniczenie jego emisji oraz ograniczenie emisji innych gazów cieplarnianych, w tym sektorze, ma szczególne znaczenie wobec postępujących zmian klimatycznych. Ważne jest, aby nowe wyroby budowlane cechował mniejszy wpływ na środowisko naturalne, podczas ich całego cyklu życia, a ich produkcja została oddzielona od wykorzystania energii pierwotnej. W niniejszej pracy zbadano wybrane właściwości materiałów geopolimerowych. Geopolimery to nieorganiczne, amorficzne polimery glinokrzemianowe, które w określonych zastosowaniach mogą stanowić alternatywę dla wyrobów, zastępując cement portlandzki. W niniejszej pracy przedstawiono właściwości zapraw geopolimerowych, m.in. porowatość oraz wytrzymałość mechaniczną, w zależności od ich składu chemicznego. Ten ostatni opisany przez odpowiednie stosunki molowe tlenków $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Wyniki badań pokazują, iż wzrost zawartości SiO_2 względem Al_2O_3 w mieszaninie reakcyjnej wpływa na zmniejszenie porowatości zapraw geopolimerowych. Zaprawy o dużym module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mają zwartą i szczelną mikrostrukturę oraz wysoką wytrzymałość mechaniczną. Podobny efekt otrzymano stosując wyższe stężenia roztworu wodorotlenku sodu [NaOH], w stosunku do roztworu krzemianu sodu [Na_2SiO_3], w mieszaninie aktywatora w procesie geopolimeryzacji.

Słowa kluczowe: geopolimery, popiół lotny, żużel wielkopiecowy, porowatość, wytrzymałość mechaniczna

Summary

The construction sector is responsible for around 37% of global emissions of the carbon dioxide to the atmosphere. Therefore, reducing gas emissions, in this construction sector, is particularly important, given the progressing climate change. For this reason, limiting its emissions and limiting the emission of other greenhouse gases in this sector, is of particular importance in view of the progress of climate change. It is important that new construction products have less impact on the environment during their entire life cycle, and their production has been decoupled from the use of primary energy. In this work, selected properties of geopolymeric materials were examined. Geopolymers are inorganic aluminosilicate polymers with an amorphous microstructure, which may be an alternative in certain applications, for products based on Portland cement. Here, the properties of geopolymer mortars, i.e. porosity, microstructure and mechanical strength, were compared. The influence of the composition of reaction mixture on these properties, defined by the appropriate $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios, was also defined. The results show that increasing the content of SiO_2 in relation to Al_2O_3 in the composition of the reaction mixture, reduces porosity. Thus, leading to a more compact microstructure and higher mechanical strength. A similar effect occurs when a higher NaOH solution concentration is used, in comparison to the sodium silicate [Na_2SiO_3] solution.

Keywords: geopolymers, fly ash, ground blast-furnace slag, porosity, mechanical strength

1. Wprowadzenie

Jedną z przyczyn negatywnych zmian klimatycznych jest emisja gazów cieplarnianych, głównie dwutlenku węgla. Zgodnie z najnowszym raportem United Nations Environment Programme [UNEP], sektor budowlany odpowiada za 37% ich globalnej emisji do atmosfery. Tak wysoki poziom emisji związany jest z wydobyciem surowców, procesem produkcji poszczególnych materiałów budowlanych, a także śladem węglowym, uwzględniającym emisje na etapie budowy, eksploatacji, rozbiórki i korzystania z udyńków (1).

Podstawowym spoiwem wykorzystywanym obecnie w budownictwie jest cement, którego światowa produkcja w 2020 roku wyniosła 4,3 Gt (2). Produkowane cementy, w zależności od technologii oraz zastosowanych dodatków mineralnych, mają zróżnicowany ślad węglowy. Podczas wytwarzania tony klinkieru portlandzkiego emitowane jest około 0,81 t CO₂. Obecnie, producenci cementu coraz częściej deklarują oddziaływania środowiskowe cementów w celu budowania świadomości ekologicznej konsumenta i wspierania rozwoju innych, mniej emisyjnych spoiw. Wykorzystanie dodatków glinokrzemianowych, do których należą krzemionkowy popiół lotny oraz granulowany żużel wielkopiecowy, umożliwia uzyskanie cementów o mniejszej zawartości klinkieru, m.in., cementów o oznaczeniach CEM II, CEM III, CEM IV oraz CEM V, i mniejszej od 20 do 45% emisji CO₂, w odniesieniu do CEM I (3, 4).

Wspomniane dodatki mineralne bogate w glinokrzemiany, są również doskonałą bazą surowcową do otrzymywania materiałów geopolimerowych, które w określonych zastosowaniach mogą stanowić alternatywę dla spoiw cementowych (5). Geopolimery wytwarza się z surowców bogatych w glinokrzemiany, najczęściej w postaci produktów ubocznych, takich jak krzemionkowy popiół lotny, granulowany żużel wielkopiecowy lub pył krzemionkowy, jak również surowców naturalnych, na przykład metakaolin (6-8). Produkcja betonu ze spoiwa geopolimerowego, o podobnych właściwościach do betonu z cementu portlandzkiego, wyróżnia się mniejszym o 26 do 45% śladem węglowym (9, 10). Należy podkreślić, iż zastosowanie geopolimerów nie jest możliwe na tak dużą skalę jak materiałów opartych na cemencie, głównie z uwagi na zastosowanie surowców powiązanych z produkcją energii z paliw kopalnych, których w najbliższych latach będzie coraz mniej. Na terenie Unii Europejskiej rokrocznie notowany jest spadek produkcji ubocznych produktów spalania [UPS] dzięki odstąpieniu od energetyki konwencjonalnej, na rzecz odnawialnych źródeł energii [OZE] (11). Wykorzystanie materiałów z surowców UPS jest w pełni uzasadnione w przypadku zastosowań specjalnych, dla których niezbędne są właściwości geopolimerów tj. dużą odporność na korozję chemiczną, mrozoodporność oraz ognioodporność w połączeniu z dobrą wytrzymałością mechaniczną (7, 12, 13).

Materiałami geopolimerowymi nazywamy nieorganiczne, syntetyczne, amorficzne polimery glinokrzemianowe. Geopolimery są zbudowane z długich łańcuchów krzemu, glinu i tlenu tworzących tetraedry [SiO₄]⁴⁻, [AlO₄]⁵⁻, połączone atomami tlenu (7, 12, 14).

1. Introduction

One of the causes of adverse climate change is the emission of greenhouse gases, mainly carbon dioxide. According to the latest report of the United Nations Environment Program [UNEP], the construction sector is responsible for 37% of its global emissions to the atmosphere. Such a high level of emissions is related to the extraction of raw materials and the production process, of the individual building materials. The carbon footprint considers emissions at the stage of construction, operation, demolition, and utilization of buildings (1).

The primary binder currently used in construction is Portland cement, the world production of which in 2020 was 4.3 Gt (2). Cement production differs in carbon footprint, depending on the technology and additives used. The production of a ton of Portland clinker emits approximately 0.8 tons of CO₂. Cement producers often declare the environmental properties of cement to build environmental awareness of the consumer and support the development of other, fewer emission binders. The use of aluminosilicate supplementary cementitious materials, such as siliceous fly ash and ground blast-furnace slag, enables the production cement types with a reduced clinker content, including CEM II, CEM III, CEM IV, and CEM V, characterized by 20 to 45% lower carbon dioxide emissions, on the list with CEM I (3, 4).

