



**Sveučilište u Zagrebu**

**Građevinski fakultet**

**Marija Šprem**

**Razvoj geopolimera za predgotovljene tunelske  
obloge otporne na požar**

**Zagreb, 2024.**

Ovaj rad izrađen je u laboratoriju Zavoda za materijale Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc.dr.sc. Marije Jelčić Rukavine, dipl.ing.građ te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023/2024

## Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz strukture geopolimera [10] .....	4
Slika 2.: Konačni gelovi formirani ovisno o kemijskom sastavu prekursora [5].....	5
Slika 3.: Struktura geopolimera prije (lijevo) i nakon sinteriranja (desno) [29].....	7
Slika 4. Mikrostruktura geopolimera visoke i niske čvrstoće prije i nakon izlaganja požarnom opterećenju [26] .....	10
Slika 5. Mehanizam odlamanja betona uzrokovan tlakom vodene pare [2].....	35
Slika 6.Mehanizam odlamanja betona uzrokovan nejednolikom raspodjelom toplinskih naprezanja [2].....	35
Slika 7. Primjer kompozitne predgotovljene tunelske obloge [95] .....	38
Slika 8. Shema eksperimentalnog djela rada .....	42
Slika 9. Prah opeke (lijevo), zgura (desno).....	43
Slika 11. Granulometrijski sastav praha opeke i zgure .....	45
Slika 12. Tekstura mješavine BD2 na polovici vremena miješanja (lijevo) i nakon završetka miješanja (desno).....	46
Slika 13. Tlačna čvrstoća uzoraka BD1-BD4 nakon 7 i 28 dana.....	48
Slika 14. Položaj uzoraka u peći tokom zagrijavanja .....	50
Slika 15. Temperaturni ciklus tretiranja uzoraka .....	51
Slika 16. Hidraulična preša za ispitivanje vlačne i tlačne čvrstoće.....	52
Slika 17. Uzorak postavljen za ispitivanje vlačne čvrstoće (lijevo) i tlačne čvrstoće (desno) 52	
Slika 18. Uzeđaj za mjerenje vremena prolaska ultrazvučnog vala .....	53
Slika 19. Položaj sonde pri mjerenju brzine prolaska ultrazvuka.....	54
Slika 20. Uređaj za provođenje TG analize .....	55
Slika 23. Sedmodnevna tlačna čvrstoća uzoraka ovisno o temperature njege .....	56
Slika 24. Sedmodnevna vlačna čvrstoća uzoraka ovisno o temperature njege.....	57
Slika 25. Tlačna čvrstoća uzoraka različite starosti (7/28/90 dana).....	58
Slika 26. Vlačna čvrstoća uzoraka različite starosti (7/28/90 dana) .....	58
Slika 27. Prikaz uzoraka prije izlaganja visokim temperaturama (lijevo), nakon izlaganja temperaturi od 450°C (sredina) i nakon izlaganja temperature od 1000°C (desno) .....	60
Slika 28. Brzina prolaska ultrazvuka izmjerena na sobnoj temperature i nakon izlaganja visokim temperaturama.....	61
Slika 29. Gubitak mase uzoraka nakon izlaganja visokim temperaturama.....	62
Slika 30. Tlačna čvrstoća izmjerena na sobnoj temperaturi i nakon izlaganja visokim temperaturama.....	63
Slika 31. Promjena tlačne čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama u odnosu na iznos na sobnoj temperaturi .....	64

Slika 32. Vlačna čvrstoća izmjerena na sobnoj temperature i nakon izlaganja visokim temperaturama.....	64
Slika 33. Promjena vlačne čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama u odnosu na iznos na sobnoj temperaturi .....	65
Slika 34. Rezultati TG analize .....	66

## **Popis tablica**

Tablica 1. Proces koji se odvijaju kod geopolimera pri povišenim temperaturama [13], [21], [26], [28], [34].....	8
Tablica 2. Ispitivanja provedena u ovom eksperimentalnom radu .....	41
Tablica 3. Kemijski sastav korištenih prekursora .....	44
Tablica 4. Sastav projektiranih mješavina .....	49

## Sadržaj rada

<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>2. Ciljevi rada i hipoteze</b> .....	2
<b>3. Pregled stanja područja</b> .....	3
3.1. Proces geopolimerizacije .....	3
3.2. Utjecaj visokih temperatura na svojstva geopolimera – općenito .....	6
3.2.1. Utjecaj prekursora na svojstva geopolimera .....	12
3.2.2. Utjecaj alkalnog aktivatora .....	23
3.2.3. Utjecaj S/L i W/B omjera (L-tekućine, S-krutine, W-voda, B-vezivo) .....	30
3.2.4. Utjecaj uvjeta njege .....	32
3.3. Požari u tunelima.....	34
3.4. Zaključak pregleda literature.....	40
<b>4. Opis eksperimentalnog rada</b> .....	41
4.1. Materijali .....	43
4.1.1. Prekursori.....	43
4.1.2. Alkalni aktivator .....	46
4.2. Izrada geopolimernih pasta, priprema i njega uzoraka.....	46
4.3. Optimizacija mješavina .....	47
4.4. Mješavine sa dodatkom zgure .....	48
4.5. Izlaganje geopolimernih uzoraka povišenim temperaturama.....	49
4.6. Metode ispitivanja.....	51
4.6.1. Određivanje vlačne i tlačne čvrstoće .....	51
4.6.2. Određivanje brzine prolaska ultrazvuka.....	53
4.6.3. Određivanje promjene mase .....	54
4.6.4. Termogravimetrijska analiza.....	54
<b>5. Rezultati ispitivanja</b> .....	56
5.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstva (prije izlaganja visokim temperaturama).....	56
5.2. Rezultati ispitivanja uzoraka prije i nakon izlaganja visokim temperaturama .....	59
5.2.2. Fizikalna svojstva .....	61
5.2.3. Mehanička svojstva .....	62
5.3. Stabilnost mješavine.....	65
<b>6. Diskusija rezultata</b> .....	67
6.1. Svojstva geopolimera ispitanih na sobnoj temperaturi .....	67
6.2. Svojstva geopolimera koji su se izlagali požarnim temperaturama.....	69

