

Zwiększenie wytrzymałości bezcementowych zapraw aktywowanych alkalicznie, poprzez dodanie wapna i pokruszonej cegły

Increasing the strength of alkali activated mortars prepared without cement by adding lime and crushed brick

Aylin Özodabaş*,¹

¹Department of Civil Engineering, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, TURKIYE aylin.ozodabas@bilecik.edu.tr. ORCID: 0000-0002-6011-980X

*Corresponding author: A. Özodabaş, e-mail: aylin.ozodabas@bilecik.edu.tr, aylingurfidan@gmail.com

Streszczenie

Betony aktywowane alkaliarnymi, których cechą jest ograniczenie ilości stosowanego cementu, wzbudziły w ostatnich latach duże zainteresowanie. Poprzez aktywację bezcementowej zaprawy geopolimerowej wapnem, żużlem wielkopieczowym [BFS], popiołem lotnym [FA], pokruszoną cegłą, wodorotlenkiem sodu i krzemianem sodu, badanie ma na celu wytworzenie bardziej przystępnych cenowo i przyjaznych dla środowiska materiałów. Zaprawy z wapna hydratyzowanego i pokruszonych cegieł, które były wykorzystywane w starożytnych konstrukcjach przez tysiące lat, przetrwały do dziś ze względu na swoją wytrzymałość i odpowiednie techniki budowlane. Jednak największą wadą klasycznych zapraw jest to, że ich czas wiązania jest długi ze względu na zawarte w nich wapno, a ich wytrzymałość wczesna jest niska. Aby poprawić te właściwości zapraw, użyto 7,5 molowego roztworu NaOH w stałych proporcjach i Na₂SiO₃ w zmiennych proporcjach. Zbadano wpływ wapna, pokruszonej cegły, BFA i FA na właściwości zapraw. Badania obejmowały konsystencję, czas wiązania, gęstość, absorpcję wody, porowatość, wytrzymałość na zginanie i ściskanie, a także badania SEM, XRD i FTIR. Tradycyjna zaprawa odniesienia miała najniższą wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 1,47 MPa, podczas gdy próbka Y4, o dużej zawartości BFS miała największą wytrzymałość wynoszącą 22,5 MPa. Próbka YS4 zawierająca BFS, NaOH i Na₂SiO₃ miała najkrótszy czas wiązania, wynoszący 20 minut. W porównaniu do próbek odniesienia, została również poprawiona konsystencja. Zaprawa odniesienia miała najwyższą wartość absorpcji wody, 26,8%, podczas gdy wartości dla pozostałych próbek utrzymywały się poniżej 2%. W tym przypadku aktywatory przyczyniły się do poprawy właściwości mechanicznych tradycyjnych zapraw wapiennych.

Słowa kluczowe: wapno, żużel wielkopieczowy, popiół lotny, geopolimer, zaprawa, cegła kruszona

Summary

Alkali-activated concretes, which aim to reduce cement, have received the most attention in recent years. By activating cementless geopolymer mortar samples with lime, blast furnace slag [BFS], fly ash [FA], crushed brick, sodium hydroxide, and sodium silicate, the study aims to produce more affordable and environmentally materials. Hydrated lime and crushed brick mortars, which have been utilized in ancient structures for thousands of years, have endured to the present day because of their toughness and appropriate construction techniques. However, the biggest disadvantage of ancient mortars is that their setting time is long due to the lime they contain and therefore their strength properties cannot be developed at an early age. In order to improve these properties of the mortars, 7.5 mole NaOH was used in fixed ratios and Na₂SiO₃ in variable ratios. On the mortar's characteristics, the impacts of lime, crushed brick, BFA, and FA were examined. Tests on the generated samples included flow-table, setting-time, density, water absorption, porosity, flexural and compressive strength tests, as well as SEM, XRD, and FTIR studies. The reference ancient mortar sample has the lowest compressive strength value at 1.47 MPa, while the Y4 sample, which has a high BFS content at 22.5 MPa, has the highest compressive strength value. The YS4 sample comprising BFS, NaOH, and Na₂SiO₃ had the fastest setting time, at 20 minutes. In comparison to the reference samples, the samples' workability was also enhanced. The reference sample had the highest water absorption value, 26.8%, while the other samples' values stayed below 2%. In this case, activators contributed to the improvement of the mechanical qualities of traditional lime mortars.

Keywords: lime, blast furnace slag, fly ash, geopolymer, mortar, crushed brick

1. Wprowadzenie

Wzrost konsumpcji i wytwarzania odpadów jest również spowodowany wzrostem populacji i postępem technologicznym. Wielu naukowców i badaczy próbuje zatem znaleźć rozwiązania, aby je ograniczyć (1-4). Duże ilości odpadów budowlanych i rozbiórkowych [CDW] powstają głównie w wyniku rozbiórki starych konstrukcji. Wraz ze wzrostem urbanizacji pojawia się potrzeba recyklingu tej ogromnej ilości odpadów i znalezienia przyjaznego dla środowiska rozwiązania. Można to osiągnąć poprzez recykling CDW poprzez produkcję „zielonych” materiałów budowlanych w branży budowlanej (5-7). Wykorzystanie kruszywa pochodzącego z recyklingu cegieł w produkcji betonu może zmniejszyć ilość odpadów trafiających na wysypiska jak i zużycie zasobów naturalnych (8). Dlatego ważne jest określenie właściwości betonu wykonanego z kruszywa pochodzącego z recyklingu cegieł odpadowych (9). Zaprawa wapienna to stary materiał budowlany stosowany w różnych miejscach i okresach historycznych (10). Architektura bizantyjska, która do dziś jest w doskonałym stanie, jest dowodem długowieczności zapraw wapiennych (11). Po wynalezieniu cementu portlandzkiego drastycznie ograniczono stosowanie tradycyjnej zaprawy wapiennej, za sprawą większej wytrzymałości i lepszej trwałości zaprawy cementowej, jak również szybszemu wiązaniu (12). Cement ma wiele zalet, takich jak przystępna cena i łatwość użycia, ale jego produkcja ma również negatywny wpływ na środowisko (13). W trakcie produkcji jednej tony cementu do atmosfery uwalniane jest około 0,8 tony CO₂, w efekcie czego ok. 7%, emisji CO₂ pochodzi z produkcji cementu (14-16). Dlatego też, aby zminimalizować stosowanie cementu, Davidovits opracował alternatywne spoiwo zwane wiążącym materiałem geopolimerowym. Geopolimerowe materiały wiążące są trzecią generacją spoiw po wapnie i cemencie portlandzkim (17). Geopolimer ma budowę amorficzną i/lub samikrystaliczną z trójwymiarowymi sieciami polimerowymi Si-O-Al (18). Geopolimer jest obiecującą alternatywą dla cementu portlandzkiego, ponieważ zapewnia większą trwałość przy porównywalnych właściwościach mechanicznych i niższej emisji dwutlenku węgla (19-23).

Badania nad spoiwami wapiennymi i pucolanowymi wskazują, że właściwości mechaniczne i trwałość są dobre, w zależności od rodzaju użytej pucolany. Jednak w większości przypadków wczesne wytrzymałości [przed 28 dniem dojrzewania] są zmniejszone ze względu na długi czas wiązania układów wapiennych i pucolanowych (24). Stwierdzono, że zwiększenie zawartości wapna w geopolimerach skutkuje wyższą wytrzymałością i krótszym czasem wiązania (25). Celem tego badania jest opracowanie zrównoważonych zapraw wapiennych i zbadanie ich przydatności w budynkach oraz produkcja bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów budowlanych z geopolimerowymi zaprawami bezcementowymi.

1. Introduction

Increases in consumption and waste creation are also caused by population growth and technological advancements. Many scientists and researchers are therefore trying to find solutions to reduce them (1-4). Large quantities of construction and demolition waste [CDW] are produced mainly by the demolition of old structures. As urbanization increases, the need to recycle this huge amount of waste material and find an environmentally friendly solution emerges. This can be achieved by recycling CDW by producing “green” construction materials in the construction industry (5-7). Using recycled aggregate from bricks in concrete production can reduce the amount of waste sent to landfills and the consumption of natural resources (8). Therefore, it is important to determine the performance of concrete made from recycled aggregates from waste brick (9). Lime mortar is an old building material used in different places and periods of history (10). Byzantine architecture that is still in fine shape today is proof of the longevity of lime mortars (11). After the invention of Portland cement, the use of traditional lime mortar was drastically reduced, thanks to the cement’s superior mechanical and durability qualities, including its quick setting time (12). Cement has many benefits, such as being affordable and simple to use, but its production also has negative environmental effects (13). About 0.8 ton of CO₂ is released into the atmosphere to produce approximately one ton of cement. It causes, that about 7% of the world emission originates from cement production (14-16). Therefore, to minimize the use of cement, an alternative binder called geopolimer binder material was developed by Davidovits. These geopolimer composites are the third generation of construction materials after lime and Portland cement (17). Geopolimer has amorphous and semi-crystalline structure with three-dimensional Si-O-Al polymeric networks (18). Geopolimer is a promising alternative to ordinary Portland cement as it offers greater durability with comparable mechanical properties and lower carbon emissions (19-23).

Studies on lime and pozzolan binders indicate that strength and durability properties are good, depending on the type of pozzolan used. However, in most cases, the early strength (<28 days) values are reduced due to the slow setting time of the lime and pozzolan systems (24). It has been found that increasing the lime content in geopolymers results in higher strength and shorter setting times (25).

The goal of this study is to develop sustainable lime mortars and investigate their applicability in today’s buildings and to produce more environmentally friendly building materials with cement-free geopolimer mortars.

2. Materials and methods

2.1. Materials

BFS was supplied by the Karcimsa factory. In addition, NaOH and Na₂SiO₃ were obtained from Bilimmed chemical company.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Mielony granulowany żużel wielkopieczowy dostarczała fabryka Karcimsa. Ponadto NaOH i Na₂SiO₃ uzyskano z firmy chemicznej Bilimmed. Pokruszone cegły pobrano z cegielni Artun. Cegły zmielono na proszek w laboratorium. Jako wodę zarobową wykorzystano wodę z miejskiej sieci wodociągowej. Wapno hydratyzowane uzyskano z fabryki wapienniczej Nuh. FA i BFA uzyskano z fabryki Karcimsa i elektrowni ciepłej Tuncbilek. Analizy sitowe pokruszonych cegieł, wapna hydratyzowanego, BFS i FA podano w tablicy 1. Tablica 2 przedstawia właściwości fizyczne i skład chemiczny BFS. Na rys. 1 przedstawiono proces produkcji wapna hydratyzowanego uzyskanego z wapienia.

2.2. Przygotowanie zapraw

Przygotowano serię 36 zapraw, w których ilość użytych materiałów zmieniała się w określonym zakresie. Z każdej serii wyprodukowano trzy próbki. Proporcje zawartości materiałów użytych w mieszance zaprawy podano w tablicy 3. W mieszance zastosowano różne ilości BFS, FA, wapna hydratyzowanego i stałą ilość pokruszonej cegły. Jako aktywatory zastosowano NaOH i Na₂SiO₃. Próbkę odniesienia 1 zawierała tylko wapno i pokruszoną cegłę, tak jak w starożytnych zaprawach. W próbce odniesienia 2 zbadano wpływ pokruszonej cegły i wapna w zaprawie aktywowanej alkalicznie bez użycia BFS i FA. Rys. 2 ilustruje rodzaje materiałów użytych w projekcie konkretnej zaprawy.