Minerals, as mentioned above, rich in aluminosilicates, are also an excellent base of raw materials for the production of geopolymeric materials, which, in specific applications, are an alternative to cement binders (5). Geopolymers rely on raw materials that are the source of aluminosilicates, most often by-products - siliceous fly ash, ground blast-furnace slag or silica fumes. It also uses natural raw materials - metakaolin (6, 7, 8). The production of concrete from a geopolymer binder, with properties similar to Portland cement concrete, has a carbon footprint that is 26 to 45% lower (9, 10). One should remember that geopolymers' use is not possible on such a large scale as cement-based materials, due to the link between their production and energy production from fossil fuels, which will be phased out in the coming years [by 2050]. Every year in the European Union, there is a decrease in the production of coal combustion by-products [CCBs] due to the shift from conventional energy to renewable energy sources [RES] (11). The use of this type of materials based on CCBs is fully justified, in the case of unique applications for which geopolymer properties are necessary, that is, high chemical corrosion resistance, frost resistance and high temperature resistance, combined with high mechanical strength (7, 12, 13).

Geopolymer materials are inorganic, synthetic, aluminosilicate polymers characterized by an amorphous microstructure silicon, aluminum, and oxygen atoms chains forming tetrahedra [SiO₄]⁴⁻, [AlO₄]⁵⁻, and linked through an oxygen atom, build geopolymeric structures (7, 12, 14). Figure 1 shows the most common structures of geopolymeric materials.

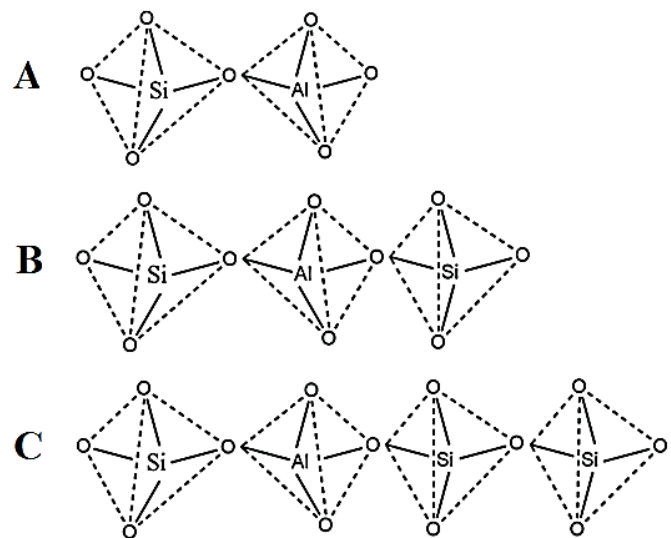
The binding of geopolymeric materials takes place in the geopolymerization process [Fig. 2]. This process requires the use

Na rysunku 1 przedstawiono struktury najczęściej występujące w materiałach geopolimerowych.

Wiązanie materiałów geopolimerowych odbywa się w procesie geopolimeryzacji (rys. 2). Proces ten wymaga zastosowania odpowiedniego aktywatora. Jako aktywator stosuje się mieszaniny wodnych roztworów wodorotlenków oraz krzemianów sodu lub potasu, opisanych modułem molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) > 1,45$ (15, 16). W wyniku zastosowania aktywatora potasowego rozpuszczanie glinokrzemianów przebiega wolniej, z uwagi na większą o 0,36 Å średnicę atomu w porównaniu do atomu sodu. Zastosowanie tego aktywatora pozwala na uzyskanie oligomerów o większym stopniu kondensacji, wpływając na jednorodność materiału, rozmiar i rozmieszczenie porów, zapewniając korzystniejsze właściwości gotowego wyrobu; wytrzymałość mechaniczną lub mrozoodporność (7, 17).

Wynikiem reakcji aktywatora z występującymi w surowcach glinokrzemianami są monomery glinowe i krzemowe m.in. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, których ujemny ładunek jest stabilizowany przez kationy sodu, potasu lub wapnia, pochodzące głównie z aktywatora tego procesu. Roztwór aktywatora powinien posiadać odpowiednią alkaliczność, tj. zawartość Na^+O lub K^+O , która wpływa wykładniczo na rozpuszczalność glinokrzemianów. Najważniejszymi parametrami aktywatorów procesu geopolimeryzacji są: moduł molowy $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [lub $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$] oraz zawartość i stężenie wodorotlenków Na lub K (14, 18, 19).

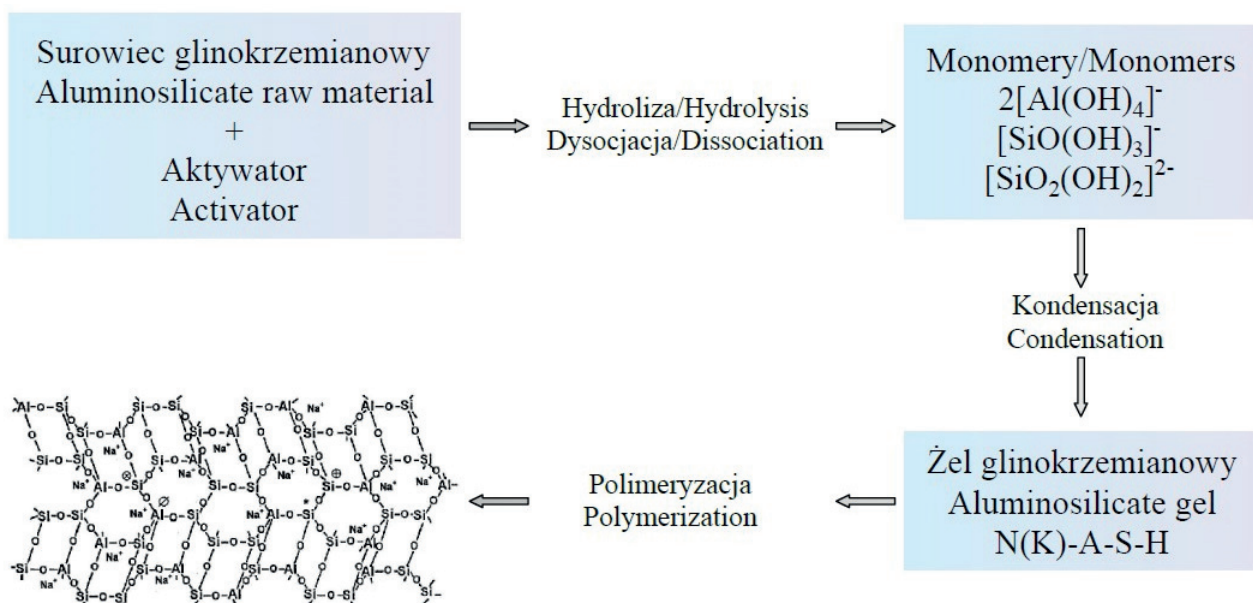
W kolejnym etapie opisywanego procesu, powstałe monomery ulegają kondensacji, czego wynikiem jest powstawanie przestrzennych oligomerów. Po osiągnięciu nasycenia z roztworu wytrąca się żel glinokrzemianowy, w postaci uwodnionego glinokrzemianu sodu [N-A-S-H] lub potasu [K-A-S-H] (20, 21). Ostatnim etapem prowadzącym do powstania geopolimerów jest polimeryzacja, powstałych w poprzednim etapie struktur (7, 14).



Rys. 1. Struktury występujące w materiałach geopolimerowych: A - struktura polisilanowa, B – struktura polisilokso-silanowa, C - struktura polidisilokso-silanowa (14).