6.3. Rezultati TG analize .....	71
<b>7. Zaključak .....</b>	<b>72</b>
<b>8. Zahvale .....</b>	<b>74</b>
<b>9. Literatura .....</b>	<b>75</b>
<b>Sažetak .....</b>	<b>84</b>
<b>Prilozi .....</b>	<b>86</b>

## 1. Uvod

Geopolimeri su anorganski materijali koji nastaju međusobnom reakcijom polaznih alumosilikatnih materijala (prekursora) s otopinama alkalnih aktivatora, a navedeni se proces naziva geopolimerizacija. Nazivi koji se još koriste za geopolimere su i alkalno-aktivirani materijali, alkalno-aktivirani cement, geocement, amorfni alkalni alumosilikati i drugi [1], [2]. Riječ „geopolimer“ prvi je put spomenuo prof. Joseph Davidovits [3], francuski znanstvenik, kako bi opisao anorganski polimer koji je nastao procesom polikondenzacije alumosilikata. Od 70-tih se godina do danas geopolimeri istražuju i razvijaju te je postignut velik napredak u pogledu izrade i primjene geopolimera, posebno u posljednja dva desetljeća zbog zahtjeva za razvojem ekološki prihvatljivih i održivih materijala [4].

Geopolimeri su razvijeni kao održiva alternativa cementu jer se pri proizvodnji Portland cementa oslobađa velika količina CO<sub>2</sub> koja iznosi oko 6-9% globalne CO<sub>2</sub> emisije i čija se proizvodnja također povezuje s utroškom velike količine fosilnih goriva [5]. Međunarodna organizacija World Green Building Council je 2019. godine izdala strateške smjernice prema kojima bi se do 2030. godine smanjio ugljični otisak za 40%, a u potpunosti do 2050 [6]. U tom su se smislu geopolimeri pokazali uspješnom zamjenom cementu jer se za proizvodnju koriste bazni materijali (prekursori) koji su nusproizvod ili otpad iz neke druge industrije kao zgura ili leteći pepeo te otpadni materijali nastali rušenjem i reciklažom elemenata građevina poput opeke, keramike ili betona. U literaturi je zabilježeno da se u zemljama Europske Unije godišnje generira više od 800 milijuna tona građevinskog otpada te se zbog toga javlja velika potreba za njegovom prenamjenom [5]. Članak [7] nam daje podatak o procjeni ukupne količine građevinskog otpada u Republici Hrvatskoj koja je tada iznosila 1 189 316 tona.

Geopolimeri postižu jednaka ili bolja mehanička i trajnosna svojstva od standardnih betona uz 50-80% manje emisije CO<sub>2</sub> te imaju bolju otpornost na visoke temperature [5], [8], [9], [10], [11]. Kao takvi, mogu se primjenjivati za materijale sa specifičnim mehaničkim i toplinskim zahtjevima kao konstrukcijski i požarno-otporni materijali te elementi za pohranu opasnih i toksičnih tvari [5], [12], [13]. Ograničenje u primjeni predstavlja činjenica da se zahtijevana svojstva uglavnom postižu njegovom na visokim temperaturama (uglavnom više od 60°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.

Zbog dobre otpornost na visoke temperature mogu se koristiti kao elementi za pasivnu zaštitu od požara, toplinsko-izolacijski materijali, geopolimerni betoni za pohranu toplinske energije i vatrostalne obloge [12], [14]. 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 [10]. U tunelima se prilikom požara javljaju dodatni problemi zbog kontinuiranog kretanja vozila, rada ventilacijskih sustava i otežane evakuacije te se stoga postavljaju određeni zahtjevi za tunelske obloge kako bi se osigurala sigurnost ljudi i sačuvala njena konstruktivna cjelovitost [15], [16], [17]. Zbog dobrih svojstva geopolimernih materijala u uvjetima visokih požarnih temperatura, jedan od oblika pasivne zaštite u tunelima (cestovnim i željezničkim) je izrada sekundarne predgotovljene tunelske obloge od geopolimera ili geoplimerne obloge koja se ugrađuje s unutrašnje strane na sekundarnu tunelsku oblogu [18]. U Republici Hrvatskoj je u skoroj budućnosti planirana gradnja 11 tunela ukupne duljine 52 710 m na nizinskoj pruzi Zagreb-Rijeka [19] što predstavlja dodatnu motivaciju za razvoj materijala sa dobrom otpornošću na požarno opterećenje, a koji bi se mogao upotrijebiti za elemente pasivne zaštite u tunelima.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da su za prekursore za geopolimerne materijale, otporne na visoke temperature, dobri otpadna opeka i ostali keramički materijala, koji nastaju i rušenjem građevina pa na taj način nalaze svoju novu primjenu [13], [20], [21]. U dostupnim izvorima ne postoje statistički podaci o trenutnim količinama otpadne opeke u Republici Hrvatskoj. Jedini dostupan podatak je vezan za 2015. godinu, a procijenjena količina je iznosila 2 937,02 t [7]. Danas su te količine znatno više imajući u vidu i trenutnu poslijepotresnu obnovu u Gradu Zagrebu, Zagrebačkoj županiji i na Baniji.