Każdy pomiar przeprowadzono trzykrotnie. Po 24 godzinach rozformowano próbki i utwardzono w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 20±5 °C przez 28 dni. Udział pokruszonych cegieł ustalono jako stały w celu porównania. Mieszanki przygotowano zgodnie z procedurą mieszania opisaną w normie TS EN 196-1 (26). Użyto 7,5 mowego roztworu NaOH. Na₂SiO₃ użyto w różnych proporcjach. Ilość wody w Na₂SiO₃ odjęto od ilości wody zarobowej. Na rys. 3 przedstawiono próbki umieszczone w formach oraz w pierścieniach Vicata.

3. Metody

Nasiąkliwość zapraw W_f [%] obliczono według wzoru [1]:

$$W_f = (M_f - D_f) \cdot 100 / D_f \quad [1]$$

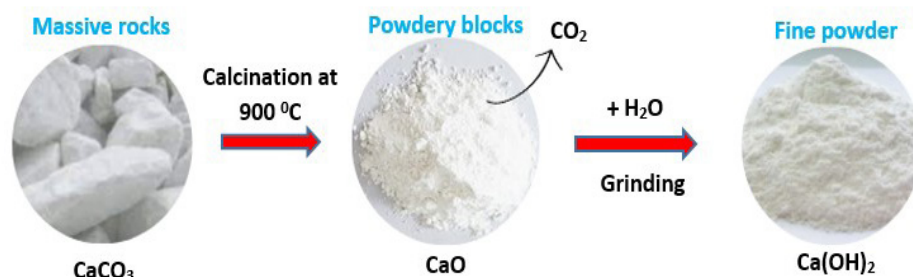
gdzie M_f jest masą próbki w warunkach nasycenia wodą, a D_f jest masą wysuszonej próbki. Aby osiągnąć stan równowagi nasycenia wodą, próbkę moczone w wodzie przez 24 godziny. Masę wysuszonej próbki mierzono po wysuszeniu w temperaturze 40 °C przez 48 godzin.

Broken bricks were taken from Artun brick factory. Broken bricks were ground into powder in the laboratory. Tap water from the municipal water supply was used as a mixing water. Hydrated lime was obtained from Nuh lime factory. FA and BFA were obtained from Karcimsa factory and Tuncbilek thermal power plant. Sieve analyses of crushed brick, hydrated lime, BFS and FA are given in Table 1. Table 2 presents the physical properties and chemical compositions of BFS. In Figure 1, the production process of hydrated lime obtained from limestone is given.

2.2. Preparation of mortars

36 series of mortar mixes were produced, in which the amount of materials used changed in certain ranges. Three samples were produced from each series. The content ratios of the materials used in the mortar mixture are given in Table 3. Different amounts of BFS, FA, hydrated lime and a fixed amount of crushed brick were used in the mixture. NaOH and Na₂SiO₃ were used as activators. The sample produced in reference 1 contain only lime and crushed brick as in ancient mortars. In reference sample 2, the effects of crushed brick and lime were investigated in alkali activated mortar without using BFS and FA. Figure 2 illustrates the classification of the materials used in the design of the mortar.

Each measurement was performed three times. After 24 h, the poured samples were removed from their molds and cured under laboratory environment and at laboratory temperature (20±5 °C) for 28 days. The crushed brick ratio was fixed for comparison. The



Rys. 1. Schemat otrzymywania wapna hydratyzowanego.

Fig. 1. The stages of obtaining hydrated lime.

Tablica 1 / Table 1

ANALIZA SITOWA MATERIAŁÓW UŻYTYCH DO BADAŃ

SIEVE ANALYSIS OF THE MATERIALS USED IN THE EXPERIMENTS.

Wielkość oczka sita Sieve size, mm	Kruszona cegła Crushed brick	Wapno hydratyzowane Hydrated lime	Żużel BFS	Popiół lotny FA
	Przepad / Passing, %			
4	100	100	100	100
2	36	100	100	100
1	17,33	100	100	100
0.5	11.30	100	100	100
0.25	5.1	100	100	100
0.125	4.67	100	100	100
0.063	14.43	72.5	39.3	20.7
<0.063	11.17	27.5	60.7	79.3



Rys. 2. Schemat składów zapraw badanych w pracy.

Fig. 2. Classifications made in the production of the test samples.

Konsystencję świeżych zapraw określono zgodnie z normą TS EN 1015-3 (27). Ponadto przeprowadzono badanie czasu wiązania zgodnie z normą TS EN 196-3 (28).

Aby ocenić nasiąkliwość, próbki zanurzono w łaźni wodnej w warunkach laboratoryjnych [20°C] na 48 godzin. Zawartość procentową wody określono, korzystając z równania [2]:

$$W_c(\%) = (W_{vc} - W_{dc}) \cdot 100 / W_{dc} \quad [2]$$

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY ZAPRAW

MIX PROPORTIONS OF MORTARS

Grupa zapraw Mortar Group	Zaprawa Mortar	Składniki / Contents of samples	Woda Water, %	Kruszona cegła Crushed brick, %	NaOH, %	Na ₂ SiO ₃ , %	Lime, %	FA, %	BFS, %
R1	R1	Zaprawa odniesienia / Reference mortar	24	56	0	0	20	0	0
R2	R2	Zaprawa odniesienia bez FA i BSF / Reference mor- tar without FA and BFS	22	48	7	7	16	0	0
U-Y	U1/Y1	U – Zaprawa zawierająca FA / Mortar containing FA Y – Zaprawa zawierająca BFS / Mortar containing BFS	24	52	7	0	15	2	2
	U2/Y2						13	4	4
	U3/Y3						11	6	6
	U4/Y4						9	9	9
US-YS	US1/YS1	U – Zaprawa zawierająca FA + Na ₂ SiO ₃ / Mortar conta- ining FA + Na ₂ SiO ₃) Y – Zaprawa zawierająca BFS + Na ₂ SiO ₃ / Mortar containing BFS+Na ₂ SiO ₃	22	48	7	7	14	2	2
	US2/YS2						12	4	4
	US3/YS3						10	6	6
	US4/YS4						8	8	8
KN	KN1	KN – Zapraw zawierająca Na ₂ SiO ₃ ale bez FA i BFS / Mortar containing Na ₂ SiO ₃ and without FA and BFS	23	52	7	1	17	0	0
	KN2			51		2			
	KN3			50		3			
	KN4			49		4			
	KN5			48		5			
SU-SY	SU1/SY1	SU – Zaprawa zawierająca FA + 13% wapna / Mortar containing FA+13% lime SY – Zaprawa zawierająca BFS + 7% wapna / Mortar containing BFS + 7% lime	23	52	7	1	13/7	4	10
	SU2/SY2			51		2			
	SU3/SY3			50		3			
	SU4/SY4			49		4			
	SU5/SY5			48		5			

mixtures were prepared per the mixing procedure in the TS EN 196-1 standard (26). 7.5 mole of NaOH were used. Na₂SiO₃ was used in varying proportions. The amount of water in the Na₂SiO₃ was subtracted from the mixing water in the mortar. In Figure 3, the samples placed in the mold and the Vicat test were given.

2.3. Methods

The water absorption capacity W_f [%] was calculated according to formula [1]:

$$W_f = (M_f - D_f) \cdot 100 / D_f \quad [1]$$

where M_f is the mass of sample in water-saturated conditions and D_f is the mass of dried sample. To reach the water saturation equilibrium, the sample were soaked in water for 24 h. The mass of the dried sample was measured after drying in an oven at 40°C for 48 hours.

The consistency of fresh mortars was determined according to the TS EN 1015-3 standard (27). In addition, the setting-time determination test was carried out according to TS EN 196-3 (28).

gdzie W_{vc} to masa próbki nasyconej wodą, a W_{dc} to masa suchej próbki.

Gęstość nasypowa D_c jest ważnym wskaźnikiem właściwości użytkowych zapraw. Dla każdej grupy próbek obliczenia przeprowadzono na prostopadłościowej próbce zaprawy w następujący sposób:

$$D_c = M_c/V_c \quad [3]$$

gdzie M_c to masa [kg], zaś V_c to objętość próbki [m³].

Trzypunktowe testy zginania przeprowadzono na trzech beleczkach zaprawy o wymiarach 40 × 40 × 160 mm zgodnie z normą TS EN 196-1 (26). Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono również zgodnie z normą TS EN 196-1 (26). Porowatość określono zgodnie z normą TS EN 772-4 (29) i obliczono, korzystając z następującego równania:

$$P = \frac{(W_{sat} - W_{dry})}{(W_{sat} - W_{water})} \cdot 100 \quad [4]$$

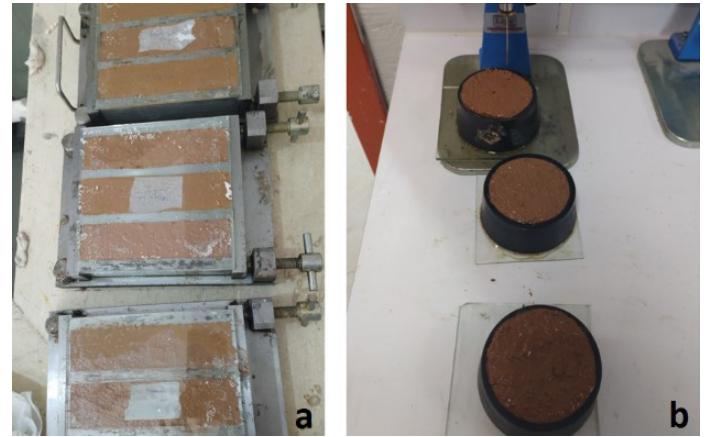
gdzie P to porowatość [%], W_{sat} to masa próbek nasyconych powierzchniowo suchych [g], W_{dry} to masa próbek wysuszonych w suszarce [g], a W_{water} to masa próbek pod wodą [g]. Przeprowadzono analizę mikroskopową z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego w celu zbadania zmian mikrostruktury próbek zaprawy oraz określenia ich właściwości powierzchniowych. Do obrazowania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM] i analizy spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii [EDX] wykorzystano mikroskop ZEISS Supra 40VP. Przeprowadzono analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD] przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Empyrean. Dodatkowo wykonano pomiary widm spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera [FTIR] przy użyciu spektrometru FTIR Agilent Cary 630 w zakresie 4000–400 cm⁻¹.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Analiza mikroskopowa SEM

Obrazy SEM powierzchni przelamów zapraw pokazano na rys. 4. W przypadku próbek Y4 i KN5 widoczna jest faza C-S-H, igły ettringitu i aglomeraty płytkowych kryształów portlandytu. Wykazuje, że stosowanie BFS i wapna bogatego w CaO skutecznie promuje powstawanie fazy C-S-H (15). Faza C-S-H jest widoczna na obrazach SEM próbek KN2 i Y4, które były zaprawami o wysokiej wytrzymałości.

W układach geopolimerowych roztwór krzemianu sodu i popiół lotny są nośnikami jonów krzemianowych i glinianowych, dzięki czemu w reakcji powstają się żele glinokrzemianowe [faza C-A-S-H o różnym stosunku Si/Al]. Wzrost zawartości Si w próbce geopolimeru o wyższym udziale aktywatora alkalicznego spowodował wzrost ilości uwodnionych glinokrzemianów wapnia (30). W rezultacie fazę C-A-S-H obserwowano pod mikroskopem z użyciem analizy SEM/EDX. Al, Si, Na i O są obecne w wysokich



Rys. 3. Wygląd próbek: (a) w formach, (b) w pierścieniach Vicata.