Fig. 1. Structures occurring in geopolymeric materials: A – poly(sialate) structure, B – poly(sialate-siloxo) structure, C – poly(sialate-disiloxo) structure (14).

of appropriate activators in the form of hydroxide solutions and aqueous sodium or potassium silicate solutions, described with the molar modulus of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) > 1.45$ (15, 16). As a result of the use of a potassium activator, the dissolution of aluminosilicates is slower due to the atom diameter being 0.36 Å larger than that of sodium. This activator makes it possible to obtain oligomers with a higher degree of condensation, affecting the homogeneity of the material, the size and the distribution of the pores, providing more favourable properties of the finished product, that is, mechanical strengths as well as frost resistance (7, 17).



Rys. 2. Schemat procesu geopolimeryzacji (21).

Fig. 2. The geopolymerization process diagram (21).

W artykule przedstawiono proces powstawania wybranych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych przygotowanych zapraw geopolimerowych w zależności od składu mieszaniny reakcyjnej, zdefiniowanej za pomocą odpowiednich stosunków molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Porównano wytrzymałość mechaniczną, porowatość oraz mikrostrukturę uzyskanych materiałów.

2. Materiały i metody

2.1. Surowce

Przygotowano sześć zapraw geopolimerowych o stosunkach molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 3,0; 3,5; 4,0 oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 7,0; 7,5 w oparciu o skład chemiczny poszczególnych surowców: krzemionkowego popiołu lotnego [Fa] zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 450-1:2012 (22), granulowanego żużla wielkopieczowego [GBFS] zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 15167-1:2006 (23), pyłu krzemionkowego [SF] zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 13263-1+A1:2010 (24), wodorotlenku glinu $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ oraz roztworu aktywatora sodowego. W celu uzyskania roztworu aktywatora wymieszano sodowe szkło wodne [WG] o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 1,85, z 40% roztworem wodorotlenku sodu. Wodorotlenek glinu wykorzystano do zwiększenia stężenia jonów glinianowych w układzie. Skład chemiczny surowców przedstawiono w tablicy 1.

Stosowany krzemionkowy popiół lotny zawierał w sumie 88,2% SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 . Granulowany żużel wielkopieczowy zawierał 91,4% SiO_2 , CaO, MgO oraz Al_2O_3 . Zastosowanie pyłu krzemionkowego pozwoliło na uzyskanie większego stosunku molowego $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [zaw. $\text{SiO}_2 > 91\%$]. Wodorotlenek glinu zastosowano w celu regulowania stosunku molowego $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ zapraw.

Składniki spoiwa wymieszano w odpowiednich proporcjach. Sumaryczne stosunki molowe oraz masowe przygotowanych zapraw geopolimerowych przedstawiono w tablicy 2. Roztwór aktywatora sporządzono 30 minut przed przygotowaniem zapraw. Po tym czasie aktywator dodano do przygotowanej naważki surowców glinokrzemianowych i mieszano 5 minut, wykorzystując mikser planetarny do uzyskania jednorodnej konsystencji. Następnie do zaczynu dodano piasek kwarcowy o uziarnieniu do 2 mm - 76% w stosunku do masy pozostałych surowców sypkich. Mieszanie składników kontynuowano przez 3 minuty do ponownego uzyskania jednorodnej konsystencji. Wszystkie zaprawy przygotowano w sposób jednakowy. Nie zastosowano domieszek ani dodatków chemicznych, modyfikujących właściwości zapraw.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SUROWCÓW WYKORZYSTANYCH DO PRZYGOTOWANIA ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH. Fa – KRZEMIONKOWY POPIÓŁ LOTNY, GBFS – GRANULOWANY ŻUŻEL WIELKOPIECOWY, SF – PYŁ KRZEMIONKOWY, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – WODOROTLENEK GLINU, LOI – STRATY PRAŻENIA.

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS USED TO PREPARE GEOPOLYMER MORTARS. Fa - SILICEOUS FLY ASH, GBFS - GROUND BLAST-FURNACE SLAG, SF - SILICA FUME, $\text{Al}(\text{OH})_3$ - ALUMINUM HYDROXIDE, LOI – LOSS ON IGNITION.

| | Zawartość składnika, % / Component content, % | | | | | | | | |
|--------------------------|---|-------------------------|-------------------------|------|------|---------------|-----------------------|----------------------|------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | SO_3 | Na_2O | K_2O | LOI |
| Fa | 54.9 | 27.4 | 5.9 | 3.1 | 2.2 | 0.5 | 1.1 | 2.8 | 2.1 |
| GBFS | 39.6 | 7.8 | 0.6 | 43.4 | 6.5 | 1.2 | 0.4 | 0.4 | 0.1 |
| SF | 91.8 | 0.7 | 1.2 | 0.4 | 1.7 | 0.0 | 0.4 | 1.2 | 3.6 |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$ | <0.1 | 65.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | <0.1 | 34.3 |

The reaction of the activator with the available raw material is the formation of aluminum and silicon monomers, e.g. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ whose negative charge is stabilized by sodium, potassium or calcium cations, coming mainly from the activator of this process. The activator solution should have suitable alkalinity, that is, Na^+O or K^+O content, which has an exponential effect on the solubility of the aluminosilicates. The most critical parameters of the activators of the geopolymerization process are: [1] the molar modulus of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [or $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$] and [2] the content and concentration of hydroxides Na and K (14, 18, 19).

In the next step of the described process, the resulting monomers are condensing, resulting in the formation of bulky oligomers. Upon reaching saturation, an aluminosilicate gel precipitates from the solution in the form of sodium or potassium aluminosilicate hydrates: $[\text{N-A-S-H}]$ $[\text{K-A-S-H}]$ (20, 21). The last stage, leading to the formation of geopolymers, is the polymerization of the microstructures formed in the previous stage (7, 14).

The article presents the process of formation, selected physico-chemical properties and mechanical prepared geopolymer mortars depending on the composition of the reaction mixture, defined by the appropriate $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios. The obtained materials' mechanical strength, porosity and microstructure, were compared.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

Six geopolymer mortars with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios: 3.0; 3.5; 4.0 and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 7.0; 7.5 were prepared, based on the chemical composition of individual raw materials: siliceous fly ash [Fa] following PN-EN 450-1:2012 (22), ground blast-furnace slag [GBFS] under PN-EN 15167-1:2006 [23], silica fume [SF] in accordance with PN-EN 13263-1 + A1:2010 (24), aluminum hydroxide $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ and sodium activator solution. Sodium water glass [WG] with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 1.85 was mixed with a 40% sodium hydroxide solution to obtain the activator solution. Aluminum hydroxide was used to increase the concentration of Al^{3+} ions in the

Tablica 2 / Table 2

STOSUNKI MOLOWE ORAZ STOSUNKI MASOWE PRZYGOTOWANYCH ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH.

MOLAR RATIOS AND MASS RATIOS OF PREPARED GEOPOLYMER MORTARS

| Zaprawa / Mortar | Stosunek molowy / Molar ratio, - | | | Stosunek masowy / Mass ratio, - | |
|------------------|--|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | SiO ₂ /Na ₂ O | SiO ₂ /CaO | WG/NaOH | Aktywator/Spoiwo Activator/Binder |
| 1 | 3.0 | 7.0 | 8.5 | 5.2 | 0.4 |
| 2 | 3.5 | 7.0 | 8.5 | 3.4 | |
| 3 | 4.0 | 7.0 | 8.5 | 2.6 | |
| 4 | 3.0 | 7.5 | 8.5 | 9.0 | |
| 5 | 3.5 | 7.5 | 8.5 | 5.7 | |
| 6 | 4.0 | 7.5 | 8.5 | 4.0 | |

Z mieszanek geopolimerowych przygotowano próbki o wymiarach 4×4×16 cm. Po zaformowaniu przechowywano je w workach foliowych w temperaturze (20±2)°C. Po 24 godzinach próbki rozformowywano i dalej przechowywano w folii w stałej temperaturze.