Istraživanje prikazano u ovom radu usredotočeno je na razvoj i eksperimentalno ispitivanje ponašanja geopolimernih pasta izrađenih od otpadnog praha opeke sa/bez dodatka zgure visokih peći (otpadnog materijala iz proizvodnje željeza) izloženih visokim požarnim temperaturama kako bi se utvrdio potencijal takvog materijala za izradu predgotovljenih tunelskih obloga otpornih na požar. Obzirom da su geopolimeri relativno novi materijali, osim preporuka, trenutno ne postoji standardizirana metoda za projektiranje sastava geopolimera, a dosadašnja istraživanja dostupna u znanstvenoj i stručnoj literaturi provedena su na mješavinama s različitim kombinacijama prekursora i aktivatora, pa se iz rezultata ne mogu donijeti općeniti zaključci koji vrijede za sve mješavine [2], [5]. Iz tog je razloga najprije proveden detaljan pregled literature vezan za različite sastave geopolimerne paste, zatim provedena optimizacija sastava i uvjeta njege mješavine geopolimera na bazi otpadne opeke i zgure u različitim postocima (20-60%) da se dobiju optimalna svojstva u svježem i očvrslom stanju na normalnim uvjetima uporabe. Od izabranih mješavina, napravljeni su uzorci na kojima su provedena ispitivanja mikrostrukturnih i mehaničkih svojstva prije i nakon izlaganja visokim temperaturama kako bi se donijeli zaključci.



## 2. Ciljevi rada i hipoteze

Motivacija za izradu ovog rada bila je smanjenje emisije CO<sub>2</sub> izbjegavanjem uporabe cementa i korištenjem dostupnih materijala koji nastaju kao nusproizvodi neke industrije ili materijala koji se mogu preraditi i ponovno upotrijebiti nakon rušenja građevina. Odabrani materijali bi se iskoristili kao prekursori za razvoj materijala sa zadovoljavajućom otpornošću na djelovanje požara. Nakon optimizacije svojstava materijala na geopolimernim pastama, navedeni materijal bi se mogao iskoristiti pri razvoju geopolimernog betona za predgotovljene tunelske obloge sa zadovoljavajućom razinom otpornosti na požar. S obzirom na navedeno, glavni ciljevi ovog rada su sljedeći:

- 1) Alkalno aktivirati prah otpadne opeke za primjenu u geopolimernoj pasti te optimizirati mješavinu obzirom na svojstva obradljivosti, uvjete njege i razvijenu tlačnu čvrstoću nakon 7 dana starosti;
- 2) Istražiti kombinaciju praha otpadne opeke i zgure te uvjeta njege na svježja i očvrsnula svojstva geopolimerne paste kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva za upotrebu u tunelskim oblogama;
- 3) Odrediti mehanička i mikrostrukturna svojstva materijala prije i nakon izlaganja visokim temperaturama s optimalnim mehaničkim svojstvima na sobnoj temperaturi te čvrstoće i pukotinskog ponašanja te eksplozivnog odlamanja pri izlaganju povišenim temperaturama;
- 4) Temeljem analize dobivenih rezultata odabrati mješavine i dati preporuke za istraživanje za daljnji razvoj geopolimernog betona i predgotovljenih elemenata tunelske obloge.

Temeljem pregleda literature postavljene su **hipoteze** ovog istraživačkog rada:

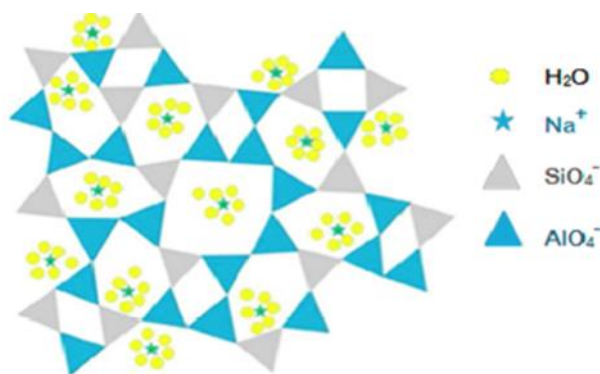
- 1) Prah otpadne opeke proizvedene na području Republike Hrvatske moguće je alkalno aktivirati za primjenu u geopolimernim vezivima.
- 2) Kombinacijom praha otpadne opeke i zgure moguće je proizvesti geopolimernu pastu za upotrebu u tunelskim oblogama, koja će nakon izlaganja visokim požarnim temperaturama ostati stabilna s prihvatljivim mehaničkim svojstvima.

### 3. Pregled stanja područja

U ovom je poglavlju, na temelju proučene dostupne znanstvene i stručne literature, opisan proces geopolimerizacije te ponašanje geopolimera prilikom izlaganja požarnim temperaturama. Detaljnije je objašnjen utjecaj parametara koji se određuju prilikom projektiranja mješavine na svojstva nastalog geopolimera. Istraživanje je usredotočeno na geopolimere na bazi praha opeke i zgure iz visokih peći te su stoga ti materijali dodatno proučeni. Na kraju poglavlja nalazi se dio vezan uz požare u tunelima te zahtjeve koji se postavljaju na pasivne sustave zaštite u obliku kompozitnih tunelskih obloga za čiju bi se izvedbu mogli primijeniti materijali koji su izrađeni i na kojima su provedena ispitivanja u ovome radu.

