

# Utjecaj sirovine nasvojtva geopolimera izloženih visokim temperaturama

---

Šprem, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:645048>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,  
University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marija Šprem

**UTJECAJ SIROVINE NA SVOJSTVA  
GEOPOLIMERA IZLOŽENIH VISOKIM  
TEMPERATURAMA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marija Šprem

**UTJECAJ SIROVINE NA SVOJSTVA  
GEOPOLIMERA IZLOŽENIH VISOKIM  
TEMPERATURAMA**

DIPLOMSKI RAD

Izv. prof. dr. sc. Marija Jelčić Rukavina

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

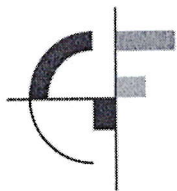
Marija Šprem

**THE INFLUENCE OF RAW MATERIALS ON THE  
PROPERTIES OF GEOPOLYMERS EXPOSED TO  
HIGH TEMPERATURES**

MASTER THESIS

Associate Professor Marija Jelčić Rukavina, PhD

Zagreb, 2024.



OBRAZAC 3

POTVRDA O POZITIVNOJ OCJENI PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA

Student/ica :

Marija Šprem

(Ime i prezime)

0082055837

(IMBAG)

zadovoljio/la je na pisanom dijelu diplomskog rada pod naslovom:

Utjecaj sirovine na svojstva geopolimera izloženih visokim temperaturama

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

The influence of raw materials on the properties of geopolymers exposed to high temperatures

(Naslov teme diplomskog rada na engleskom jeziku)

i predlaže se provođenje daljnjeg postupka u skladu s Pravilnikom o završnom ispitu i diplomskom radu Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta.

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu znanstvenog projekta: (upisati ako je primjenjivo)

Istraživanje geopolimera za tunelske obloge, Potpora znanstvenim istraživanjima, izv.prof.dr.sc. Marija Jelčić Rukavina

(Naziv projekta, šifra projekta, voditelj projekta)

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu stručne prakse na Fakultetu: (upisati ako je primjenjivo)

-

(Ime poslodavca, datum početka i kraja stručne prakse)

Datum:

17.rujan 2024.

Mentor:

izv.prof.dr.sc. Marija Jelčić Rukavina

Potpis mentora:

Komentor:

-



OBRAZAC 5

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja:

Marija Šprem, 0082055837

(Ime i prezime, JMBAG)

student/ica Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta ovim putem izjavljujem da je moj pisani dio diplomskog rada pod naslovom:

Utjecaj sirovine na svojstva geopolimera izloženih visokim temperaturama

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio/la drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Datum:

17.9.2024.

Potpis:



OBRAZAC 6

IZJAVA O ODOBRENJU ZA POHRANU I OBJAVU PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA

Ja:

Marija Šprem, 02924988015

(Ime i prezime, OIB)

ovom izjavom potvrđujem da sam autor/ica predanog pisanog dijela diplomskog rada i da sadržaj predane elektroničke datoteke u potpunosti odgovara sadržaju dovršenog i obranjenog pisanog dijela diplomskog rada pod naslovom:

Utjecaj sirovine na svojstva geopolimera izloženih visokim temperaturama

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

koji je izrađen na sveučilišnom diplomskom studiju Građevinarstvo Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta pod mentorstvom:

izv.prof.dr.sc. Marije Jelčić Rukavina

(Ime i prezime mentora)

i obranjen dana:

26.9.2024.

(Datum obrane)

Suglasan/suglasna sam da pisani dio diplomskog rada u cijelosti bude javno dostupan, te da se trajno pohrani u digitalnom repozitoriju Građevinskog fakulteta, repozitoriju Sveučilišta u Zagrebu te nacionalnom repozitoriju.

Datum:

17.9.2024.

Potpis:

## ZAHVALE

Želim se zahvaliti svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Jelčić Rukavina na usmjeravanju i stručnom vodstvu prilikom pisanja ovog rada.



## SAŽETAK

Geopolimeri su alumosilikatni materijali koji nastaju aktivacijom sirovih produkata bogatih alumijevim i silikatnim oksidima u prisustvu visoko-alkalnog medija. U posljednja 2 desetljeća sve se više razvijaju kao održiva zamjena za cement kako bi se smanjila emisija CO<sub>2</sub>. Za njihovu se proizvodnju koriste materijali koji nastaju kao nus-produkti u različitim industrijama ili reciklirani građevinski otpadni materijali, čime se rješava problem njihovog odlaganja i zagađenja okoliša. Iz dosadašnje se literature može zaključiti da geopolimere karakterizira bolja otpornost na visoke temperature od one običnog Portland cementa, a pravilnim projektiranjem sastava mogu ostvariti jednaka ili bolja mehanička svojstva od običnog cementa. Ovaj je rad usredotočen na različite vrste prekursora koje se mogu primijeniti za izradu geopolimera te je na temelju pregleda literature određeno koji geopolimeri, ovisno o prekursoru od kojeg su izrađeni, razvijaju najbolja svojstva prilikom izlaganja povišenim temperaturama. Zaključeno je da najmanji pad čvrstoće i strukturnu cjelovitost najčešće ostvaruju geopolimeri na bazi letećeg pepela. Dobri se rezultati mogu postići i sa metakaolinom, zgurom i različitim keramičkim otpadnim materijalima uz pažljivo projektiran i optimiziran sastav.

**Ključne riječi:** geopolimer, visoke temperature, zgura, leteći pepeo, građevinski otpad, crveni mulj

## SUMMARY

**Geopolymers** are aluminosilicate materials that form through the activation of raw products rich in aluminum and silicate oxides in the presence of a highly alkaline medium. Over the past two decades, they have increasingly developed as a sustainable alternative to cement to reduce CO<sub>2</sub> emissions. Their production uses materials that are by-products from various industries or recycled construction waste materials, addressing issues of disposal and environmental pollution. From the existing literature, it can be concluded that geopolymers are characterized by better resistance to high temperatures compared to ordinary Portland cement, and with proper composition design, they can achieve equal or superior mechanical properties to conventional cement. This paper focuses on different types of precursors that can be applied to produce geopolymers and, based on a literature review, determines which geopolymers, depending on the precursor from which they are made, develop the best properties when exposed to elevated temperatures. It is concluded that geopolymers based on fly ash most frequently exhibit the smallest decrease in strength and structural integrity. Good results can also be achieved with metakaolin, slag, and various ceramic waste materials, provided that the composition is carefully designed and optimized.

**Key words:** Geopolymer, high temperature, slag, fly ash, construction waste, red mud

---

**SADRŽAJ**

<b>ZAHVALE</b> .....	<b>i</b>
<b>SAŽETAK</b> .....	<b>ii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>iii</b>
<b>SADRŽAJ</b> .....	<b>iv</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. METODE I TEHNIKE RADA</b> .....	<b>3</b>
<b>3. PROCES GEOPOLIMERIZACIJE</b> .....	<b>4</b>
3.1. Utjecaj omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	9
3.2. Utjecaj $\text{CaO}$ i $\text{R}_2\text{O}$ ( $\text{R} = \text{Na}^+$ ili $\text{K}^+$ ) .....	11
3.3. Utjecaj alkalnog aktivatora.....	13
3.4. Utjecaj omjera tekućih i krutih sastojaka .....	16
3.5. Utjecaj finoće mliva.....	17
3.6. Utjecaj uvjeta njege .....	18
<b>4. IZLAGANJE GEOPOLIMERA VISOKIM TEMPERATURAMA</b> .....	<b>20</b>
4.1. Utjecaj $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ omjera na svojstva na povišenim temperaturama .....	24
4.2. Toplinska stabilnost ostvarena ovisno o tipu alkalnog aktivatora .....	25
4.3. Primjena geopolimera otpornih na visoke temperature.....	25
<b>5. PREKURSORI</b> .....	<b>27</b>
5.1. Uloga prekursora u procesu geopolimerizacije.....	27
5.2. Vrste prekursora .....	28
5.2.1. Metakaolin .....	29
5.2.2. Zgura .....	31
5.2.3. Leteći pepeo.....	33
5.2.4. Otpadni keramički materijali.....	35
5.2.5. Pepeo drvene biomase.....	37
5.2.6. Ostale vrste prekursora.....	39

---

5.3.	Usporedba svojstava geopolimera koji se izlažu visokim temperaturama .....	42
5.4.	Diskusija .....	51
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>53</b>
	<b>POPIS LITERATURE .....</b>	<b>55</b>
	<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>66</b>
	<b>POPIS TABLICA.....</b>	<b>67</b>

## 1. UVOD

Geopolimeri, poznati i pod nazivima alkalno-aktivirani materijali, alkalno-aktivirani cement, geocement, amorfni alkalni alumosilikati i drugi, u posljednja dva desetljeća sve više razvijaju kao održiva zamjena za običan Portland-cement [1], [2], [3]. Riječ „geopolimer“ prvi je put spomenuo prof. Joseph Davidovits [4], francuski znanstvenik, kako bi opisao anorganski polimer koji je nastao procesom polikondenzacije alumosilikata, a danas se pojam koristi za opis alumosilikatnih materijala nastalih aktivacijom sirovih produkata bogatih alumijevim i silikatnim oksidima u prisutstvu visoko-alkalnog medija [5].

Kao sirovi materijali, poznati pod nazivom prekursori, mogu se koristiti različiti proizvodi nastali kao nus-produkti u industriji ili recikliranjem građevinskog otpada, pod uvjetom da sadrži dovoljne količine  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neki od mogućih prekursora su metakaolin, leteći pepeo, zgura iz visokih peći, crveni mulj te različiti otpadni materijali koji se samelju i koriste u praškastom obliku poput praha otpadne opeke, crijepa i betona. Navedeni se materijali u različitim istraživanjima često kombiniraju kako bi se ostvarili ciljani omjeri pojedinih oksida prekursora i time postigla zahtijevana svojstva konačnog materijala [2], [6], [7]. Za proces geopolimerizacije važno je da prekursori imaju pucolansku reaktivnost te svojstva produkata ovise o svojstvima sirovih materijala koji ulaze u reakciju kao što su amorfnost, kemijski sastav i omjeri prekursora te pH vrijednost i kombinacija odabranih alkalnih aktivatora [7], [8]. Kao alkalni aktivatori najčešće se koriste natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ), kalijev hidroksid ( $\text{KOH}$ ) i natrijev silikat poznat i pod nazivom vodeno staklo ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Mogu se koristiti zasebno, no češće se koriste u kombinacijama s različitim omjerima i različitim molaritetom, koji se varira kako bi se dobila zahtijevana svojstva materijala [7].

Geopolimeri su se pokazali kao uspješna zamjena za cement jer postižu jednaka ili bolja mehanička i trajnosna svojstva od standardnih betona uz 50-80% manje emisije  $\text{CO}_2$ . Također, u Europskoj se uniji generira više od 800 milijuna tona građevinskog otpada godišnje u te se zbog toga javlja velika potreba za njegovom prenamjenom. Upotreba nus-proizvoda industrije i otpadnih građevinskih materijala u obliku prekursora za izradu geopolimera predstavlja održivo rješenje u vidu uštede energije prilikom pripreme materijala, niže  $\text{CO}_2$  emisije te smanjenja troškova i zagađenja prilikom odlaganja otpada.

Ograničenje u primjeni predstavlja činjenica da se zahtijevana svojstva uglavnom postižu njegovom na visokim temperaturama (uglavnom više od  $60^\circ\text{C}$ ) kako bi se ranije potakla geopolimerizacija i što prije postigla ciljana čvrstoća, a to otežava in-situ primjenu te predstavlja dodatan utrošak energije što nije u skladu s načelima održivosti. Također, osim preporuka, trenutno ne postoji standardizirana metoda za izradu mješavine geopolimera, a zbog varijacija prisutnih u kemijskom sastavu pojedinog materijala potrebno je optimizirati sastave kako bi se mogla ostvariti dobra svojstva uporabom materijala dostupnih na lokalnom tržištu [2], [8], [9].

Kao što je već spomenuto, geopolimere karakterizira dobra otpornost na visoke temperature i stoga se mogu koristiti kao elementi za pasivnu zaštitu od požara, toplinsko-izolacijski materijali, geopolimerni betoni za pohranu toplinska energije i vatrostalne obloge [7], [10]. Naspram tradicionalnih keramičkih kompozita, imaju prednost zbog niže temperature proizvodnje, ne-toksični su i ne stvaraju dim, imaju dobru otpornost na eksplozivno pucanje (eng. spalling) i stvaranje pukotina [11]. Većina dosad provedenih istraživanja usredotočena je na geopolimere načinjene od letećeg pepela, zgure iz visokih peći te metakaolina, a sve se više istražuju i materijali na bazi praha građevinskog otpada za upotrebu na visokim temperaturama [12], [13], [14].

Istraživanje prikazano u ovom diplomskom radu usredotočeno je na pregled literature vezane uz geopolimere načinjene od različitih prekursora koji nastaju kao nusproizvodi neke industrije ili materijala koji se mogu samljeti i ponovno upotrijebiti nakon rušenja građevina kako bi se izbjegla uporaba cementa. Cilj istraživanja je na temelju pregleda literature donijeti zaključak o tome s kojim vrstama prekursora nastaju geopolimeri stabilni nakon djelovanja visokih temperatura.

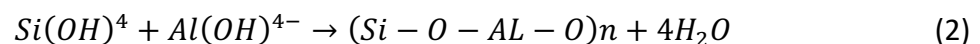
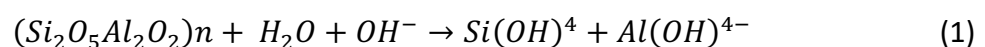
## 2. METODE I TEHNIKE RADA

U ovom su radu korišteni podaci iz znanstvenih članaka i knjiga vezanih uz proces geopolimerizacije i svojstva geopolimera za čiju su se izradu kao sirovine koristili otpadni materijali nastali kao nus-proizvodi u industriji ili mljevenjem građevinskog otpada. Literatura se pretraživala u bazi podataka „Web of Science“ te pomoću tražilice „Google Scholar.“ Podaci su se pretraživali pomoću ključnih riječi „geopolimeri“, „izlaganje visokim temperaturama“, „zgura“ i slično.

Nakon što su prikupljeni podaci, opisan je proces geopolimerizacije te procesi koji se općenito odvijaju pri izlaganju različitih geopolimera povišenim temperaturama. Na temelju pregleda literature izrađena je tablica 5. koja sadrži podatke iz članaka vezanih uz rezultate ispitivanja geopolimernih pasta na bazi različitih prekursora nakon izlaganja visokim temperaturama. Na temelju usporedbe podataka iz tablice 5. donio se zaključak o tome koji geopolimer ovisno o vrsti prekursora posjeduje najbolja svojstva prilikom izlaganja povišenim temperaturama.

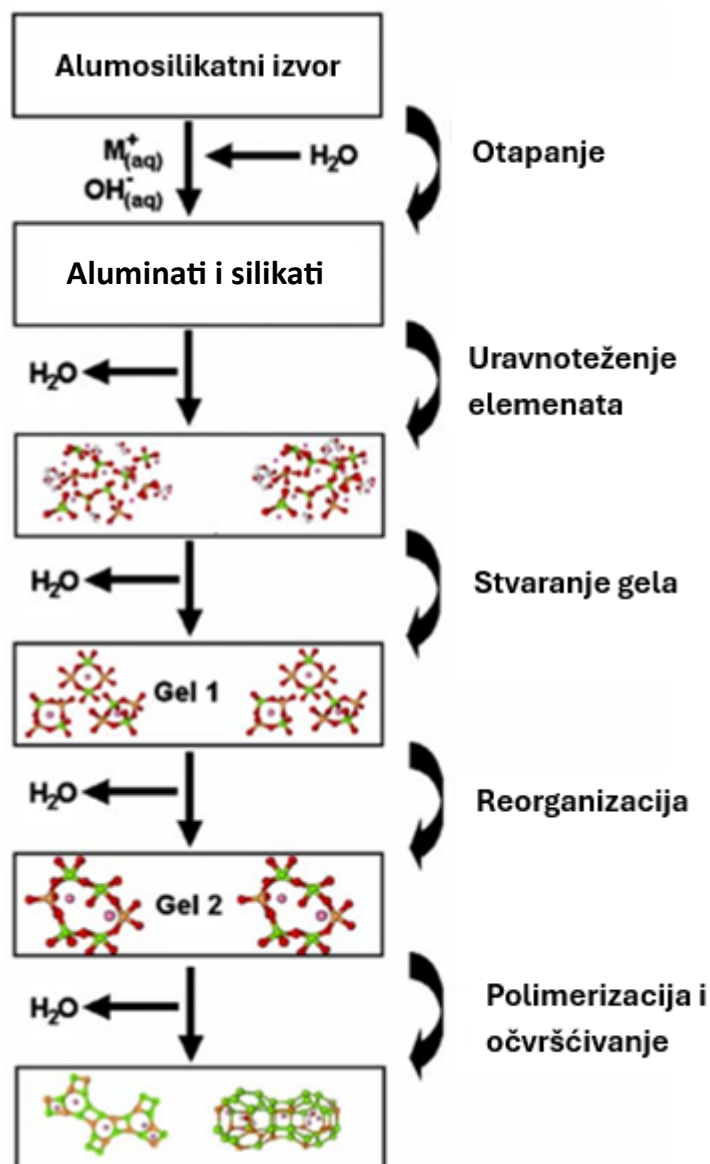
### 3. PROCES GEOPOLIMERIZACIJE

Geopolimerizacija je egzotermni proces tokom kojeg alumosilikatni prekursori reaguju s alkalnim aktivatorom čime nastaju anorganski spojevi, odnosno trodimenzionalni Si-O-Al-O lanci. Prilikom reakcije alkalnih aktivatora i prekursora, kad je proces još u tekućoj fazi, istovremeno se odvija više procesa zbog većeg broja komponentni koje su dostupne ovisno o vrsti prekursora i alkalnog aktivatora zbog čega se proces geopolimerizacije može smatrati kompleksnijim od hidratacije običnog betona [8], [15]. Iako proces nije potpuno jednak za sve kombinacije prekursora i alkalnih aktivatora, uglavnom se može podijeliti u 4 faze. Dvije glavne faze prema Glukhovskom [16] su stvaranje gela dehidratacijom saturiranih alumosilikata kako bi nastao oligomerni gel te rekonstrukciju u kojoj se oligomerni gel preraspoređuje u konačnu strukturu. Detaljniju podjelu na 4 faze uveo je Davidovits [17] te je ona uglavnom prihvaćena i eventualno modificirana kod ostalih autora [7], [8]. Tokom prve faze, koja započinje direktnim kontaktom alkalnog aktivatora i prekursora, dolazi do otapanja čvrstog izvora alumosilikata čime se raskidaju Al-O i Si-O veze prekursora te oslobađaju silikati i aluminati koji formiraju tetraedalne monomere. Time započinje stvaranje gel-formacije. Slijedi faza polikondenzacije prilikom koje tetraedalni monomeri otpuštaju vrlo reaktivne  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  ione koji međusobno reaguju, reorijentiraju se te na taj način tvore  $SiO_4$  i  $AlO_4$  oligomere. Dostupni silikati također mogu potjecati i iz alkalnog aktivatora. Oligomeri se organiziraju u trodimenzijske alumosilikatne strukture (-Si-O-Al-O-) koje uglavnom tvore amorfni geopolimerni gel (alumosilikatno vezivo), a mogu tvoriti i zeolitne kristale. U sljedećoj fazi dolazi do reorganizacije nastale gel strukture i otpuštanja vode. Voda prilikom prve faze (otapanja) služi kao medij za odvijanje reakcije te potiče daljnje otapanje produkata, no ne sudjeluje direktno u reakciji geopolimerizacije, za razliku od procesa hidratacije kod cementnih betona, već ostaje zarobljena u porama gel strukture te se u trećoj fazi otpušta procesom dehidracije [1], [7], [18], [19]. Navedeni procesu su prikazani u jednadžbama (1) i (2): [8]



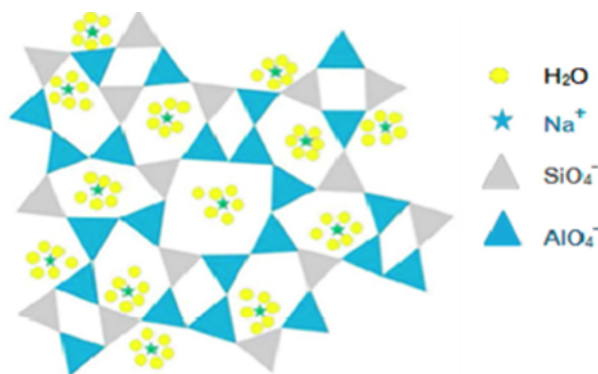
Otpuštanje vode rezultira očvršćivanjem geopolimera što predstavlja posljednju fazu geopolimerizacije prilikom koje se čestice dodatno povezuju i reorganiziraju u konačne, trodimenzionalne amorfne do polu-kristalne strukture [1], [18]. Shematski prikaz procesa geopolimerizacije prikazan je na slici 1.





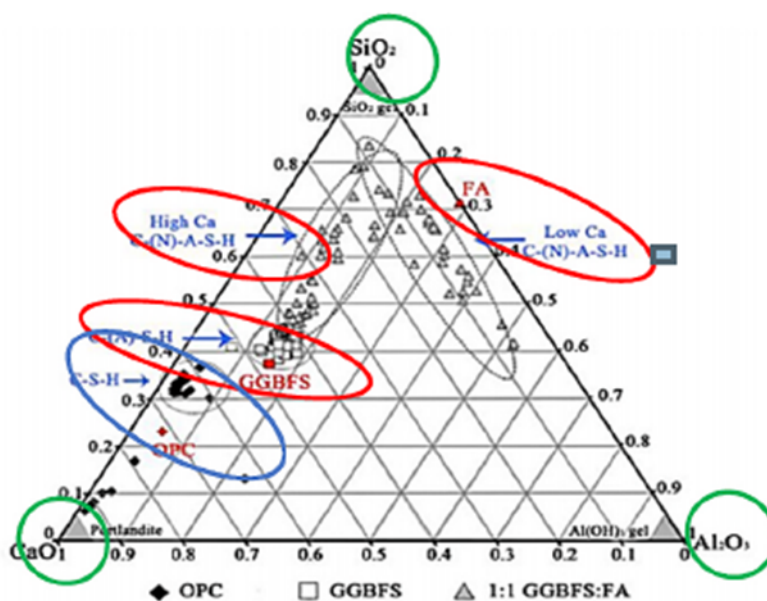
Slika 1. Shematski prikaz procesa geopolimerizacije [1]

Potrebno je naglasiti da je prikaz procesa geopolimerizacije na slici 1. pojednostavljen te da se navedeni procesi otapanja, stvaranja gela, polikondenzacije i očvršćivanja odvijaju istovremeno [1], [19]. Na slici 2. dan je shematski prikaz trodimenzionalne strukture geopolimera koja nastaje procesom geopolimerizacije i na kojoj se može vidjeti da voda ne sudjeluje direktno u geopolimerizaciji, kao što je ranije navedeno.