2.2. Metody badań

Gęstość objętościowa

Oznaczenie gęstości objętościowej przeprowadzono według wymagań normy PN-EN 1015-10:2001 (25), dla próbek prostopadłościennych. Badanie wykonano, dla trzech beleczek o wymiarach 4×4×16 cm z każdej receptury, po 56 dniach dojrzewania. Masę próbek oznaczono po wysuszeniu do stałej masy, a objętość wyznaczono metodą hydrostatyczną.

Gęstość właściwa

Oznaczenie gęstości właściwej przeprowadzono metodą piknometryczną, z wykorzystaniem piknomietru helowego Quantachrome Ultrapyc 1200e. Badaniu poddano próbki zapraw geopolimerowych o nieregularnym kształcie i masie około 100 g. Wykonano po cztery powtórzenia dla każdej badanej próbki. Przed pomiarem badane zaprawy wysuszono do stałej masy.

Porowatość

Porowatość zapraw geopolimerowych obliczono wykorzystując dane z oznaczeń gęstości właściwej oraz gęstości objętościowej. Do obliczeń wykorzystano równania 1 oraz 2:

$$P_c = (1 - S) \cdot 100\% \quad [1]$$

$$S = (\rho_b / \rho_r) \cdot 100\% \quad [2]$$

gdzie:

P_c – porowatość, %

S – szczelność, %

ρ_b – gęstość objętościowa, kg/m³

ρ_r – gęstość rzeczywista, kg/m³

system. The chemical composition of raw materials, present Table 1.

The siliceous fly ash used contained 88.2% SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃. Ground blast-furnace slag had 91.4% SiO₂, CaO, MgO, and Al₂O₃. The use of silica fume allowed obtaining a higher SiO₂/Al₂O₃ molar ratio [SiO₂>91%]. Aluminum hydroxide was used to control the mortars SiO₂/Al₂O₃ molar ratio.

The binding materials were mixed in appropriate proportions. Table 2 presents the total molar and mass ratios of geopolymer mortars prepared. The activator solution - prepared 30 minutes before addition, was added to the mix of aluminosilicate raw materials and mixed for 5 minutes using a planetary mixer, until a homogeneous consistency. Then 76% of quartz sand fraction up to 2 mm, in relation to remaining dry materials, was added to the prepared slurry. The mixing of the ingredients were continued for 3 minutes, until a homogeneous consistency. All mortars were prepared in the same way, without any chemical admixtures or additives, modifying their properties. From fresh geopolymer mortars, samples with dimensions of 4×4×16 cm, were prepared. After formation, they were stored in foil bags at the temperature of 20±2°C. After 24 hours, the samples were demoulded and further stored in foil, under constant temperature conditions.

2.2. Methods

Bulk density

According to PN-EN 1015-10: 2001 (25), the bulk density determination was carried out for cubic samples. The test was performed for three bars with dimensions of 4×4×16 cm from each recipe, after 56 days of maturation. Sample volume, determined by the hydrostatic method, was obtained from samples dried to a constant mass.

Specific density

The determination of the specific density was carried out by the pycnometric method using a Quantachrome Ultrapyc 1200e helium pycnometer. Geopolymer mortars samples of irregular shape and mass of about 100 g, were tested [n=4]. Specific density, was obtained from samples dried to a constant mass.

Porosity

The porosity of the geopolymer mortars was calculated using the data from the determination of specific density and bulk density. Equations 1 and 2 were used for the calculations:

$$P_c = (1 - S) \cdot 100\% \quad [1]$$

$$S = (\rho_b / \rho_r) \cdot 100\% \quad [2]$$

where:

Wytrzymałość mechaniczna

Badanie wytrzymałości mechanicznej zapraw geopolimerowych o wymiarach 4×4×16 cm wykonano, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Toni Technik, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-1:2016-07 (26). Wytrzymałość na zginanie oraz ściskanie próbek zbadano odpowiednio po 1, 3, 7, 14, 28 oraz 56 dniach dojrzewania.

Mikrostruktura

Analizę mikrostruktury metodą SEM materiałów geopolimerowych przeprowadzono stosując skaningowy mikroskop elektronowy SEM Quanta FEG 250. Badanie przeprowadzono na przełamach próbek zapraw, po 56 dniach dojrzewania.

3. Wyniki i dyskusja

Porowatość

Przedstawione w tablicy 3 wyniki badań gęstości właściwej i objętościowej, wykorzystano do wyliczenia porowatości zapraw geopolimerowych, zgodnie z równaniami 1 oraz 2.

Uzyskane wyniki wykazują, że zaprawy o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 7,0 miały mniejszą porowatość, w porównaniu do zapraw o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,5. Według danych literaturowych obniżenie alkaliczności aktywatora, poprzez zwiększenie zawartości SiO_2 w stosunku do Na_2O , wiąże się z uzyskaniem materiałów geopolimerowych o większej porowatości. Analiza autorów tych prac wykazuje, iż zmniejszenie rozpuszczalności glinokrzemianów, przez zastosowanie aktywatora o większym stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, powoduje powstanie mniejszej ilości żelu glinokrzemianowego, który nie wypełnia przestrzeni pomiędzy sferycznymi ziarnami popiołu lotnego (27, 28).

Zmiany porowatości zapraw o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0 oraz 7,5 były również związane ze zmianą zawartości SiO_2 względem Al_2O_3 . Próbki zawierające w składzie chemicznym więcej SiO_2 w stosunku do Al_2O_3 miały mniejszą porowatość. Zgodnie z danymi zamieszczonymi w literaturze zmniejszenie porowatości próbek, większej zawartości krzemu, jest związane ze zwiększeniem jednorodności mikrostruktury utworzonych geopolimerów, na powierzchni których obserwowano mniejszą ilość spękań oraz nieprzereagowanych ziaren surowców (29).

Tablica 3 / Table 3

GĘSTOŚĆ WŁAŚCIWA, OBJĘTOŚCIOWA ORAZ POROWATOŚĆ ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH
SPECIFIC AND BULK DENSITY AND POROSITY OF GEOPOLYMER MORTARS

| Zaprawa / Mortar | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Stosunek molowy / Molar ratio | | | | | | | |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ | | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| Gęstość właściwa / Specific density | kg/m ³ | 2553±5 | 2533±2 | 2517±5 | 2556±6 | 2550±4 | 2549±1 |
| Gęstość objętościowa / Bulk density | kg/m ³ | 1983±4 | 2013±4 | 2050±7 | 1961±7 | 1990±7 | 1998±4 |
| Porowatość / Porosity | % | 22,4±0,3 | 20,6±0,2 | 18,5±0,4 | 23,3±0,5 | 22,0±0,4 | 21,6±0,2 |

P_c – porosity, %

S – tightness, %

ρ_b – bulk density, kg/m³

ρ_r – specific density, kg/m³

Mechanical strength

The mechanical strength test of geopolymer mortars with dimensions of 4×4×16 cm, was carried out using the Toni Technik testing machine, following PN-EN 196-1:2016-07 (26). The flexural and compressive strength of the samples were tested after 1, 3, 7, 14, 28, and 56 days, of curing.

Microstructure

SEM analysis of the microstructure of geopolymeric materials was carried out, using the SEM Quanta FEG 250 scanning electron microscope. The study was carried out on fractures of mortar samples, after 56 days of maturation.