#### 3.1. Proces geopolimerizacije

Proces geopolimerizacije započinje direktnim kontaktom otopine alkalnog aktivatora i alumosilikatnog prekursora. Mehanizam geopolimerizacije smatra se kompliciranijim od hidratacije cementa jer brojne komponente u tekućoj fazi uzrokuju više istovremenih reakcija koje utječu jedna na drugu. U alkalnim uvjetima, alumosilikati postaju vrlo reaktivni te dolazi do egzotermne reakcije. Proces ovisi o odabranim prekursorima i tipu aktivatora te nije uvijek jednak, no uglavnom prati redoslijed reakcija geopolimerizacije koju autori uglavnom dijele u tri ili četiri faze. Prema Davidovitsu, prva je faza otapanje alumosilikatnih oksida iz čvrstog materijala, pri čemu hidroksidi iz alkalnog aktivatora raskidaju Al-O i Si-O veze prekursora te se pritom formiraju tetraedalni Al-O i Si-O monomeri čime se stvara gel-formacija. Sljedeća je faza polikondenzacija pri čemu otopljeni sastojci, vrlo reaktivni Al i Si kationi ulaze u reakciju čime nastaju  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  oligomeri. Na kraju slijedi očvršćivanje geopolimera kroz proces eliminacije vode i organizacije navedenih oligomera u trodimenzijske alumosilikatne strukture (-Si-O-Al-O-). Konačni geopolimer je trodimenzionalni materijal amorfne do polu-kristalne strukture. [5], [12], [22] Za razliku od Davidovitsa, Glukhovsky [23] uvodi 2 glavne faze: stvaranje gela dehidratacijom saturiranih alumosilikata kako bi nastao oligomerni gel te rekonstrukciju u kojoj se oligomerni gel preraspoređuje u konačnu strukturu. Na slici 1. shematski je prikazana nastala struktura geopolimera.

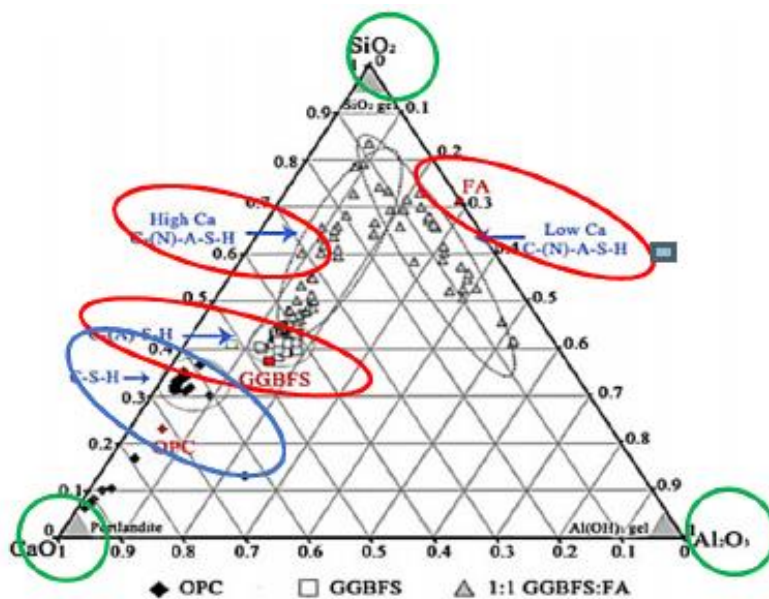


**Slika 1. Shematski prikaz strukture geopolimera [10]**

Sadržaj vode u geopolimerizaciji nema direktnu ulogu jer ne sudjeluje u reakciji polikondenzacije već potiče daljnje otapanje time što se otpušta tokom tog procesa te ima ulogu u poboljšanju obradivosti mješavine, suprotno procesu hidratacije kod cementnih betona [5], [24]. Navedeni procesi su prikazani u sljedećim jednačinama (1) i (2): [5]



Svojstva formiranog gela ovise o vrsti korištenih alumosilikata i aktivatora. Kad se koristi prekursor s nižim udjelom kalcija, poput letećeg pepela klase F, gline i opeke, glavni produkt je amorfn (N/K-A-S-H) gel. 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) sličniji C-S-H gelu u standardnim betonima. Stvaranjem ovog gela smanjuje se poroznost materijala te on pridonosi ranij, ali i konačnoj čvrstoći materijala. Osim CaO, na stabilnost razvijenih gelova i činjenicu koji će od njih prevladavati u strukturi također utječu i  $SiO_2/Al_2O_3$  omjer, pH vrijednost i vrsta aktivatora [5], [22]. Na slici 2. nekoliko često korištenih prekursora smješteno je u dijagram kako bi se prikazalo kakvi su im sastavi u pogledu 3 najvažnija oksida koji utječu na geopolimerizaciju ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i CaO). Značenja kratica s dijagrama na slici 2. su: GGBFS – granulirana zgura iz visokih peći, FA – leteći pepeo, High Ca – visoki udio Ca, Low Ca – nizak udio Ca te OPC – običan Portland cement te su naznačena područja s određenim udjelima oksida te vrste gelova koje formiraju [5].