Fig. 3. Display: (a) of the samples, (b) Vicat test.

To assess water absorption, the samples were immersed in a water bath at laboratory conditions (20 °C) for 48 h. The percentage of water content was determined using the following equation:

$$W_c(\%) = (W_{vc} - W_{dc}) \cdot 100/W_{dc} \quad [2]$$

where W_{vc} is the mass of the water-saturated sample and W_{dc} is the mass of the dry sample.

The bulk density D_c is an important indicator of the performance of mortars. For each sample group, the calculation was carried out on a mortar prism sample as follows:

$$D_c = M_c/V_c \quad [3]$$

where M_c is the mass [kg] and V_c is the volume [m³] of the test sample.

Three-point flexural tests were performed on three mortar prism samples with dimensions of 40 × 40 × 160 mm according to TS EN 196-1 (26). The compressive tests were also carried out according to the TS EN 196-1 (26). The porosity determination test was in accordance with TS EN 772-4 (29). The porosity values of the samples were obtained by using the following equation:

$$P = \frac{(W_{sat} - W_{dry})}{(W_{sat} - W_{water})} \cdot 100 \quad [4]$$

where P is porosity [%], W_{sat} is the saturated surface dry mass of samples [g], W_{dry} is the oven-dried mass of the samples [g], and W_{water} is the mass of samples under water [g].

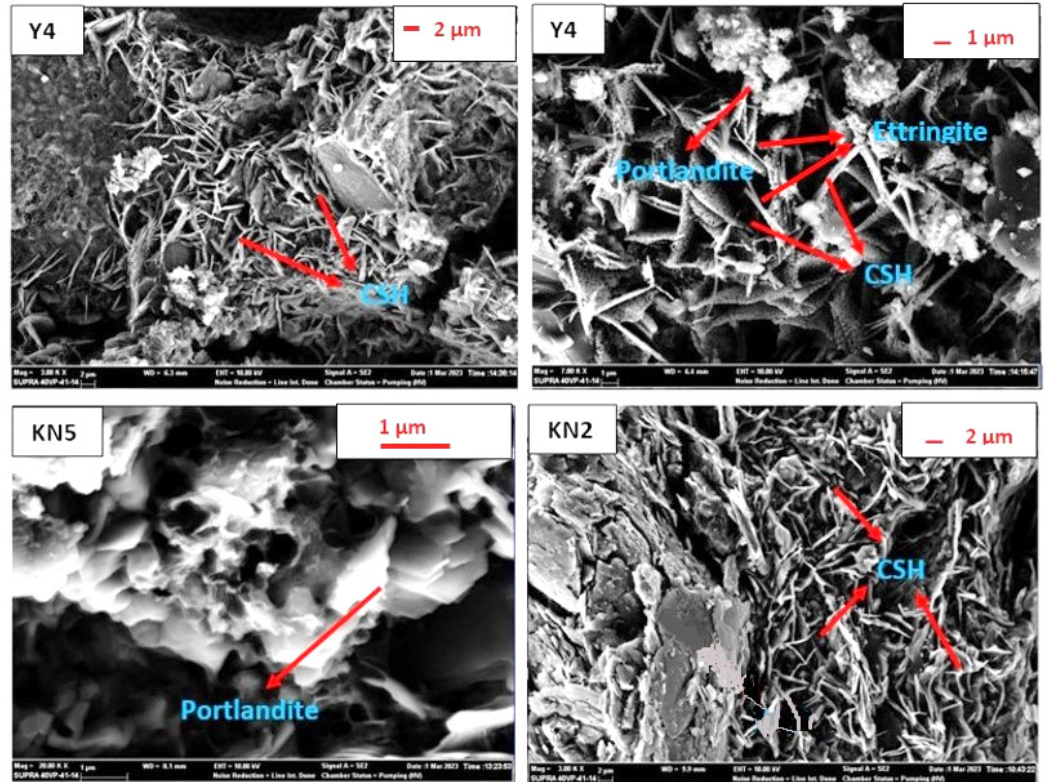
A microscopic analysis was performed to examine the microstructural changes of the mortar samples, and their surface properties were determined. A ZEISS Supra 40VP model was used for scanning electron microscope [SEM] imaging and energy-dispersive spectrometer [EDX] analysis. We conducted an X-ray diffraction method [XRD] analysis using a Panalytical Empyrean X-ray diffractometer. Additionally, Fourier transform infrared spectroscopy [FTIR] was performed using an Agilent Cary 630 FTIR spectrometer in the 4000–400 cm⁻¹ range.

stężeniach, jak określono za pomocą analizy pierwiastkowej EDX (31, 32). Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono wyniki analiz EDX, które zostały potwierdzone przedstawioną analizą XRD. W próbkach obecne są: wapń, krzem, żelazo, glin i tlen (33).

Na podstawie obserwacji mikroskopowych SEM wyznaczono średnie rozkłady wielkości porów [rys. 7], które wynosiły odpowiednio 0,49 μm dla próbki SY5 i 1,01 μm dla próbki Y4. Średnia wielkość porów próbki Y4, która ma większą wytrzymałość na zginanie i ściskanie, była wyższa niż w porównaniu do próbki SY4.

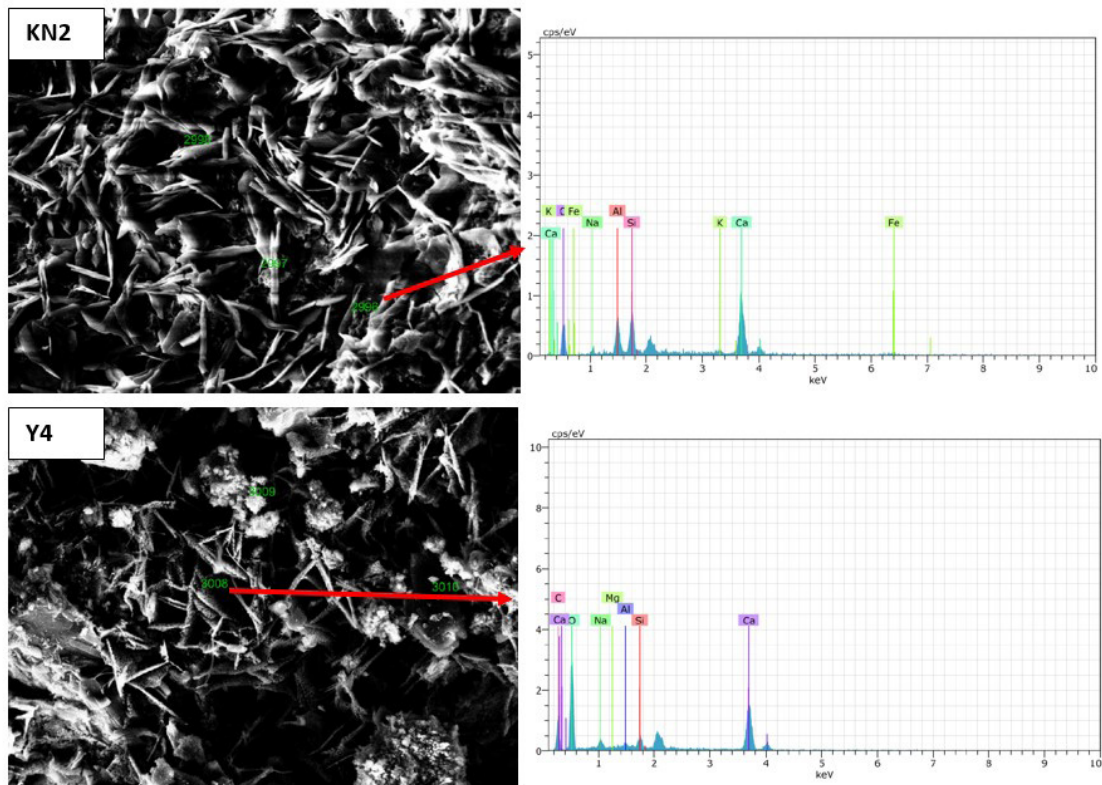
3.2. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej

Analiza XRD przedstawiona na rys. 8 pokazała, że fazy krystaliczne w zaprawie składają się głównie z hematytu [Fe_2O_3], krystobalitu [SiO_2], mulitu [$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$], kwarcu [SiO_2]



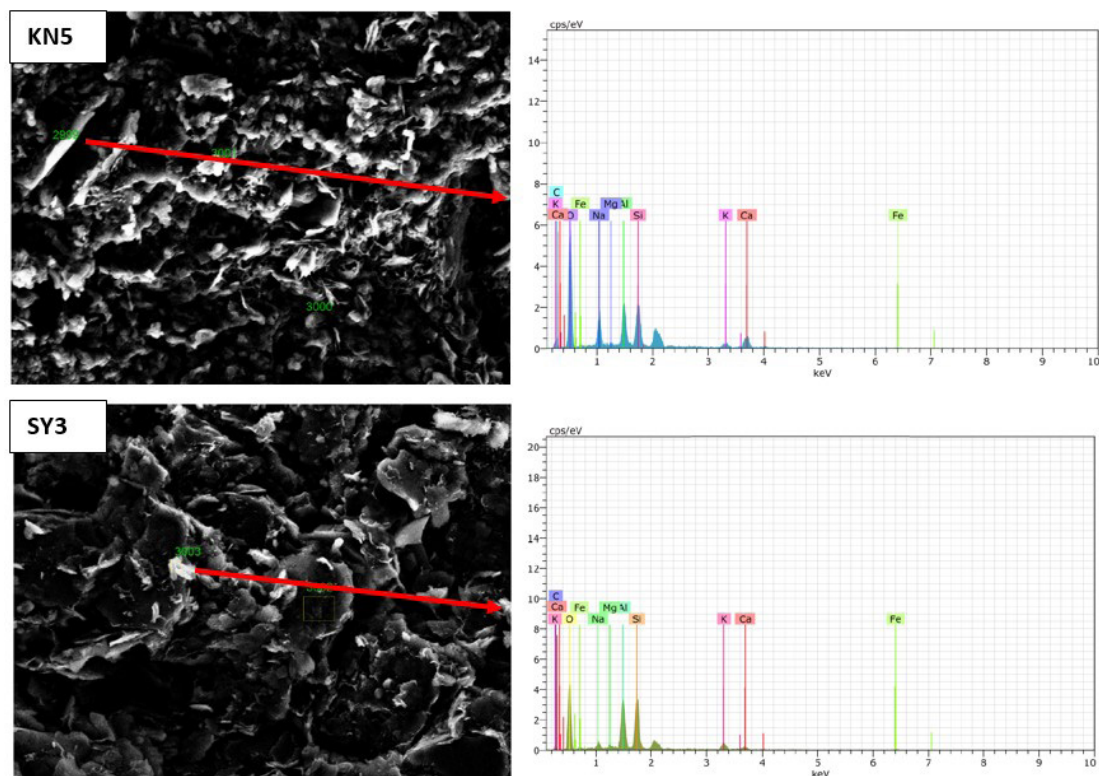
Rys. 4. Obrazy SEM próbek zapraw Y4, KN5 i KN2.

Fig. 4. SEM images of the Y4, KN5 and KN2 samples.



Rys. 5. Obrazy SEM z analizą pierwiastków w mikroobszarach EDX próbek KN2 i Y4.

Fig. 5. SEM images and EDX analysis of samples KN2 and Y4.



Rys. 6 Obrazy SEM z analizą pierwiastków w mikroobszarach EDX próbek KN5 i SY3.