3. Results and discussion

Porosity

Table 3 shows the results of the specific and bulk density tests, used to calculate the porosity of the geopolymer mortars, following equations 1 and 2. The results obtained show that mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 7.0 have lower porosity than mortars with a molar modulus of 7.5. According to the literature data, reducing the alkalinity of the activator by increasing the SiO_2 content with Na_2O , is associated with obtaining geopolymeric materials with greater porosity. These studies show that lowering the solubility of aluminosilicates by using an activator with a higher $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio, results in the formation of a smaller amount of aluminosilicate gel, which does not fill the space between the spherical grains of fly ash (27, 28).

Porosity changes in mortars with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios of 7.0 and 7.5 are also associated with the shift in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ content ratio. Samples containing more SiO_2 in chemical composition in relation to Al_2O_3 were characterized by lower porosity. According to the literature, reduction of porosity of samples with a higher silica content is associated with an increase in the microstructure homogeneity, of the formed geopolymers. Fewer cracks and unreacted grains of raw materials are present on the sample surface (29).

Mikrostruktura

Badania mikroskopem SEM potwierdziły wpływ zawartości SiO_2 w stosunku do Al_2O_3 oraz Na_2O , na mikrostrukturę badanych zapraw. Zaprawy o dużej zawartości tlenku krzemu miały mniejszą porowatość. Zaprawy te miały mniej mikropęknięć, w porównaniu do zapraw o mniejszym stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [rys. 3.1 oraz 3.4]. Zaprawy o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$, niezależnie od proporcji SiO_2 i Na_2O , mają najbardziej zwartą mikrostrukturę [rys. 3.3 oraz 3.6].

Zmiany mikrostruktury materiałów geopolimerowych były również związane ze zmianami zawartości Na_2O względem SiO_2 . Mikrostruktura próbek zawierających mniej Na_2O w składzie chemicznym charakteryzowała się większą ilością spękań [1] oraz obecnością nieprzereagowanych ziaren surowców [2], co zaobserwowano dla zapraw 4, 5, 6 [rys. 3.4, 3.5, 3.6]. Zaprawy 1, 2, 3 o mniejszym module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0 miały mniejszą porowatość oraz widocznie mniejszą ilość nieprzereagowanych ziaren surowców wyjściowych [2], na powierzchni [rys. 3.1, 3.2, 3.3]. Różnica w mikrostrukturze zapraw wynika z różnej zawartości Na_2O w wykorzystanym aktywatorze w procesie geopolimeryzacji. Według dostępnej literatury, zwiększenie zawartości Na_2O w składzie chemicznym aktywatora, prowadzi do zwiększenia rozpuszczalności glinokrzemianów. Powstający żel glinokrzemianowy stopniowo wypełnia pory w matrycy, zmniejszając porowatość oraz wpływając na uzyskanie bardziej zwartej oraz jednorodnej mikrostruktury (27). Porównanie wyników badania porowatości ze zdjęciami SEM poszczególnych zapraw, potwierdza tę tezę. Zaprawy o mniejszym module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mają mniejszą porowatość [tab. 3]. Jest to związane z bardziej zwartą, upakowaną mikrostrukturą w porównaniu z zaprawami o większej zawartości SiO_2 w stosunku do Na_2O .

Wytrzymałość mechaniczna

Badanie wytrzymałości mechanicznej próbek geopolimerowych przeprowadzono po 1, 3, 7, 14, 28 oraz 56 dniach przechowywania. Wyniki badań pokazano na rysunku 4. Badania materiałów geopolimerowych wykazały wzrost wytrzymałości mechanicznej w czasie. Zaprawy 1 i 4 o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,0 oraz zaprawy 2 i 5 o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,5 po trzech dniach dojrzewania, miały wyższe wytrzymałości w porównaniu do zapraw 3 i 6, o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ równym 4,0. Od 7 do 56 dnia trwania badań wyższe wytrzymałości na zginanie i ściskanie uzyskały próbki 3 oraz 6, o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4,0. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż zaprawy o większej zawartości krzemu w składzie chemicznym [moduł molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,0$] mają niższą wytrzymałość wczesną, natomiast większą wytrzymałość po 56 dniach przechowywania w porównaniu z zaprawami o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,0. Według danych literaturowych, wzrost zawartości krzemu powoduje spowolnienie procesu geopolimeryzacji, co wpływa na wolniejszą szybkość przyrostu wytrzymałości we wczesnym okresie dojrzewania zaprawy (30). Wzrost wytrzymałości materiałów geopolimerowych

Microstructure

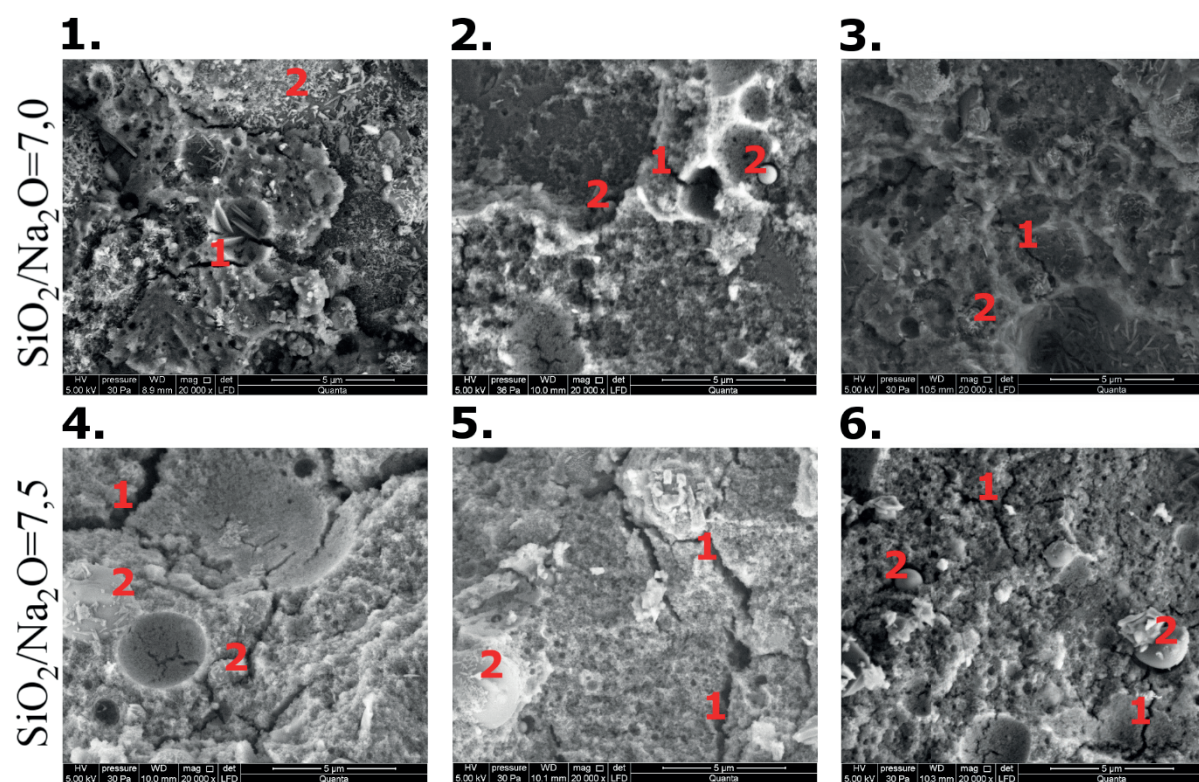
The SEM microscope tests confirm the influence of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and Na_2O content change on the microstructure of the tested mortars.

The microstructure of the mortars with higher silica content was less porous and contained fewer microcracks than the mortars' microstructure with lower values of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio [Figs. 3.1 and 3.4]. The mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 4.0, regardless of SiO_2 and Na_2O proportions, are characterized by the most compact microstructure [Figs. 3.3 and 3.6].