Slika 2.: Konačni gelovi formirani ovisno o kemijskom sastavu prekursora [5]

Različita su istraživanja pokazala da postoje optimalne vrijednosti količina pojedinih oksida koje se mogu ostvariti kombinacijom više vrsta prekursora i/ili alkalnih aktivatora kako bi se ostvarila ciljana svojstva materijala. Važnu ulogu u procesu geopolimerizacije te utjecaj na konačna svojstva geopolimera također imaju omjer tekuće/čvrste tvari, omjeri količina alkalnih aktivatora kad se koriste kao kombinacija više vrsta, njihov molaritet i pH vrijednost, veličina zrna čestica prekursora te njihov mineraloški sastav i uvjeti njege [24], [25]. U narednim će se poglavljima detaljnije objasniti uloga pojedinog oksida, njihovih omjera te vrste aktivatora i ostalih spomenutih parametara kako bi se odabrali početni materijali i način pripreme geopolimernog materijala za uporabu na visokim temperaturama.

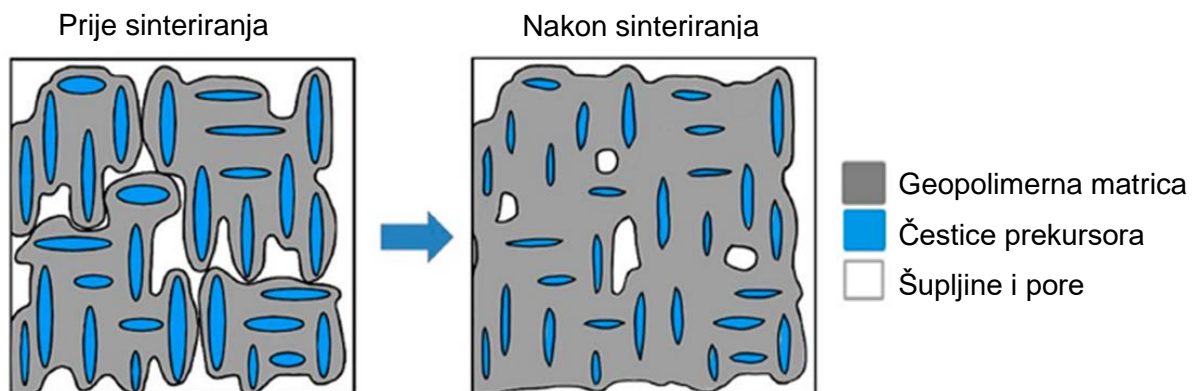
### 3.2. Utjecaj visokih temperatura na svojstva geopolimera – općenito

Geopolimeri se smatraju pogodnim materijalima za uporabu na visokim požarnim temperaturama zbog svoje anorganske građe i mikrostrukture, koja im omogućava dobra mehanička svojstva i otpornost na visoke temperature. Također, ne-toksični su, ne stvaraju dim te su otporni na eksplozivno odlamanje (engl. spalling) za razliku od standardnog cementnog betona, a zbog fizički i kemijski vezane vode, koja određeno vrijeme apsorbira toplinu prije prelaska u vodenu paru, posjeduju endotermna svojstva [13], [26]. Do odlamanja dolazi zbog visokog tlaka vodene pare koja se u materijalu stvara pri porastu temperatura i koja ne može pronaći put kroz zatvorenu strukturu pora kako bi izašla iz materijala te zbog temperaturnog gradijenta između površine i unutrašnjosti betona koji uzrokuje toplinska naprezanja [2]. Istraživanja su pokazala da su geopolimeri otporni na odlamanje zbog povećane poroznosti i većeg broja povezanih pora kroz koje vodena para može izaći iz materijala [2], [26], [27].

Kako bi se osigurale određene karakteristike vezane uz stabilnost materijala pri izlaganju visokim temperaturama, potrebno je odabrati pogodne sastojke za pripremu mješavina (vrsta prekursora i alkalnog aktivatora) i prilagoditi njihove omjere kako bi se osigurale određene količine alkalnih kationa, omjeri Si/Al i tekućina/krutina te ostali faktori koji će detaljnije biti objašnjeni u narednim poglavljima. Oni utječu na razvoj specifične mikrostrukture, a time i na kemijsku stabilnost te otpornost na visoke temperature kod materijala. Važno je obratiti pozornost na transformacije faza u strukturi geopolimera pri izlaganju visokim temperaturama jer novonastale kristalne faze pridonose stabilnosti geopolimera na određenoj temperaturi [10], [13]. Struktura geopolimera i procesi koji se odvijaju na mikrorazini utječu na svojstva na mezo- i makrorazini, pa tako sve kemijske i fizičke promijene u strukturi materijala pri različitim temperaturama uvjetuju promijene u gustoći, čvrstoći, volumnoj stabilnosti i izgledu uzorka materijala [26], [28].

Promjena čvrstoće ovisno o porastu temperature ovisi o nekoliko osnovnih procesa: pojavi pukotina, sinteriranju, strukturnom preslagivanju te razvoju kristalnih faza uzrokovanih djelovanjem visokih temperatura, a čvrstoća se mijenja ovisno o dominantnom procesu. Evaporacija slobodne vode iz pora te kemijski vezane vode uzrokuju zgušnjavanje gel-matrice zbog porasta kapilarnog naprezanja, no također utječu na formiranje pukotina, pa čvrstoća može padati ili rasti ovisno o dominaciji mehanizma pojave pukotina ili ostalih mehanizama koji mijenjaju strukturu i pridonose razvoju čvrstoće. U temperaturnom rasponu od 100-300°C dolazi do pada čvrstoće zbog inicijalnog zagrijavanja i naglog gubitka vode te se nastavlja do 600°C zbog promjena u gel-strukturi prilikom oslobađanja OH skupina iz Al-OH i Si-OH grupa.