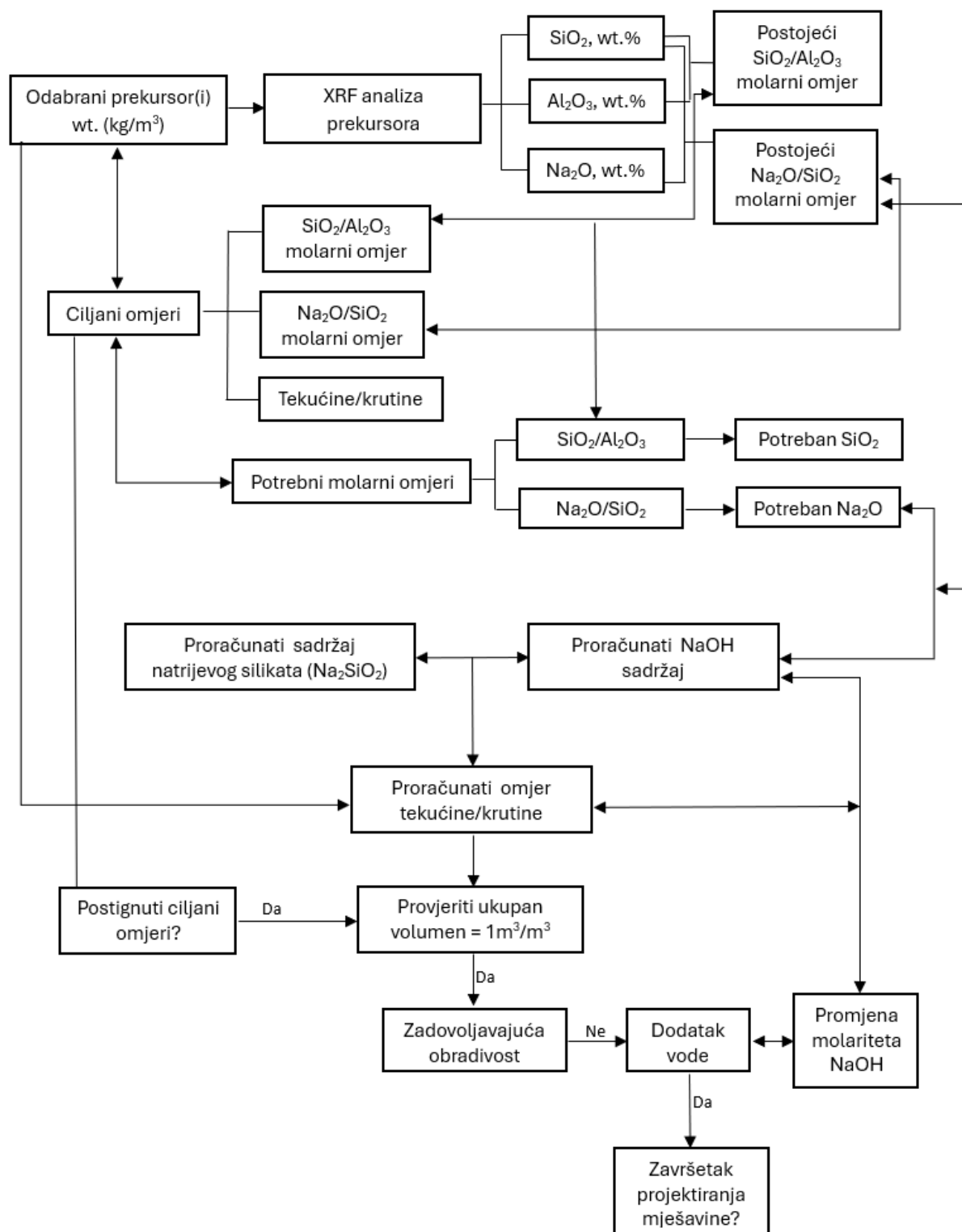
Slika 2. Shematski prikaz structure geopolimera [19]

Konačni produkti koji će se razviti procesom geopolimerizacije ovise o vrsti korištenih prekursora, odnosno njihovom kemijskom sastavu, vrsti alkalnog aktivatora i njihovoj koncentraciji te uvjetima njege poput vremena, temperature i vlažnosti, prilikom proizvodnje geopolimera. Kod prekursora s nižim udjelom kalcija, poput letećeg pepela klase F, gline i opeke, glavni je produkt amorfni (N/K-A-S-H) gel dok kod prekursora s višim udjelom kalcija, kao što je zgura i leteći pepeo klase C, glavni produkt reakcije su kalcij-alumosilikat-hidrati (C-A-S-H) sličnji C-S-H gelu u standardnim betonima [1], [20]. Na slici 3. dan je prikaz gelova koji nastaju ovisno o kemijskom sastavu korištenog prekursora s obzirom na tri najvažnija oksida u procesu geopolimerizacije ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$ ). Kratice na dijagramu označavaju sljedeće: GGBFS – granulirana zgura iz visokih peći, FA – leteći pepeo, High Ca – visoki udio Ca, Low Ca – nizak udio Ca te OPC – običan Portland cement.



Slika 3. Konačni gelovi formirani ovisno o kemijskom sastavu prekursora [8]

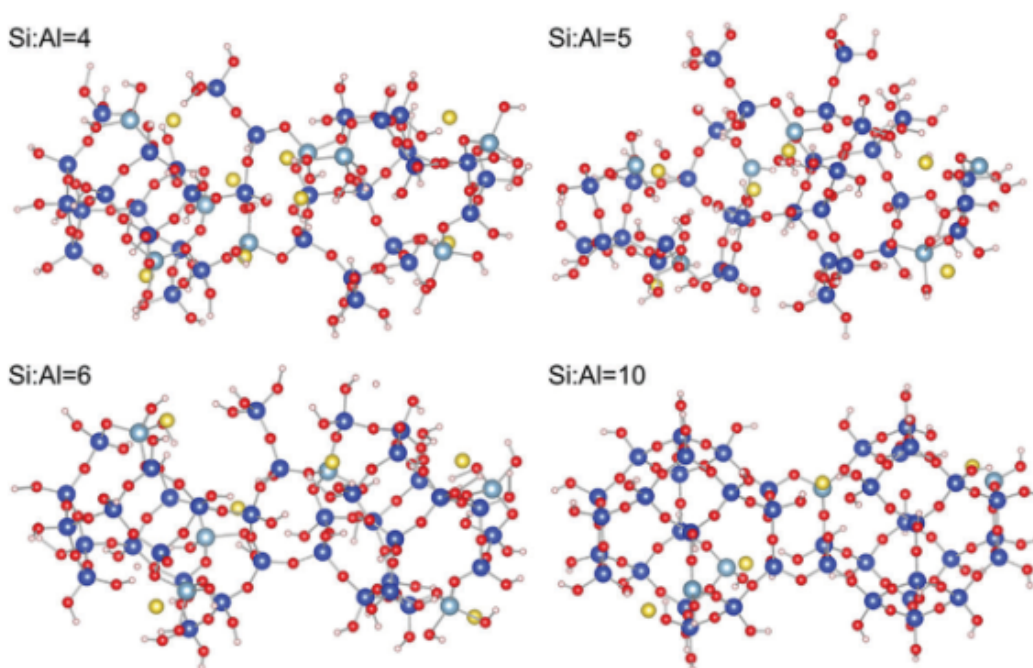
Na slici 4. prikazana je shema (algoritam) za pomoć pri projektiranju geopolimerne mješavine. Na njoj su navedeni najvažniji oksidi i parametri koji utječu na brzinu odvijanja procesa geopolimerizacije i svojstva nastalih geopolimera. Navedeni oksidi ovise o mineralnom sastavu prekursora te vrsti i koncentraciji alkalnog aktivatora. Ostali važni parametri koji utječu na odvijanje geopolimerizacije su veličina čestica prekursora, uvjeti njege te vodo-vezivni omjer [21]. Njihov će utjecaj biti detaljno objašnjen u narednim poglavljima.



Slika 4. Algoritam za projektiranje sastava geopolimera [22]

### 3.1. Utjecaj omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Molarni omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , određen kemijskim sastavom korištenih prekursora i alkalnog aktivatora te njegovom koncentracijom, utječe na tijek procesa geopolimerizacije te na mehanička, fizikalna i mikrostrukturalna svojstva nastalih produkata [23], [24], [25]. Tip i struktura nastalih geopolimera određen je  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjerom koji može poprimiti vrijednosti od 1 do 300. Ako je omjer  $< 3$ , geopolimer će razviti 2D strukturu i veću mogućnost savijanja, a s porastom omjera formira se 3D mreža te se povećava krhkost produkta reakcije [7]. Na slici 5. prikazana je struktura geopolimera formirana ovisno o  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjeru, na slici skraćeno označenom kao Si/Al omjer.



Slika 5. Struktura geopolimera ovisno o Si/Al omjeru [7]

Važno je naglasiti da se najbolja svojstva geopolimera postižu kad su odabrani optimalni  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjeri što ne ovisi samo o kemijskom sastavu prekursora već i o njegovoj amorfности te o vrsti i koncentraciji alkalnog aktivatora jer ti parametri određuju kolika će se količina Si i Al iona osloboditi iz prekursora kako bi mogli reagirati u procesu reakcije [15], [26]. Oslobođeni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  ioni tvore osnovne gradivne jedinice geopolimera,  $-\text{Si}-\text{O}-\text{T}-\text{O}-$  lance (pri čemu je T uglavnom Al ili Si ion) koje se međusobno povezuju u složenije geopolimerne strukture. Veće količine Al iona obično uzrokuju povećanu reaktivnost prekursora u ranoj fazi geopolimerizacije jer se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otapa brže od  $\text{SiO}_2$ . Zbog toga je u ranijim fazama gel struktura bogata Al-O-Al vezama koje su slabije stabilnosti od Si-O veza [19], [21], [27], [28]. U kasnijim fazama, kad se oslobodi više  $\text{Si}^{4+}$  iona, nastaju stabilne Si-O-Si ili Si-O-Si veze.  $\text{SiO}_2$  je zaslužan za razvoj viših čvrstoća kod geopolimera te predstavlja područja nukleacije pri stvaranju geopolimera pa se

oslobađanjem veće količine takvih iona stvara više stabilnih produkata geopolimerizacije što doprinosi porastu čvrstoće [19], [21], [29], [30].

Potrebno je naglasiti da se kontinuiranim porastom količine  $\text{SiO}_2$  neće nužno razviti najbolja mehanička svojstva, već je potrebno ostvariti optimalne količine silikatnih lanaca i alumosilikatne mreže odabirom optimalnog  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera. Optimalni  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer se za pojedinu vrstu prekursora i aktivatora određuje eksperimentalno te se prilikom projektiranja mješavine zadaju ciljani omjeri kako bi se postigla zahtijevana svojstva u svježem i očvrnulom stanju [22], [31]. Inicijalni omjer se obično proračunava iz rezultata dobivenih nakon provođenja XRF analize (metoda rendgenske fluorescencije) prekursora, no taj omjer ne ostaje konstantan tokom procesa geopolimerizacije [14], [21]. Previsok omjer ukazuje na postojanje prevelike količine  $\text{SiO}_2$  u sustavu uzrokuje veću količinu neizbalansiranih  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4^-$  i  $\text{Na}^+$  iona, a time se smanjuje stabilnost gel-matrice. Također, ako je prisutna velika količina Si iona, oni naglo stvaraju veliku količinu produkata koji tada usporavaju kretanje i aktivaciju čestica koje još nisu reagirale čime se proces geopolimerizacije usporava te nastaju produkti povećane poroznosti i nižih čvrstoća [31], [32]. S druge strane, kod nižeg  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer od optimalnog aluminij tvori  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  monomere umjesto vezanja u stabilne alumosilikatne lance koji grade geopolimere [21], [30], [33]. Pri optimalnom omjeru nastaje velika količina stabilnih Si-O-Si veza te silikati koji se ne vežu mogu ostvariti pozitivan učinak na čvrstoću djelujući kao dodatno ojačanje zbog jake površinske veze koju njihove čestice ostvaruju s okolnim vezivom [34]. Članak [23] može poslužiti kao primjer optimizacije  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera. U tom primjeru izrađeno je 5 različitih mješavina u kojima se varirao navedeni omjer te su na uzorcima provedena mikrostrukturalna ispitivanja te izmjerene čvrstoća i gustoća. Iz rezultata se moglo zaključiti kako se povećanjem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera povećava i količina faze koja nije reagirala, a time se smanjuje tlačna čvrstoća, kao što je zamijećeno kod uzorka s omjerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,15$  kad je čvrstoća bila manja nego kod prethodnog manjeg omjera od 1,90. Kod omjera od  $\leq 1,40$  struktura se sastoji od velike količine povezanih pora i faze koja nije reagirala ili produkata koji nisu stabilni, a homogena struktura nastaje kod omjera  $\geq 1,65$ . Prema tome je odabran optimalan omjer u granicama od 1,65 do 1,90. U članku se navodi i važnost alkalnog aktivatora koji sadrži Si ione. Pošto se na početku reakcije brže oslobađaju ioni aluminija, alkalni aktivator može predstavljati važan izvor silicijevih iona koji ulaze u reakciju i stvaraju stabilne veze inkorporirajući slobodne aluminijeve ione u Si-O-Al lance.

Zbog utjecaja na razvoj strukture, omjer Si i Al iona može biti dobar pokazatelj svojstava koja će karakterizirati nastali geopolimer, a prema tome se mogu odrediti i potencijalne primjene geopolimera. U članku [35] preporučeno je u kojim se oblicima geopolimeri mogu koristiti ovisno o njihovom Si/Al omjeru, te je podjela dana u tablici 1. preuzetoj iz istog članka.

**Tablica 1. Uporaba geopolimernih materijala ovino o Si/Al omjeru [35]**

Si/Al omjer	Upotreba
1	- Opeka - Keramika - Zaštita od požara
2	- Cementi i betoni s niskim CO <sub>2</sub> - Pohrana radioaktivnog i toksičnog otpada
3	- Kompoziti od stakloplastike za zaštitu od požara - Oprema za lijevanje - Vatrootporni kompoziti, 200 – 1000°C - Alati za obradu titana u aeronautici
> 3	- Industrijske brtve, 200 - 600°C - Alati za obradu SPF aluminija u aeronautici
20 – 35	- Kompoziti od vlačana otporni na požare i toplinu

### 3.2. Utjecaj CaO i R<sub>2</sub>O (R = Na<sup>+</sup> ili K<sup>+</sup>)

U ovom će poglavlju biti objašnjena uloga Ca i Na ili K iona koji utječu na formiranje C-A-S-H i N-A-S-H gela koji također nastaju kao produkti geopolimerizacije. U naslovu poglavlja se navodi R<sub>2</sub>O, pri čemu R predstavlja Na<sup>+</sup> ili K<sup>+</sup> ion, no kako se u većini članaka kao alkalni aktivator koristi NaOH i Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (vodeno staklo), dalje ćemo u ovom poglavlju spominjati samo Na<sub>2</sub>O kako bi objasnili ulogu alkalnog aktivatora i koncentracije Na<sup>+</sup> iona naspram ostalih iona koji se su prisutni u geopolimernom sustavu tokom reakcije [36]. Članak [37] proučava kompatibilnost N-A-S-H i C-A-S-H gelova koji često koegzistiraju u strukturi geopolimera. Prisutnost Ca iona ili može modificirati N-A-S-H gel, dok pH uvjeti imaju utjecaj na stabilnost C-S-H i C-A-S-H gelova, no navodi se da uvjeti pri kojima dolazi do modifikacija još uvijek nisu točno definirani.

Tokom alkalne aktivacije iz kalcijevog oksida (CaO) se oslobađaju Ca<sup>2+</sup> kationi koji reagiraju sa slobodnim Al i Si ionima tvoreći amorfnu C-A-S-H ili C-S-H gelove. Oni pridonose porastu čvrstoće time što dodatno zgušnjavaju matricu geopolimera, a formiraju se kad se koriste prekursori s visokim udjelom CaO u sastavu, kao što je zgura iz visokih peći [15], [32], [38]. Kada je prisutan u optimalnim količinama, Ca<sup>2+</sup> djeluje kao ion za balansiranje naboja i potiče formiranje C-S-H gela, što rezultira gušćom mikrostrukturom i povećanom čvrstoćom. Također stvara dodatna mjesta nukleacije, ubrzavajući razvoj strukture geopolimera [32], [33]. Prisutnost Ca<sup>2+</sup> u prevelikim količinama može imati negativan utjecaj na strukturu geopolimera. Slobodni Ca<sup>2+</sup> ioni u kratkom vremenu reagiraju sa [SiO<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> grupama te se naglo formiraju velike količine C-S-H gela koji otežavaju daljnju geopolimerizaciju čemu je posljedica razvoj niže čvrstoće [32]. Također, Ca ioni sudjeluju u formiranju kalcijeva hidroksida (Ca(OH)<sub>2</sub>), nestabilne strukture koja prilikom atmosferske karbonatizacije ekspandira čime se

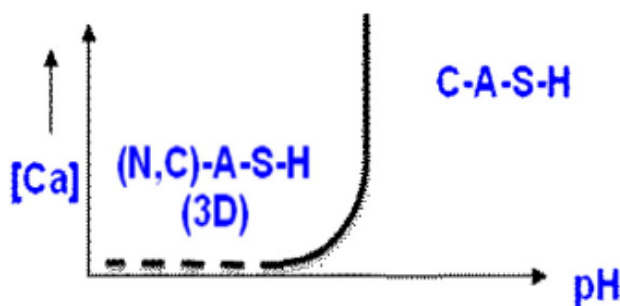
degradira struktura geopolimera [14], [21]. Prilikom nastanka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se troše slobodni  $\text{OH}^-$  ioni, a time se smanjuje i alkalnost otopine te se usporava otapanje ostalih oksida potrebnih za nastanak alumosilikatne mreže što usporava proces geopolimerizacije i razvoj čvrstoće [27], [39]. U članku [38] su dodatkom zgure geopolimer na bazi praha otpadnih keramičkih materijala ostvarena slabija mehanička svojstva nego dodatkom letećeg pepela. Zgura je u tom slučaju bila bogatija  $\text{CaO}$ , no u toj je mješavini došlo do viška prisutnih  $\text{Ca}^{2+}$  iona te je nastao disbalans između njih  $\text{Al}$  i  $\text{Si}$  iona, što je polučilo formiranjem produkata niže čvrstoće nego sa dodatkom letećeg pepela koji je pridonio razvoju čvrstoće uvodeći dodatne  $\text{Ca}^{2+}$  ione u optimalnoj količini za taj sustav [33]. U člancima [39] i [40] je dodatak zgure u optimalnim količinama poboljšao mehanička svojstva nastalih geopolimera. O oba je slučaja dodan prekursorima koji imaju nizak udio kalcija. U članku [39] se dodao prahu keramičkih otpadnih materijala, za koje se općenito smatra da niska količina  $\text{CaO}$  uz pretežno amorfnu strukturu predstavlja problem u vidu produljenog vremena početka vezanja pa se zahtijeva njega na visokim temperaturama kako bi se potaknula reakcija geopolimerizacije. U tom je slučaju dodatak  $\text{Ca}$  imao pozitivan učinak jer je potaknuo reakciju, skratio vrijeme početka vezivanja i potaknuo razvoj produkata koji su doprinjeli povećanju čvrstoće geopolimera. Sličan je efekt postignut i u članku [40] u kojem je uz N-A-S-H gel razvijen C-S-H gel te je struktura postala homogenija i gušća, a time se povećala i čvrstoća. Bitno je da  $\text{Ca}^{2+}$  bude prisutan u optimalnim količinama kako se ne bi pretjerano smanjila obradivost i geopolimeri prerano počeli vezivati te time postali neupotrebljivi [41].

U poglavlju 3.3. će se detaljnije opisati utjecaj vrste i koncentracije alkalnog aktivatora na svojstva produkata geopolimerizacije, no zbog složenosti procesa i paralelnog nastanka više različitih produkata i u ovom će se poglavlju spomenuti funkcija alkalnih iona prikazanih u obliku  $\text{Na}_2\text{O}$ . U člancima se često navode  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  omjeri kako bi se objasnila uloga koncentracije alkalnih iona zbog njihove uloge oslobađanja  $\text{Al}$  i  $\text{Si}$  iona koji će formirati alumosilikatne mreže [21], [30], [32], [33]. Optimalne količine  $\text{CaO}$  i optimalni  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjeri međusobno su ovisni. O njima ovisi da li će se formirati N-A-S-H, C-A-S-H, C-S-H ili C(N)-A-S-H gel. U slučaju da geopolimer sadrži nisku razinu  $\text{Ca}$ , kao dominantan od navedenih produkata formira se N-A-S-H gel amorfne do polukristalne prirode [31], [38], [42], [43]. Uravnoteženost  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjera potiče bolje otapanje iona iz prekursora zbog jače veze na kontaktu alumosilikatnog gela i ostatka prekursora koji u određenoj fazi još nije reagirao, a time se omogućuje stvaranje stabilne geopolimerne mreže te kompaktnost strukture konačnog produkta te razvoj viših čvrstoća [22], [32], [33]. Smatra se da viši  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  zahtijevaju više  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjere kako bi se osigurala dovoljna količina alkalnih iona da se potakne otapanje alumosilikata i započne geopolimerizacija te kako bi se oslobodile dovoljne količine  $\text{Si}$  i  $\text{Al}$  da se razviju zadovoljavajuće čvrstoće [31], [44]. U primjeru [44] korišten je leteći pepeo sa velikom količinom  $\text{SiO}_2$  te je utvrđeno kako je potreban viši  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjer kako bi se inicirao početak reakcije i razvoj čvrstoće. Previsok  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjer može prouzročiti ubrzati proces geopolimerizacije i smanjiti vrijeme početka vezivanja što je ponekad pozitivan učinak, no također može djelovati negativno uzrokujući stvaranje karbonatnih soli tokom alkalne aktivacije, kao što je spomenuto u prijašnjem ulomku vezanom



za utjecaj koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i što također ukazuje na potrebu za uravnoteženjem svih glavnih oksida koji sudjeluju u građi geopolimera [18], [31], [32], [33].

U članku [37] spomenutom na početku poglavlja, detaljno se proučava stabilnost N-A-S-H i C-A-S-H gelova ovisno o pH vrijednosti sustava (količini  $\text{Na}_2\text{O}$ ) i količini  $\text{Ca}^{2+}$  iona. Koji će gel nastati ovisi o količini Ca i pH vrijednosti, a dijagram koju prikazuje taj odnos je prikazan na slici 6.



**Slika 6. Dijagram za određivanje stabilnosti N-A-S-H gela kao funkcije pH vrijednosti koncentracije Ca iona [37]**

U članku je objašnjeno da je trodimenzionalni N-A-S-H gel u prisutnosti Ca iona stabilan samo pri niskim pH vrijednostima ( $< 12$  pH), no pri višim pH vrijednostima u prisustvu Ca iona dolazi do degradacije N-A-S-H gela i potpuno ga zamjenjuje C-A-S-H gel. Pri nižim pH vrijednostima u prisustvu Ca iona dolazi do zamjene  $\text{Na}^+$  iona  $\text{Ca}^{2+}$  ionom zbog njegove jače polarizirajuće snage u odnosu na metalne  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  ione. Tada nastaju (N,C)-A-S-H sve dok se svi Na ione ne zamijene Ca ionima ili dok se ne istroše svi Ca ioni. U istraživanju su se također miješali već ranije izrađeni C-S-H ili C-A-S-H gelovi s N-A-S-H-om kako bi se ispitala njihova međusobna reakcija te je utvrđeno da N-A-S-H prelazi u C-A-S-H sve dok je se ne dostigne minimalni  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  omjer i maksimalni  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  omjer, nakon čega C-A-S-H i preostali N-A-S-H koegzistiraju u ravnoteži. Kroz ovaj je članak prikazana kompleksnost procesa geopolimerizacije te važnost optimizacije sastava kako bi se postigla određena mikrostruktura, a time i zahtijevana svojstva.