Fig. 6. SEM images and EDX analysis of samples KN5 and SY3.

i portlandytu $[Ca(OH)_2]$. Geopolimery pod względem składu fazowego przypominają skalenie i zeolity jednak występują głównie w formie amorficznej lub semikrystalicznej z trójwymiarowymi (3D) strukturami glinokrzemianów (34). Jak wspomniano w poprzednich badaniach, materiał może zawierać pozostałości pucolan. Typowe fazy krystaliczne występujące w pucolanach to kwarc, mulit, hematyt, albit i anhydryt (35). Analiza XRD próbek odniesienia, Y4, YS4, SY3, KN2 i KN5, pokazuje, że intensywność refleksów jest podobna.

3.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Wykonano analizę struktury wszystkich próbek wykorzystując do tego celu FTIR. Widma przedstawione na rys. 9 potwierdzają obecność żelu C-S-H ponieważ zanotowano pasma przy liczbach falowych 950 cm^{-1} . Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązań Si-O pochodzących od struktur tetraedrów krzemianowych w C-S-H (38). Ponadto potwierdzono obecność portlandytu [CH] ponieważ na widmie obecne było wąskie pasmo dla liczby falowej 3650 cm^{-1} (39). Powstawanie żelu geopolimerowego można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym między 950 a 1100 cm^{-1} odpowiadającym ruchom grupy funkcyjnej Si-O-T [T = Si lub Al]. Zmiana długości wiązań T-O wskazuje, że jony krzemianowe lub glinianowe biorą udział w reakcji chemicznej z wytworzeniem żelu glinokrzemianowego, który wpływa na wytrzymałość geopolimeru (40).

Pasmo przy liczbie falowej 500 cm^{-1} świadczy o drganiach zginających wiązań Si-O-Si (41, 42). Szerokie pasma w zakresie

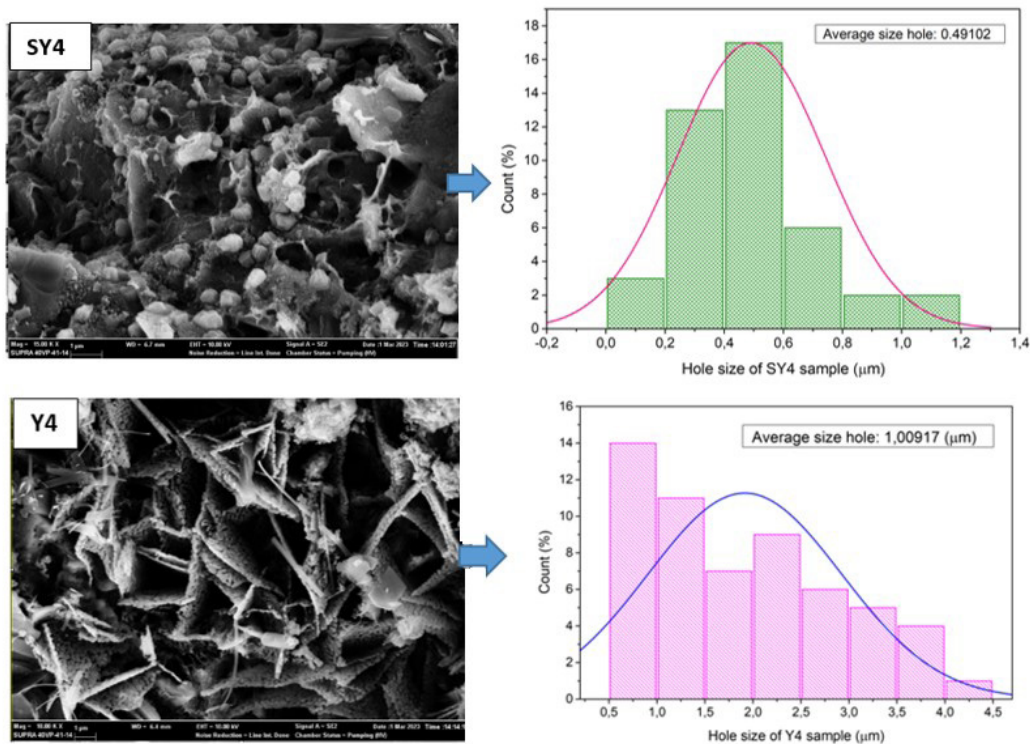
3. Results and discussion

3.1. Scanning electron microscope analysis (SEM)

SEM images of fracture surfaces of mortar are shown in Fig. 4. For the Y4 and KN5 samples, shows the presence of C-S-H phase, ettringite needles, and agglomerates of portlandite crystals. Using BFS and lime with high content of CaO was shown to be effective in forming C-S-H phase (15). C-S-H phase is seen in the SEM images of the KN2 and Y4 samples, which were among the best examples of high strength mortars.

In the geopolymer system, the sodium silicate solution and fly ash particles in the alkali activator were used to deliver silicate and aluminate ions, which then formed aluminosilicate gels [the Si/Al ratio of the gel]. The increase in Si content of the geopolymer sample with higher alkali activator ratio caused an increase in aluminosilicate gels (30). As a result, aluminosilicate gels can be verified by SEM/EDX analysis and the Si and Al atoms in the aluminosilicate gel strongly influence the mechanical properties. Al, Si, Na, and O are present in high concentrations in precipitates as determined by EDX (31, 32). Figs. 5 and 6 shows the results of the EDX analyses, which were confirmed by the XRD analysis presented. It detected the dominance of calcium, silicon, iron, aluminum and oxygen (33).

Based on the SEM images in Fig. 7, the mean pore size distributions are $0.49\text{ }\mu\text{m}$ for the SY5 sample and $1.01\text{ }\mu\text{m}$ for the Y4 sample, respectively. The mean pore size distribution of the Y4 sample, which has high flexural and compressive values, was higher than that of the SY4 sample.



Rys. 7. Analiza rozkładu wielkości porów na podstawie SEM.

Fig. 7. SEM analysis pore size average.

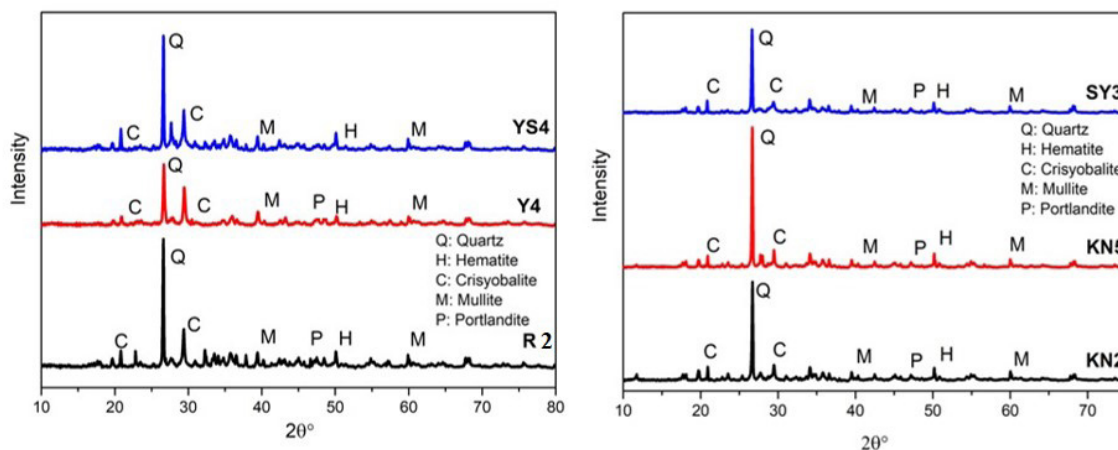
1648–3466 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym i zginającym wiązań O–H i H–O–H w cząsteczkach wody. Pasma absorpcyjne przy długości fali 1450 cm^{-1} reprezentuje wiązanie chemiczne C–O i pojawia się z powodu karbonatyzacji geopolimeru (43). W tabelicy 4 podano intensywności pików widma FTIR zaprawy geopolimerowej.

3.4. Czas wiązania

Najważniejszą wadą zapraw beczementowych jest ich długi czas wiązania. W niniejszych badaniach dokonano porównania czasów wiązania badanych próbek. Niektóre z nich aktywowano tylko NaOH, podczas gdy inne aktywowano alkaliarnymi pochodzącymi z NaOH i Na_2SiO_3 . Wraz ze wzrostem stężenia NaOH w alkalicznie

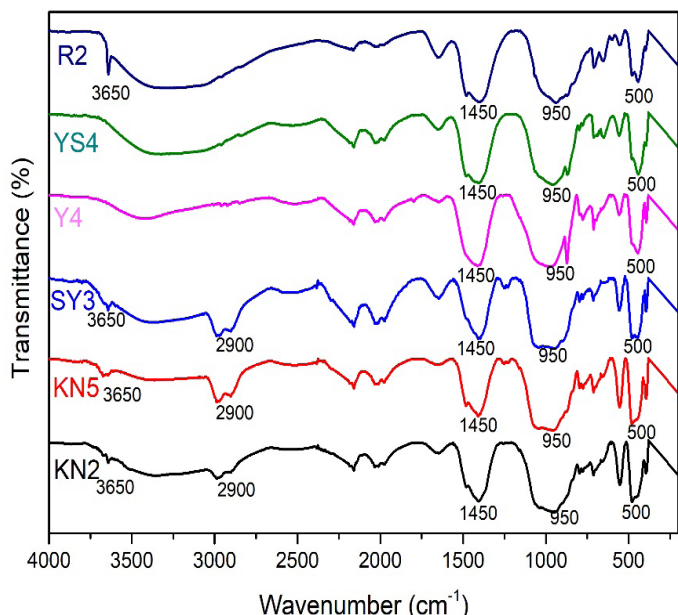
3.2. X-ray diffraction crystallography analysis

The analysis of XRD data in Figure 8 shows that the crystal content of mortar samples comprised hematite [Fe_2O_3], cristobalite [SiO_2], mullite [$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$], quartz [SiO_2] and portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Geopolymers are similar to feldspatoids and zeolites with respect to their mineralogical characteristics, and they are largely found in amorphous to semi-crystalline form with three-dimensional [3D] structures of silica-aluminate (34). As mentioned in previous studies, it includes the presence of remaining of pozzolanic material. Typical crystalline phases found in pozzolans are quartz, mullite, hematite, albite and anhydrite (35). The XRD patterns of the reference, Y4, YS4, SY3, KN2 and KN5 samples appear to have similar intensities of the peaks.



Rys. 8. Dyfraktogramy zapraw [YS4, Y4, R2, SY3, KN5 i KN2].

Fig. 8. XRD patterns of mortar samples [YS4, Y4, R2, SY3, KN5 and KN2].



Rys. 9. Widma FTIR badanych zapraw.

Fig. 9. FTIR analysis of mortar samples.

aktywowanych zaprawach żuźlowych czas wiązania ulegał wydłużeniu. W większości badań stwierdza się, że NaOH wydłuża czas wiązania (44). Zaprawy geopolimerowe zawierające w swym składzie popiół lotny wykazały zadowalające wartości czasu początku wiązania po aktywacji NaOH o stężeniu mniejszym niż 8 mol/dm³. Jednak stosowanie większych stężeń powodowało wydłużenie czasu wiązania nawet o 7 dni (45). Wraz ze wzrostem stężenia NaOH czas wiązania wydłużał się. Ze względu na wysoki stopień polimeryzacji spowodowany zwiększoną zawartością krzemionki i tlenku glinu z popiołu lotnego, zaprawy o wysokich stężeniach NaOH wykazywały wzrost czasu wiązania i wytrzymałości na ściskanie (46, 47).