Nakon toga započinju procesi zgušnjavanja matrice te reakcije čestica prekursora koje nisu reagirale pri izradi geopolimera ili u procesu njege pa time čvrstoća ponovno počinje rasti. Pri višim temperaturama iz raspona 600-1000°C odvijaju se mehanizmi viskoznog sinteriranja i razvoja kristalnih faza. Sinteriranje uzrokuje jače veze među česticama te zacjeljivanje ranije nastalih pukotina što doprinosi zgušnjavanju matrice, porastu čvrstoće i stabilnosti materijala [14], [26], [29], [30]. Shematski prikaz strukture materijala prije i nakon sinteriranja prikazan je na slici 3. Značajan proces koji se odvija u geopolimerima pri povišenim temperaturama je promjena faza. Geopolimeri su pri ambijentalnim uvjetima uglavnom amorfni materijali, no pri izlaganju visokim temperaturama se transformiraju u stabilne polu-kristalne i kristalne faze [29], [31]. Vrsta korištenih sirovih materijala ima velik utjecaj na produkte koji će nastati procesom kristalizacije pa se tako mogu dobiti geopolimeri s pravilnim kristalnim strukturama s visokim točkama tališta, što ih čini stabilnima do 1400°C, ovisno o kristalnoj fazi koja se formira iz korištenog prekursora [13], [26], [32], [33]. Neke od takvih kristalnih faza, koje se formiraju na temperaturama > 800°C su nefelin, kalsilit, mulit, pirsonit, leucit i albit [13], [33]. Raniji početak kristalizacije, prije završetka sinteriranja, uzrokuje povećanje viskoznosti i raniji završetak sinteriranja, što rezultira poroznijom strukturom [29]. Dobiveni su materijali uglavnom stabilni sve do temperature pri kojoj su novonastale kristalne faze stabilne, no kod nekih materijala paralelno dolazi do povećavanja veličine pora i stvaranja pukotina na određenoj temperaturi te, ako je taj proces dominantniji od očvršćivanja, pri određenoj se temperaturi mehanička svojstva materijala počinju smanjivati i čvrstoća pada. Dominantan mehanizam ovisi o korištenim sastojcima i njihovim omjerima [14], [26], [29], [30]. Kao primjer navodi se istraživanje u članku [14] u kojem se pokazalo kako vrsta alkalnog aktivatora utječe na dominantne procese koji će se odvijati na pojedinim temperaturama pa je K-bazirani alkalni aktivator naspram NaK- i Na- baziranih aktivatora najviše pridonio porastu čvrstoće do 500°C dok je isti uzorak na 900°C jedini imao pad čvrstoće.



**Slika 3.:** Strukturna geopolimera prije (lijevo) i nakon sinteriranja (desno) [29]

Na temelju TG, DSC, SEM, FTIR i XRD analiza te vizualnih pregleda uzoraka iz različitih istraživanja napravljena je Tablica 1. s objašnjenjima o procesima koji se odvijaju pri izlaganju pojedinim visokim temperaturama i kako ona utječu na strukturu matrice i čvrstoću. Podaci u tablici obuhvaćaju podatke iz članaka [13], [21], [26], [28], [34] te se odnose uglavnom na geopolimere izrađene od otpadnih keramičkih materijala, metakaolina ili letećeg pepela.

**Tablica 1. Proces koji se odvijaju kod geopolimera pri povišenim temperaturama [13], [21], [26], [28], [34]**

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>

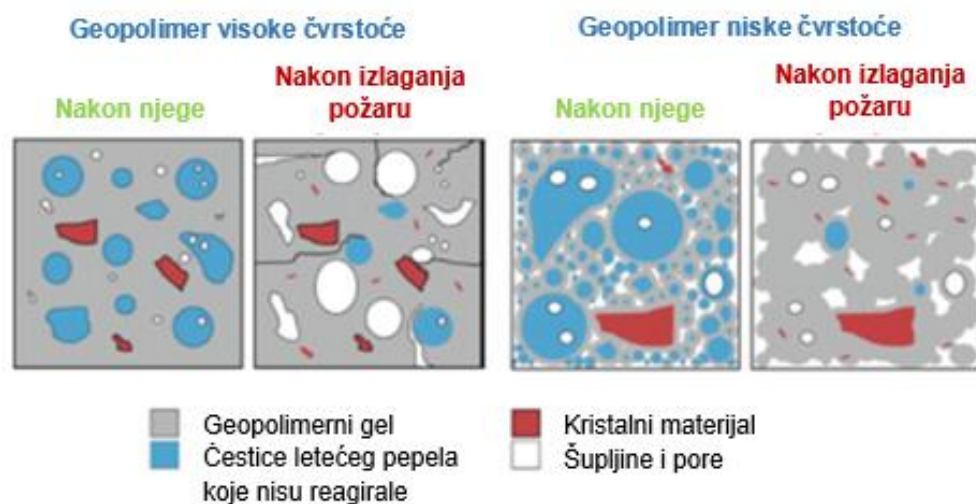
<b>550-900 °C</b>	Omekšavanje geopolimera, početak sinteriranja oko 550°C
Mikrorazina	- promijene u mikrostrukturi – viskoznim sinteriranjem stvara se viskozno vezivo koje zapunjava pore i dolazi do zgušnjavanja materijala te stvaranja strukture slične keramici
Mezorazina	- veće termičko skupljanje - 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 [27]
Makrorazina	- promjena boje uzorka - pad čvrstoće na raznim temperaturama ovisno o dominantnim procesima te vrsti i stabilnosti formiranih kristalnih faza