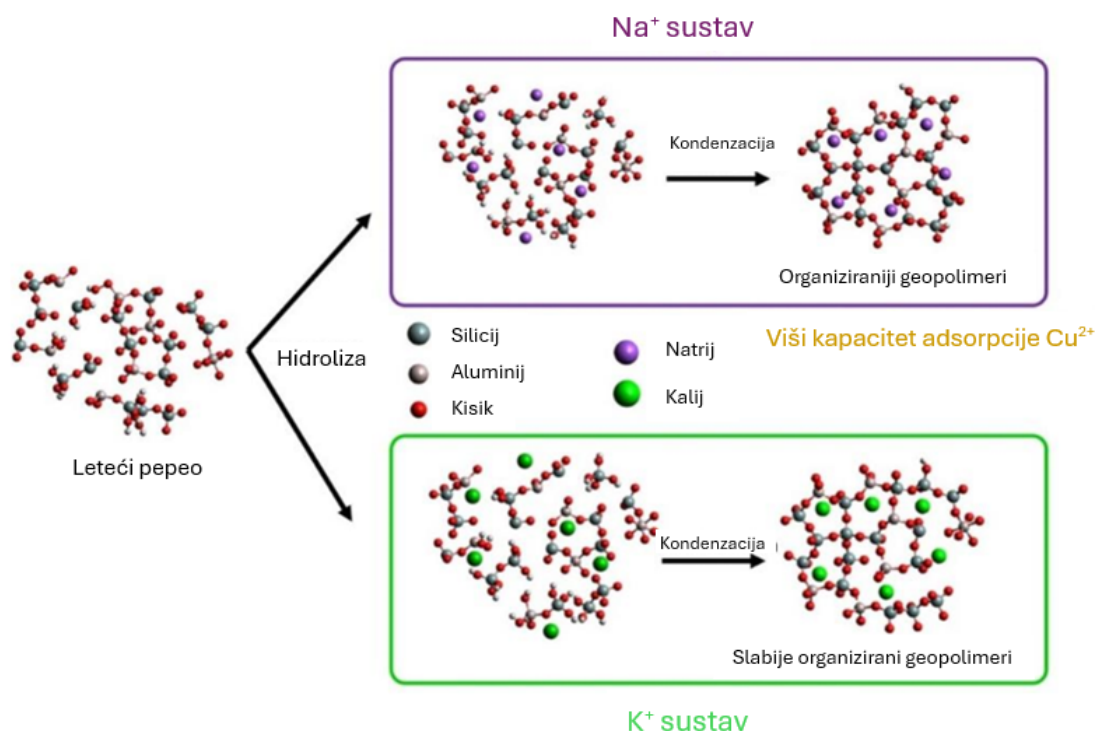
### 3.3. Utjecaj alkalnog aktivatora

Alkalni aktivatori imaju ključnu ulogu u geopolimerizaciji, a najčešće korišteni su natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ) i kalijev hidroksid ( $\text{KOH}$ ), često u kombinaciji s natrijevim ili kalijevim silikatom ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ili  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ). Ovi materijali služe za balansiranje negativnih naboja u geopolimernoj matrici i iniciraju proces otapanja alumosilikata. Njihova koncentracija, molaritet te vrsta i količina prisutnog alkalnog iona izravno utječu na mehanička svojstva i mikrostrukturu geopolimera. Zbog cijene, češće se koristi  $\text{NaOH}$  iako  $\text{KOH}$  u određenim

slučajevima, poput zahtjeva za stabilnosti prilikom djelovanja visokih temperatura, može osigurati bolja svojstva [7], [15], [45], [46].

Prilikom reakcije otapanja geopolimera, oslobađaju se vrlo reaktivni  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  ioni potrebni za stvaranje alumosilikatnih lanaca koji se povezuju u mreže i tvore strukturu geopolimera. Alkalni hidroksidi sudjeluju u procesu oslobađanja navedenih iona kroz proces ionizacije i otapanja. U početnoj fazi geopolimerizacije,  $\text{OH}^-$  ion djeluje kao katalizator te stvara alkalne uvjete u kojima započinje proces otapanja. Tokom ionizacije hidroksidi ioniziraju površinu silanolnih skupina te je taj proces ovisan o razini alkalnosti alkalnih iona, a tokom otapanja  $\text{OH}^-$  grupe putuju kroz rasuti materijal i raskidaju veze siloksana kako bi se formirali polisilikatni anioni te taj dio procesa ovisi o stupnju hidratacije kationa [1], [15], [47]. U formiranom geopolimernom gelu  $\text{Na}^+$  i/ili  $\text{K}^+$  kationi uravnotežuju veze između tetraedalnih Al i Si oligomera i tako djeluju kao strukturno-formirajući ioni [1], [7], [11], [48].

Ovisno o tipu alkalnog aktivatora nastaju, nastali geopolimeri se mogu razlikovati jer  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  ioni imaju različite učinke na njihovu strukturu i svojstva.  $\text{Na}^+$  ioni su manji od  $\text{K}^+$  iona i brže migriraju kroz gel, što omogućuje brže otapanje Si i Al, te se zato smatra da je stupanj hidratacije kationa za  $\text{Na}^+$  veći. Zbog svoje veličine i više gustoće naboja stvaraju kristalne strukture koje su pravilnije organizirane u odnosu na one nastale upotrebom KOH [3], [15], [48], [49], [50]. Za vizualni prikaz odabran je primjer iz članka [51] u kojem je prikazan leteći pepeo zasebno alkalno aktiviran sa NaOH i KOH te se može uočiti pravilnija struktura u slučaju aktivacije sa NaOH. Prikaz je dan na slici 7.



**Slika 7. Mikrostruktura geopolimera načinjenog od letećeg pepela aktiviranog sa NaOH ili KOH [51]**

S druge strane,  $K^+$  ioni imaju veću bazičnost te bi, iako su veći, mogli zbog toga ubrzati proces reakcije. Smatra se da KOH potiče nastanak jačih veza i poboljšavaju stupanj geopolimerizacije, a zbog svoje veličine tvore veće silikatne oligomere za koje se  $Al(OH)_4^-$  grupe preferiraju vezati te time mogu potaknuti brže očvršćivanje i razvoj više tlačne čvrstoće [3], [15], [48], [49], [50]. Osim tipa alkalnog kationa, na svojstva geopolimera utječu i koncentracija alkalnog aktivatora te parametri određeni prilikom projektiranja mješavine, tako da se kombinacijom različitih kombinacija aktivatora i prekursora mogu postići i različita svojstva [14], [30].

Kao što je spomenuto, koncentracija alkalnog aktivatora također predstavlja ključan parametar koji utječe na svojstva geopolimera. Koncentracija se određuje pomoću molariteta otopine NaOH ili KOH. Promjenom molariteta te dodatkom  $Na_2SiO_3$  ili  $K_2SiO_3$  mijenjamo količinu  $Na^+$  i  $K^+$  iona u otopini [52], [53]. Porastom molariteta u sustav se uvodi više  $Na^+$  i  $K^+$  iona čime se ubrzava otapanje alumosilikata, a time i razvoj produkata geopolimerizacije i prirast čvrstoće [62]. Važno je odabrati optimalnu koncentraciju kako bi se osiguralo dovoljno  $Na^+$  i/ili  $K^+$  iona za uravnoteženje negativnih naboja  $SiO_4$  i  $AlO_4$  tetraedara, a da pritom nema prevelike količine prisutnih  $OH^-$  iona. Njihova previsoka koncentracija ubrzava otapanje Al i Si iona iz prekursora te se brže formiraju produkti i geopolimerni gel, a time se smanjuje mobilnost preostalih iona te se usporava daljnja reakcija i odgađa formiranje geopolimera. Također postoji i mogućnost formiranja karbonatnih soli u prisutnosti prevelike količina  $OH^-$  iona uslijed atmosfere karbonatizacije što može uzrokovati eflorescenciju, a posljedično pukotine u geopolimeru i smanjenje konačne čvrstoće [18], [33], [52], [53], [54]. Preniska koncentracija  $OH^-$  iona ponekad nije dovoljna za otapanje svih Al i Si iona pa proces geopolimerizacije ranije završava i ostvarene su niže čvrstoće [18], [52], [53].

Otopinama KOH i NaOH često se dodaje  $Na_2SiO_3$ , poznato i pod nazivom vodeno staklo. Ono se može koristiti i kao samostalni aktivator, no u literaturi su zabilježena slabija mehanička svojstva geopolimera prilikom korištenja vodenog stakla kao jedinog aktivatora [45]. Njegov dodatak u sustav unosi više  $Na^+$  iona, no također i Si ione koji sudjeluju u formiranju alumosilikatne mreže i mogu doprinjeti čvrstoći te ubrzati reakciju geopolimerizacije. Vodeno staklo također djeluje pozitivno time što jača vezu između čestica koje nisu reagirale i nastale geopolimerne matrice te time utječe na razvoj više konačne čvrstoće [62], [69], [77]. Prema podacima iz članka [78], dodatak vodenog stakla poboljšao je svojstva geopolimera jer je nastala struktura bila gušća i homogena zbog dodatka Si iona. Naravno, kao što je spomenuto u ranijim poglavljima, postoje optimalne količine Si iona čijim prekoračenjem nastaju geopolimeri slabijih svojstva ili mješavina naglo očvršćuje i gubi obradivost [69].

Napravljen je pregled literature te je izdvojeno nekoliko primjera kako bi se pokazao utjecaj pojedinog tipa i koncentracije alkalnog aktivatora na određena svojstva geopolimera. Prikaz podataka iz izdvojenih članaka dan je u tablici 2. Iz pregleda literature može se zaključiti da se optimalna koncentracija otopine često mora eksperimentalno odrediti, jer ovisi o više parametara i razlikuje se za svaku kombinaciju odabranih prekursora i alkalnih aktivatora.

Tablica 2. Primjeri u kojima se variraju tip/molaritet aktivatora i rezultati ispitivanja

Ref.	Prekursor	Aktivator	Parametar koji se varira	Rezultati
[42]	Prah opeke od crvene gline	NaOH i/ili Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Molaritet NaOH (2,5-10 M) i dodatak Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Optimalni molaritet je 7M Dodatkom Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> raste čvrstoća Prevelika količina Si iz Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> previše ubrzava vezivanje
[14]	Prah miješanih otpadnih građevinskih materijala	NaOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Molaritet NaOH (8/10/12 M)	8 M – premalo oslobođenih Si i Al 10 M – optimalna koncentracija 12 M – zaostale alkalije ne reagiraju i usporavaju daljnju reakciju
[55]	Prah otpadnih keramičkih materijala	NaOH i/ili KOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Tip alkalnog aktivatora	Najviše tlačne čvrstoće postignute kombinacijom KOH i NaOH
[56]	Leteći pepeo	NaOH i/ili KOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Tip alkalnog aktivatora	Najviša tlačna čvrstoća postignuta kombinacijom KOH i NaOH u određenom omjeru Kad se koristi samo KOH, viša je čvrstoće nego samo sa NaOH jer nastaje gušća struktura
[49]	Leteći pepeo	KOH/NaOH	Tip alkalnog aktivatora	Više čvrstoće kad se koristi NaOH jer nastaju bolje organizirane, kompaktne kristalne strukture
[48]	Sirovi kaolin	NaOH ili KOH i Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Tip i molaritet (4-12 M) alk. aktivatora	Najviše čvrstoće neovisno o molaritetu sa NaOH, optimalno 10 M

### 3.4. Utjecaj omjera tekućih i krutih sastojaka

Omjer tekućih i krutih tvari se može izraziti kao omjer krutina (S) i tekućina (L) te se u tom slučaju tekućinom smatra otopina alkalnog aktivatora uključujući vodu, a također se može izraziti kao omjer vode (W) i veziva (B) te se na taj način utjecaj koncentracije alkalnog aktivatora ne uzima direktno u obzir, no s većom količinom vode koncentracija alkalnog aktivatora je manja [18], [46], [57]. Optimalni se omjeri određuju s obzirom na vrstu prekursora kako bi se osigurale dostatne količine tekućine za močenje površine čestica i otapanje

alumosilikata. Previsoki S/L omjeri mogu pretjerano povećati viskoznost i smanjiti obradivost prilikom čega geopolimeri postaju neupotrebljivi. Za sirove materijale pretežno kristalne faze pogodniji su manji S/L omjeri kako bi se osigurale dovoljne količine aktivatora za otapanje čim veće količine iona. Primjenom optimalnog omjera može se proizvesti materijal ciljanih reoloških i mehaničkih svojstava niske poroznosti i homogene strukture [44], [58], [59]. Odabir optimalnog W/B omjera osigurava optimalne količine vode kako bi reakcija geopolimerizacije neometano tekla te se razvila koherentna struktura i visoke čvrstoće. Prevelika količina vode može uzrokovati pukotine uslijed isušivanja materijala te visok udio pora što negativno utječe na konačne čvrstoće [18], [57], [60].

### 3.5. Utjecaj finoće mliva

Utjecaj finoće mliva, ili veličine čestica, važan je parametar kod izrade geopolimera jer utječe na reaktivnost prekursora, razvoj tlačne čvrstoće i potrebu za određenom količinom alkalne otopine. Sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu te zahtijevaju veću količinu alkalnog aktivatora koji će smočiti površinu svih čestica kako bi se oslobodili Al i Si ioni. Kad su čestice sitnije i u slučaju da je primijenjena optimalna količina i koncentracija aktivatora, reakcija se odvija brže, a nastale su veze jače te se razvijaju više čvrstoće i skraćuje se vrijeme početka vezivanja. Osim o veličini čestice, reaktivnost ovisi i o amorfности prekursora [57], [61], [62], [63]. Ako je u materijalu prisutna velika količina čestica koje nisu reagirale, one se mogu akumulirati i stvoriti slaba mjesta u geopolimeru koja su podložnija nastanku mikropukotina, što posljedično smanjuje konačnu čvrstoću [28].



Slika 8. Utjecaj veličine čestica na njeno otapanje [63]

Na slici 8. može prikazane su čestice letećeg pepela različite veličine te se može uočiti da je sitnija čestica skoro u potpunosti reagirala dok veća čestica ima jezgru koja nije uspjela reagirati te se time oslobađa manje iona Si i Al.

U člancima [64] i [61] kao prekursori su korišteni su otpadni građevinski materijali (keramičke pločice, opeka, beton). Kako bi se takvi materijali koristili, potrebno ih je samljeti, što zahtjeva dodatan utrošak energije prilikom pripreme geopolimera. U oba se primjera pokazalo kako su sitnije čestice reagirale i potpuno se otopile, dok su krupnije čestice reagirale djelomično i ostale ugrađene u strukturu geopolimera. U članku [61] uporabom veće količine sitnijih frakcija postignute su više tlačne čvrstoće, čime je potvrđen važan utjecaj veličine čestica na stupanj do kojeg će se odviti geopolimerizacija i konačne čvrstoće. Pritom treba obratiti pažnju i na održivost proizvodnje te primijeniti optimalnu obradu drobljenjem i mljevenjem materijala u vidu uštede energije [32].

Kako bi se povećala specifična površina čestica koje će sudjelovati u reakciji geopolimerizacije, sirovi se materijali prosijavaju ili ih je potrebno samljeti. Kada se materijali prosijavaju, frakcija koja je odabrana za izradu geopolimera ne mora nužno imati jednak kemijski sastav kao početni materijal, pogotovo ako se koriste različiti miješani otpadni materijali. Kad se svi materijali zajedno samelju, može se pretpostaviti da su kemijska i kristalna struktura ujednačene za sav prekursor, jedino što se nakon mljevenja primjenom visoke energije može dogoditi mala promjena u kristalnoj strukturi na što treba obratiti pažnju [63]. Prednost mljevenja i povećanje specifične površine važna je kod upotrebe keramičkih materijala koji su pretežno kristalne strukture te se teže otapaju u ulaze u reakciju, a smanjenjem veličine čestica može se povećati njihova reaktivnost [20]. Keramički materijali nakon drobljenja obično još uvijek imaju puno veće čestice od letećeg pepela, metakaolina ili zgure te se često prosijavaju prije uporabe, a dodatak navedenih materijala im može poslužiti kako bi se ostvario bolji granulometrijski sastav i kombinacijom krupnijih čestica i onih sitnijih, koje mogu djelovati kao filer, postigla homogena struktura i više čvrstoće.

### 3.6. Utjecaj uvjeta njege

Optimalni uvjeti njege, poput izlaganja povišenim temperaturama tijekom određenog vremenskog razdoblja, mogu značajno povećati čvrstoću geopolimera u usporedbi s njegovom na sobnoj temperaturi. Također, materijali koji sporije reagiraju, poput keramičkih materijala s kristalnim strukturama, mogu brže postići željenu čvrstoću pod ovim uvjetima [32], [39], [57]. Kako se temperatura njege i vrijeme izlaganja povećavaju, ubrzava se otapanje čestica i odvijanje geopolimerizacijskih reakcija, no istovremeno dolazi i do isparavanja vode, što mora biti pažljivo balansirano kako bi se omogućio pravilan razvoj geopolimerne strukture [57]. Zbog ubrzanja reakcije otapanja alumosilikata i ubrzanog stvaranja produkata geopolimerizacije novonastale gel strukture okružuje čestice koje još nisu reagirale te time usporavaju ili sprječavaju njihovu daljnju reakciju, a također prilikom isparavanja vode nestaje medij koji omogućuje mobilnost iona i nastavak reakcije. Zbog toga je čest slučaj da tokom njege imamo nagli porast čvrstoće, no nakon prestanka njege porast se usporava jer je potrebno dulje vrijeme da čestice do kraja reagiraju [63]. Primjenom optimalnih uvjeta njege čestice reagiraju postepeno te kroz dulji period stvaraju čvrste produkte čime nastaje

homogena struktura, dok primjenom previsokih temperatura čestice reagiraju naglo te nastaje nepravilna, porozna struktura a time i geopolimeri nižih čvrstoća. Negativan se utjecaj javlja i kad se geopolimeri njeguju na povišenim temperaturama predugo jer u geopolimernoj matrici može doći do sloma gel-struktura, pretjeranog isušivanja geopolimera te skupljanja što onemogućuje adekvatnu kristalizaciju [39], [63], [65]. Iz navedenih je razloga za pojedinu kombinaciju prekursora i alkalnog aktivatora poželjno eksperimentalno odrediti optimalne temperature i vrijeme njege. U tablici 3. u nastavku će biti navedeno nekoliko primjera u kojima su se određivali optimalni uvjeti njege.

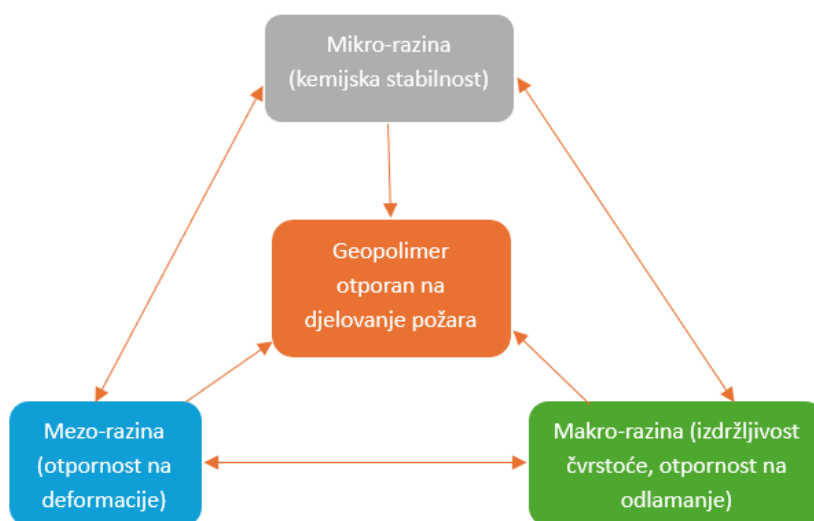
**Tablica 3. Primjeri ispitivanja u kojima se optimiziraju uvjeti njege**

Ref.	Materijali	Uvjeti njege	Zaključak
[66]	Metakaolin + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> i KOH	70/80/90/100°C (24 h)	Optimalna temperatura njege je 80°C, tada se postižu najviše čvrstoće Pretjerano isušivanje Na ≥ 90°C
[65]	Prah otpadne opeke + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> i NaOH	25/50/60/70 /80/90/100°C 1/3/5/7 d	Materijali nisu očvrtnuli na sobnoj temperaturi Porast čvrstoće primjenom povišenih temperatura njege, no nakon određene granice čvrstoća se smanjuje (na 90 ili 100°C ovisno o broju dana) Najviše čvrstoće su ostvarenje tokom njege od 5 d, pri temperaturi od 80 i 90°C
[67]	Leteći pepeo + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> i NaOH	20/40/60/80°C 3/7/14 d	Značajan porast čvrstoće s porastom temperature njege od 20 do 60°C jer pri nižim temperaturama nisu sve čestice reagirale Ovisno o sastavu i trajanju njege, nakon 60°C čvrstoća se smanjuje zbog veće količine CSH gela koji usporava daljnju reakciju
[46]	Zgura + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaOH/KOH	60/80/95°C 1/2/4 d	Najviše čvrstoće (> 65 MPa) postignute njegom na 80°C tokom 4 d (sa 1 i 2 d njege također visoke vrijednosti > 55 MPa) Na 60 i 95°C znatno manje čvrstoće

Dodatkom prekursora koji predstavlja dodatan izvor CaO, poput zgure ili letećeg pepela klase C, mogu se proizvesti geopolimeri bez primjene njege na povišenim temperaturama. U primjeru [68] to se postiglo upotrebom letećeg pepela s dodatkom zgure i pažljivo projektiranim sastavom te su ostvarene čvrstoće od 20 do preko 50 MPa njegom na 23°C, ovisno o sastavu.

#### 4. IZLAGANJE GEOPOLIMERA VISOKIM TEMPERATURAMA

Geopolimeri se u posljednjem desetljeću sve više razvijaju kao zamjena za Portland cement, ne samo zbog smanjenja emisije CO<sub>2</sub>, već i zbog njihovih superiornijih svojstava u pogledu ponašanja na visokim temperaturama [69]. Smatraju se netoksičnima, ne stvaraju dim i otporni su na eksplozivno odlamanje (eng. spalling) do kojeg dolazi zbog visokog tlaka vodene pare kad voda prilikom zagrijavanja ne uspijeva pronaći put iz materijala te uslijed toplinskih naprezanja u materijalu. Pravilnim projektiranjem nastaju geopolimerne strukture koje sadrže veću količinu povezanih pora i time osiguravaju izlazak vodene pare bez pojave velikih naprezanja u materijalu [2], [13], [19], [26]. Također, kod običnih Portland cementnih betona dolazi do dekompozicije Ca(OH)<sub>2</sub> na oko 300-400°C, CaCO<sub>3</sub> se otapa na oko 700°C. Geopolimerima se na tim temperaturama obično također smanjuje čvrstoće kroz djelovanje procesa koji će biti objašnjeni u nastavku ovog poglavlja, ali pritom zadržavaju strukturnu cjelovitost te kod većine nema značajnijih deformacija. Na određenoj visokoj temperaturi, ovisno o kemijskom sastavu korištenog prekursora, kroz procese sinteriranja, transformacije faza i kristalizacije kod geopolimernih materijala čime nastaju kristalne faze koje mogu doprinjeti stabilnosti geopolimera do određene temperature. Time dolazi do ponovnog prirasta čvrstoće što je puno bolje ponašanje naspram običnog cementa i betona koji su nakon izlaganja temperaturama ≥ 800°C potpuno neupotrebljivi [11], [13], [69], [70]. Također, usporedbom geopolimera načinjenih od različitih prekursora i običnog betona nakon izlaganja temperaturama ≤ 1000°C u članku [69] uočeno je da je toplinsko skupljanje kod svih geopolimera bilo manje nego kod betona od običnog Portland cementa, što je također povoljna karakteristika.



Slika 9. Shema s prikazom procesa na mikro-, mezo- i makrorazini structure i utjecaja među njima



Kako bi se ostvarila dobra otpornost na djelovanje visokih temperatura, potrebno je pravilno projektirati sastav geopolimera zbog čega je važno poznavati procese koji se odvijaju na mikro-, mezo- i makrorazini strukture. Ti su procesi povezani i imaju utjecaj jedni na druge te svi utječu na konačno ponašanje i svojstva geopolimera, kao što je shematski prikazano na slici 9 [19]. Prikaz procesa koji se odvijaju na spomenutim razinama makrostrukture dan je u tablici 4. preuzetoj iz rada [71] i napravljenoj na temelju podataka prikupljenih iz članaka [13], [19], [28], [72], [73]. Važno je napomenuti da se ovisno o sastavu mješavine geopolimera te stupnju geopolimerizacije koji je razvijen prije izlaganja povišenim temperaturama geopolimeri mogu različito ponašati prilikom izlaganja visokim temperaturama, no navedeni su procesi uglavnom slični kod većine geopolimera i odvijaju se unutar navedenih temperaturnih područja, no razlikuju se u intenzitetu zbog različitih sastava i struktura.