Najszybszy czas wiązania uzyskała próbka z BFS [YS4] z grupy próbek YS, który wynosił 20 min [rys. 10]. Najdłuższy czas utwardzania mają próbki Y i U. W tych próbkach jako aktywatora użyto NaOH. Zasada sodowa stosowana w zaprawie bezcementowej nie skróciła znacząco czasu wiązania. Czasy wiązania próbek aktywowanych tą samą ilością aktywatora [NaOH i Na₂SiO₃] mieszczą się w zakresie 40-60 minut, zgodnie z normą TS EN 196-3.

3.5. Wytrzymałość na zginanie

Na rys. 11, w próbkach serii U zastosowano aktywator w postaci

Tablica 4/ Table 4

OPIS PASM NA WIDMACH FTIR BADANYCH ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH

THE DESCRIPTION OF BANDS IN FTIR SPECTRA OF GEOPOLYMER MORTAR

Pasmo / Band	Wiązanie / Bond	Oдноśnik / Reference
3650	Wibracje wiązania O-H / O-H bond vibration	(39)
2900	Wiązanie C-H / C-H bond	(43)
1450	Wiązanie C-O, obecność karbonatyzacji / C-O chemical bond, presence of carbonation	(43)
950	Żel C-S-H / C-S-H gel	(38)
500	Drgania zginające wiązań Si-O-Si / Bending vibration of Si-O-Si bonds	(42)

3.3. Fourier transform infrared spectroscopy

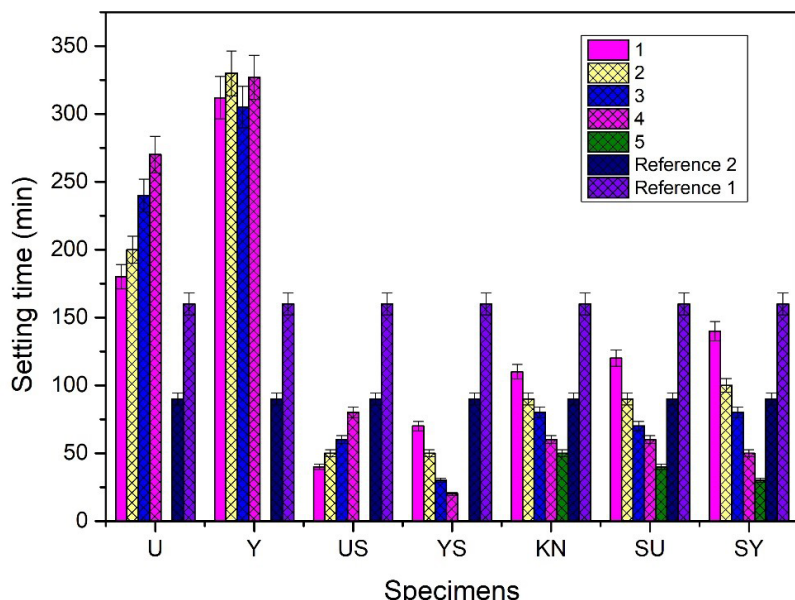
Results for all samples were also confirmed using the FTIR test. In Fig. 9, the presence of the C-S-H gel was confirmed by the spectral band at 950 cm⁻¹. It shows the stretching of Si-O around the band at 950 cm⁻¹, originating from the silicate structures within the C-S-H gel (38). Additionally, the presence of portlandite [CH] was confirmed with a peak close to the 3650 cm⁻¹ band (39). The geopolymer gel formation can be attributed to the asymmetric tensile vibration between 950 and 1100 cm⁻¹ attached to the Si-O-T [T = Si or Al] functional group. The change in wavelength of the T-O bands indicates that the silicate or alumina-silicates are involved in the chemical reaction and produce aluminosilicate gel, which increases the strength of the geopolymer (40).

The band occurring around 500 cm⁻¹ due to the bending vibration of Si-O-Si bonds (41, 42). The broad bands in the range of 1648–3466 cm⁻¹ are attributed to the stretching and deformation vibrations of the O-H and H-O-H bonds in the weakly bound water molecules. The absorption band at the wavelength 1450 cm⁻¹ represents the chemical bond C-O and appears because of the carbonation of the geopolymer (43). In Table 4, the peak intensities of the FTIR spectrum of the geopolymer mortar were given.

3.4. Setting time

The most significant disadvantage of cementless mortars is their long setting time. This obstacle was attempted to be overcome with this study. As a result, some samples were activated with only NaOH, while others alkali-activated [NaOH+Na₂SiO₃]. As the NaOH concentration increased in alkali-activated slag mortars, the setting time was prolonged. In most studies, it is stated that NaOH prolongs the setting time (44). Fly ash-based geopolymers showed satisfactory setting time values when activated with NaOH concentrations less than 8 mol. However, using larger concentrations caused the setting time to be postponed by up to 7 days (45). With an increase in NaOH concentration, setting durations grew longer. Due to the high degree of geopolymerization caused by the increased silica and alumina from fly ash, pastes with high NaOH concentrations displayed increased setting time and compressive strength (46, 47).

The quickest setting time obtained from BFS was the YS4 sample from the YS sample group, which was 20 min [Fig. 10]. The longest curing time is the Y and U samples. Only NaOH alkali was used in these samples. In this case, it is seen that the NaOH activator



Rys. 10. Czas wiązania próbek.

Fig. 10. Setting times values of samples.

NaOH, a zawartość FA była zmienna. Wraz ze wzrostem zawartości FA, wytrzymałości na zginanie zmniejszyły się. Zastosowanie tylko NaOH jako aktywatora wydaje się nieodpowiednie dla FA. Próbki serii Y zawierają aktywator w postaci NaOH i zmienne ilości BFS. Wartości wytrzymałości również wzrastały wraz ze wzrostem udziału BFS. Z drugiej strony, w próbkach US, w których stosowano NaOH i Na_2SiO_3 wytrzymałości wzrastały wraz ze wzrostem udziału FA. W tym przypadku, użycie dwóch źródeł alkaliów było korzystne dla właściwości mechanicznych. W tym przypadku wytrzymałości próbek zawierających FA są niższe niż próbek zawierających BFS. Można wyróżnić próbki o optymalnym czasie wiązania i wytrzymałościach. W literaturze opisano, że alkalicznie aktywowany BFS ma lepsze właściwości mechaniczne (48). W próbkach KN nie stosowano BFS/FA, ale zastosowano stałą ilość aktywatora NaOH, a ilość Na_2SiO_3 wzrastała. Zwiększenie użycia Na_2SiO_3 w mieszance dało wyniki negatywne. Z drugiej strony w próbkach SU FA z aktywatorem w postaci NaOH stosowano jego stałą ilość, podczas gdy ilość Na_2SiO_3 użytego jako aktywatora wzrastała. Zwiększenie ilości Na_2SiO_3 nieznacznie zwiększyło wytrzymałości. Zgodnie z badaniem zwiększenie stosunku Na_2SiO_3 do NaOH z 2 do 3 spowodowało wzrost wytrzymałości próbek nawet o 10% (49). W próbkach SY BFS i zawierających stałą ilość aktywatora NaOH zmieniano ilość Na_2SiO_3 . Najlepszą wartość uzyskano dla próbki SY3 w przeciwieństwie do SY4 z większą ilością Na_2SiO_3 . W tym przypadku zwiększenie zawartości Na_2SiO_3 nie dało pozytywnych wyników. Próbka odniesienia 1 osiągnęła najmniejsze wartości, które wynoszą 0,53 MPa. Fakt, że nie jest aktywowana przez alkalia i nie zawiera BFS/FA pokazuje, skuteczność aktywatorów w poprawie wytrzymałości. Próbka odniesienia 2 jest próbką, która wykazała najniższe wytrzymałości po próbce odniesienia 1. Ta próbka była aktywowana NaOH ale nie użyto w niej BFS/FA. Zastosowanie NaOH wydaje się działać lepiej w przypadku wapna i pokruszonych cegieł. Ponadto w poprzednich badaniach wytrzymałość betonu wzrastała wraz ze wzrostem stężenia molowego

used in cementless mortar alone were not shorten the setting time. The setting times of the samples using the same amounts of alkali-activator [$\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$] are in the range of 40-60 minutes complied with TS EN 196-3 standard.

3.5. Flexural strength

In Fig. 11, only NaOH activator was used in the U samples and the FA content was increased. As the FA content increased, the flexural strength values decreased. The use of NaOH alone appears to be unsuitable for the FA. Y samples contain only NaOH and increasing amounts of BFS. Strength values also increased with increasing BFS ratio. In the US samples, on the other hand, NaOH and Na_2SiO_3 were used at the same rate, while the FA ratio was increasing. Strength values increased with increasing FA ratio. In this case, the use of two alkalis at the same rate supported increasing FA content. However, in general, it is seen that the values of the samples containing FA are below the samples containing BFS. In YS samples, on the other hand, NaOH and Na_2SiO_3 were used at the same rate, while the BFS ratio was increased. It is seen that there are samples with optimum setting time and strength values. BFS content is thought to work more effectively with activators (48). In KN samples, BFS/FA was not used, but NaOH activator was used in constant and Na_2SiO_3 in increasing amounts. Increasing use of Na_2SiO_3 in the mixture gave negative results. In SU samples, on the other hand, FA and NaOH activator were used at constant amounts, while Na_2SiO_3 was used at increasing content. The increase in Na_2SiO_3 slightly increased the values. According to a study, increasing the ratio of Na_2SiO_3 to NaOH from 2 to 3 increased the strength values of the specimens by up to 10% (49). In SY samples, BFS and NaOH activator were used at a constant rate, while Na_2SiO_3 was used at increasing rates. The best value was obtained from the SY3 sample. The same was not true for the SY4 sample using more Na_2SiO_3 . In this case, increasing Na_2SiO_3 content after a certain value did not give positive results.

The reference 1 sample yielded the lowest readings, which are 0.53 MPa. The fact that it is not activated by alkali and does not contain BFS/FA shows that the activators are very effective in improving the strength properties. The reference 2 sample is the sample that gives the lowest values after the reference 1 sample. In this sample, BFS/FA was not used, only NaOH activator was used. The use of NaOH activator alone appears to perform better for lime and crushed bricks. In addition, in the past researches, the strength of concrete increases with the increase in the molarity of the NaOH concentration (50, 51). Y3, Y4 and YS3, YS4 samples with high BFS content from Y and YS samples gave the best flexural strength values of 3.09-3.58-3.53-3.57 MPa, respectively.

3.6. Compressive strength

As the FA content of the U samples increased, the compressive strength values such as flexural also decreased. In Y samples,

NaOH (50, 51). Próbki Y3, Y4 i YS3, YS4 z wysoką zawartością BFS z serii Y i YS dały najlepsze wytrzymałości na zginanie wynoszące odpowiednio 3,09-3,58-3,53-3,57 MPa.