Ako se koriste drugačiji prekursori od onih iz istraživanja prema kojima je sastavljena tablica 1. u različitim kombinacijama s alkalnim aktivatorima, procesi opisani u tablici mogli bi se nalaziti u drukčijim temperaturnim područjima. U nastavku navedeni primjeri pokazuju da je nemoguće ponašanje različitih geopolimera potpuno jednako okarakterizirati i napraviti



tablicu koja bi točno prikazivala ponašanje svakog geopolimera, no navedeni se procesi uglavnom odvijaju unutar navedenih temperaturnih razreda, ali pri različitim temperaturama ovisno o korištenim materijalima. Ponašanje ovisi o stupnju geopolimerizacije prije izlaganja visokim temperaturama i dominantnim procesima tokom izlaganja određenoj temperaturi te prema tome možemo objasniti ili predvidjeti ponašanje geopolimernog materijala.

Pokazalo se da su geopolimeri više inicijalne čvrstoće slabije otpornosti na djelovanje visokih temperatura te razvijaju puno više pukotina zbog svoje kompaktnije mikrostrukture i veće dimenzijske nestabilnosti od onih sa nižom inicijalnom čvrstoćom i strukturom sa više pora, kao što je prikazano na slici 4. Također, kod njih porast čvrstoće i zacjeljivanje pukotina započinju kasnije nego kod geopolimera niske inicijalne čvrstoće [26].



**Slika 4. Mikrostruktura geopolimera visoke i niske čvrstoće prije i nakon izlaganja požarnom opterećenju [26]**

Na primjer, u članku [13], kad se usporede čvrstoće materijala nakon izlaganja temperaturi od 800°C, primjećuje se da je kod uzoraka od opeke čvrstoća narasla naspram one na 600°C dok je kod uzoraka sa keramičkim pločicama još uvijek padala, a porast čvrstoće se zamijetio tek nakon zagrijavanja na 1050°C. To ukazuje da je stupanj polimerizacije viši kad se koriste keramičke pločice te se još se na sobnoj temperaturi razviju više čvrstoće i veća količina formiranog geopolimernog gela što usporava daljnje povezivanje između čestica na povišenim temperaturama i odgađa proces sinteriranja. Slični su rezultati dobiveni i u istraživanju [28] u kojem se sa dvije različite vrste letećeg pepela dobivaju geopolimeri sasvim različitog ponašanja ovisno o postignutoj inicijalnoj čvrstoći. Kod geopolimera visoke inicijalne čvrstoće izraženija je pojava pukotina već nakon 100°C, zbog evaporacije slobodne vode, pa

sve do 1000°C, a čvrstoća se ponovno počinje razvijati tek nakon 700°C, dok je kod geopolimera s nižom inicijalnom čvrstoćom porast počeo ranije, nakon 500°C.

U člancima [34] i [31] se kao prekursor koristio metakaolin, no sastavi geopolimera nisu bili jednaki te su dobiveni vrlo različiti rezultati što ukazuje da na ponašanje pri visokim temperaturama osim odabira prekursora značajno utječu i pravilan sastav, omjer Si/Al, finoća mliva te uvjeti njege i brzina nanošenja temperaturnog opterećenja. U članku [34] u kojem se kao prekursor koristio metakaolin, pri povišenim je temperaturama zamijećen pad čvrstoće uz pojavu pukotina do 800°C. Prema navedenom se članku područje od 800-900°C smatra tranzicijskim temperaturnim područjem za metakaolin-bazirane geopolimere u kojem tek nakon 800°C počinje proces viskoznog sinteriranja, a time i zgušnjavanje strukture i porast čvrstoće. Za razliku od članka [34] u kojem je nakon 900°C čvrstoća uzoraka porasla skoro do početne vrijednosti, u članku [31] čvrstoća je i nakon 900°C značajno pala uz pojavu snažnog raspucavanja uzoraka. Ovo bi se mogao navesti kao slučaj pada čvrstoće kao što je navedeno u tablici u temperaturnom području od 550-900 °C. Zbog značajnog skupljanja uzorka na povišenim temperaturama lii volumnog širenja koje nastaje pri re-kristalizaciji nefelina, ovisno dominantom procesu određenog Si/Al omjerom, i reakciji silikata koji ranije nisu reagirali dolazi do raspucavanja koje je u ovom slučaju dominantniji proces od sinteriranja kojim se pukotine zacjeljuju.