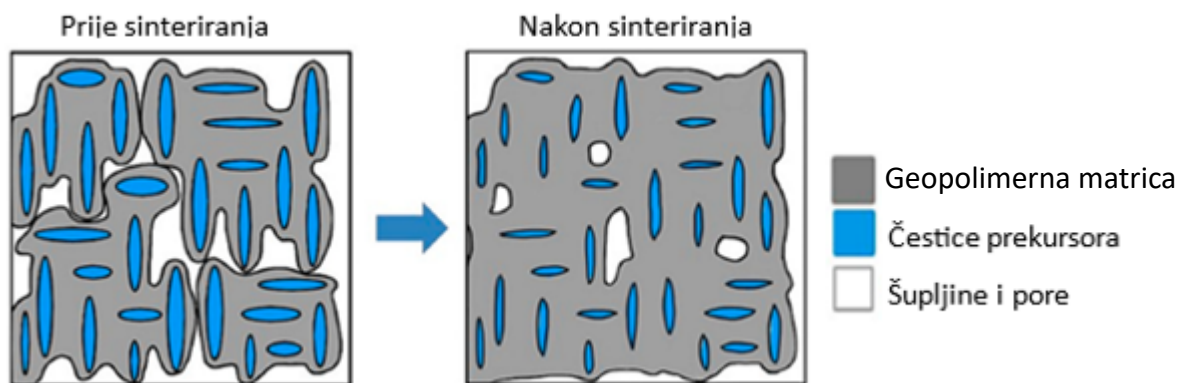
**Tablica 4. Proces koji se odvijaju kod geopolimera pri povišenim temperaturama [71]**

Temperatura	Procesi u materijalu
<b>&lt; 300°C</b>	Oslobađanje i isparavanje vode
Mikrorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>– voda stvara put kako bi izašla iz materijala, nastaje tlak vodene pare u porama materijala</li> <li>– do 100°C: gubitak slobodne vode</li> <li>– 100-300°C: gubitak higroskopski vezane i kristalne vode</li> </ul>
Mezorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>– nastanak mikropukotina (tanje, ponekad se ne vide golim okom)</li> <li>– promjena strukture pora kad tlak vodene pare dosegne maksimalni kapilarni tlak geopolimernog gela</li> <li>– toplinsko skupljanje manjeg intenziteta</li> </ul>
Makrorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>– pad čvrstoće</li> </ul>
<b>300-600°C</b>	Kondenzacija Si-OH i Al-OH grupa, transformacije faza, gubitak vode
Mikrorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 300°C gubitak kemijski vezane vode</li> <li>– dehidroksilacijom alumo-silikat-aluminatne faze uklanjaju se OH ioni iz Al-OH i Si-OH grupa čime se pokreće kondenzacijska reakcija hidroksilnih grupa i formiranje kraćih T-O-T lanaca (T je Si ili Al)</li> <li>– transformacija faza – npr. kvarc prelazi iz <math>\alpha</math>-kvarca u <math>\beta</math>-kvarc pri 537°C</li> <li>– početak omekšavanja gel faze na 500-550°C</li> </ul>
Mezorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>- toplinsko skupljanje</li> <li>- intenzivniji nastanak mikropukotina (kombinacije dehidroksilacije i tlaka vodene pare)</li> </ul>
Makrorazina	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pad čvrstoće</li> <li>- blaga promjena boje uzorka</li> </ul>

<b>550-900 °C</b>	Omekšavanje geopolimera, početak sinteriranja oko 550°C
Mikrorazina	- promijene u mikrostrukturi – viskoznim sinteriranjem stvara se viskozno vezivo koje zapunjava pore i dolazi do zgušnjavanja materijala te stvaranja strukture slične keramici
Mezorazina	- veće termičko skupljanje - smanjenje poroznosti i zaglađivanje površine uzorka - zacjeljivanja pukotina viskoznim sinteriranjem
Makrorazina	- porast/pad čvrstoće – kod različitih sastava geopolimera imamo različite rezultate u temperaturnom području oko 700-900°C: unutar tog područja počinje formiranje stabilnih kristalnih faza pa čvrstoća uglavnom raste porastom temperature, no ponekad su dominantniji procesi koji uzrokuju raspucavanje i gubitak čvrstoće - intenzivnija promjena boje uzorka
<b>800-1000 °C</b>	Sinteriranje, kristalizacija gel faze
Mikrorazina	- formiranje raznih kristalnih faza ovisno o vrsti prekursora, poput mulita, leucita, nefelina ili kalsilita, od kojih je svaka stabilna do određene temperature
Mezorazina	- povećanje veličine pora i ukupnog poroziteta, povezivanje pora
Makrorazina	- poboljšanje otpornosti na visoke temperature - moguć razvoj pukotina, no one uglavnom zacjeljuju - porast čvrstoće
<b>&gt; 1000 °C</b>	Nastavak sinteriranja, taljenje na visokim temperaturama
Mikrorazina	- taljenje kristalnih faza na temperaturama > 1000°C poput nefelina, albita, kalsilita, leucita, mulita i kvarca - ovisno o vrsti sirovog materijala, mogu se proizvesti geopolimeri stabilni do 1400°C
Mezorazina	- zacjeljivanje djela pukotina - povećanje poroznosti [74]
Makrorazina	- promjena boje uzorka - pad čvrstoće na raznim temperaturama ovisno o dominantnim procesima te vrsti i stabilnosti formiranih kristalnih faza

Kao što se može vidjeti iz tablice 4., tokom porasta temperature odvija se nekoliko osnovnih procesa: pojava pukotina, sinteriranje, strukturno preslagivanje i kristalizacija faza. Ovisno o dominantnom procesu mijenjat će se i čvrstoća geopolimera pri određenoj temperaturi. Prilikom evaporacije vode iz pora može doći do zgušnjavanja gel-matrice zbog djelovanja kapilarnog napreznja pri čemu može nastati gušća struktura i narasti čvrstoća, no s druge strane, ako je pritisak vodene pare prevelik ili je u strukturi prisutno premalo povezanih pora, može doći do formiranja pukotina. Navedeni se procesi odvijaju istovremeno te ovisno o sastavu i strukturi geopolimera ovisi koliko će oni utjecati na pad čvrstoće. Nagliji pad čvrstoće

uslijed evaporacije vode se očekuje pri temperaturama od 100 do 300°C, no može se nastaviti do 600°C jer dolazi do promjena u gel-strukturi i do procesa dehidroksilacije tokom kojeg se oslobađaju OH skupine iz Al-OH i Si-OH grupa te dolazi do gubitka kemijski vezane vode. Na temperaturama od 600-1000°C dolazi do procesa viskoznog sinteriranja te, na određenim temperaturama, razvoj kristalnih faza. Kroz proces sinteriranja jačaju veze između čestica, struktura se dodatno progušćuje i homogenizira te može doći do djelomičnog ili potpunog zacjeljivanja pukotina koje su nastale na nižim temperaturama zbog ranije spomenutih procesa [10], [19], [55], [75]. Struktura geopolimera prije i nakon sinteriranja prikazana je na slici 10.

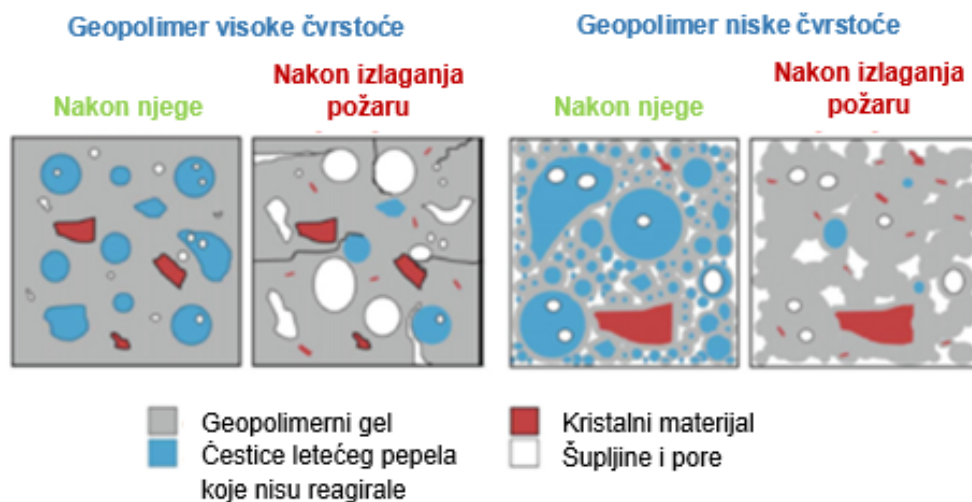


**Slika 10. Struktura geopolimera prije (lijevo) i nakon sinteriranja (desno) [71]**

Prilikom izlaganja geopolimera visokim temperaturama dolazi do transformacije amorfnih i polu-kristalnih faza u nove polu-kristalne i kristalne faze stabilne do određenih temperatura. Ovisno o vrsti prekursora mogu se formirati kristalne faze s talištem na visokim temperaturama stabilne čak do 1400°C. Neke od njih su nefelin, kalsilit, mulit, pirsonit, leucit i albit koji se formiraju na temperaturama > 800°C [13], [19], [69], [76]. Stabilne kristalne strukture pridonose stabilnosti geopolimera, no uz proces kristalizacije na povišenim temperaturama dolazi i do povećanja poroznosti i pojave toplinskih naprezanja unutar materijala što može utjecati na nastanak pukotina i gubitak čvrstoće. Također, raniji početak kristalizacije može ometati nastavak sinteriranja koje u tome slučaju ranije završava te se ne zapunjavaju sve pore u strukturi, što bi možda moglo pozitivno djelovati na razvoj čvrstoće [10], [19], [55], [75].

Svi ovi procesi ovise o sastavu geopolimera te je prema tome potrebno pažljivo projektirati mješavinu kako bi se ostvarila čim bolja svojstva na povišenim temperaturama. Odabirom pravilnih sastojaka i njihovih omjera utječe se na razvoj mikrostrukture, a time i na stabilnost i otpornost prilikom djelovanja visokih temperatura. Na primjer, geopolimeri viših inicijalnih čvrstoća imaju slabiju otpornost prilikom izlaganja povišenim temperaturama jer je njihova mikrostruktura gušća i kompaktnija što pogoduje nastanku pukotina uslijed isparavanja vode i toplinskih naprezanja. Također, zbog visokog stupnja geopolimerizacije, kod njih kasnije dolazi do zacjeljivanja pukotina i prirasta čvrstoće. Poroznija struktura geopolimera niže

inicijalne čvrstoće omogućava izlazak vodene pare bez pojave velikih naprezanja i razvoja mikropukotina [19]. Na slici 11. prikazani su navedeni procesi.



**Slika 11. Mikrostruktura geopolimera visoke i niske čvrstoće prije i nakon izlaganja požarnom opterećenju [19]**

U nastavku će biti objašnjeno kako  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer i odabir određenog tipa alkalnog aktivatora mogu utjecati na svojstva geopolimera prilikom izlaganja visokim temperaturama.

#### 4.1. Utjecaj $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ omjera na svojstva na povišenim temperaturama

Odabirom prekursora najviše se utječe se na  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer koji će biti prisutan u strukturi geopolimera tokom geopolimerizacije i prilikom njegovog izlaganja visokim temperaturama. Primjenom optimalnog  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera omogućuje se odvijanje procesa kristalizacije na visokim temperaturama, a time nastaju stabilne strukture koje doprinose čvrstoći i stabilnosti materijala te je cilj postići kristalizaciju amorfne faze u što većem postotku [13]. Pokazalo se da se upotrebom viših  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera, u granicama optimalnih vrijednosti, postižu bolja svojstva na povišenim temperaturama. Zbog toga se preporuča upotreba prekursora s većom količinom  $\text{SiO}_2$  u sastavu. Pozitivan učinak prilikom izlaganja visokim temperaturama je ostvaren zbog daljnje reakcije Si iona koji možda nisu reagirali prilikom proizvodnje geopolimera te zbog nastanka većih količina stabilnih kristalnih faza poput nefelina i albita. Na taj se način mogu očuvati visoke rezidualne čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama [25], [77]. Prilikom daljnje reakcije Si iona te tokom sinteriranja na visokim temperaturama može doći do skupljanja materijala. Skupljanje ne mora nužno imati negativan učinak, već pri optimalnom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjeru može pridonijeti razvoju homogene, kompaktnije strukture i viših čvrstoća, a ponekad se barem djelomično zacjeljuju ranije nastale pukotine. S druge strane, zbog skupljanja se mogu smanjiti dimenzije pora pa se u materijalu

javlja dodatna naprezanja i pojava mikropukotina [25]. U članku [25] prilikom upotrebe nižih  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera nije došlo do sinteriranja i kao dominantni proces se pojavila pojava pukotina na visokim temperaturama. Pravilnim projektiranjem mješavine mogu se potaknuti ranije navedeni procesi kako bi se umanjio učinak nastanka pukotina uslijed toplinskih ekspanzija zbog kristalizacije ili skupljanja zbog isušivanja i sinteriranja te ostvarile zadovoljavajuće rezidualne čvrstoće.

#### 4.2. Toplinska stabilnost ostvarena ovisno o tipu alkalnog aktivatora

Toplinska stabilnost geopolimera pripisuje se razvoju kristalnih faza stabilnih do određenih temperatura, a u literaturi se navodi da je ta proizvodnju toplinski stabilnih geopolimera pogodno koristiti alkalne aktivatore koji sadrže K-ione [3], [13], [56]. U članku [78] se pozitivan učinak primjene K-baziranog aktivatora objašnjava kroz mogućnost nastanka leucita i hersinita, kristala stabilnih na djelovanje toplinskog opterećenja prema RWS krivulji, dok bi sa upotrebom NaOH nastale faze koje se otapaju na nižim temperaturama (800-970°C). Sličan je učinak postignut i u članku [13] u kojem je upotrebom geopolimera na bazi KOH nastao leucit stabilan do 1500°C, dok bi uporabom NaOH nastao nefelin stabilan do 1100°C.

U članku [79] se uspoređivalo ponašanje geopolimera načinjenih sa mješavinom vodenog stakla sa KOH, NaOH ili njihovom kombinacijom te je uočeno pozitivno djelovanje  $\text{K}^+$  iona koje se pripisalo njegovoj sposobnosti da prilikom nastanka geopolimera potakne stvaranje višeg stupnja geopolimerizacije čime je izrađen geopolimer strukture otporne na djelovanje visokih temperatura. U člancima [56] i [10] se usporedbom različito projektiranih sastava također zaključilo da na povišenim temperaturama najbolje ponašanje pokazuju geopolimeri načinjeni sa aktivatorima koji sadrže K ione jer su zadržali najviše rezidualne čvrstoće, pokazali najmanji gubitak mase te razvili manje pukotina. Također, kad se koristio alkalni aktivator na bazi kalija češće je došlo do sinteriranja i zacjeljivanja ranije nastalih pukotina te porasta čvrstoće zbog zgušnjavanja matrice. Bolje rezultati čvrstoća se pripisuju nižem koeficijentu difuzije  $\text{K}^+$  iona na povišenim temperaturama što uzrokuje više temperature otapanja [56].

#### 4.3. Primjena geopolimera otpornih na visoke temperature

U ranije navedenim primjerima kroz koje se objasnio utjecaj visokih temperatura utvrđen je potencijal geopolimernih materijala za primjenu u obliku pasivne zaštite od požara. Zbog dobre otpornosti na djelovanje visokih temperatura i niske toplinske vodljivosti koja se može postići pravilnim projektiranjem sastava, geopolimeri bi se mogli koristiti u obliku predgotovljenih obloga za zaštitu betonskih elemenata ili čelika od djelovanja visokih temperatura [13], [43]. Do sad je proveden ograničen broj istraživanja vezan za ponašanje geopolimera tijekom i nakon izlaganja povišenim temperaturama, te je iz tog razloga te zbog razlika u sastavu prekursora i alkalnih aktivatora potrebno detaljnije proučiti procese i svojstva

geopolimera prilikom izlaganja povišenim temperaturama kako bi se mogli šire primijeniti u praksi [69].

U člancima [80] i [81] ispituju se svojstva geopolimera na bazi više vrsta letećeg pepela i metakaolina kako bi se proizveli paneli otporni na djelovanje požara. Zaključeno je da kod ni jednog geopolimera nije došlo do odlamanja kao kod cementa, a također je gubitak mase bio manji nakon izlaganja visokim temperaturama do 700°C, a rezidualna čvrstoća viša. U članku [81], najbolja je svojstva nakon izlaganja povišenim temperaturama imao geopolimer načinjen od mješavine metakaolina i letećeg pepela.

U članku [82] se istražuju geopolimeri na bazi letećeg pepela ili zgure koji bi mogli poslužiti kao površinski premaz za zaštitu od požara. Zaključeno je da oba materijala mogu štiti određeni materijal, u ovom ispitivanju šperploču, od djelovanja temperature kroz različite procese. Zgura je alkalnom aktivacijom stvorila geopolimerni i C-S-H gel koji su djelovali kao barijera koja usporava prijenos plinova i topline, a dekompozicija C-S-H na višim temperaturama je imala efekt hlađenja. Alkalnom aktivacijom letećeg pepela nastali su produkti visoke stabilnosti na visokim temperaturama te su pri porastu temperature imale manje strukturnih transformacija od geopolimera na bazi zgure. Oba materijala su pokazala potencijal za namijenjenu primjenu te je preporučeno daljnje istraživanje i razvoj materijala.

U članku [83] su istražena svojstva pjenastih geopolimernih premaza za zaštitu čelika. Geopolimeri su izrađeni na bazi metakaolina i praha silicija kako bi se osigurao visok Si/Al omjer koji je povoljan za razvoj materijala otpornih na visoke temperature. Zaključeno je da su postignuta zadovoljavajuća svojstva s načinjenim materijalom u pogledu zaštite čelika od djelovanja visokih temperatura te da bise materijal mogao koristiti kao toplinska barijera, no prije upotrebe u struci preporuča se napraviti daljnja istraživanja kako bi se utvrdila dugotrajna stabilnost i otpornost na visoke temperature.

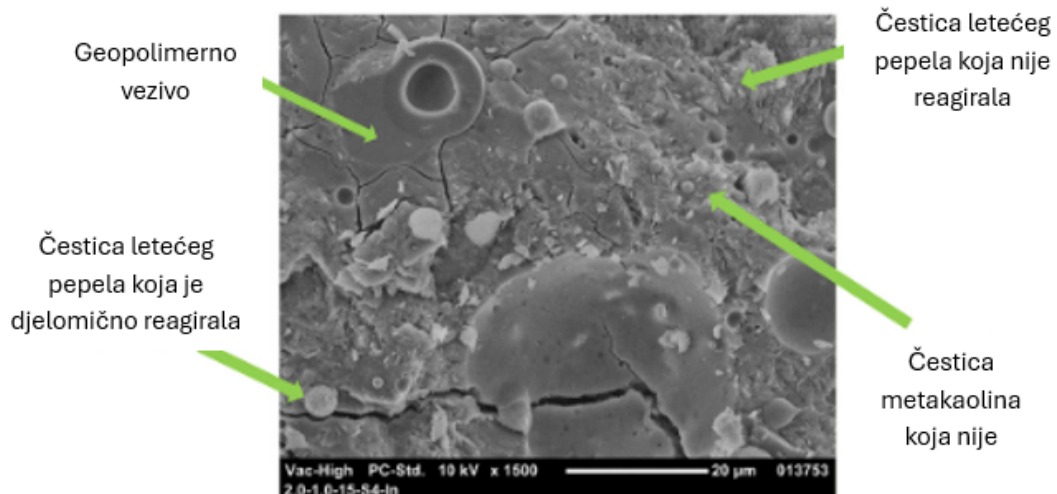
Geopolimeri bi se zbog stabilnosti prilikom djelovanja visokih temperatura mogli koristiti i kao pasivna zaštita za tunelske obloge. U članku [84] su s tom namjenom izrađeni geopolimerni materijali na bazi metakaolina ili FeNi zgure koji bi se mogli upotrijebiti za izradu obloga. Ispitani su na djelovanje toplinskog opterećenja prema RWS krivulji te su oba materijala ostala cjelovita, priljubljena uz beton koji štite i nije došlo do odlamanja, iako je geopolimer na bazi metakaolina razvio pukotine. Materijali su pokazali slična svojstva u vidu zaštite od požara kao i materijali prisutni na tržištu i time je potvrđen njihov potencijal za buduću primjenu, no potrebno je provesti ispitivanja na većim uzorcima.

## 5. PREKURSORI

U ovom će poglavlju biti navedene i opisane različite vrste prekursora koje se mogu koristiti za izradu geopolimera. Tablično će se prikazati podaci iz članaka vezanih uz geopolimere proizvedene od različitih prekursora kojima je utvrđeno ponašanje i svojstva nakon izlaganja povišenim temperaturama. U tablicama će se prikazati ulazni materijali i uvjeti njege primijenjeni pri izradi geopolimera i njihova svojstva ispitana prije i nakon izlaganja povišenim temperaturama kako bi se utvrdilo s kojim prekursorima se postižu najbolja svojstva i stabilnost pri djelovanju visokih temperatura.

### 5.1. Uloga prekursora u procesu geopolimerizacije

Prekursori u procesu geopolimerizacije predstavljaju glavni izvor  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  iona koji služe kao osnovne građevne jedinice polimernih -Si-O-T-O- lanaca (pri čemu je T uglavnom Al ili Si ion) Također, važan su izvor  $Ca^{2+}$  iona koji tvore C-A-S-H i C-S-H gelove. Količina dostupnih  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i CaO te amorfnost prekursora određuju koliko će se ranije navedenih iona osloboditi, a time i koje će novonastale faze prevladavati u geopolimernoj strukturi [7], [14], [85]. Materijali poput zgure, metakaolina i letećeg pepela obično sadrže veći postotak amorfne strukture te će većim djelom reagirati dok su keramički materijali većinom kristalne strukture, no postoje razlike ovisno o njihovom podrijetlu [10], [21]. Na primjer, u članku [43] uspoređuju se svojstva geopolimera načinjenih od praha dvaju različitih otpadnih keramičkih materijala: opeke i keramičkih pločica. Opeka je sadržava veću količinu kristalnih faza poput kvarca, albita, mulita i hematita, te stoga prilikom alkalne aktivacije njenim otapanjem otpuštena manja količina Si i Al iona koji grade alumosilikatne faze za razliku od keramičkih pločica. Zbog tog su razloga uporabom keramičkih pločica ostvarene više čvrstoće. Ako neki geopolimerni materijal ima pretežno kristalni sastav može se kombinirati sa reaktivnijim materijalom poput zgure ili letećeg pepela kako bi nastao geopolimer zadovoljavajuće čvrstoće. Kristalne faze prilikom geopolimerizacije također barem djelomično reagiraju i sudjeluju u procesu geopolimerizacije [33], [43]. Čestice koje ne reagiraju ostaju ugrađene u geopolimernu matricu te također u određenoj mjeri doprinose čvrstoći ovisno o jačini veze između njihove površine i ostatka geopolimernog gela [15], [18].