3.6. Wytrzymałość na ściskanie

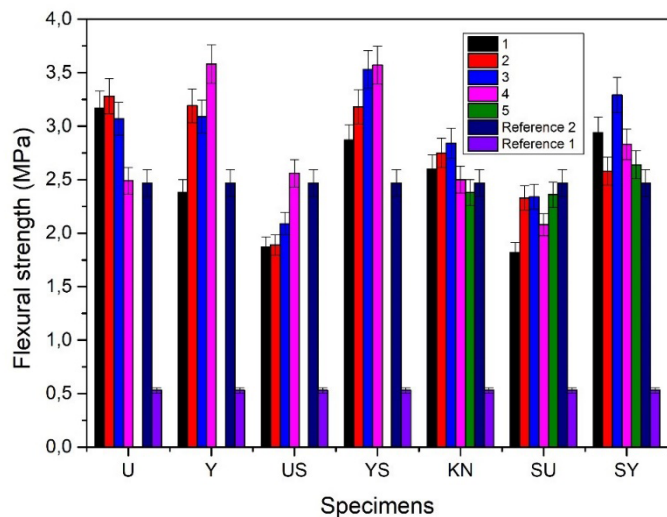
Wraz ze wzrostem zawartości FA w próbkach U, wytrzymałości na ściskanie również spadały podobnie jak wytrzymałości na zginanie. Z drugiej strony, w próbkach serii Y, wraz ze wzrostem zawartości BFS, wytrzymałość na ściskanie wzrastała, a najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie wynoszącą 22,5 MPa osiągnęła próbka Y4. Zastosowanie większych stężeń NaOH spowodowało znaczne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie próbek (52, 53). Jednocześnie czasy wiązania próbek Y były znacznie dłuższe. Wraz ze wzrostem zawartości BFS/FA w próbkach US i YS, wytrzymałości na ściskanie również wzrastały. Zwiększenie udziału Na_2SiO_3 w próbkach KN również dało negatywne wyniki. Potwierdzono że zwiększenie Na_2SiO_3 w próbkach KN bez FA/BFS nie wpływa skutecznie na polepszenie właściwości mechanicznych. Udział FA w próbkach SU oraz udział BFS i aktywatora NaOH w próbkach SY były utrzymywane na stałym poziomie. Z kolei udział Na_2SiO_3 był zmienny. Wzrost Na_2SiO_3 nieznacznie poprawił wytrzymałość. W literaturze również potwierdzono ten efekt (54). Optymalne wartości uzyskano dla próbek YS, biorąc pod uwagę czasy wiązania i wartości porowatości. W próbce YS4 zastosowano te same ilości Na_2SiO_3 i NaOH, co dało drugi najlepszy wynik z wartością 16,6 MPa. Próbka odniesienia ma najmniejszą wytrzymałość wynoszącą 1,47 MPa [rys. 12].

3.7. Nasiąkliwość i porowatość

Wszystkie wartości oznaczenia nasiąkliwości przedstawiono na rys. 13a, bardziej szczegółowa wersja bez wartości dla próbki odniesienia jest przedstawiona na rys. 13b. Jak widać na rys. 13a, wartości nasiąkliwości wszystkich próbek są zbliżone do siebie. Nasiąkliwość próbki odniesienia 1 jest największa, co oznacza, że brak aktywatora skutkuje największą nasiąkliwością. Na rys 13b próbka Y3 zawierająca NaOH i BFS miała najmniejszą nasiąkliwość wynoszącą 1,22%. Aktywacja alkaliami zmniejszyła nasiąkliwość, ponieważ zmniejszyła się porowatość zaprawy. Zaobserwowano, że wszystkie próbki zawierające NaOH miały mniejszą nasiąkliwość w porównaniu do próbki referencyjnej. Zgodnie z badaniami opisanymi w literaturze, zdolność absorpcji wody w zaprawach zawierających NaOH maleje z jego udziałem (55). Ważnym zagadnieniem jest zrozumienie mikrostruktury tradycyjnych zapraw wapiennych, ponieważ może ona zainspirować rozwój nowoczesnego betonu o wysokiej trwałości (56). Porowatość wszystkich próbek przedstawiona została na rys. 14a, bardziej szczegółowa wersja bez wartości dla próbki odniesienia jest przedstawiona na rys. 14b. Wyniki badań porowatości korelują z wynikami badań nasiąkliwości. Rozkłady średnich rozmiarów porów w analizie SEM również potwierdzają obserwowane zależności.

3.8. Urabialność

Badanie rozplywu jest metodą stosowaną do oceny konsystencji i urabialności świeżej zaprawy. Rysunek 15 pokazuje, że konsysten-



Rys. 11. Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach .

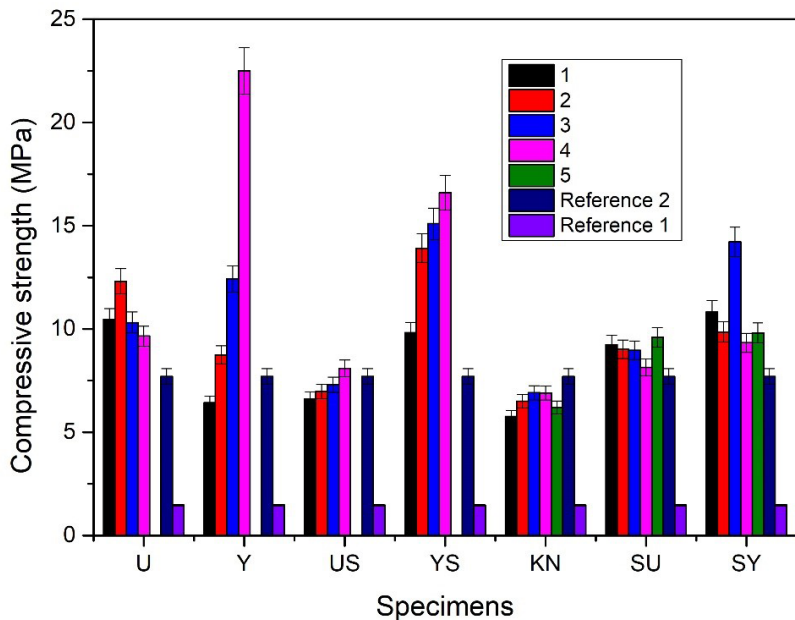
Fig. 11. 28-day flexural strength values of samples.

on the other hand, as the BFS content increased, the compressive strength value increased and even the highest compressive strength value was the Y4 sample, which is 22.5 MPa. The use of high concentration NaOH in the activator significantly increased the compressive strength of the samples (52, 53). However, the setting times of Y samples are very long. As the BFS/FA content of the US and YS samples increased, the compressive strength values also increased. The increase in the use of Na_2SiO_3 in KN samples also gave negative results. It was understood that increasing Na_2SiO_3 in KN samples without FA/BFS could not be effective. FA in SU samples, BFS and NaOH activator in SY samples were kept constant. Na_2SiO_3 was used at increasing rates. The increase in Na_2SiO_3 slightly increased the values. According to one study, when the Na_2SiO_3 concentration in the mortar increased, the compressive strength increased (54). Optimum values were obtained from YS samples considering setting times and porosity values. Equal amounts of Na_2SiO_3 and NaOH were used in YS4 sample, which gave the second best result with 16.6 MPa value and contains BFS. The reference sample has the least value and is 1.47 MPa [Fig. 12].

3.7. Water absorption and porosity

In order to detect the peak values of the samples in Figure 13a, a more detailed version without reference values is given in Figure 13b. As seen in Figure 13a, the water absorption values of all samples are close to each other. The water absorption value of the reference 1 sample is the highest. The absence of activator increased the water absorption values. In Figure 13b, the sample containing NaOH and BFS with the best water absorption value of 1.22% was Y3. Activation with alkalis also reduced water absorption because it reduced the porosity of the mortar. It was observed that all samples containing NaOH reduced water absorption. According to the studies in the literature, the water absorption capacity of the mortars containing NaOH decreases (55).

It is important to understand the microstructure of traditional mortars, because it can inspire the development of modern concrete



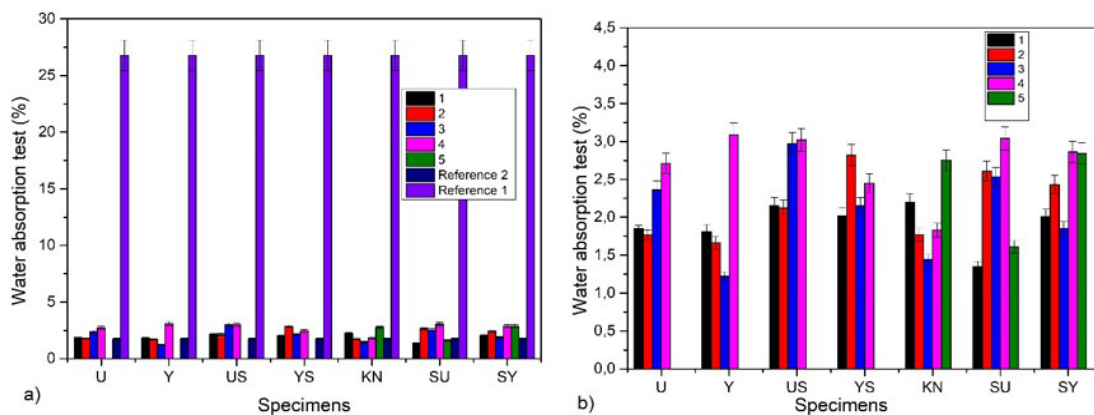
Rys. 12. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach.

Fig. 12. 28-day compressive strength values of samples.

with high durability (56). In order to detect the peak values of the samples in Fig. 14a, a more detailed version without reference values is given in Fig. 14b. Similar results for porosity are shown in Fig. 14, suggesting a direct relationship between water absorption and porosity. The mean pore size distributions in the SEM analysis also confirm this situation.

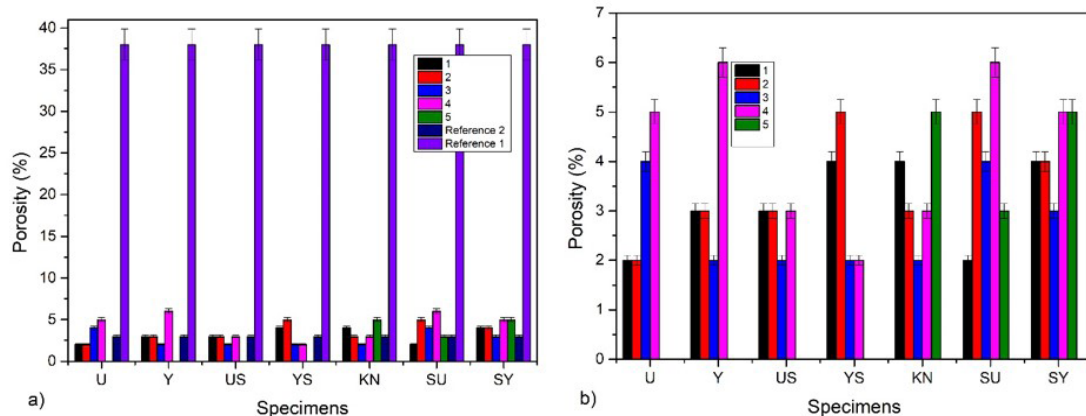
3.8. Workability

The flow table test is a method used to determine the workability of fresh mortar. Figure 15 shows that the workability decreased as a result of increased BFS content in Y and YS samples. On the contrary, the workability increased with increasing FA content in US samples (57). Increasing Na_2SiO_3 in KN, SU, and SY samples increased workability. The best workability values in the flow table test were found in the YS, SU and SY samples group containing alkali-active ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$), FA and BFS. The use of increasing amounts of Na_2SiO_3 had a positive effect on the workability (54). The sample with the best workability was alkali-activated SY5 with the highest amount of Na_2SiO_3 .



Rys. 13. Nasiąkliwość próbek a) zestawienie z próbką referencyjną b) zestawienie bez próbki referencyjnej.