Changes in the microstructure of geopolymeric materials were also associated with changes in the content of Na_2O relative to SiO_2 . Samples containing less Na_2O in their chemical composition have a more significant number of cracks in their microstructure [1] and the presence of unreacted grains of raw materials [2]. It is characteristic for mortars 4, 5 and 6 [Figs. 3.4, 3.5, 3.6]. Mortars 1, 2, 3 with a lower $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus equal to 7.0, had a less porous microstructure with fewer unreacted raw material grains [2] on their surface [Figs. 3.1, 3.2, 3.3]. The difference in the mortar microstructure results from the different Na_2O content in the geopolymerization activator used. According to the literature, increase of the Na_2O content in activator composition leads to an increase in the solubility of the aluminosilicates. The formed aluminosilicate gel gradually fills the existing pores of the material, reducing porosity and contributing to a more tight and more compact microstructure (27). Comparing the porosity results with the SEM pictures of individual mortars, confirms this thesis. The mortars with a lower $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus have lower porosity [Tab. 3]. It is due to a more compacted microstructure than mortars with a higher content of SiO_2 in relation to Na_2O .

Mechanical strength

The mechanical strength test of the geopolymer samples was carried out after 1, 3, 7, 14, 28, and 56 days of storage [Fig. 4]. The examined geopolymeric materials showed an increase in mechanical strength, over time. Mortars 1 and 4 with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus equal to 3.0 and mortars 2 and 5 with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus of 3.5 after three days of curing had higher strength than mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar module, equal to 4.0. Between the 7th and 56th day of the tests, samples 3 and 6 with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus of 4.0 higher flexural and compressive strength were found. Based on the obtained test results, one can conclude that mortars with high silica content in the chemical composition, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus > 3.0 , have lower early strength and higher 56 days strength, compared to mortars with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus equal to 3.0. According to the literature data, an increase in silica content slows down the geopolymerization process, which results in a slower rate of strength gain, in the first days of maturation of the samples (30). The increase in the mechanical strength of geopolymeric materials having a high silica content, and thus a high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar modulus, is related to the growing number of structures connected by chemical bonds of the $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ type, formed during geopolymerization reac-



Rys. 3. Porównanie mikrostruktury zapraw geopolimerowych o różnych stosunkach molowych. 1, 2, 3 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0; 3,5; 4,0$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 7,0$. 4, 5, 6 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0; 3,5; 4,0$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 7,5$ [1 – mikropęknięcie, 2 – sferyczne ziarno nieprzereagowanego krzemionkowego popiołu lotnego]

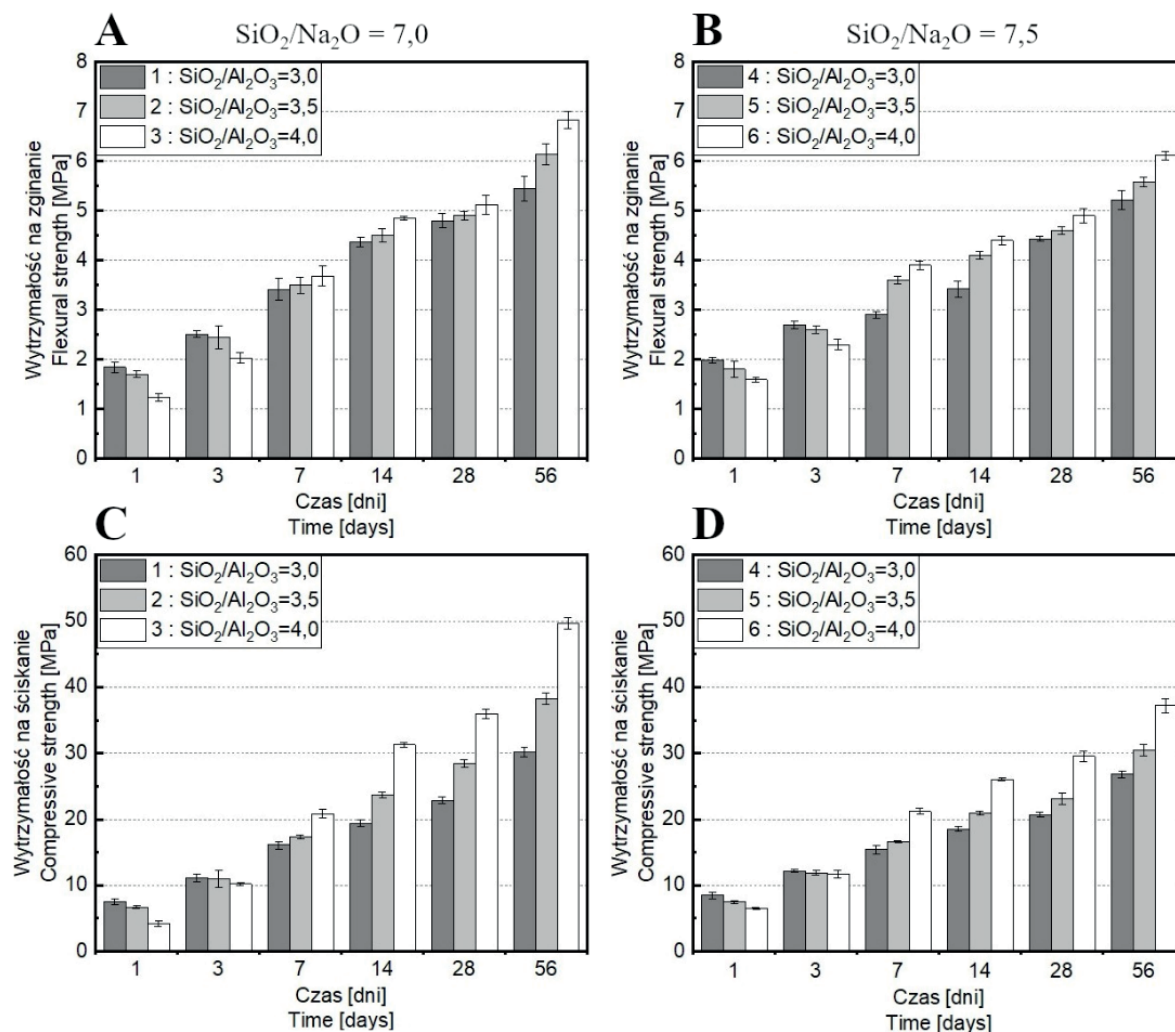
Fig. 3. The microstructure comparison of geopolymer mortars with different molar ratios. 1, 2, 3 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0; 3.5; 4.0$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 7.0$. 4, 5, 6 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0; 3.5; 4.0$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 7.5$ [1 - microcrack, 2 - spherical grain of unreacted siliceous fly ash]

o dużej zawartości krzemionki, a więc wysokim module molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, jest związany z rosnącą ilością struktur połączonych wiązaniami chemicznymi typu $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, powstającymi podczas reakcji geopolimeryzacji (31). Wraz ze wzrostem zawartości krzemu rośnie udział wiązań $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, w porównaniu do wiązań $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ lub $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ (32). W układzie o mniejszej zawartości SiO_2 w stosunku do Al_2O_3 , wolne monomery $\text{Si}(\text{OH})_4$ oraz $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ łączą się ze sobą i kondensują w postaci uwodnionych jonów tworząc struktury o dłuższych łańcuchach [wiązania typu $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$] o małej wytrzymałości strukturalnej [geopolimer o strukturze polisialonowej, rys. 1A]. Natomiast, gdy stosunek SiO_2 do Al_2O_3 rośnie, wzrost zawartości krzemu sprzyja tworzeniu większej ilości monomerów $\text{Si}(\text{OH})_4$, w stosunku do $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, tym samym są syntezowane geopolimery o strukturze polisilokso-sialonowej [łańcuchy typu $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$] oraz o strukturze polidysilokso-sialonowej [wiązania typu $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$] o większej wytrzymałości strukturalnej [rys. 1B i C] (33).