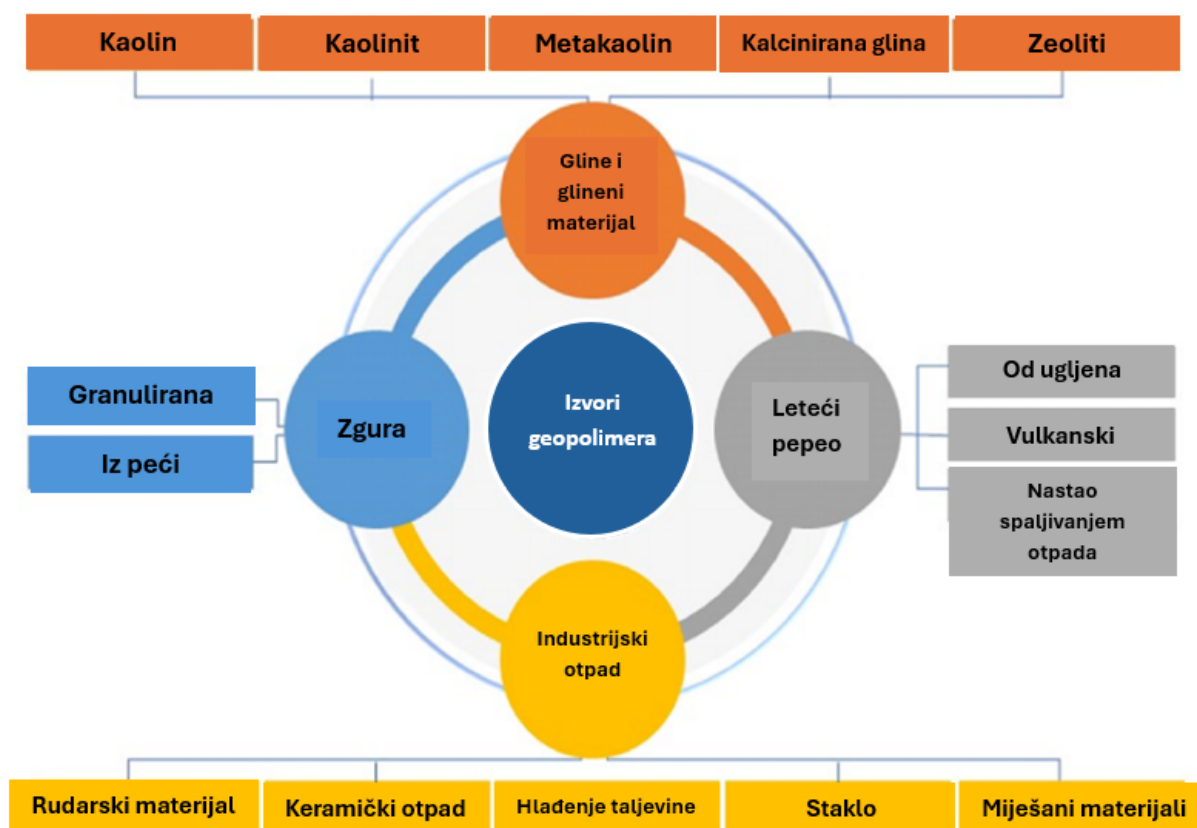
**Slika 12. Mikrostruktura geopolimera na bazi letećeg pepela i metakaolina sa naznačenim fazama [86]**

U primjeru [86] napravljena je SEM (skeniranje elektronskim mikroskopom) analiza geopolimera načinjenog od mješavine metakaolina i letećeg pepela. Na slici 12. prikazana je njihova mikrostruktura. Navedeno je kako su većina geopolimera kompoziti koji se sastoje od nekoliko glavnih faza: čestica prekursora koje nisu reagirale, djelomično reagiranih čestica, novonastalog veziva i nečistoća poput kristalnog kvarca i hematita.

## 5.2. Vrste prekursora

Za izradu geopolimera, kao sirovi ulazni materijali odabiru se materijali koji nastaju kao nusprodukti u industrijskoj proizvodnji poput metakaolina, crvenog mulja, letećeg pepela, zgure i pepela drvene biomase, a također i reciklirani građevinski materijali poput opeke, keramičkih pločica, stakla i betona [7], [14], [26], [87]. Detaljna podjela mogućih sirovih materijala za proizvodnju geopolimera preuzeta je iz članka [26] i prikazana shematski na slici 13. Na shemi su nabrojane sve vrste prirodnih i umjetnih materijala koje se mogu upotrijebiti za proizvodnju geopolimera, no u ovom će radu detaljnije biti prikazani oni koji se najčešće koriste i koji su detaljnije istraženi u vidu otpornosti na požar.





Slika 13. Opća podjela sirovih materijala za proizvodnju geopolimera [88]

Ovisno o mineralnom sastavu prekursora te kombinaciji sa alkalnim aktivatorom određene vrste i molariteta, geopolimeri razvijaju različita svojstva. Važno je da su materijali korišteni kao prekursori bogati  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksidima bi mogli formirati -Si-O-T-O- lance (pri čemu T predstavlja Si ili Al ion). Osim navedenih oksida, važno je da geopolimer posjeduje i dovoljnu količinu CaO kako bi se mogli formirati C-A-S-H i C-S-H gel koji dodatno ispunjavaju strukturu i doprinose razvoju mehaničkih i trajnosnih svojstava geopolimera [14], [15], [20]. Također, kod sirovih je materijala važno poznavati količinu amorfnе faze jer o tome ovisi kolika će se količina Si, Al i Ca iona zapravo moći otopiti i ući u reakciju geopolimerizacije. Pomoću XRD analize (ispitivanje difrakcijom rendgenskih zraka) prekursora i nastalih geopolimera može se utvrditi sadržaj amorfnе faze i kristalnih faza prekursora koji nisu reagirali ili su reagirali djelomično [14]. Kako bi se osigurala optimalne količine navedenih oksida, navedeni se prekursori često međusobno kombiniraju, kao što će biti pokazano u primjerima u poglavlju 5.3.

### 5.2.1. Metakaolin

Metakaolin nastaje zagrijavanjem kaolina na temperaturama 500-800°C, ovisno o čistoći kaolinske gline, a taj se proces naziva kalciniranje. Na slici 14. prikazan je metakaolin.



**Slika 14. Metakaolin [7]**

Reaktivnost metakaolina ovisi o temperaturi pri kojoj se proizvodi. Kada se kaolin zagrijava na temperaturama iznad  $900^{\circ}\text{C}$ , metakaolin postaje slabije reaktivan zbog pretjeranog zagrijavanja tokom kalciniranja kad nastaju manje reaktivne kristalne faze. Kad se koriste optimalne temperature prilikom procesa kalciniranja, u rasponu od  $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ , nastaje metakaolin sa više amorfne faze što je pogodno za proizvodnju geopolimera boljih mehaničkih svojstava [3], [7], [89]. Općenito se smatra da je metakaolin pretežno amorfni materijal [25]. Optimalne temperature koje se koriste pri proizvodnji metakaolina niže su od temperatura pri kojima se vrši kalciniranje klinkera za Portland-cement, pa je s ekološkog stajališta povoljnije proizvesti metakaolin od cementa, no treba uzeti u obzir da se za proizvodnju geopolimera mogu koristiti prekursori poput letećeg pepela koji ne zahtijevaju obradu na visokim temperaturama što je ekološki povoljnija opcija [90].

Zbog čistoće sastava, metakaolin je pogodan sirovi materijal za proizvodnju geopolimera koji će služiti kao „modeli“ za analize kojima se utvrđuju procesi koji se odvijaju na razini mikrostrukture prilikom procesa geopolimerizacije [1], [23]. Pogodan je za proizvodnju geopolimera jer može očvršćivati na sobnim temperaturama te, ovisno o sastavu, tvori geopolimere visokih tlačnih čvrstoća [91]. Iako pokazuju dobra mehanička svojstva na sobnoj temperaturi, prilikom izlaganja povišenim temperaturama skloni su povećanom skupljanju uslijed sušenja i stvaranju pukotina, a ti procesi negativno utječu na mehanička svojstva [92]. U članku [93] je pokazano da se postizanjem ciljanog  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera, koncentracije i optimalne temperature i vremena njege mogu postići visoke čvrstoće geopolimera na bazi metakaolina. Variranjem temperature i vremena njege određeni su optimalni uvjetu pri kojima su postignute 7-dnevne i 28-dnevne tlačne čvrstoće  $> 60\text{ MPa}$  te vlačne čvrstoće  $> 12\text{ MPa}$ . U članku [90] zasebno su proizvedeni geopolimeri na bazi metakaolina i letećeg pepela te su im ispitana svojstva na sobnim i povišenim temperaturama. Za izradu geopolimera na bazi kaolina bila je potrebna veća količina vode zbog veće specifične površine čestica metakaolina. Također, zbog pločaste strukture čestica metakaolina, obradivost geopolimera je manja za razliku onog načinjenog sa letećim pepelom čije su čestice sferičnog

oblika. Nakon izlaganja povišenim temperaturama, geopolimer na bazi metakaolina je razvio pukotine, a čvrstoća je s 38,5 MPa pala na 25,4 MPa. U članku [84] je geopolimer na bazi metakaolina razvio je značajne pukotine prilikom izlaganja visokim temperaturama, dok je u članku [94] također pokazao slaba svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama (> 300 i 900°C) zbog velikog pada čvrstoće i termičkog skupljanja. Članak [28] temperature od 800-900°C kao tranzicijske temperature za geopolimere na bazi metakaolina pri kojoj se geopolimer djelomično topi, matrica postaje homogenija što može dovesti do povećanja toplinskih naprezanja u materijalu, no što je viša koncentracija alkalnog aktivatora, nastaje i više kristalnih faza na visokim temperaturama koje pridonose stabilnosti i porastu čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama. Kao što je objašnjeno u poglavlju 4. ti se procesi odvijaju istovremeno te dominantni proces odlučuje o stabilnosti geopolimera [95]. Nešto bolja svojstva na visokim temperaturama ostvarena su u članku [66] kad su geopolimerima na bazi metakaolina varirani tip i koncentracija alkalnog aktivatora, režim njege i  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer čime se pokazalo da se optimizacijom sastava može ostvariti bolja stabilnost na povišenim temperaturama. Iz literature se može zaključiti kako geopolimeri na bazi metakaolina većinom nisu stabilni prilikom izlaganja povišenim temperaturama, no svojstva im se mogu poboljšati poznavanjem procesa koji se odvijaju na mikrorazini i prema prilagodbi sastojaka tokom projektiranja mješavine i odabirom optimalnog režima njege [96].

### 5.2.2. Zgura

U ovom ćemo se poglavlju ograničiti na opis zgure iz visokih peći koja se najčešće koristi u proizvodnji geopolimera, lako postoji više vrsta zgure koje se s obzirom na mjesto nastanka mogu razlikovati u kemijskim i fizičkim karakteristikama [46]. Zgura iz visokih peći nastaje kao nus-produkt u proizvodnji željeza prilikom naglog hlađenja otopljenog čelika te primjenom određenog načina hlađenja nastaje specifičan tip zgure. Naglim glađenjem vodom nastaje granulirana zgura iz visokih peći, a njen se prikaz nalazi na slici 15.



Slika 15. Granulirana zgura iz visoke peći [7]

Zgura iz visokih peći se sastoji uglavnom od  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  te je amorfne prirode što ju čini pogodnom za alkalnu aktivaciju materijala [7], [20]. Zbog velike količine  $\text{Ca}^{2+}$  iona koji se dobivaju alkalnom aktivacijom zgure, pogodno ju je koristiti kao dodatak manje aktivnim prekursorima kako bi se ubrzao početak vezivanja i očvršćivanja, a na taj se način može smanjiti potreba za primjenom njege na visokim temperaturama kako bi se potaknula reakcija [20], [68]. Zbog prisutnosti  $\text{Ca}^{2+}$  iona u ranim fazama procesa geopolimerizacije dolazi do formiranja C-S-H gela kao dominantnog produkta uz alumo-silikatnu geopolimernu mrežu, no u kasnijim fazama, nakon oslobađanja Si i Al iona iz ostalih prekursora, dolazi do formiranja N-A-S-H i C-A-S-H gelova tipičnih za geopolimere. Nastanak C-S-H gela doprinosi poratu čvrstoće jer čini geopolimernu matricu homogenom [20], [68], [97]. Zbog brzog početka vezivanja i napredovanja reakcije potrebno je napomenuti da se naglo smanjuje obradivost mješavine i povećava mogućnost pojave skupljanja uslijed sušenja [68], [76], [98]. Otpornost geopolimera na bazi zgure na djelovanje visokih temperatura znatno ovisi o njihovom kemijskom sastavu te ostalim parametrima odabranim pri projektiranju geopolimerne mješavine [97].

U člancima [99] i [100] su izrađeni geopolimeri na bazi zgure bez drugih dodataka kako bi se ispitalo njihovo ponašanje nakon izlaganja povišenim temperaturama. U članku [99] izrađen je geopolimer postigao inicijalnu čvrstoću od 111 MPa što je visoka vrijednost u odnosu na čvrstoće cementne paste načinjene od običnog Portland cementa. Geopolimer se izlagao temperaturama do  $1200^\circ\text{C}$  te se nakon izlaganja temperaturi od  $600^\circ\text{C}$  čvrstoća smanjila za 15%. Značajni pad čvrstoće je zabilježen nakon izlaganja temperaturi od  $800^\circ\text{C}$  kad je postignuta minimalna vrijednost od 35 MPa, nakon čega je daljnjim porastom temperature čvrstoća ponovno rasla zbog procesa kristalizacije i formiranja čvrstih keramičkih veza te stabilnih produkata na povišenim temperaturama. U članku [100] je proizveden geopolimer korištenjem granulirane Fe-Ni zgure koja ima drugačiji sastav od ranije spomenute zgure, odnosno sadrži manje količine CaO. Proizveden je materijal postigao tlačnu čvrstoću oko 13,5 MPa te se zaključilo da se ne može koristiti za prijenos opterećenja, no izmjerena mu je toplinska provodljivost u iznosu od  $0,27 \text{ W/mK}$  što upućuje na to da bi se materijal mogao koristiti kao toplinska barijera za pasivnu zaštitu strukturnih elemenata od požara. Također, nakon izlaganja temperaturama prema standardnoj ISO 834-1:1999(E) krivulji, materijal je zadržao početni oblik uz pojavu površinskih pukotina, no nakon izlaganja požarnom opterećenju prema RWS krivulji, došlo je do otapanja materijala na oko  $1300^\circ\text{C}$ . Prema tome je zaključeno da bi se takav materijal mogao koristiti kao toplinska barijera samo za određene namjene do temperature na kojoj je stabilan. Članak [68] može poslužiti kao primjer u kojem je dodatak zgure pozitivno djelovao na svojstva geopolimera načinjenog od letećeg pepela na način da je njegovim dodatkom znatno smanjeno vrijeme početka vezivanja koje je sa 100% sadržaja letećeg pepela iznosilo više od 24 h, a sa dodatkom zgure od 30% se smanjilo na 41 minutu. Čvrstoća u starosti od 28 dana kod uzoraka sa dodatkom zgure od 30% bila je za 110% viša od one kod uzoraka bez dodatka zgure. Time je dokazano kako dodatak zgure, uz pravilno projektiran sastav, može imati pozitivan utjecaj na svojstva geopolimera u svježem stanju i na sobnoj temperaturi. U članku [101] slični su rezultati postignuti sa dodatkom zgure letećem pepelu od 5 do 50% kad su se čvrstoće geopolimera, ovisno o postotku dodane zgure, povećale

za 10-20 MPa na sobnoj temperaturi. Nakon izlaganja povišenim temperaturi od 800°C svim se geopolimerima smanjila čvrstoća od 60-70%, a značajne su se pukotine javile kod geopolimera s dodatkom zgure od 15-30% te se taj efekt pripisuje raspadanju produkata koji sadrže kalcij. Više će primjera ponašanja geopolimera načinjenih sa zgurom biti prikazano u poglavlju 5.3. kako bi se ponašanje takvih geopolimera moglo usporediti i donijeti zaključak o ulozi zgure kao prekursora u ponašanju geopolimera prilikom izlaganja povišenim temperaturama.

### 5.2.3. Leteći pepeo

Leteći pepeo nastaje kao otpadni produkt u termoelektranama loženim ugljenom kada se sitne čestice prilikom razaranja ugljena podižu s plinovima te izdvajaju pomoću opreme za filtriranje. Na taj način se dobiva fini prah bogat  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  što ga čini idealnim materijalom za alkalnu aktivaciju u procesu geopolimerizacije [7], [20]. Uporaba letećeg pepela u proizvodnji geopolimera predstavlja održivo i ekološki prihvatljivo rješenje s obzirom da se na taj način rješavaju problemi vezani uz ograničeni prostor za odlaganje otpada te štetnost zraka koji sadrži čestice letećeg pepela za ljudsko zdravlje [102]. Ovisno o tipu ugljena, fizička i kemijska svojstva dobivenog letećeg pepela mogu se bitno razlikovati [7], [102]. Na slici 16. prikazan je leteći pepeo.



Slika 16. Leteći pepeo [7]

Leteći se pepeli dijele u 2 vrste ovisno o količini CaO koje sadrže. Leteći pepeo klase C (s visokim udjelom kalcija) nastaje izgaranjem sub-bitumenskog ugljena te sadrži > 15 % CaO, dok leteći pepeo klase F (s niskim udjelom kalcija) nastaje iz bituminoznog ugljena i antracita te sadrži niske količine CaO, obično < 15%, a veće količine  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [7], [29]. Reaktivnost letećeg pepela i svojstva geopolimera koja će nastati njegovom uporabom mogu se bitno razlikovati ovisno o kemijskom sastavu i amorfности pojedinog pepela te o projektiranom sastavu geopolimera. Nedovoljna količina alkalnog aktivatora, pretjerana količina  $\text{SiO}_2$  i sadržaja vode mogu umanjiti čvrstoće djelujući kroz procese objašnjenje u

poglavljima 3. i 4. [103]. Većina letećih pepela sastoji se uglavnom od staklaste faze, no prisutne su i kristalne faze, najčešće mulit i kvarc. Čestice su uglavnom sferičnog oblika, no raspodjela veličina čestica može varirati zbog čega dolazi do nehomogenosti u mješavini, kao i zbog nepravilne raspodjele reaktivnih faza što može uzrokovati razlike unutar mikrostrukture nastalog geopolimera. Zbog navedenog je potrebno pažljivo projektirati mješavinu kako bi se sastav optimizirao s obzirom na svojstva letećeg pepela [1].

U člancima [104] i [44] izrađeni su geopolimeri na bazi letećeg pepela kako bi se utvrdio utjecaj parametara koji se variraju prilikom projektiranja geopolimerne mješavine na svojstva dobivenih materijala. U oba su članka primjenom optimalnih  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera, koncentracije i vrste alkalnog aktivatora te uvjeta njege postignute visoke 28-dnevne čvrstoće od kojih su najviše iznosile  $> 50$  MPa. Dokazano je da pravilno odabrani parametri značajno utječu na postignute čvrstoće te se mogu varirati kako bi se dobila zahtijevana svojstva koja su možda niža od maksimalnih postignutih vrijednosti, no još uvijek zadovoljavaju određene zahtjeve, a pritom je i proizvodnja ekološki prihvatljivija. U mnogim se člancima leteći pepeo kombinira sa dodatkom zgure kako bi se povećao udio Ca iona te ubrzao početak vezivanja i prirasta čvrstoće. U članku [40] se granulirana fosfatna zgura dodavala u različitim postocima (0-50%) na masu letećeg pepela klase F koji je slabo reaktivan kako bi se potaknula reakcija vezivanja i ubrzalo očvršćivanje geopolimera te postigle više konačne čvrstoće. Dodatkom zgure od 50% i s optimalnim molaritetom aktivatora od 10 M postignute su 28-dnevne tlačne čvrstoće  $> 45$  MPa, oko 15 MPa više od čvrstoća načinjenog u sitim uvjetima samo sa letećim pepelom. U člancima [44], [105], [106] su također proizvedeni geopolimeri od mješavine letećeg pepela i zgure. U članku [44] optimalni dodatak zgure uzrokovao je porast čvrstoće uzoraka njegovanih na sobnoj temperaturi od 93%. U članku [105] najviše inicijalne čvrstoće postignute su sa dodatkom zgure od 35%, no nakon izlaganja temperaturi od  $800^\circ\text{C}$  ti su uzorci imali gubitak čvrstoće od 90%, što je bilo 20% više od uzoraka sa nižim inicijalnim čvrstoćama. U članku [106] je pokazano kako je dodatak zgure geopolimeru na bazi letećeg pepela imao negativan utjecaj prilikom zagrijavanja na visoke temperature jer je proizveden geopolimer guste strukture u kojem su se javila velika naprezanja uslijed izlaska vodene pare te dodatna toplinska naprezanja, a i sami gel-produkti nastali dodatkom zgure nisu bili stabilni na visokim temperaturama što je pospješilo razvoj pukotina. U članku [77] pokazano je na primjeru geopolimera načinjenog od letećeg pepela bez dodatka, kako se pravilnim projektiranjem mješavine postižu visoke čvrstoće i stabilnost geopolimera nakon izlaganja povišenim temperaturama. Uzorak načinjen s optimalnim omjerom sačuvao je 50% inicijalne čvrstoće nakon izlaganja temperaturi od  $900^\circ\text{C}$  te je ostao strukturno cjelovit uz promjenu boje i pojavu površinskih pukotina. Ponašanje geopolimera na bazi letećeg pepela ili letećeg pepela sa dodatkom nekog drugog prekursora nakon izlaganja visokim temperaturama biti će detaljnije prikazano kroz primjere u poglavlju 5.3.

#### 5.2.4. Otpadni keramički materijali

U Europskoj Uniji se godišnje proizvede preko 800 milijuna tona građevinskog otpada, što je oko 1/3 ukupnog otpada Europske Unije te se javlja problem njegovog zbrinjavanja. Jedno od mogućih rješenja je recikliranje, no dosad se recikliralo samo 50% ukupnog otpada. Korištenje otpadnih materijala kao agregata ili sirovina za izradu običnih betona ili geopolimera predstavlja održivo rješenje za problem rastućih količina građevinskog otpada [8], [53], [107]. Ovo poglavlje je usredotočeno na uporabu keramičkog građevinskog otpada, odnosno prahova izrađenih od otpadnog crijepa, opeke i keramičkih pločica. Navedeni materijali predstavljaju 45% ukupnog građevinskog otpada [107].

Mogućnost alkalne aktivacije otpadnih keramičkih materijala te svojstva dobivenih geopolimera i njihova potencijalna upotreba sve se više istražuju u posljednjem desetljeću te je dokazano da se keramički materijali samostalno ili u kombinaciji sa nekim drugim prekursorom mogu uspješno alkalno aktivirati i postići čvrstoće u iznosima kao i paste načinjene od običnog Portland cementa [14]. Keramički su materijali zbog načina proizvodnje pretežno kristalne strukture pa je potrebno prilagoditi koncentraciju i količinu alkalnog aktivatora te primijeniti određenu temperaturu njege kako bi se mogli uspješno aktivirati i razviti više čvrstoće [108], [109]. Iz primjera navedenih u članku [108] može se vidjeti da je za razvoj čvrstoća  $> 30$  MPa bilo potrebno primijeniti njegu na povišenim temperaturama ili koristiti dodatak zgyure kako bi se potakla reakcija geopolimerizacije i razvoj čvrstoće. Na reaktivnost također utječe i veličina čestica, odnosno vrijeme mljevenja pošto je otpadne materijale prije upotrebe potrebno samljeti kako bi se povećala specifična površina čestica i povećala njihova reaktivnost [109]. U članku [32] rađena je i analiza održivosti proizvoda pri čemu su se obzir uzele energije potrebne za drobljenje i mljevenje otpadnih materijala te je važno primijeniti optimalnu obradu i količine sastojaka kako bi se postigli što bolji rezultati. Na slici 17. je prikazan proces pripreme otpadnog materijala (opeke) za korištenje u proizvodnji geopolimera.