Fig. 13. Water absorption rates of samples a) with references b) without references.



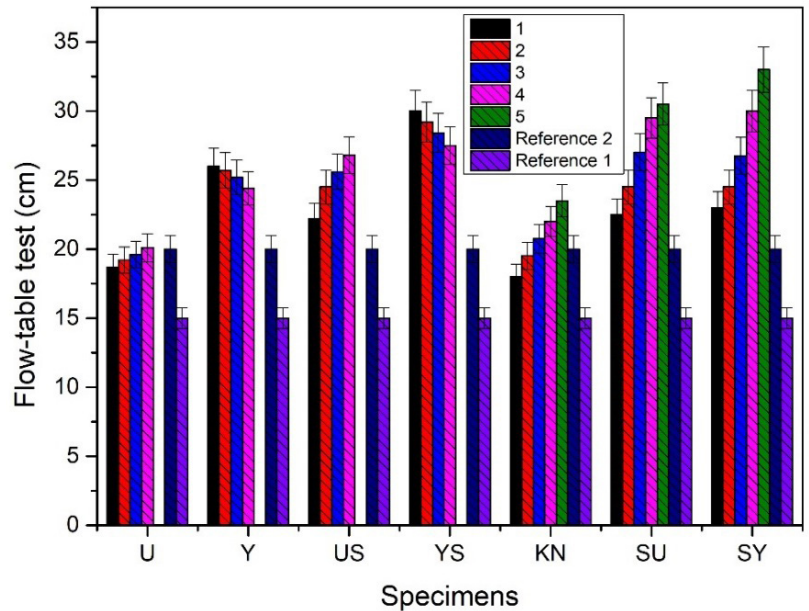
Rys. 14. Porowatość próbek a) zestawienie z próbką referencyjną b) zestawienie bez próbki referencyjnej.

Fig. 14. Porosity of samples a) with references b) without references.

cja pogarszała się w wyniku zwiększonej zawartości BFS w próbkach Y i YS. Natomiast wraz ze wzrostem zawartości FA w próbkach US rozptyw wzrastał (57). Zwiększenie udziału Na_2SiO_3 w próbkach KN, SU i SY powodowało zwiększenie rozptywu. Najlepsze wartości uzyskano w grupie próbek YS, SU i SY zawierających alkaliczne aktywatory $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$, FA i BFS. Wzrost zawartości Na_2SiO_3 miał pozytywny wpływ na urabialność zapraw (54). Próbką o najlepszej konsystencji była alkalicznie aktywowana SY5 z największą ilością Na_2SiO_3 .

3.9. Dyskusja

Najkrótszy czas wiązania wynoszący 20 minut wykazała próbka YS4. Jednak jej nasiąkliwość jest wyższa w porównaniu do reszty próbek aktywowanych alkalicznie. Największą wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 22,5 MPa miała próbka Y4. Jednak czas wiązania tej próbki był długi i wyniósł ponad 300 minut. Zastosowanie NaOH jako aktywatora nie było skuteczne w skróceniu czasu wiązania. Użycie Na_2SiO_3 i NaOH w tych samych proporcjach i wydłużyło czas wiązania do standardowych wartości [~ 45 min]. Alkalicznie aktywowany BFS osiągnął najbardziej obiecujące wyniki badań. Zwiększone użycie wapna w mieszance zmniejszyło wytrzymałości i skróciło czas wiązania. Zaprawy z alkalicznie aktywowanego FA wykazały mniejsze wytrzymałości w porównaniu do zapraw z BFS. Próbki, które dają optymalne wyniki w testach wytrzymałości na ściskanie, czasu wiązania i nasiąkliwości to Y3 i SY3. Rysunek 16a pokazuje odwrotnie proporcjonalną liniową zależność między czasem wiązania a wytrzymałością na ściskanie ze współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,24$. Szczególnie w serii Y4, wraz ze wzrostem czasu wiązania, wartość wytrzymałości na ściskanie maleje. W tych próbkach aktywator w postaci NaOH zwiększał wytrzymałości, jednocześnie wydłużając czas wiązania. W innych próbkach aktywowanych alkaliem istnieje liniowa zależność między czasem wiązania a wytrzymałością na ściskanie. Rys. 16b przedstawia liniową zależność między porowatością a nasiąkliwością ze współczynnikiem

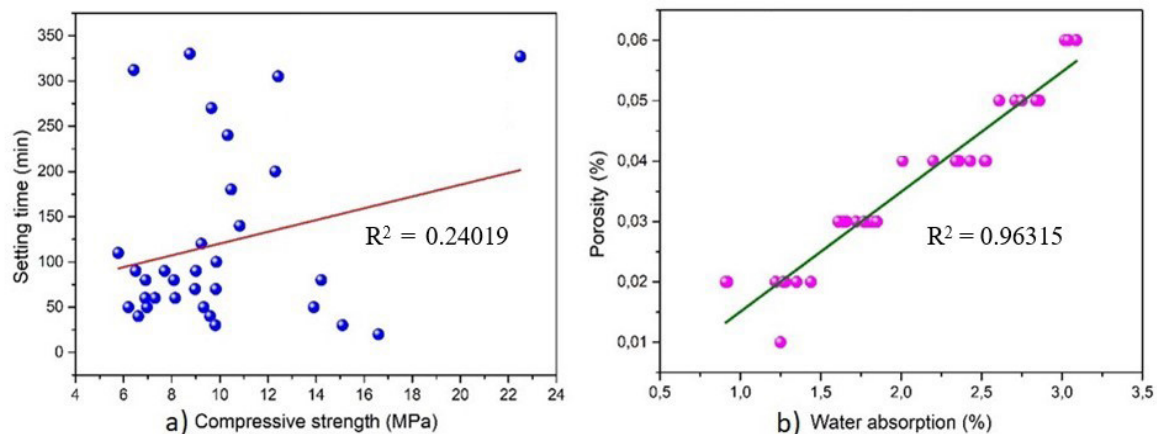


Rys. 15. Rozptyw zapraw.

Fig. 15. Flow table test of samples.

3.9. Discussion

The shortest setting time is the one for YS4 mortar and it is 20 minutes. However, its water absorption value is higher than other samples. The best compressive strength value of 22.5 MPa was noted for Y4 mortar. However, the setting time is long, over 300 minutes. The use of only NaOH was not effective in shortening the setting time. The use of Na_2SiO_3 and NaOH in the same proportions and together increased the setting time to standard [~ 45 min] values. BFS was the pozzolan with the best compatibility with alkalis. Increasing use of lime in the mixture reduced the strength values, but shortened the setting time. FA did not give as good strength results as BFS. The samples that give optimum results from compressive strength, setting time, and water absorption tests are Y3 and SY3. Y3 contains only NaOH and BFS. There are $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ and BFS in SY3. The common feature of these two samples is the high BFS content.



Rys. 16. Zależność a) czasu wiązania i wytrzymałości na ściskanie b) porowatości i nasiąkliwości.

Fig. 16. Relationship between (a) setting time and compressive strength and (b) porosity and water absorption.

korelacji $R^2 = 0,96$. Wraz ze spadkiem porowatości, nasiąkliwość maleje, zgodnie z oczekiwaniami.

4. Wnioski

W niniejszym artykule przeprowadzono szereg eksperymentów w celu oceny przydatności bezcementowych zapraw geopolimerowych o potencjalnym zastosowaniu w budynkach. Na podstawie dyskusji i analizy wyników badań dotyczących mikrostruktury, czasu wiązania, wytrzymałości na zginanie i ściskanie, nasiąkliwości, porowatości i konsystencji sformułowano następujące wnioski:

1. Właściwości fizyczne: Zaprawą, która dała optymalne wyniki w badaniach wytrzymałości na ściskanie, czasu wiązania i absorpcji wody, jest SY3. Należy podkreślić, że zaprawa ta była zaprawą bezcementową a jej czas wiązania [80 min] i wytrzymałość na ściskanie [14,22 MPa] można porównać do zapraw cementowych.
2. Analiza mikrostruktury i struktury: obecność wodorotlenku wapnia potwierdzono za pomocą analizy FTIR w próbkach SY3, KN5, KN2. Wynika to z dodatku wapna gaszonego wprowadzonego do próbek KN i dodatku BFS w próbkach SY. Obrazy SEM i analizy XRD również potwierdzają skład fazowy. We wszystkich analizowanych próbkach, zarówno analiza spektroskopii FTIR, jak również obserwacje mikrostruktury SEM, wykazały odpowiednio wiązania Si-O i obecność fazy C-S-H.

Podziękowania

Autorka chciałaby podziękować Bilecik Seyh Edebali University Scientific Research Projects Coordinatorship za wsparcie, badania wykonano w ramach projektu o numerze 2022-01.BŞEÜ.03-08 w Bilecik Seyh Edebali University Central Campus.

Literatura/ References

1. A. Cardoza and HA Colorado. Alkali-activated cement manufactured by the alkaline activation of demolition and construction waste using brick and concrete wastes. *Open. Ceram.*, **16**, 100438, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100438>.
2. S. Sasui et al., Alkali activation of waste concrete powder: Effects of alkali type and concentration. *Ceram. Int.*, **49**, 16260–16271, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.224>.
3. Q. Ma et al. Experimental investigation of concrete prepared with waste rubber and waste glass. *Ceram. Int.*, **49**, 16951–16970, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.058>.
4. M. Latha Kasulanati and R. K. Pancharathi. Multi-recycled aggregate concrete towards a sustainable solution – a review. *Cem. Wapno, Bet.*, **26**, 35–45, (2021).
5. SK. Das, S.M. Mustakim, A. Adesina, et al. Fresh, strength and microstructure properties of geopolymer concrete incorporating lime and silica fume as replacement of fly ash. *J. Build. Eng.* **32**(May), (2020). <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101780>.

Figure 16a shows an inverse linear relationship between the setting time and compressive strength with a correlation coefficient $R^2 = 0.24$. Especially in Y4 sample, as the setting time increases, the compressive strength value decreases because NaOH increased the strength values while extending the setting time. In other alkali-activated samples, there is a linear relationship between setting time and compressive strength.

Figure 16b shows a linear relationship between porosity and water absorption with the correlation coefficient $R^2 = 0.96$. As the porosity ratios decrease, the water absorption decreases, as expected.

4. Conclusions

In this study, a series of experiments were carried out to investigate the usability of cement-free geopolymer mortars in buildings. Based on the discussions regarding microstructure analyses, setting time, flexural and compressive strength, water absorption, porosity and workability tests, the properties of the samples obtained can be summarized as follows;

1. Physical tests: The mortar that gave optimum results in compressive strength, setting time and water absorption tests is SY3. Considering that it was cement-free mortar, its setting times [80 min] and compressive strength values [14.22 MPa] gave similar results compared to cementitious mortars.
2. Microstructure analyses: calcium hydroxide was detected with FTIR analysis for SY3, KN5, KN2 samples. This situation explains the peak levels of calcium hydroxide because the presence of slaked lime in the KN samples and the presence of BFS in the SY samples are higher than the other samples. SEM images and XRD analyses also confirm this situation. In all analyzed samples, both FTIR and SEM analyses were observed CSH structures and silicon bonds.

Acknowledgement

The author would like to thank Bilecik Seyh Edebali University Scientific Research Projects Coordinatorship for their support to the project numbered 2022-01.BŞEÜ.03-08 at Bilecik Seyh Edebali University Central Campus.