Równoczesna zawartość SiO_2 oraz Na_2O wpływa na wytrzymałość mechaniczną materiałów geopolimerowych. Zaprawy 1, 2, 3, o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0, po 56 dniach dojrzewania uzyskały większą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu do zapraw 4, 5, 6 o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,5. Obserwowana różnica w wytrzymałości mechanicznej wynika z zastosowania roztworu wodorotlenku sodu o większym stężeniu w roztworze aktywatora w przypadku zapraw o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0. Według danych literaturowych, wykorzystanie dużej alkaliczności roztworu akty-

wacji (31). As the silica content increases, the number of $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ bonds increases compared to $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ or $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ bonds (32). In a system with a lower SiO_2 content relative to Al_2O_3 , free $\text{Si}(\text{OH})_4$ and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ monomers combine and condense in the form of hydrated ions, to form long-chain compounds [$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ bonds] with low strength structural [geopolymer with a poly(sialate) structure, Fig. 1A]. On the other hand, when the ratio of SiO_2 to Al_2O_3 increases, the increase in silicon content favors the formation of higher $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomers content than $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Thus geopolymers with a poly(sialate-siloxo) structure [$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ bonds] and poly(sialate-disiloxo) structure [$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ bonds] with higher structural strength are synthesized [Fig. 1B and C] (33).

The content of SiO_2 and Na_2O oxides in the composition of the reaction mixture, described by the molar modulus of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, affects the mechanical strength of geopolymeric materials. Mortars 1, 2, 3, characterized by $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio equal to 7.0, had higher mechanical strength after 56 days of maturing than mortars 4, 5, 6 with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus equal to 7.5. The observed difference in mechanical strength results from using sodium hydroxide solution with a higher concentration in the activator solution, in the case of mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar module equal to 7.0. According to the literature data, using a highly alkaline activator solution, increasing the solubility of aluminosilicates from the raw materials, results in compounds formation build of complex geopolymeric structures, with high structural strength [Fig. 1C] (34, 35, 36).

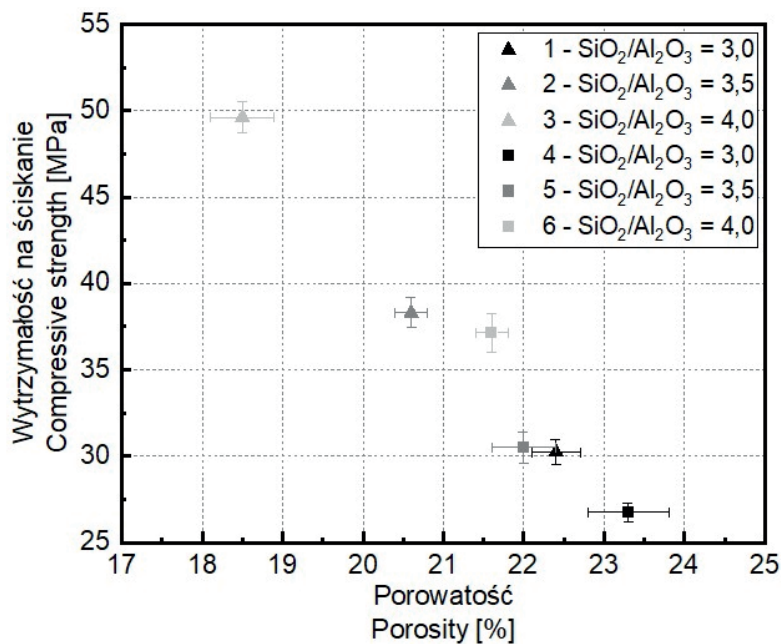


Rys. 4. Wytrzymałość mechaniczna zapraw geopolimerowych po 1, 3, 7, 14, 28 oraz 56 dniach przechowywania

Fig. 4. Mechanical strength of geopolymer mortars after 1, 3, 7, 14, 28, and 56 days of storage

watora, zwiększającego rozpuszczalność glino-
 krzemianów zawartych w surowcach, powoduje
 powstanie związków zbudowanych ze złożonych
 struktur geopolimerowych, o dużej wytrzymałości
 strukturalnej [rys. 1C] (34, 35, 36).

Wytrzymałość materiałów budowlanych, w tym
 kompozytów cementowych, jak również geopo-
 limerów, zależy od objętości zawartych w nich
 porów (37). Na rysunku 5 przedstawiono zależ-
 ność wyników wytrzymałości mechanicznej oraz
 porowatości zapraw. Zaobserwowano wzrost
 wytrzymałości mechanicznej wraz ze zmniej-
 szeniem porowatości próbek. Największą wy-
 trzymałość mechaniczną uzyskano dla zaprawy,
 o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 7,0 oraz
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynoszącym 4,0, wykazującą naj-
 mniejszą porowatość. Zaprawy o module molowym
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0 wykazały mniej-
 szą porowatość oraz większą wytrzymałość w por-
 ównaniu do odpowiadających im próbek o module
 molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,5.



Rys. 5. Zależność wytrzymałości oraz porowatości zapraw geopolimerowych o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 7,0 [▲] oraz module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,5 [■].

Fig. 5. The relationship between the strength results and porosity of geopolymer mortars with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus equal to 7.0 [▲] and to 7.5 [■].

4. Wnioski

Wykonane badania oraz analiza wyników potwierdziły, iż właściwości zapraw geopolimerowych zależą od składu mieszaniny reakcyjnej, opisaną za pomocą modułów molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Wykazano, że porowatość oraz mikrostruktura zapraw zmieniają się wraz ze zmianą modułów molowych $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Zaprawy o najmniejszej porowatości oraz najbardziej zwartej mikrostrukturze miały największą zawartością krzemu, moduł molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosił 4,0, niezależnie od modułu molowego $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Wykorzystanie aktywatora o większej alkaliczności pozwala na uzyskanie zapraw o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0. Próbki te miały mniejszą porowatość oraz bardziej zwartą mikrostrukturę w porównaniu do zapraw o większym module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Zmiana wzajemnych zależności pomiędzy zawartością tlenków SiO_2 oraz Al_2O_3 ma wpływ na wytrzymałość mechaniczną badanych zapraw. W przypadku geopolimerów o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 7,0, wzrost zawartości krzemu w składzie mieszaniny reakcyjnej, spowodował zwiększenie wytrzymałości mechanicznej na zginanie o 26,3% oraz na ściskanie o 64,2%. Natomiast, dla zapraw o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 7,5, zwiększenie zawartości SiO_2 względem Al_2O_3 , wpłynęło na zwiększenie wytrzymałości na zginanie o 10,5% oraz na ściskanie o 41,9%.

Zaprawy zawierające stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszący 7,0 miały większą wytrzymałość mechaniczną niż próbki o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ równym 7,5. Stwierdzona różnica w wytrzymałości mechanicznej była spowodowana większym stężeniem wodorotlenku sodu w roztworze aktywatora w przypadku zapraw o module molowym SiO_2 w stosunku do Na_2O wynoszącym 7,0.