**Slika 17. Proces pripreme prekursora od otpadne opeke za alkalnu aktivaciju [72]**

Kristalna struktura i manja amorfnost ovih prekursora posljedica su načina proizvodnje keramičkih materijala. Amorfni sadržaj koji sadrži Si i Al ione potrebne za nastanak geopolimera nastaje na temperaturama od 600 do 900°C zbog gubitka vezane vode u glinenim materijalima čime se raspadaju kristalne faze te Al i Si tvore neorganizirane amorfne strukture [108]. Iako se proizvode na sličan način, keramički materijali imaju različite sastave ovisno o podrijetlu materijala pa prema tome postižu različite rezultate, iako su procesi koji se odvijaju pri njihovoj aktivaciji slični [13], [53]. U člancima [107] i [64] uspješno su aktivirani geopolimeri na bazi praha opeke. U članku [107] je maksimalna tlačna čvrstoća geopolimera načinjenog sa 100% praha opeke iznosila 5 MPa, a u članku [52] u kojem je korištena drugačija otpadna opeka je iznos čvrstoće iznosio 38,5 MPa. Možemo primijetiti kako se ta dva rezultata znatno razlikuju, a to ukazuje da rezultati bitno ovise o kemijskom sastavu korištenog prekursora, a također i o ostalim parametrima odabranima prilikom projektiranja sastava geopolimera i uvjetima njege. U članku [52] se prahu opeke dodavala i zgura u različitim postocima te je sa optimalnim dodatkom zgure od 80% postignuta čvrstoća od 58 MPa. Zaključeno je da se dodatkom zgure znatno mogu poboljšati fizička i mehanička svojstva materijala. Razvoj geopolimera od opeke



na sobnoj temperaturi još uvijek predstavlja izazov zbog duljeg vremena početka vezanja i niskih postignutih čvrstoća geopolimera [33]. U tom slučaju dodatak zgure ili letećeg pepela prahu opeke, koji služe kao dodaci CaO i veće količine amorfnih faza, mogu omogućiti aktivaciju opeke na sobnoj temperaturi i pridonijeti razvoju rane i ukupne čvrstoće [33], [52], [98].

U članku [13] su rezultati ispitivanja geopolimera načinjenih od praha otpadnih keramičkih pločica i opeke pokazala obećavajuće rezultate u vidu njihovog korištenja kao elemenata za pasivnu zaštitu od požara. U tom primjeru, prilikom izrade geopolimera, prah keramičkih pločica je reagirao brže te se razvila 28-dnevna čvrstoća oko 37 MPa, dok je geopolimer načinjen od praha keramičkih pločica razvio čvrstoću od oko 23 MPa. Nakon izlaganja temperaturama od 600 i 800°C čvrstoća oba geopolimera se smanjila, no kasnije je nakon izlaganja temperaturi od 1050°C ponovno narasla te premašila početnu vrijednost zbog procesa sinteriranja i razvoja stabilnih kristalnih faza na povišenim temperaturama. Također nije bilo ni pojave pukotina ili odlamanja materijala. U članku [61] je uspoređeno ponašanje geopolimera pojedinačno načinjenih od otpadnog betona, opeke ili keramičkih pločica, a najvišu rezidualnu čvrstoću zadržao je geopolimer načinjen od opeke, što se pripisuje njenom većem sadržaju aluminata koji su na visokim temperaturama stvorili više stabilnih kristalnih faza. Ostali će primjeri geopolimera na bazi materijala od keramike izloženih visokoj temperaturi biti prikazani u tablici 5.

#### 5.2.5. Pepeo drvene biomase

Drveni pepeo nastaje kao nusprodukt pri spaljivanju drva u industrijskim pogonima. Velika količina pepela drvene biomase koji se ne iskoristi se odlaže na deponije čime se zagađuje priroda. Također, čestice takvog pepela su sitne te mogu uzrokovati respiratorne probleme kod ljudi i životinja. Zbog toga se javlja potreba za pronalaskom načina na koji bi se takav pepeo mogao ponovno upotrijebiti kako bi se smanjio njegov štetan utjecaj na okoliš [110], [111]. U člancima [110] i [111] prikazani su sastavi pepela drvene biomase različitog podrijetla te se može primijetiti kako oni mogu značajno varirati. Neki pepeli sadrže velike udjele silicija i aluminijske te su kao takvi imaju potencijal za alkalnu aktivaciju. Silicij može biti prisutan i u amorfnom i kristalnom obliku te amorfni dio pokazuje dobru pucolansku aktivnost. Iz tog razloga bi se pepeli drvene biomase mogli koristiti u proizvodnji geopolimera. Za sada se pokazalo da se može koristiti kao zamjena za dio cementa u betonu te da u optimalnim količinama može povećati čvrstoću i trajnost betona zbog pucolanske aktivnosti kojom su nastali produkti koji su smanjili poroznost i poboljšali mikrostrukturu betona. Optimalne količine zamijene cementa su iznosile 15-20% [111]. Prikaz pepela drvene biomase dan je na slici 18.



**Slika 18. Pepeo drvene biomase [112]**

U članku [62] pepeo drvene biomase je korišten za izradu geopolimera uz leteći pepeo. Udio pepela drvene biomase se varirao od 0 do 100% u inkrementima od 10%. U ispitivanju je bilo poželjno da se dodatkom pepela drvene biomase smanji vrijeme početka i kraja vezivanja, pogotovo kod njege na sobnoj temperaturi jer je geopolimerima sa letećim pepelom se niskim udjelom CaO bilo potrebno dulje da vežu, između 240 i 450 minuta, dok je to vrijeme za geopolimere sa pepelom drvene biomase 50 i 150 minuta. Brže vrijeme vezivanja pripisuje se prisutnosti kalcija, kao što je bilo objašnjeno u ranijim poglavljima kod dodatka zgure. Po tom se pitanju dodatak pepela drvene biomase pokazao dobrim dodatkom te je smanjio vrijeme vezivanja, sve više kako se povećavao njegov udio. Dodatak pepela drvene biomase do 30% je imao pozitivan učinak na čvrstoću, dok su se čvrstoće nakon te vrijednosti počele smanjivati. Najviše čvrstoće su postignute sa 30% udjela te su iznosile 28,98 MPa nakon 7 dana i 38,9 MPa nakon 28 dana, a do 90-tog dana je čvrstoća narasla na 44,25 MPa. Povećanje čvrstoće se pripisuje dodatku optimalne količine CaO, koji je posebno pridonio razvoju rane čvrstoće i homogenosti materijala. Također nije bilo prisutnih nereagiranih čestica Si i Al zbog dovoljno niske razine Ca. U slučajevima kada je dodatak viši od 30%, čvrstoća pada jer neke čestice letećeg pepela nisu reagirale. Najniže konačne čvrstoće su postignute sa 100% pepela drvene biomase te 28-dnevna i 90-dnevna čvrstoća iznose oko 25 MPa. U članku [87] je napravljen geopolimer na bazi mješavine zgure, letećeg pepela i pepela drvene biomase s ciljem da se smanji vrijeme vezivanja geopolimera kako bi se mogli proizvoditi na sobnoj temperaturi. Također se osvrnulo na potrebu za smanjenjem uporabe alkalnih aktivatora pa je njihova količina u izradi geopolimera ograničena na 11% mase veziva. Omjer količina zgure i pepela drvene biomase konstantno je iznosio 80:20, a leteći pepeo se dodavao od 0 do 100% u inkrementima od 10%. Mješavina bez letećeg pepela je vezala vrlo brzo (za manje od 30 min) zbog prisutnosti velike količine kalcija iz zgure i pepela drvene biomase, no vrijeme početka vezivanja se povećavalo sa sve većim postocima dodatka letećeg pepela te s naglim povećanjem kod 80% njegovog udjela. Najviše su čvrstoće postignute sa dodatkom letećeg pepela od 50% i 80%. Sa 50% letećeg pepela postiže se nešto viša 7-dnevna (oko 30 MPa) i 28-dnevna čvrstoća (oko 36 MPa), dok je 90-dnevna čvrstoća u ovom slučaju niža (oko 45 MPa).

Sa postotkom od 80% 7-dnevna (oko 25 MPa) i 28-dnevna čvrstoća (oko 32 MPa) su nešto niže, no 90-dnevna čvrstoća je viša (skoro 50 MPa). Prirast rane čvrstoće se pripisuje otapanju veće količine amorfnih alumosilikata koje su osigurali mješavina zgure i pepela drvene biomase. Oni su formirali C-A-S-H i N-A-S-H gelove, a povećani alkalinitet zbog pepela drvene mase dodatno doprinosi otapanju Si i Al. Veće kasnije čvrstoće postignute sa 80% dodatka letećeg pepela pripisuju se otapanju alumosilikata iz letećeg pepela no tek nakon dulje njege na sobnoj temperaturi.

Iz primjera se može vidjeti da geopolimeri s dodatkom pepela drvene biomase postižu čvrstoće na sobnim temperaturama koje se mogu usporediti s materijalima koji se koriste za konstrukcijske namjene te bi se zbog te činjenice, a i iz ekoloških razloga, pepeli drvene biomase mogli istraživati i u vidu razvoja materijala otpornih na djelovanje povišenih temperatura. Do sad objavljena literatura vezana uz geopolimere na bazi drvene biomase je ograničena. Najviše literature je usmjereno na zamjenu djela cementa navedenim pepelima, a manje je usredotočeno na njihovu alkalnu aktivaciju. Iz toga razloga će se kao primjer materijala u kojem je upotrijebljen pepeo drvene biomase, a izlaže se povišenim temperaturama, biti naveden beton u kojem je dio cementa zamijenjen s pepelom drvene biomase. Primjer [113] će se prikazati u tablici 5., a navodi se da je pozitivan učinak na rezidualnu čvrstoću postignut jer se dodatkom pepela drvene biomase (do 30%) smanjio udio nehidratiziranog cementa i količina portlandita te se tokom vremena povećala količina C-S-H gela.

#### **5.2.6. Ostale vrste prekursora**

U ovom će se poglavlju navesti još nekoliko vrsta prekursora koji su manje istraženi i korišteni za razvoj geopolimera otpornih na visoke temperature. Otpadno staklo i beton također spadaju u otpadne građevinske materijale čija je problematika objašnjena u poglavlju 5.1.4., no izdvojeni su jer se njihovom uporabom postižu drugačija svojstva geopolimera u odnosu na geopolimere načinjene od keramičkih materijala. Važno je proučiti njihov utjecaj na proces geopolimerizacije te svojstva geopolimera na sobnim i povišenim temperaturama u slučaju da se građevinski otpad ne sortira pa se i beton i opeka koriste zajedno sa keramičkim materijalima [8]. Na slici 19. su prikazani prah otpadnog betona i otpadnog stakla.



**Slika 19. Prah otpadnog betona (lijevo) i otpadnog stakla (desno) [109]**

Otpadni beton u većini zemalja predstavlja najveći dio građevinskog otpada. Najčešće se reciklira u obliku agregata koji se koristi za izradu novog betona, no zbog slabijih mehaničkih svojstava i velike vodoupojnosti pokušava se naći nova primjena otpadnom betonu. Jedna od opcija je upotreba otpadnog betona kao prekursora za proizvodnju geopolimera. U članku [22] se na temelju pregleda literature navodi da je u ranijim istraživanjima bilo potrebno primijeniti njegu na povišenim temperaturama kako bi geopolimeri na bazi praha otpadnog betona razvili čvrstoće, a one su i tada uglavnom bile manje od 20 MPa. Dodavanjem zgure, letećeg pepela ili praha keramičkih materijala čvrstoće su se znatno povećale. Slični su rezultati dobiveni ispitivanjem materijala u navedenom članku. Pokazano da se uz optimiziran sastav i primjenu njege na visokoj temperaturi mogu proizvesti geopolimeri na bazi praha otpadnog betona s 28-dnevnim čvrstoćama većim od 35 MPa. Dodatkom optimalne količine metakaolina ili letećeg pepela postignute su 28-dnevne čvrstoće u vrijednosti od skoro 50 MPa, a dodatkom zgure preko 80 MPa. U članku [54] su uspoređena svojstva različitih geopolimera načinjenih od praha otpadne opeke, praha otpadnog betona ili praha otpadnog stakla. Geopolimer načinjen od praha betona njegovan tokom 24 h na 70°C postigao je čvrstoću od oko 25 MPa, a dodatkom običnog Portland cementa od 30% postignuta je čvrstoća od 33 MPa s njegovom na sobnoj temperaturi. U tom se primjeru također ukazalo na potencijal primjene betona kao prekursora. U istom su članku dobivene više čvrstoće sa prahom opeke što se može pripisati većoj količini  $\text{SiO}_2$  iona prisutnih kod keramičkih materijala naspram kod recikliranog betona

Provođenjem XRD analize stakla utvrđeno je da je staklo amorfni materijal te sadrži potencijal za alkalnu aktivaciju. Sposobnost njegovog otapanja je ovisna o vrsti i koncentraciji alkalnog aktivatora, veličini čestica praha načinjenog od stakla i temperaturi njege [114]. Produkti nastali alkalnom aktivacijom stakla zapravo nisu pravi geopolimeri jer staklo sadrži vrlo male količine aluminija (< 2%) pa ne stvara N-A-S-H gel tipičan za geopolimere, no može stvarati hidrate C-S-H-tipa koji proglašuju strukturu geopolimera i tako pridonose porastu čvrstoće kad se alkalno aktiviraju samostalno ili u kombinaciji s prekursorima od nekih drugih otpadnih materijala [54], [109]. U članku [54] se optimizacijom koncentracije i sadržaja alkalnog aktivatora postigla čvrstoća od 57 MPa za geopolimer načinjen samo na bazi otpadnog stakla te se navodi kako bi se dobiveni materijal mogao koristiti za izradu cementa, mortova ili predgotovljenih elemenata. U članku [115] su izrađeni geopolimeri od pojedine vrste

otpadnog materijala, među njima i otpadnog stakla, a vrijeme mljevenja svih materijala je bilo jednako. Iako su optimizacijom mješavine i uvjeta njege postignute tlačne čvrstoće od > 30 MPa sa prekursorom od otpadnog stakla, navodi se da je taj prekursor postigao najslabije čvrstoće pri svim uvjetima naspram ostalih materijala (opeke i crijepa) što se pripisuje većim dimenzijama čestica otpadnog stakla i manjoj količini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te nastanku slabijih i nestabilnih Na-Si gelova. U članku [109] se prah stakla javlja u količini od 10% u mješavini načinjenoj od kombinacije praha više vrsta otpane opeke, otpadnog betona i stakla. Staklo se navodi kao dodatan izvor  $\text{SiO}_2$  u geopolimernoj mješavini te njegov dodatak može djelovati pozitivno na razvijeni materijal ako se koristi u primjerenoj količini, dok prevelik sadržaj može negativno utjecati na ravnotežu količini Si i Al u mješavini.

Za sad se otpadni beton i staklo kao prekursori uglavnom spominju u člancima u kojima se proučavaju i ostali otpadni materijali i optimizira njihov sastav kako bi se postigle zadovoljavajuće čvrstoće i ostala svojstva na sobnim temperaturama. Pritom svojstva geopolimera načinjena samo od otpadnog stakla ili betona kao prekursora u vidu stabilnosti i rezidualnih čvrstoća nakon izlaganja povišenim temperaturama do sada nisu detaljnije istražena, iako bi njihova veća upotreba bila povoljna s ekološkog aspekta [14], [22].

Još jedan od otpadnih materijala u industriji je i crveni mulj koji nastaje kao nus-proivod u velikim količinama tijekom obrade boksita u proizvodnji aluminijske. Odlaganjem crvenog mulja u prirodi dolazi do velikog zagađenja zbog njegove visoke pH vrijednosti te se zbog toga u posljednjih nekoliko desetljeća razvijaju načini za njegovu upotrebu, od kojih je jedan uporaba kao prekursora za proizvodnju geopolimera. Visoka pH vrijednost predstavlja prednost crvenog mulja u proizvodnji geopolimera jer se time smanjuje potrebna količina alkalnog aktivatora što je ekonomski i ekološki povoljno [7]. Prikaz crvenog mulja je na slici 20.



**Slika 20. Crveni mulj [7]**

U članku [116] alkalno je aktiviran crveni mulj s dodatkom letećeg pepela te su postignute čvrstoće od 7 do 13 MPa zbog čega se navodi kako bi se takav materijal mogao koristiti kao vezivo umjesto cementnih materijala. Pogodna uporaba bi mogla biti u konstrukciji prometnica ili drugim situacijama kad se želi pozvati vozače na oprez zbog specifične crvene

boje geopolimera. U članku [14] je uspješno alkalno aktiviran prekursor načinjen od kombinacije zgure i crvenog mulja nakon što je optimiziran sastav i primijenjena njega od 80°C. Pritom se udio crvenog mulja u mješavini povećavao od 10 do 50%. S dodatkom crvenog mulja od 10% postignute su tlačne čvrstoće oko 65 MPa, a sa sve većim udjelom crvenog mulja čvrstoća se smanjivala. Ta se pojava pripisuje niskom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjeru crvenog mulja koji utječe na stvaranje manje količine alumosilikatnih veza, a time i na niže čvrstoće. Nakon izlaganja povišenoj temperaturi od 800°C, geopolimeru načinjenom od zgure s dodatkom crvenog mulja od 10% čvrstoća iznosi 20 MPa, što bi za određene primjere mogla biti prihvatljiva vrijednost. Navodi se da se dobiveni materijali mogu koristiti kao konstrukcijski materijali te potencijalno i kao pasivna zaštita od požara.

Primjeri u kojima se alkalno aktiviraju prah otpadnog stakla, betona ili crvenog mulja za proizvodnju geopolimera kojima su ispitana svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama prikazani su u člancima [14], [61] i [117] u tablici 5.

### 5.3. Usporedba svojstava geopolimera koji se izlažu visokim temperaturama

U tablici 5. nalaze se primjeri s geopolimerima načinjenim od različitih vrsta prekursora. Prikazani su samo oni primjeri iz literature u kojima su na izrađenim geopolimernim pastama ispitana svojstva nakon izlaganja povišenim temperaturama. Navedene su čvrstoće prije i nakon izlaganja pojedine geopolimerne paste povišenim temperaturama kako bi se mogao utvrditi gubitak čvrstoće te je navedeno ako je došlo do pojave pukotina. U nekim člancima izrađeno je više geopolimernih pasti različitih sastava ili s različitim uvjetima njege kako bi se ispitali njihovi utjecaji i optimizirao sastav, no u tim su slučajevima u tablici 5. prikazani rezultati za onu mješavinu koja je pokazala najbolje ponašanje nakon izlaganja povišenim temperaturama.

U tablici su korištene kratice koje označavaju sljedeće: MK - metakaolin, FA - leteći pepeo, S - zgura, BW - otpadna opeka, WCT – otpadne keramičke pločice, WC – otpadni beton, RM – crveni mulj, WG – otpadno staklo, WBA-pepeo drvene biomase.

Tablica 5. Sažet prikaz geopolimera načinjenih od različitih prekursora i njihovih svojstava nakon izlaganja povišenim temperaturama

Članak	Prekursori	Alkalni aktivator	Temperatura i vrijeme njege	Temperatura kojoj se uzorak izlaže	Tlačna čvrstoća (prije izlaganja temp. opterećenju)	Rezidualna čvrstoća	Pojava pukotina/spalling
[25]	MK	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C	300°C	~ 63 MPa (28 d)	~ 40 MPa	Površinske pukotine
				900°C		6 MPa	Povećanje pukotina, nema spallinga
[92]	MK	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C	200°C	~ 20,5 MPa (28 d)	~ 20 MPa	Nema pojave značajnih pukotina
				400°C		~20,5 MPa	
				600°C		~19 MPa	
[66]	MK	KOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	80°C, 1 d	800°C	~ 45 MPa (3 d)	~ 33 MPa	Površinske mikropukotine
[10]	FA	KOH + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60°C, 3 d	500°C	~ 45 MPa (7 d)	~ 60 MPa	Nema značajnih pukotina
				900°C		~ 55 MPa	
		NaOH + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		500°C	~ 50 MPa (7d)	~ 50 MPa	Pojava mikropukotina nakon 500°C, zacjeljivanje nakon 900°C
				900°C		~ 50 MPa	
[56]	FA	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	70°C, 1 d	400°C	~ 55 MPa (28 d)	~ 55 MPa	Nema pukotina
				600°C		~ 53 MPa	Pojava površinskih pukotina
				800°C		~ 25 MPa	Proširenje pukotina

		KOH + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		400°C	~ 37 MPa (28 d)	~ 53 MPa	Nema pukotina
				600°C		~ 58 MPa	Nema pukotina
				800°C		~ 34 MPa	Pojava tankih površinskih pukotina
[118]	FA	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	85°C, 1 d	300°C	~ 39 MPa (7 d)	~ 35 MPa	Pojava mikropukotina
				600°C		~ 37 MPa	Postupno proširenje tankih mikropukotina, zadržana cjelovitost uzorka
				900°C		~ 20 MPa	
[76]	S	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C	400°C	~ 95 MPa (28 d)	~ 50 MPa	Tanke površinske pukotine prisutne nakon izlaganja 800°C, smanjenje pukotina nakon izlaganja 1000°C
				600°C		~ 40 MPa	
				800°C		~ 9 MPa	
				1000°C		~ 20 MPa	
[99]	S	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20°C	200, 400, 600°C	~ 111 MPa (28 d)	~ 100 MPa	Nakon 600 i 800°C prisutne mikropukotine (ostalo se nije proučavalo)
				800°C		~ 35 MPa	
				1000°C		~ 60 MPa	
				1200°C		~ 70 MPa	
[90]	MK	KOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	80°C, 1 d	800°C	38,5 MPa (3 d)	~ 25 MPa	Razvoj mreže površinskih pukotina
	FA						59 MPa (3 d)
[119]	MK		60°C, 1 d	200°C	~ 35 MPa (7 d)	~ 10 MPa	Nastanak mikropukotina



	80% MK + 20% S	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		400 ,600, 800°C	~ 45 MPa (7 d)	~ 5 MPa		
				1000°C		~ 40 MPa		
				200°C		~ 20 MPa		
				400 ,600, 800°C		~ 10 MPa		
				1000°C		~ 10 MPa		
[106]	FA	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60°C, 1 d	200°C	~ 18 MPa (28 d)	~ 45 MPa	Pojava rupica na površini geopolimera od 100 do 600°C te njihov nestanak i zaglađivanje površine nakon 800°C	
				400°C		~ 40 MPa		
				600°C		~ 40 MPa		
				800°C		~ 45 MPa		
	95% FA + 5% S			200°C	~ 47 MPa (28 d)	~ 45 MPa	Pojava pukotina u rasponu od 200 do 600°C te njihovo djelomično zacjeljivanje nakon 800°C	
						400°C		~ 40 MPa
						600°C		~ 28 MPa
						800°C		~ 30 MPa
[101]	70% FA + 30% S	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C	400°C	~ 50 MPa (28 d)	~ 45 MPa	Značajna količina širokih i dubokih pukotina nakon izlaganja temperaturi od 800°C	
				600°C		~ 42 MPa		
				800°C		~ 20 MPa		
[72]	80% S + 20% WB	NaOH	100°C, 1 d	300°C	~ 60 MPa (28 d)	~ 42 MPa	Pojava površinskih pukotina nakon 600°C	
				600°C		~ 20 MPa		
				800°C		~ 11 MPa		

[13]	WB	KOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	50°C, 7 d	600°C	~ 24 MPa (28 d)	~ 15 MPa	Male površinske pukotine u temperaturnom području 200-600°C, nešto intenzivnije kod WB, nakon 800°C nekoliko intenzivnijih pukotina na oba geopolimera koje nestaju nakon izlaganja 1050°C
				800°C		~ 19 MPa	
				1050°C		~ 21 MPa	
	WCT			600°C	~ 38 MPa (28 d)	~ 18 MPa	
				800°C		~ 24 MPa	
				1050°C		~ 26 MPa	
[14]	25 %S + 30% WB + 30% WCT + 15% WC	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	80°C, 1 d	400°C	~ 85 MPa (7 d)	~ 50 MPa	Nije navedeno, osim za 50% S + 50% RM da nakon 800°C nastaju mikropukotine
				600°C		~ 40 MPa	
				800°C		~ 30 MPa	
	90% S + 10% RM			400°C	~ 65 MPa (7 d)	~ 50 MPa	
				600°C		~ 35 MPa	
				800°C		~ 20 MPa	
	50% S + 50% RM			400°C	~ 38 MPa (7 d)	~ 30 MPa	
				600°C		~ 22 MPa	
				800°C		~ 8 MPa	
[55]	WB + WCT	KOH + NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60°C, 1 d	100, 200°C	~ 70 MPa (28 d)	~ 24 MPa	Nema pojave pukotina
				400°C		~ 33 MPa	
				600°C		~ 41 MPa	

				800°C		~ 58 MPa	
				1000°C		~ 75 MPa	
[61]	WC	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	90°C, 7 d	400°C	~ 13 MPa (28 d)	~ 5 MPa	Nije navedeno
				600°C		~ 4 MPa	
				800°C		~ 5 MPa	
	WB		90°C, 7 d	400°C	~ 50 MPa (28 d)	~ 45 MPa	
				600°C		~ 42 MPa	
				800°C		~ 38 MPa	
	WCT		80°C, 7 d	400°C	~ 58 MPa (28 d)	~ 25 MPa	
				600°C		~ 25 MPa	
				800°C		~ 15 MPa	
[117]	20% WG + 80% FA	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20°C	800°C	~ 50 MPa (28 d)	~ 25 MPa	Nije navedeno za ovaj uzorak, s dodatkom 30% WG su se razvile mikropukotine
				1000°C		~ 15 MPa	
				1200°C		< 5 MPa	
[5]	25% RM + 75% FA	NaOH + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	50°C, 7 d	160°C	~ 19 MPa (14 d)	~ 32 MPa	Nastanak površinskih pukotina nakon 600°C, nakon 800°C povećan razvoj pukotina
				400, 600°C		~ 15 MPa	
				800, 1000°C		~ 5 MPa	

[113]	Cement + 10% WBA	-	-	200°C	~ 58 MPa (90 d)	~ 45 MPa	Nije navedeno
				400°C		~ 30 MPa	
				600°C		~ 18 MPa	
	Cement + 30% WBA			200°C	~ 49 MPa (90 d)	~ 40 MPa	
				400°C		~ 25 MPa	
				600°C		~ 19 MPa	

Iz navedenih se primjera može vidjeti širok raspon ostvarenih čvrstoća ovisno o korištenom prekursoru, ali i o sastavu mješavine i uvjetima njege. Svaki prekursor ima različiti kemijski sastav te je ovisno o tome u svakom članku optimiziran njihov sastav kako bi se postigla čim bolja svojstva. Iz tog je razloga teško uspoređivati različite geopolimere i izdvojiti samo jedan prekursor kao najbolji za korištenje, no mogu se za pojedinu vrstu donijeti nekakvi općeniti zaključci. Također, u različitim su se člancima ispitivale čvrstoće pri različitim starostima geopolimera i na različitim temperaturama što također treba uzeti u obzir prilikom usporedbe rezultata.