6. N. Mir, S. A. Khan, A. Kul, et al. Life cycle assessment of binary recycled ceramic tile and recycled brick waste-based geopolymers. *Clean. Mater.* **5**(June), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100116>.
7. J. Shen, Y. Li, H. Lin, Lv J, S. Feng, J. Ci. Early properties and chemical structure analysis of alkali-activated brick geopolymer with varied alkali dosage. *J. Build. Eng.* **60**(100), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105186>.
8. L.G. Li, Z. H. Lin, G. M. Chen, A. K. H. Kwan. Reutilizing clay brick dust as paste substitution to produce environment-friendly durable mortar. *J. Clean. Prod.* **274**, 1-11 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122787>.
9. Z. Zhao, J. Xiao, Z. Duan, J. Hubert, S. Grigoletto, L. Courard. Performance and durability of self-compacting mortar with recycled sand from crushed brick. *J. Build. Eng.* **57**, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104867>.
10. A. R. Villca, L. Soriano, A. Font, et al. Lime/pozzolan/geopolymer systems: Performance in pastes and mortars. *Constr. Build. Mater.* **276**, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122208>.
11. S. Seçkin and B. Sayin. Conservation and repair of a historical masonry ruin belonging to the Middle Byzantine Era: The case of ruined cistern unearthed in the Çobankale archeological site (Yalova, Turkey). *Structures* **41**, 1411–1431 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.05.092>.
12. A. Goncharov and S. Zhutovsky. Eco-friendly belite cement from crude calcareous oil shale with low calorific value. *Cem. Concr. Res.*, **159**, 106874 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106874>.
13. A. Khezroo, E. Aghaie, M. Tayebi. Split tensile strength of slag-based boroaluminosilicate geopolymer. *J. Aust. Ceram. Soc.* **54**(1), 65-70 (2018). <https://doi.org/10.1007/41779-017-0127-6>.
14. M. Muraleedharan, Y. Nadir. Geopolymer mortar integrated with phase change materials for improvement of thermal efficiency in buildings: A review. *Mater. Today. Proc.* **44**, 878-885 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.791>.
15. S. Lekshmi, J. Sudhakumar. An assessment on the durability performance of fly ash-clay based geopolymer mortar containing clay enhanced with lime and GGBS. *Clean. Mater.* **5**(March) (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100129>.
16. S. Özen S, B. Alam. Compressive strength and microstructural characteristics of natural zeolite-based geopolymer. *Period. Polytech. Civ. Eng.* **62**(1), 64-71 (2018). <https://doi.org/10.3311/PPci.10848>.
17. M. H. Dheyaaldin, M. A. Mosaberpanah, J. Shi, and R. Alzebaree. The effects of nanomaterials on the characteristics of aluminosilicate-based geopolymer composites: A critical review. *J. Build. Eng.* **73**, 106713 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106713>.
18. B. Swathi and R. Vidjeapriya. Influence of precursor materials and molar ratios on normal, high, and ultra-high performance geopolymer concrete – A state of art review. *Constr. Build. Mater.* **392**, 132006 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132006>.
19. P. Chindapasirt, J. Lao-un, Y. Zaetang, et al. Thermal insulating and fire resistance performances of geopolymer mortar containing auto glass waste as fine aggregate. *J. Build. Eng.* **60**(June), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105178>.
20. A. E. Alexander, A. P. Shashikala. Studies on the microstructure and durability characteristics of ambient cured FA-GGBS based geopolymer mortar. *Constr. Build. Mater.* **347**(February), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128538>.
21. M. Liu, C. Wang, H. Wu, D. Yang, Z. Ma. Reusing recycled powder as eco-friendly binder for sustainable GGBS-based geopolymer considering the effects of recycled powder type and replacement rate. *J. Clean. Prod.* **364**(February), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132656>.
22. J. Shang, J. G. Dai, T. J. Zhao, S. Y. Guo, P. Zhang, B. Mu. Alternation of traditional cement mortars using fly ash-based geopolymer mortars modified by slag. *J. Clean. Prod.* **203**, 746-756 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.255>.
23. S. Jiang, J. Xu, Y. Song, et al. Effect of calcination pretreatment on mechanical properties of alkali-activated artificial stone incorporating Yellow River silt. *J. Clean. Prod.* **364**(June), (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132682>.
24. R. Malathy, R. Shanmugam, D. Dhamotharan, D. Kamaraj, M. Prabakaran, and J. Kim. Lime based concrete and mortar enhanced with pozzolanic materials – State of art. *Constr. Build. Mater.* **390**, 131415 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131415>.
25. F. Silveira Maranhão, FG. Souza Junior, P. Soares, H. G. Alcan, O. Çelebi, B. Bayrak, et al. Physico-mechanical and microstructural properties of waste geopolymer powder and lime-added semi-lightweight geopolymer concrete: Efficient machine learning models. *J Build Eng.* **72**, (2023).
26. TS EN Methods of testing cement- Part 1: Determination of strength.
27. TS EN 1015-3 Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
28. TS EN 196-3 Methods of testing cement- Part 3: Determination of setting time and soundness.
29. TS EN 772-4 Methods of test for masonry units - Part 4: Determination of real and bulk density and of total and open porosity for natural stone masonry units.
30. S. Apithanyasai, N. Supakata, and S. Papong. The potential of industrial waste: using foundry sand with fly ash and electric arc furnace slag for geopolymer brick production. *Heliyon.* **6**, 03697 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03697>.
31. S. Prasanphan, K. Hemra, A. Wannagon, T. Kobayashi, S. Onutai, and S. Jiemsirilers. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of the structural transformation of calcined kaolin residue-based geopolymer using low alkali activator content for sustainable construction materials. *J. Build. Eng.* **70**, 106332 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106332>.
32. R. Glenn et al. Microstructure and mechanical performance of bamboo fiber reinforced mill-scale — Fly-ash based geopolymer mortars. *Clean. Chem. Eng.* **6**, 100110 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.clce.2023.100110>.
33. G. Görhan, F. Danishyar. The Effect of Silicate Modulus on the Properties of Polypropylene Fiber-reinforced Geopolymer Composite Material. *Period. Polytech. Civ. Eng.* **66**(3), 891-899 (2022). <https://doi.org/10.3311/PPci.19417>.
34. I. Luhar and S. Luhar. A Comprehensive Review on Fly Ash-Based Geopolymer. *J. Compos. Sci.*, **6**, 1–59 (2022). <https://doi.org/10.3390/jcs6080219>.
35. V. Şimşek, S. Şahin. Characterization and catalytic performance evaluation of a novel heterogeneous mesoporous catalyst for methanol–acetic acid esterification. *J. Porous. Mater.* **26**(6), 1657-1665 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00764-4>.
36. K. Korniejenko, P. Kejzlar, and P. Louda. The Influence of the Material Structure on the Mechanical Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Short Fibers Obtained with Additive Technologies. *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 2304 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms23042023>.
37. P. Choeycharoen, W. Sormlar, and A. Wannagon. A sustainable bottom ash-based alkali-activated materials and geopolymers synthesized by using activator solutions from industrial wastes. *J. Build. Eng.* **54**, 104659 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104659>.

38. E. Tolba, S. Wang, X. Wang, et al. Self-healing properties of bioinspired amorphous CaCO_3 /polyphosphate-supplemented cement. *Molecules*. **25**(10), (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25102360>.
39. M. R. Karim, F. I. Chowdhury, H. Zabed, M. R. Saidur. Effect of elevated temperatures on compressive strength and microstructure of cement paste containing palm oil clinker powder. *Constr. Build. Mater.* **183**, 376-383 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.147>.
40. B. Jain, G. Sancheti, V. Jain. FTIR analysis of silica fume and iron dust added concrete. *Mater. Today Proc.* **60**, 777-781 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.131>.
41. V. Singh Kashyap, U. Agrawal, K. Arora, G. Sancheti. FTIR Analysis of Nanommodified Cement Concrete Incorporating Nano Silica and Waste Marble Dust. *IOP. Conf. Ser. Earth. Environ. Sci.* **796**(1), (2021). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/796/1/012022>.
42. H. M. Khater, A. El Naggat. Combination between organic polymer and geopolymer for production of eco-friendly metakaolin composite. *J. Aust. Ceram. Soc.* **56**(2), 599-608 (2020). <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00371-1>.
43. S. Balbay, C. Acikgoz. New method for producing carbon foam from recycled carbon (NEWCAFO). *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **24**(6), 2229-2242 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01470-1>.
44. R. Comelis, H. Priyosulistyo, I. Satyarno, and Rochmadi. The Investigation on Setting Time and Strength of High Calcium Fly Ash Based Geopolymer. *Appl. Mech. Mater.* **881**, 158–164 (2018). doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.881.158.
45. Y. Rifaai et al. Rheology of fly-ash based geopolymer : Effect of NaOH concentration. **223**, 583-594–35 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028>.
46. H. Ilcan, O. Sahin, Z. Unsal, E. Ozcelikci, A. Kul, N. C. Demiral, et al. Effect of industrial waste-based precursors on the fresh, hardened and environmental performance of construction and demolition wastes-based geopolymers. *Constr Build Mater.* **394**, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132265>.
47. D. Dong, Y. Huang, Y. Pei, X. Zhang, N. Cui, P. Zhao, et al. Effect of spherical silica fume and fly ash on the rheological property, fluidity, setting time, compressive strength, water resistance and drying shrinkage of magnesium ammonium phosphate cement. *J Build Eng* **63**, 105484 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105484>.
48. A. Aziz et al. Effect of blast-furnace slag on physicochemical properties of pozzolan-based geopolymers. *Mater. Chem. Phys.* **258**, 123880 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123880>.
49. E. Mohseni, "Assessment of Na_2SiO_3 to NaOH ratio impact on the performance of polypropylene fiber-reinforced geopolymer composites. *Constr. Build. Mater.* **186**, 904–911 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.032>.
50. M. Kalaivani, G. Shyamala, S. Ramesh, K. Angusenthil, and R. Jagadeesan. Performance evaluation of fly ash/slag based geopolymer concrete beams with addition of lime. *Mater. Today Proc.* **27**, 652–656 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.596>.
51. M. Yashwanth Reddy and M. Harihanandh. Experimental studies on strength and durability of alkali activated slag and coal bottom ash based geopolymer concrete. *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.644>.
52. N. Kumar Verma, M. Chakradhara Rao, S. Kumar. Effect of molarity of NaOH and alkalinity ratio on compressive strength of geo-polymer concrete. *Mater. Today Proc.* **64**, 940-947 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.687>.
53. K. Chen, W. T. Lin, W. Liu. Effect of NaOH concentration on properties and microstructure of a novel reactive ultra-fine fly ash geopolymer. *Adv. Powder Technol.* **32**(8), 2929-2939 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.06.008>.
54. C. Jithendra, V. N. Dalawai, and S. Elavenil. Effects of metakaolin and sodium silicate solution on workability and compressive strength of sustainable Geopolymer mortar. *Mater. Today Proc.* **51**, 1580–1584 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.399>.
55. J. Jonbi, M. A. Fulazzaky. Modeling the water absorption and compressive strength of geopolymer paving block: An empirical approach. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **158**, 107695 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107695>.
56. K. Xu et al. Microstructure and water absorption of ancient concrete from Pompeii: An integrated synchrotron microtomography and neutron radiography characterization. *Cem. Concr. Res.* **139**, 106282 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106282>.
57. A. Y. Osman and M. R. Irshidat. Development of sustainable geopolymer composites for repair application: Workability and setting time evaluation. *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.683>.