Literatura / References

1. United Nations Environment Programme, Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-emission. Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/34572> (dostęp: 21.03.2021).
2. Global Cement and Concrete Association. The GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete. <https://gccassociation.org/concretefuture/wp-content/uploads/2021/10/GCCA-Concrete-Future-Roadmap-Document-AW.pdf> (dostęp: 1.03.2021).
3. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Deklaracja Środowiskowa III typu – EPD. Cementy CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V produkowane w Polsce. <https://www.polskicement.pl/wp-content/uploads/2020/11/Deklaracja-srodowiskowa.pdf> (access: 1.03.2021).
4. Ł. Golek, W. Szudek, G. Łój, Utilization of ground waste glass cullet in the industrial production of precast concrete elements. *Cem. Wapno Beton*, **26**(2), 118-133 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.2.6>
5. J. Mikuła, Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji. Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Tom 1, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2014.

The strength of building materials, including cement-based materials and geopolymers, depends on the volume of their pores (37). Figure 5 shows the relationship between the mechanical strength tests results and the porosity of the mortars. An increase in mechanical strength was found, along with a decrease in the porosity of the samples. The highest mechanical strength had mortars with a molar modulus of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ equal to 7.0 and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ equal to 4.0, having the lowest porosity. Mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 7.0 had lower porosity and higher strength, than the corresponding samples with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 7.5.

4. Conclusions

The tests performed and the analysis of the results confirmed that the properties of geopolymer mortars depend on the composition of the reaction mixture, described by $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modules. The porosity and microstructure of the mortars is changing with the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modules. The highest silica content [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$] typical for mortars with the lowest porosity and the most tight microstructure, regardless of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus. Using an activator with higher alkalinity allows to obtain mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar module of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ equal to 7.0. These samples had lower porosity and the more tight and compact microstructure than mortars with a higher molar modulus of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. The change of interdependencies between the content of SiO_2 and Al_2O_3 oxides impacts the mechanical strength of the tested mortars. In the case of geopolymers with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus equal to 7.0, the increase in the silica content in the composition of the reaction mixture, resulted in an increase in mechanical bending strength by 26.3% and compressive strength by 64.2%. On the other hand, for mortars with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 7.5, increasing the SiO_2 content to Al_2O_3 caused the higher bending strength by 10.5% and the compressive strength by 41.9%. The mortars with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio equal to 7.0 had properites with higher mechanical strength than samples with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar modulus of 7.5. A higher concentration of sodium hydroxide in the activator solution for mortars with SiO_2 to Na_2O equal to 7.0 led to found differences in mechanical strength.

6. K. Rajczyk, G. Janus, Mikrostruktura i właściwości geopolimerów powstających w procesie alkalicznej aktywacji popiołu lotnego. *Cem. Wapno Beton*, **26**(4), 279-293 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.4.2>
7. J.L. Provis, J.S.J. Deventer, *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications* (ISBN 9781845694494), Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, UK, 2009.
8. J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, The Application of Metallurgical Slag for the Building Materials Production in Poland, *Stud. Environ. Sci.* **48**, 671-672 (1991). [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)70470-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)70470-9)
9. V. Shobeiri, B. Bennett, T. Xie, P. Visintin, A comprehensive assessment of the global warming potential of geopolymer concrete. *J. Clean. Prod.* **297**(6), 126669 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126669>
10. A. Heath, K. Paine, M. McManus, Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. *J. Clean. Prod.* **78**, 75-83 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046>
11. S. Czernik, M. Hynowski, B. Michałowski, M. Piasecki, J. Tomaszewska, J. Michalak, Analysis of the environmental impact of the production of building gypsum using natural and flue gas desulfurization gypsum in the Polish context. *Cem. Wapno Beton*, **26**(2), 134-145 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.2.8>
12. S. Grzeszczyk, The truth about geopolymers. *Cem. Wapno Beton*, **26**(2), 101-108 (2021). <https://doi.org/10.32047/cwb.2021.26.2.7>
13. S. Sikora, E. Gapys, i in., Geopolymer coating as a protection of concrete against chemical attack and corrosion, *E3S Web of Conferences*, **49**, 00101 (2018). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/2018490010>
14. J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications* (ISBN 9782951482098), Institute Geopolymer, Saint Quentin, Francja, 2015.
15. N. Shehata, E. T. Sayed, i in., Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. *Sci. Total Environ.* **762**, 143166 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143166>
16. K. Rajczyk, G. Janus, Microstructure and properties of geopolymers formed in the alkali activation process of fly ash. *Cem. Wapno Beton*, **26**(4), 279-293 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.4.2>
17. D. Bondar, C. J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A.Ramezani-pour, Effect of type, form and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cem. Concr. Comp.* **33**(2), 251-260 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021>
18. B. Zhang, H. Zhu, P. Fang, P. Zheng, A review on shrinkage-reducing methods and mechanisms of alkali-activated/geopolymer systems: Effects of chemical additives. *J. Build. Eng.* **49**, 104056 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104056>
19. F. Farooq, J. Xin, M.F. Javed, A. Akbar, M.I. Shah, F. Aslam, R. Alyousef, Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review. *Constr. Build. Mater.* **306**, 124762 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124762>
20. S. A. Bernal, R.S. Nicolas, J. S. J. van Deventer, J. Provis, Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. *Adv. Cem. Res.* **28**(4), 262-273 (2016). <https://doi.org/10.1680/jadcr.15.00013>
21. S. Sikora, Analysis of selected physicochemical and mechanical properties of geopolymeric materials, PhD. Thesis, Kielce University of Technology, Kielce, 2020 (in Polish).
22. PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”.
23. PN-EN 15167-1:2006 „Mielony granulowany żużel wielkopiecowy stosowany do betonu, zaprawy i zaczynu - Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności”.
24. PN-EN 13263-1+A1:2010 „Pył krzemionkowy do betonu - Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności”.
25. PN-EN 1015-10:2001 „Metody badań zapraw do murów - Część 10: Określenie gęstości wysuszonej stwardniałej zaprawy”.
26. PN-EN 196-1:2016-07 „Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości”.
27. Sindhunata, J. S. J. Van Deventer, Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash based geopolymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **10**(45), 3559-3568 (2006). <https://doi.org/10.1021/ie051251p>
28. H. Cheng, K.L. Lin, R. Cui, C.L. Hwang, Y.M. Chang, T.W. Cheng, The effects of SiO₂/Na₂O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **95**, 710-720 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.028>
29. P. He, M. Wang, S. Fu, D. Jia, S. Yan, J. Yuan, J. Xu, P. Wang, Y. Zhou, Effect of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymers. *Ceram. Int.* **42**(13), 14416-14422 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>
30. R. N. Thakur, S. Ghosh, Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites, *ARPJ. Eng. Appl. Sci.* **4**(4), 68-74 (2009).
31. H. M. Khater, Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials, *Int. J. Adv. Struct. Eng.* **5**(1) (2013). <http://dx.doi.org/10.1186/2008-6695-5-12>
32. P. Duxon, J. L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloid. Surf. A* **269**(1-3), 47-58 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
33. H. Wang, H. Wu, Z. Xing, R. Wang, S. Dai, The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials*, **14**(14), 3845 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14143845>
34. J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Miner. Eng.* **14**(3), 289-304 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00002-4)
35. K. Gao, K. L. Lin, D.Y. Wang, C.L. Hwang, H.S. Shiu, Y.M. Chang, T.W. Cheng, Effect of SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **53**, 503-510 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>
36. Y. W. Mai, B. Cotterell, Porosity and mechanical properties of cement mortar. *Cem. Concr. Res.* **15**(6), 995-1002 (1985). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90090-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90090-0)
37. A. M. Neville, *Właściwości betonu* (ISBN 9788361331162), Edycja V, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2012.