U primjerima [25], [66], [90], [92], [119] za izradu geopolimera korišten je metakaolin. Smatra se da zbog velike specifične površine čestica metakaolina postoji potreba za većom količinom vode što kasnije uzrokuje veće skupljanje uslijed sušenja i nastanak pukotina [92], [119]. U svim su primjerima uzorci zadržali strukturni integritet, iako je došlo do razvoja pukotina. U članku [92] nije bilo većeg gubitka čvrstoće, no treba uzeti u obzir da se geopolimer nije ispitao na temperaturi od 800 ili 900°C nakon kojih su ostali geopolimeri na bazi metakaolina imali značajniji pad čvrstoće. U primjeru [66] geopolimer je zadržao čvrstoću višu od 33 MPa što bi moglo biti dovoljno za uporabu kod nekih strukturnih elemenata, no u članku se navodi kako je važno optimizirati Si/Al omjer i uvjete njege da bi se postigle zadovoljavajuće čvrstoće na sobnoj temperaturi te nakon izlaganja povišenim temperaturama. Kad je Si/Al omjer pogodan na višim temperaturama dolazi do djelomičnog sinteriranja materijala što doprinosi čvrstoći uzorka, a kad se primjene prikladni uvjeti njege na povišenim temperaturama nema problema zbog stvaranja pukotina koje nastaju kad višak vode izlazi iz materijala, što je navedeno kao glavni problem kod korištenja metakolina. Iz istog je razloga u članku [90] geopolimer na bazi letećeg pepela razvio manje pukotina od geopolimera na bazi metakaolina kod kojeg je veća količina vode trebala izaći iz geopolimera. Također, geopolimer na bazi letećeg pepela razvio je pogodniju mikrostrukturu s povoljnom disperzijom sitnih pora kroz koje čestice vode lakše pronalaze put za izlaz iz materijala, a takva se struktura ne može razviti uporabom metakaolina zbog drugačijeg oblika čestica. U članku [119] se proučavao utjecaj dodatka zgure geopolimeru na bazi metakaolina. Zgura je pozitivno utjecala na povećanje čvrstoće uzorka, no u oba slučaja (sa ili bez dodatka zgure) već je nakon 200°C došlo do značajnog gubitka čvrstoće. Kod uzorka bez dodatka zgure došlo je do porasta čvrstoće na višu vrijednost od inicijalne nakon izlaganja temperaturi od 1000°C prema čemu se može zaključiti da se na visokim temperaturama odvio proces sinteriranja, no navodi se da je tada došlo i do znatnog skupljanja uzorka, što nije pogodno za primjenu u konstrukcijskim materijalima. Kod uzorka sa zgurom nije uočen porast čvrstoće, vjerojatno zbog prisutnosti Ca iona u gelu te formacije C-S-H gela koji postoji paralelno uz Si-Al gel geopolimera.

Članci [10], [56], [101], [106], [118] sadrže primjere geopolimera načinjenih od letećeg pepela. Ovisno o kemijskom sastavu letećeg pepela, vrsti alkalnog aktivatora i uvjetima njege postižu se različite inicijalne čvrstoće, no za razliku od metakaolina kod kojih su pojedinačnim primjerima ostvarene vrlo različite čvrstoće, većina ih se nalazi u rasponu od oko 40 do 60 MPa. Iznimka je primjer [106] u kojem je ostvarena čvrstoća na sobnoj temperaturi od oko 18 MPa,

no taj je geopolimer nakon izlaganja povišenim temperaturama pokazao znatno povećanje čvrstoće. Do porasta čvrstoće je došlo jer se povećanjem temperature potaklo više čestica letećeg pepela na reakciju. U drugoj mješavini, dodatak zgure letećem pepelu od 5% potaknuo i ubrzao početak geopolimerizacije te razvoj kompaktnog materijala što je znatno povećalo početnu čvrstoću. U tom je slučaju već na sobnoj temperaturi struktura gušća te zbog toga nastaju mikropukotine prilikom zagrijavanja pa je rezidualna čvrstoća niža nego kod mješavine koja sadrži samo leteći pepeo. U primjeru [10] leteći je pepeo aktiviran s 2 vrste alkalnih aktivatora te se može zaključiti da su u tom slučaju bolja svojstva na povišenim temperaturama ostvarena kad se koristio alkalni aktivator na bazi K, iako se s aktivatorom na bazi Na postižu više inicijalne čvrstoće. Svojstva na povišenim temperaturama mogu se smatrati zadovoljavajućima jer je element zadržao strukturnu cjelovitost, razvio čvrstoće više od inicijalnih te nije bilo značajnih pukotina, a one koje su se pojavile su nestale zbog zacjeljivanja nakon 900°C. U člancima [56] i [118] geopolimeri i nakon izlaganja temperaturama od 800 ili 900°C postižu čvrstoće  $\geq 20$  MPa te se na njima javljaju samo površinske pukotine, no ponovno je zadržana strukturna cjelovitost. U oba se članka navodi da dolazi do procesa sinteriranja i nastanka stabilnih kristala koji pridonose iznosu čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama te njihovo formiranje bitno ovisi o sastavu, odnosno variranjem koncentracije alkalnog aktivatora te osiguranjem dovoljne količine Si iona koji mogu reagirati prilikom izlaganja visokom temperaturama razviti će se produkti koji imaju utjecaj na konačnu čvrstoću.

Primjeri alkalno aktivirane zgure dani su u člancima [76] i [99]. U oba su članka ostvarene vrlo visoke inicijalne čvrstoće, no u članku [76] su rezidualne čvrstoće puno niže. Pad čvrstoća nakon izlaganja povišenim temperaturama se kod geopolimera na bazi zgure pripisuje dehidraciji te dekompoziciji  $\text{CaCO}_3$  koji je prisutan zbog velike količine  $\text{Ca}^{2+}$ , a zgura iz članka [76] sadrži veću količinu CaO. Također, oko 600°C dolazi do dekompozicije C-S-H gela koji je prisutnu geopolimerima na bazi zgure u većim količinama što znatno može smanjiti čvrstoću [72]. Različiti se rezultati mogu pripisati različitom kemijskom sastavu zgure te različito pripremljenim alkalnim aktivatorima. Prilikom odabira ovog geopolimera treba pripaziti na vrijeme početka vezivanja jer zgura reagira jako brzo. Rijetko se zahtjeva da konstrukcijski elementi postignu visoke čvrstoće na sobnim temperaturama poput ovih koje su postignute u navedenim člancima, pa se zgura češće koristi kao dodatak u određenim postocima ostalim prekursorima [14]. U članku [72] prah otpadne opeke dodan je geopolimeru na bazi zgure čime je poboljšana rezidualna čvrstoća naspram geopolimera načinjenog sa 100% zgure. Ta se pojava pripisuje sposobnosti čestica opeke da povećaju čvrstoću na višim temperaturama kroz reakciju sinteriranja.

U tablici je navedeno i nekoliko primjera kod kojih se kao prekursori koriste otpadni građevinski materijali. Najviše se razvijaju geopolimeri načinjeni od keramičkih otpadnih materijala, a nešto rjeđe otpadni beton. U članku [61] uspoređena su svojstva geopolimera načinjenih od otpadnog betona, opeke i keramičkih pločica. Upotrebom praha načinjenog od betona nastali su geopolimeri najniže inicijalne čvrstoće i najnižih čvrstoća nakon izlaganja visokim temperaturama. Kod tog je geopolimera izmjereno najveće skupljanje i gubitak mase.

Najbolji su rezultati nakon izlaganja visokim temperaturama ostvareni sa prahom opeke što se pripisalo njenom većem sadržaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Taj je geopolimer zadržao visoku rezidualnu čvrstoću jer kod njega nije došlo do dekompozicije produkata. U članku [55], u kojem je geopolimer načinjen od kombinacije praha otpadnih keramičkih pločica i opeke, već je prilikom zagrijavanja na  $100^\circ\text{C}$  došlo do naglog pada čvrstoće, a to se može pripisati naglom gubitku vode, no povećanjem temperature dolazi do porasta čvrstoće što ukazuje da se pravilnim projektiranjem sastava i njegovom može ostvariti dobra stabilnost ovakvih materijala na visokim temperaturama, a primjer za to je članak [13] u kojem nisu ostvarene visoke inicijalne čvrstoće kao u prethodno navedenom članku, ali nije došlo ni do naglog pada čvrstoće i razvoja pukotina na nižim temperaturama, a one pukotine koje su nastale na višim temperaturama su zacijelile te je očuvana strukturna cjelovitost.

U primjerima [117] i [5] leteći pepeo se kombinira sa rjeđe korištenim prekursorima, otpadnim staklom i crvenim muljem. Ovi su materijali ostvarili niske rezidualne čvrstoće i nisu primjereni za primjenu u obliku nosivih elemenata. U članku [117] se navodi da je dodatak otpadnog stakla unio dodatne količine Si i Al iona u sustav te time smanjio vrijeme početka vezivanja te je njegovim optimalnim dodatkom povećana inicijalna tlačna čvrstoća. Njegovo djelovanje pri povišenim temperaturama može biti pozitivno kad se koristi u optimalnoj količini jer prilikom otapanja na oko  $700^\circ\text{C}$  dodatno popunjava pore i povećava homogenost geopolimernog gela. Niske rezidualne čvrstoće se ne moraju pripisati dodatku stakla već sastavu geopolimera ili svojstvima korištenog letećeg pepela, jer je i bez dodatka stakla postignuta niska rezidualna čvrstoća. U članku [5] se navodi da je dodatak crvenog mulja letećem pepelu prouzročio nekompatibilnost zbog neuniformne kristalizacije navedenih materijala što je prilikom izlaganja visokim temperaturama uzrokovalo naprezanja i pad čvrstoće. U primjeru [14] crveni se mulj u različitim postocima kombinirao sa zgurom kako bi se izradio geopolimer. Bolja su svojstva na povišenim temperaturama ostvarena s dodatkom crvenog mulja u iznosu od 10% nego sa 50% te se navodi da geopolimerna matrica nastala alkalnom aktivacijom crvenog mulja razvija niske čvrstoće te sadrži puno pora i šupljina jer je alkalna aktivacija takvog materijala ograničena. Za pepeo drvene biomase naveden je primjer sa zamjenom djela cementa pepelom drvene biomase te nije korišten alkalni aktivator pa se zbog toga taj primjer ne može uspoređivati s ostalima, no u primerima iz poglavlja 5.2.5. te iz članka [113] možemo zaključiti da i geopolimeri na bazi pepela drvene biomase pokazuju potencijal za primjenu na visokim temperaturama te bi se mogli istraživati u tom smjeru.

#### 5.4. Diskusija

Iz navedenih se primjera može zaključiti kako geopolimeri na bazi metakaolina, zgure, letećeg pepela i otpadnih keramičkih materijala, uz pravilno projektiran sastav i optimalne uvjete njege, mogu ostvariti dobra svojstva prilikom izlaganja povišenim temperaturama. Kao najpouzdanije mogli bi izdvojiti geopolimere na bazi letećeg pepela jer su do sad najviše istraženi u pogledu ponašanja na povišenim temperaturama te u njihovom slučaju možemo

predvidjeti okvirne inicijalne čvrstoće, a s pravilno projektiranim sastavom mogu ostvariti i visoke rezidualne čvrstoće i strukturnu cjelovitost bez pojave značajnih pukotina. Također, u slučaju uporabe letećeg pepela rijetko dolazi do naglog gubitka čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama, a kroz procese sinteriranja mogu se na visokim temperaturama ostvariti i rezidualne čvrstoće više od inicijalnih. Geopolimeri na bazi metakaolina su u pojedinim člancima također pokazali zadovoljavajuća svojstva na povišenim temperaturama, no u tim su primjerima čvrstoće varirale više nego kod letećeg pepela, tako da bi se u budućim istraživanjima sastav trebao prilagoditi kako bi se ispunili zahtjevi prilikom izlaganja visokim temperaturama. Također, problem kod geopolimera na bazi metakaolina je u njihovoj tendenciji skupljanju uslijed sušenja uslijed kojeg nastaju pukotina.

Geopolimeri na bazi otpadnih keramičkih materijala još uvijek nisu dovoljno istraženi u vidu ponašanja prilikom izlaganja visokim temperaturama, no iz do sad objavljene literature zaključujemo kako takvi materijali pokazuju dobar potencijal za uporabu na povišenim temperaturama, pogotovo zbog stabilnih produkata koje tvore prilikom izlaganja temperaturama  $> 800^{\circ}\text{C}$  te mogućnosti zacjeljivanja pukotina. Problem kod njihove uporabe može predstavljati činjenica da su prahovi opeke, crijepa ili keramičkih pločica pretežno kristalne strukture pa je potrebno primijeniti više temperature njege ili koncentracije alkalnih aktivatora kako bi se pokrenula reakcija i postigle više inicijalne čvrstoće. Također, dodatak zgure također može doprinjeti razvoju čvrstoće, no potrebno je pažljivo optimizirati sastav kako na povišenim temperaturama ne bi došlo do intenzivnog razvoja pukotina ili degradacije strukture.

Zgura se također pokazala povoljnim prekursorom za izradu geopolimera stabilnih prilikom izlaganja povišenim temperaturama, no zbog ubrzanog očvršćivanja te potencijalnih problema vezanih uz razgradnju C-S-H gela i  $\text{CaCO}_3$ , povoljnije je zguru koristiti kao dodatak nekom od ranije spomenutih prekursora. Primjer kombinacije zgure te praha otpadnih pločica, opeke i betona iz članka [14] pokazuje kako se pravilnim projektiranjem sastava i kombinacijom različitih prekursora može dobiti geopolimer visoke inicijalne čvrstoće te prilično visokih rezidualnih čvrstoća. Pritom se zbrinjavaju različite vrste otpadnih materijala, a dodatak zgure može smanjiti potrebnu temperaturu i trajanje njege, što je ekološki povoljno rješenje.

Otpadni beton i crveni mulj kao prekursori nisu pokazali zadovoljavajuća svojstva prilikom izlaganja geopolimera povišenim temperaturama. Dodatak otpadnog stakla je pridonio povećanju čvrstoće geopolimera, no naglašeno je da ga ne smije biti previše. Ovi prekursori se ne mogu koristiti samostalno za razvijanje materijala otpornog na djelovanje povišenih temperatura, no uz pažljivo projektiranje sastava mješavina i optimizaciju količina mogli bi pridonijeti stabilnosti geopolimera dodatnim popunjavanjem i homogenizacijom strukture.

Treba naglasiti kako su svi geopolimeri iz navedenih primjera zadržali strukturnu cjelovitost te nije došlo do odlamanja kao kod običnog betona. Većina uzoraka je ostala stabilna minimalno do  $600^{\circ}\text{C}$ , dok kod običnog cementnog betona dolazi do dekompozicije  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  već na  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ , te se nakon  $300^{\circ}\text{C}$  značajno smanjuje tlačna čvrstoća i nosivost [14], [43], [120].



## 6. ZAKLJUČAK

Tema ovog rada bila je usmjerena na vrste sirovih materijala (prekursora) koji se koriste za izradu geopolimera i njihov utjecaj na svojstva geopolimera prilikom izlaganja visokim temperaturama. Cilj je bio utvrditi s kojim se prekursorima postižu zadovoljavajuće čvrstoće i stabilnost nakon izlaganja povišenim temperaturama. Poticaj za istraživanjem geopolimernih materijala proizvedenih od prekursora koji nastaju kao nus-proizvodi iz različitih industrija ili recikliranjem građevinskog otpada proizlazi iz potrebe za pronalaženjem ekološki prihvatljivih rješenja za njihovo zbrinjavanje te potrebe za smanjenjem emisije CO<sub>2</sub> pronalaženjem materijala koji bi služio kao zamjena za cement.

Napravljen je pregled do sad objavljenih članaka te su u prvom djelu rada detaljnije objašnjeni utjecaji pojedinih parametara poput vrste i koncentracije alkalnog aktivatora, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> omjera i uvjeta njege na svojstva geopolimerizacije i karakteristike geopolimera na sobnim i povišenim temperaturama. Također su tablično prikazani procesi koji se odvijaju prilikom izlaganja geopolimera povišenim temperaturama kako bi se dobio uvid u procese koji se odvijaju na mikro-, mezo- i makrorazini.

U drugom djelu rada detaljnije su opisane različite vrste prekursora s navedenim primjerima njihove uspješne alkalne aktivacije. Izrađena je tablica s unesenim podacima iz članaka u kojima su objavljeni rezultati ispitivanja provedenih na geopolimernim pastama izrađenih od različitih vrsta prekursora. Iz svakog su članka za pojedinu mješavinu navedeni podaci vezani uz vrstu prekursora i alkalnog aktivatora, uvjete njege te čvrstoće prije i nakon izlaganja temperaturnom opterećenju. Zabilježena je i pojava pukotina za određene mješavine za koje je u članku bilo opisana njihova pojava. Na temelju usporedbe rezultata iz tablice te teksta koji se odnosi na primjere navedene u tablici izdvojeni su prekursori s kojima su proizvedeni geopolimeri sa najboljom otpornošću na djelovanje visokih temperatura.

Zaključeno je da su leteći pepeo i metakaolin za sad najistraženiji materijali u vidu prekursora za proizvodnju geopolimera otpornih na visoke temperature te su njihovom uporabom, uz pravilno projektiran sastav mješavine, proizvedeni stabilni materijali sa visokim rezidualnim čvrstoćama. Geopolimeri na bazi letećeg pepela su povoljnija opcija jer au geopolimeri na bazi metakaolina zbog velike količine vode koju zahtijevaju prilikom aktivacije skloniji razvitku pukotina uslijed isušivanja [10], [90], [92], [118]. Geopolimeri na bazi zgure postižu visoke inicijalne čvrstoće, no njihovi produkti, C-S-H gel i CaCO<sub>3</sub> degradiraju prilikom izlaganja visokim temperaturama. Ti se problemi mogu izbjeći optimizacijom sastava, no zbog brzog početka vezivanja i vrlo visokih čvrstoća koje se rijetko projektiraju, uporaba zgure je povoljnija u kombinaciji sa još nekim prekursorom kod kojeg može potaknuti brži početak geopolimerizacije i razvoj viših čvrstoća [76], [121]. Geopolimeri na bazi keramičkih materijala pokazuju dobru stabilnost pri visokim temperaturama te kroz djelovanje sinteriranja stvaraju stabilne kristalne produkte, no zbog pretežno kristalne faze zahtijevaju višu temperaturu njege

ili koncentraciju aktivatora kako bi se ostvarile više inicijalne čvrstoće. Prilikom izlaganja povišenim temperaturama zadržavaju cjelovitost strukture, a pukotine koje nastaju prilikom zagrijavanja uglavnom na višim temperaturama zacjeljuju. Za sad je proveden ograničen broj istraživanja koja uključuju izlaganje geopolimera na bazi keramičkih materijala visokim temperaturama, no iz njih je vidljiv njihov potencijal za primjenu u pasivnim elementima za zaštitu od požara [13], [61]. Otpadni beton, staklo i crveni mulj mogu se, prema do sad objavljenoj literaturi, koristiti samo kao dodaci prije navedenim prekursorima u optimiziranim količinama [14], [116].

---

**POPIS LITERATURE**

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, May 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [2] S. Luhar, D. Nicolaidis, and I. Luhar, "Fire resistance behaviour of geopolymer concrete: An overview," Mar. 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/buildings11030082.
- [3] P. N. Lemougna, K. tuo Wang, Q. Tang, U. C. Melo, and X. min Cui, "Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications," Nov. 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.027.
- [4] J. Davidovits, "Geopolymers of the first generation: siliface-process, geopolymer," 1988. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/304822628>
- [5] Z. Yang, R. Mocadlo, M. Zhao, R. D. Sisson, M. Tao, and J. Liang, "Preparation of a geopolymer from red mud slurry and class F fly ash and its behavior at elevated temperatures," *Constr Build Mater*, vol. 221, pp. 308–317, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.034.
- [6] S. A. Khan, A. Kul, O. Şahin, M. Şahmaran, S. G. Al-Ghamdi, and M. Koç, "Energy-environmental performance assessment and cleaner energy solutions for a novel Construction and Demolition Waste-based geopolymer binder production process," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 14464–14475, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.345.
- [7] P. Vizureanu, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, R. Abdul Razak, D. Doru Burduhos-Nergis, L. Yun-Ming, and A. Victor Sandu, "Geopolymers; Properties and Applications."
- [8] M. Alhawat, A. Ashour, G. Yildirim, A. Aldemir, and M. Sahmaran, "Properties of geopolymers sourced from construction and demolition waste: A review," Jun. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104104.
- [9] I. Hager, M. Sitarz, and K. Mróz, "Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application – Effect of slag addition," *J Clean Prod*, vol. 316, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128168.
- [10] M. Lahoti, K. K. Wong, K. H. Tan, and E. H. Yang, "Effect of alkali cation type on strength endurance of fly ash geopolymers subject to high temperature exposure," *Mater Des*, vol. 154, pp. 8–19, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.05.023.
- [11] T. Lingyu, H. Dongpo, Z. Jianing, and W. Hongguang, "Durability of geopolymers and geopolymer concretes: A review," Jan. 01, 2021, *Walter de Gruyter GmbH*. doi: 10.1515/rams-2021-0002.

- [12] M. Valanides and P. M. Robert, "Sustainable Materials for Energy Improvement and Fire Protection of Buildings."
- [13] I. Giannopoulou, P. M. Robert, K. M. Sakkas, M. F. Petrou, and D. Nicolaides, "High temperature performance of geopolymers based on construction and demolition waste," *Journal of Building Engineering*, vol. 72, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.jobbe.2023.106575.
- [14] D. Zaharaki, M. Galetakis, and K. Komnitsas, "Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation," *Constr Build Mater*, vol. 121, pp. 686–693, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.051.
- [15] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," Nov. 2007. doi: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [16] Glukhovskiy Viktor, "New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement," vol. Cement Concr., no. 41, pp. 750–763, 2011.
- [17] J. Davidovits, "GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials," 1991.
- [18] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste," *Constr Build Mater*, vol. 43, pp. 98–106, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031.
- [19] M. Lahoti, K. H. Tan, and E. H. Yang, "A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications," Oct. 10, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076.
- [20] A. Mohajerani *et al.*, "Recycling waste materials in geopolymer concrete," Apr. 15, 2019, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s10098-018-01660-2.
- [21] S. M. A. Kabir, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, A. Sharmin, and A. Islam, "Influence of molarity and chemical composition on the development of compressive strength in POFA based geopolymer mortar," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/647071.
- [22] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Development of normal and very high strength geopolymer binders based on concrete waste at ambient environment," *J Clean Prod*, vol. 279, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123436.
- [23] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [24] O. Vogt, N. Ukrainczyk, C. Ballschmiede, and E. Koenders, "Reactivity and microstructure of metakaolin based geopolymers: Effect of fly Ash and liquid/solid contents," *Materials*, vol. 12, no. 21, Nov. 2019, doi: 10.3390/ma12213485.

- [25] M. Lahoti, K. K. Wong, E. H. Yang, and K. H. Tan, "Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature," *Ceram Int*, vol. 44, no. 5, pp. 5726–5734, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.226.
- [26] M. Amran *et al.*, "Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00661.
- [27] J. S. J. van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, and G. C. Lukey, "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products," *J Hazard Mater*, vol. 139, no. 3, pp. 506–513, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.
- [28] L. Kljajević *et al.*, "Heat Treatment of Geopolymer Samples Obtained by Varying Concentration of Sodium Hydroxide as Constituent of Alkali Activator," *Gels*, vol. 8, no. 6, Jun. 2022, doi: 10.3390/gels8060333.
- [29] V. Wong *et al.*, "Long-term strength evolution in ambient-cured solid-activator geopolymer compositions," *Minerals*, vol. 11, no. 2, pp. 1–22, Feb. 2021, doi: 10.3390/min11020143.
- [30] P. N. Lemougna, U. F. Chinje Melo, M. P. Delplancke, and H. Rahier, "Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash," *Constr Build Mater*, vol. 48, pp. 278–286, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.089.
- [31] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Development of ceramic tile waste geopolymer binders based on pre-targeted chemical ratios and ambient curing," *Constr Build Mater*, vol. 258, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120297.
- [32] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Development of optimized binary ceramic tile and concrete wastes geopolymer binders for in-situ applications," *Journal of Building Engineering*, vol. 43, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.102906.
- [33] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Optimization of brick waste-based geopolymer binders at ambient temperature and pre-targeted chemical parameters," *J Clean Prod*, vol. 268, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122285.
- [34] F. S. Faradilla *et al.*, "Optimization of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio in the preparation of geopolymer from high calcium fly ash," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing Ltd, Dec. 2020. doi: 10.1088/1755-1315/616/1/012051.
- [35] S. E. Wallah and B. V Rangan, "LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE: LONG-TERM PROPERTIES," 2006.

- [36] Z. Li and K. Ikeda, "Compositions and Microstructures of Carbonated Geopolymers with Different Precursors," *Materials*, vol. 17, no. 7, Apr. 2024, doi: 10.3390/ma17071491.
- [37] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. MacPhee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O," 2011, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [38] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, and M. Sahmaran, "Development and characterization of binary recycled ceramic tile and brick wastes-based geopolymers at ambient and high temperatures," *Constr Build Mater*, vol. 301, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124138.
- [39] G. Yıldırım *et al.*, "Development of alkali-activated binders from recycled mixed masonry-originated waste," *Journal of Building Engineering*, vol. 33, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101690.
- [40] Y. Wang, R. Xiao, W. Hu, X. Jiang, X. Zhang, and B. Huang, "Effect of granulated phosphorus slag on physical, mechanical and microstructural characteristics of Class F fly ash based geopolymer," *Constr Build Mater*, vol. 291, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123287.
- [41] K. Sagoe-crentsil and P. De SILVA, "Alkali-activated binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties," 2015.
- [42] Y. Chen *et al.*, "Synthesis, solubility and thermodynamic properties of N-A-S-H gels with various target Si/Al ratios," *Cem Concr Res*, vol. 180, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.cemconres.2024.107484.
- [43] P. M. Robert, I. P. Giannopoulou, P. Savva, K. M. Sakkas, M. F. Petrou, and D. Nicolaides, "New Eco-Friendly Inorganic Polymeric Materials for the Passive Fire Protection of Structures," in *Minerals, Metals and Materials Series*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2023, pp. 758–767. doi: 10.1007/978-3-031-22524-6\_69.
- [44] S. K. John, Y. Nadir, and K. Girija, "Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash-slag geopolymer mortar: A review," *Constr Build Mater*, vol. 280, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122443.
- [45] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," Jul. 2008. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019.
- [46] E. Altan and S. T. Erdoğan, "Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures," *Cem Concr Compos*, vol. 34, no. 2, pp. 131–139, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.08.003.

- [47] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, "Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/ijminpro](http://www.elsevier.com/locate/ijminpro)
- [48] A. D. Hounsi *et al.*, "How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers," 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.052.
- [49] R. H. Abdul Rahim, T. Rahmiati, K. A. Azizli, Z. Man, M. F. Nuruddin, and L. Ismail, "Comparison of using NaOH and KOH activated fly ash-based geopolymer on the mechanical properties," in *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2015, pp. 179–184. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179.
- [50] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willlem, G. Van Assche, and B. Van Mele, "Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2982–2996, May 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0568-8.
- [51] G. Thomryes Marth Kadja, M. Mualliful Ilmi, and G. T. M Kadja, "Issue 2 Article 3 12-31-2019 Recommended Citation Recommended Citation Kadja," *Journal of Environmental Science and Sustainable Development*, vol. 2, no. 2, pp. 139–164, 2019, doi: 10.7454/jessd.v2i2.1033.
- [52] N. Youssef *et al.*, "Reuse of waste bricks: a new generation of geopolymer bricks," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1209-6.
- [53] S. Dadsetan, H. Siad, M. Lachemi, and M. Sahmaran, "Construction and demolition waste in geopolymer concrete technology: A review," Dec. 01, 2019, *ICE Publishing*. doi: 10.1680/jmacr.18.00307.
- [54] R. A. Robayo-Salazar, J. F. Rivera, and R. Mejía de Gutiérrez, "Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes," *Constr Build Mater*, vol. 149, pp. 130–138, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.122.
- [55] Z. Sun *et al.*, "Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic," *Constr Build Mater*, vol. 49, pp. 281–287, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.063.
- [56] A. Hosan, S. Haque, and F. Shaikh, "Compressive behaviour of sodium and potassium activators synthesized fly ash geopolymer at elevated temperatures: A comparative study," *Journal of Building Engineering*, vol. 8, pp. 123–130, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.job.2016.10.005.
- [57] G. Silva *et al.*, "Analysis of the production conditions of geopolymer matrices from natural pozzolana and fired clay brick wastes," *Constr Build Mater*, vol. 215, pp. 633–643, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.247.

- [58] R. A. Gado, M. Hebda, M. Lach, and J. Mikula, "Alkali activation of waste clay bricks: Influence of the silica modulus,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratio, and liquid/solid ratio," *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020383.
- [59] H. Cheng, K. L. Lin, R. Cui, C. L. Hwang, T. W. Cheng, and Y. M. Chang, "Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymers," *Constr Build Mater*, vol. 88, pp. 74–83, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.005.
- [60] F. Fan, Z. Liu, G. Xu, H. Peng, and C. S. Cai, "Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers," *Constr Build Mater*, vol. 160, pp. 66–81, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.023.
- [61] K. Komnitsas, D. Zaharaki, A. Vlachou, G. Bartzas, and M. Galetakis, "Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 2, pp. 368–376, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.appt.2014.11.012.
- [62] K. Arunkumar, M. Muthukannan, A. S. Kumar, A. C. Ganesh, and R. K. Devi, "Production of Eco-Friendly Geopolymer Concrete by using Waste Wood Ash for a Sustainable Environment," *Pollution*, vol. 7, no. 4, pp. 993–1006, Sep. 2021, doi: 10.22059/POLL.2021.320857.1039.
- [63] N. Ranjbar, C. Kuenzel, J. Spangenberg, and M. Mehrali, "Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: A review," *Cem Concr Compos*, vol. 114, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103729.
- [64] M. F. Zawrah, R. A. Gado, N. Feltin, S. Ducourtieux, and L. Devoille, "Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 103, pp. 237–251, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.08.001.
- [65] M. Tuyan, Ö. Andiç-Çakir, and K. Ramyar, "Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer," *Compos B Eng*, vol. 135, pp. 242–252, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.10.013.
- [66] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, and K. Sagoe-Crentsil, "Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures," *J Mater Sci*, vol. 43, no. 3, pp. 824–831, Feb. 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2205-6.
- [67] A. Hassan, M. Arif, and M. Shariq, "Effect of curing condition on the mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 12, Dec. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1774-8.
- [68] P. Nath and P. K. Sarker, "Geopolymer concrete for ambient curing condition." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/266222256>



- [69] R. He, N. Dai, and Z. Wang, "Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature: A Literature Review," *Advances in Civil Engineering*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/7532703.
- [70] D. L. Y. Kong and J. G. Sanjayan, "Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures," *Cem Concr Compos*, vol. 30, no. 10, pp. 986–991, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.08.001.
- [71] M. Šprem, "Razvoj geopolimera za predgotovljene tunelske obloge otporne na požar," Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2024.
- [72] O. Sevim, I. Demir, E. H. Alakara, and İ. R. Bayer, "Experimental Evaluation of New Geopolymer Composite with Inclusion of Slag and Construction Waste Firebrick at Elevated Temperatures," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 9, May 2023, doi: 10.3390/polym15092127.
- [73] W. D. A. Rickard, C. S. Kealley, and A. Van Riessen, "Thermally induced microstructural changes in fly ash geopolymers: Experimental results and proposed model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 3, pp. 929–939, 2015, doi: 10.1111/jace.13370.
- [74] A. Martin, J. Y. Pastor, A. Palomo, and A. Fernández Jiménez, "Mechanical behaviour at high temperature of alkali-activated aluminosilicates (geopolymers)," *Constr Build Mater*, vol. 93, pp. 1188–1196, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.04.044.
- [75] R. Ahmad *et al.*, "Geopolymer-Based Nepheline Ceramics: Effect of Sintering Profile on Morphological Characteristics and Flexural Strength," *Crystals (Basel)*, vol. 12, no. 9, Sep. 2022, doi: 10.3390/cryst12091313.
- [76] I. H. Aziz, M. M. Al Bakri Abdullah, C. Y. Heah, and Y. M. Liew, "Behaviour changes of ground granulated blast furnace slag geopolymers at high temperature," *Advances in Cement Research*, vol. 32, no. 10, pp. 465–475, Oct. 2020, doi: 10.1680/jadcr.18.00162.
- [77] S. Thokchom, K. K. Mandal, and S. Ghosh, "Effect of Si/Al Ratio on Performance of Fly Ash Geopolymers at Elevated Temperature," *Arab J Sci Eng*, vol. 37, no. 4, pp. 977–989, 2012, doi: 10.1007/s13369-012-0230-5.
- [78] K. Sakkas, D. Papias, P. P. Nomikos, and A. I. Sofianos, "Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings," *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 43, pp. 148–156, 2014, doi: 10.1016/j.tust.2014.05.003.
- [79] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, A. Hajjaji, C. Ennawaoui, and M. Taibi, "Influence of the Nature and Rate of Alkaline Activator on the Physicochemical Properties of Fly Ash-Based Geopolymers," *Advances in Civil Engineering*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8880906.

- [80] Y. L. Galiano *et al.*, "Behaviour of Fly Ash-Based Geopolymer Panels Under Fire," *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, no. 7, pp. 2485–2494, Oct. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9803-y.
- [81] Y. Luna-Galiano, A. Cornejo, C. Leiva, L. F. Vilches, and C. Fernández-Pereira, "Properties of fly ash and metakaolin based geopolymer panels under fire resistance tests," *Materiales de Construcción*, vol. 65, no. 319, Jul. 2015, doi: 10.3989/mc.2015.06114.
- [82] Y. C. Wang and J. P. Zhao, "Facile preparation of slag or fly ash geopolymer composite coatings with flame resistance," *Constr Build Mater*, vol. 203, pp. 655–661, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.097.
- [83] J. Sarazin *et al.*, "Flame resistance of geopolymer foam coatings for the fire protection of steel," *Compos B Eng*, vol. 222, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109045.
- [84] K. Sakkas, D. Papias, P. Nomikos, and A. Sofianos, "Comparison of Fire Resistant Geopolymers for Passive Fire Protection of Concrete Tunnel Linings," *OALib*, vol. 04, no. 01, pp. 1–15, 2017, doi: 10.4236/oalib.1103327.
- [85] M. Amran, S. Debbarma, and T. Ozbakkaloglu, "Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: A critical review of the long-term durability properties," Feb. 08, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121857.
- [86] X. Ge, L. Duran, M. Tao, D. J. DeGroot, E. Li, and G. Zhang, "Characteristics of underwater cast and cured geopolymers," *Cem Concr Compos*, vol. 114, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103783.
- [87] C. B. Cheah, M. H. Samsudin, M. Ramli, W. K. Part, and L. E. Tan, "The use of high calcium wood ash in the preparation of Ground Granulated Blast Furnace Slag and Pulverized Fly Ash geopolymers: A complete microstructural and mechanical characterization," *J Clean Prod*, vol. 156, pp. 114–123, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.04.026.
- [88] A. M. Elgarahy *et al.*, "Geopolymers as sustainable eco-friendly materials: Classification, synthesis routes, and applications in wastewater treatment," Nov. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.seppur.2023.124631.
- [89] S. Alonso and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio," 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)
- [90] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, and K. Sagoe-Crentsil, "Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures," *Cem Concr Res*, vol. 37, no. 12, pp. 1583–1589, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.021.
- [91] Y. Aygörmez, O. Canpolat, and M. M. Al-mashhadani, "A survey on one year strength performance of reinforced geopolymer composites," *Constr Build Mater*, vol. 264, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120267.

- [92] A. Nmiri, O. Yazoghli-marzouk, M. Duc, N. Hamdi, and E. Srasra, "Temperature effect on mechanical and physical proprieties of nA or k alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers," *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, vol. 16, no. 1, pp. 5–15, 2016, doi: 10.4408/IJEGE.2016-01.O-01.
- [93] P. Rovnaník, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," *Constr Build Mater*, vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
- [94] M. Lahoti, K. K. Wong, E. H. Yang, and K. H. Tan, "Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature," *Ceram Int*, vol. 44, no. 5, pp. 5726–5734, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.226.
- [95] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 - Phase stability and structural development," *J Non Cryst Solids*, vol. 353, no. 22–23, pp. 2186–2200, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2007.02.050.
- [96] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 292, no. 1, pp. 8–20, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.044.
- [97] I. H. Aziz *et al.*, "Manufacturing parameters influencing fire resistance of geopolymers: A review," Apr. 01, 2019, *SAGE Publications Ltd*. doi: 10.1177/1464420716668203.
- [98] C. L. Hwang, M. D. Yehualaw, D. H. Vo, T. P. Huynh, and A. Largo, "Performance evaluation of alkali activated mortar containing high volume of waste brick powder blended with ground granulated blast furnace slag cured at ambient temperature," *Constr Build Mater*, vol. 223, pp. 657–667, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.062.
- [99] P. Rovnaník, P. Bayer, and P. Rovnaníková, "Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures," *Constr Build Mater*, vol. 47, pp. 1479–1487, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.070.
- [100] K. Sakkas, P. Nomikos, A. Sofianos, and D. Pantias, "Sodium-based fire resistant geopolymer for passive fire protection," *Fire Mater*, vol. 39, no. 3, pp. 259–270, Apr. 2015, doi: 10.1002/fam.2244.
- [101] F. U. A. Shaikh, "Effects of slag content on the residual mechanical properties of ambient air-cured geopolymers exposed to elevated temperatures," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 6, no. 4, pp. 342–358, Oct. 2018, doi: 10.1080/21870764.2018.1529013.
- [102] X. Jiang *et al.*, "A comparative study on geopolymers synthesized by different classes of fly ash after exposure to elevated temperatures," *J Clean Prod*, vol. 270, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122500.

- [103] L. Vickers, A. Van, R. William, and D. A. Rickard, "SPRINGER BRIEFS IN MATERIALS Fire-Resistant Geopolymers Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10111>
- [104] Y. K. Cho, S. W. Yoo, S. H. Jung, K. M. Lee, and S. J. Kwon, "Effect of Na<sub>2</sub>O content, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer," *Constr Build Mater*, vol. 145, pp. 253–260, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004.
- [105] M. Guerrieri and J. G. Sanjayan, "Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures," *Fire Mater*, vol. 34, no. 4, pp. 163–175, Jun. 2010, doi: 10.1002/fam.1014.
- [106] Y. Luo, S. H. Li, K. M. Klima, H. J. H. Brouwers, and Q. Yu, "Degradation mechanism of hybrid fly ash/slag based geopolymers exposed to elevated temperatures," *Cem Concr Res*, vol. 151, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106649.
- [107] G. D'Angelo *et al.*, "Crushed bricks: Demolition waste as a sustainable raw material for geopolymers," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 14, Jul. 2021, doi: 10.3390/su13147572.
- [108] L. Radina, A. Sprince, L. Pakrastins, R. Gailitis, and G. Sakale, "Potential Use of Construction Waste for the Production of Geopolymers: A Review," *MDPI AG*, Feb. 2023, p. 2. doi: 10.3390/materproc2023013002.
- [109] E. Ozcelikli *et al.*, "A comprehensive study on the compressive strength, durability-related parameters and microstructure of geopolymer mortars based on mixed construction and demolition waste," *J Clean Prod*, vol. 396, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136522.
- [110] B. N. AL-Kharabsheh, M. M. Arbili, A. Majdi, J. Ahmad, A. F. Deifalla, and A. Hakamy, "A Review on Strength and Durability Properties of Wooden Ash Based Concrete," *Materials*, vol. 15, no. 20, Oct. 2022, doi: 10.3390/ma15207282.
- [111] R. Martínez-García *et al.*, "The Present State of the Use of Waste Wood Ash as an Eco-Efficient Construction Material: A Review," Aug. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15155349.
- [112] J. Bijeljić, N. Ristić, D. Grdić, and M. Pavlović, "Possibilities of Biomass Wood Ash Usage in Geopolymer Mixtures," *Tehnicki Vjesnik*, vol. 30, no. 1, pp. 52–60, 2023, doi: 10.17559/TV-20220215222503.
- [113] M. J. Rukavina, "Effect of elevated temperatures on concrete made with ash from wood biomass and recycled poly-mer fibers from waste rubber."
- [114] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, and M. M. Alonso, "Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: A case study," in

- 
- Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier Inc., 2015, pp. 75–109. doi: 10.1533/9781782422884.1.75.
- [115] H. Ulugöl *et al.*, “Mechanical and microstructural characterization of geopolymers from assorted construction and demolition waste-based masonry and glass,” *J Clean Prod*, vol. 280, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124358.
- [116] G. Zhang, J. He, and R. P. Gambrell, “Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers,” *Transp Res Rec*, no. 2167, pp. 1–9, Jan. 2010, doi: 10.3141/2167-01.
- [117] X. Jiang, R. Xiao, Y. Ma, M. Zhang, Y. Bai, and B. Huang, “Influence of waste glass powder on the physico-mechanical properties and microstructures of fly ash-based geopolymer paste after exposure to high temperatures,” *Constr Build Mater*, vol. 262, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120579.
- [118] S. Thokchom, K. K. Mandal, and S. Ghosh, “Effect of Si/Al Ratio on Performance of Fly Ash Geopolymers at Elevated Temperature,” *Arab J Sci Eng*, vol. 37, no. 4, pp. 977–989, 2012, doi: 10.1007/s13369-012-0230-5.
- [119] S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía De Gutiérrez, M. Gordillo, and J. L. Provis, “Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends,” *J Mater Sci*, vol. 46, no. 16, pp. 5477–5486, Aug. 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5490-z.
- [120] V. Kodur, “Properties of concrete at elevated temperatures,” 2014, *Hindawi Publishing Corporation*. doi: 10.1155/2014/468510.
- [121] K. Komnitsas and D. Zaharaki, “Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers,” in *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Elsevier Ltd., 2009, pp. 343–375. doi: 10.1533/9781845696382.2.343.

## POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz procesa geopolimerizacije [1] .....	5
Slika 2. Shematski prikaz structure geopolimera [19] .....	6
Slika 3. Konačni gelovi formirani ovisno o kemijskom sastavu prekursora [8] .....	6
Slika 4. Algoritam za projektiranje sastava geopolimera [22] .....	8
Slika 5. Struktura geopolimera ovisno o Si/Al omjeru [7] .....	9
Slika 6. Dijagram za određivanje stabilnosti N-A-S-H gela kao funkcije pH vrijednosti koncentracije Ca iona [37] .....	13
Slika 7. Mikrostruktura geopolimera načinjenog od letećeg pepela aktiviranog sa NaOH ili KOH [51] .....	14
Slika 8. Utjecaj veličine čestica na njeno otapanje [63] .....	17
Slika 9. Shema s prikazom procesa na mikro-, mezo- i makrorazini structure i utjecaja među njima .....	20
Slika 10. Struktura geopolimera prije (lijevo) i nakon sinteriranja (desno) [71].....	23
Slika 11. Mikrostruktura geopolimera visoke i niske čvrstoće prije i nakon izlaganja požarnom opterećenju [19] .....	24
Slika 12. Mikrostruktura geopolimera na bazi letećeg pepela I metakaolina sa naznačenim fazama [86] .....	28
Slika 13. Opća podjela sirovih materijala za proizvodnju geopolimera [88] .....	29
Slika 14. Metakaolin [7] .....	30
Slika 15. Granulirana zgora iz visoke peći [7] .....	31
Slika 16. Leteći pepeo [7] .....	33
Slika 17. Proces pripreme prekursora od otpadne opeke za alkalnu aktivaciju [72] .....	36
Slika 18. Pepeo drvene biomase [112].....	38
Slika 19. Prah otpadnog betona (lijevo) i otpadnog stakla (desno) [109] .....	40
Slika 20. Crveni mulj [7] .....	41

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Uporaba geopolimernih materijala ovino o Si/Al omjeru [35].....	11
Tablica 2. Primjeri u kojima se variraju tip/molaritet aktivatora i rezultati ispitivanja.....	16
Tablica 3. Primjeri ispitivanja u kojima se optimiziraju uvjeti njege.....	19
Tablica 4. Proces koji se odvijaju kod geopolimera pri povišenim temperaturama [71].....	21
Tablica 5. Sažet prikaz geopolimera načinjenih od različitih prekursora i njihovih svojstava nakon izlaganja povišenim temperaturama.....	43