Osim maksimalnih temperatura na koje se geopolimeri zagrijevaju, važan je i režim nanošenja topline jer i on značajno utječe na nastale strukture. U članku [29] su na uzorak od metakaolina bili primijenjeni različiti režimi zagrijavanja: 2°C/min, 5°C/min i 10°C/min. S povećanjem temperature brzinom od 2°C/min čestice nisu bile dovoljno potaknute na gibanje i preslagivanje pa se sinteriranjem nije postigla zadovoljavajuća struktura i čvrstoća. Sa zagrijavanjem od 5°C/min dobivena je kompaktna struktura s malo pora, dok se kod zagrijavanja sa 10°C/min u materijalu mogu uočiti pore. U posljednjem slučaju, taj se proces objašnjava naglim zgušnjavanjem pri nižoj viskoznosti kada ne dolazi do preraspodjele čestica prilikom sinteriranja, što uzrokuje nastanak mikropora. U članku [35] se nanošenje toplinskog opterećenja variralo od 1-20°C/min te se konstatalo da je kod bržeg porasta temperature u vremenu zgušnjavanje prilikom viskoznog sinteriranja povećano, no nastaje neorganizirana struktura sa manje kristalne faze. Gubitak mase se smanjuje prilikom povećanja brzine zagrijavanja, a niže brzine zagrijavanja pogoduju manjem skupljanju. Teško je odrediti do koje mjere brzina zagrijavanja utječe na navedene parametre jer oni također ovise o sastavu geopolimera i Si/Al omjeru te zbog različitog utjecaja brzine zagrijavanja na kristalizaciju i sinteriranje dominantniji od dva procesa određuje kolika će biti gustoća matrice nakon zagrijavanja.

Iz navedenih se primjera može vidjeti da je sastav geopolimera moguće isplanirati kako bi se dobila struktura i mehanička svojstva prihvatljiva za uporabu na visokim temperaturama. Pritom se osim zahtijevane čvrstoće i pukotinskog ponašanja pažnja treba posvetiti i gustoći te poroznosti i veličini pora jer oni utječu na toplinsku vodljivost, koja je također bitan parametar ako se planira uporaba materijala za zaštitu od požara te se općenito smatra da su u tome pogledu geopolimeri povoljniji za uporabu od običnog portlandcementnog betona. Dodatno, kako je već navedeno u ovom radu, geopolimeri se općenito smatraju kemijski stabilnijima pri izlaganju visokim temperaturama, a otpornost na odlamanje im je odlična [12], [26]. U narednim će poglavljima biti detaljnije objašnjeni utjecaji sastojaka i sastava na procese koji se odvijaju na razini mikro-strukture geopolimera te na svojstva konačnih geopolimernih proizvoda na sobnim i povišenim temperaturama.

### 3.2.1. Utjecaj prekursora na svojstva geopolimera

Geopolimeri nastaju otapanjem prekursora čime se oslobađaju reaktivni  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  ioni koji tvore polimerne -Si-O-T-O- lance (pri čemu je T uglavnom Al ili Si) kao osnovne gradivne jedinice, koje se međusobno povezuju i tvore geopolimerne strukture. Kako bi se osigurala dovoljna količina iona koji izgrađuju polimerne lance kao prekursori se odabiru materijali bogati silicijevim oksidom ( $SiO_2$ ) i aluminijskim oksidom ( $Al_2O_3$ ). Često su to materijali koji nastaju kao nusproizvodi u industriji poput zgure iz visokih peći, letećeg pepela, crvenog mulja i pepela drvene biomase, no mogu biti i reciklirani građevni materijali kao što su reciklirane keramičke pločice i opeka, a često se koristi i metakaolin [12], [36], [37], [38]. Osim navedenih oksida, vrlo je važna i količina CaO zbog  $Ca^{2+}$  koji sudjeluju u formiranju C-S-H i C-A-S-H faza. Optimalni sadržaj  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i CaO u kombinaciji s primjerenom količinom i molaritetom alkalnog aktivatora pod određenim uvjetima njege određuje kojom će se brzinom i do koje razine odviti proces geopolimerizacije [22], [37].

Reaktivnost dominantnih faza u sirovim materijalima ima velik utjecaj na proces geopolimerizacije i konačna svojstva geopolimera. XRF (metoda rendgenske fluorescencije) i XRD (ispitivanje difrakcijom rendgenskih zraka) analizom sirovih materijala i nastalih geopolimera utvrđuje se stupanj amorfности te količina kristalnih faza koje nisu sudjelovale u reakciji ili su djelomično reagirale u procesu alkalne aktivacije [37]. Važna je količina amorfnih faza, jer one predstavljaju potencijalne reaktivne komponente materijala i opskrbljuju materijal topivim silicijem i aluminijem. Materijali, koji se dobivaju na različitim lokacijama diljem svijeta, mogu imati različite sastave pa se prema dosadašnjoj literaturi teško može napraviti stroga podjela na amorfne ili kristalne materijale te točno odrediti njihov utjecaj na konačna svojstva geopolimera, a ako je potrebno postići određeno svojstvo često se kombinira više različitih

prekursora ili se varira molaritet alkalnog aktivatora kako bi se čim veći dio čestica oslobodio i sudjelovao u geopolimerizaciji [14], [39]. Na primjer, u članku [37] uspoređuju se čvrstoće različitih geopolimernih materijala na bazi zgure, otpadnog gradilišnog materijala (keramičke pločice, opeka i betona) ili crvenog mulja, ovisno o njihovoj amorfности prije alkalne aktivacije. Zgura i keramičke pločice te opeka smatraju se amorfnijim materijalima te su njihovom reakcijom postignuti materijali visokih čvrstoća. Beton i crveni mulj smanjene su amorfности te su, nakon reakcije, XRD analizom zamijećene uglavnom kristalne faze, koje nisu reagirale te su razvijeni materijali nižih čvrstoća. U svim su materijalima u određenom postotku nakon reakcije prisutne kristalne faze, koje nisu ili su samo djelomično reagirale kao što su kvarc, kalcit, hematit i albit. Kod otpadnih građevinskih materijala razvijen je i pirsonit procesom atmosferske karbonatizacije. U članku [40] proučena je razlika u svojstvima prekursora načinjenih od otpadne opeke i keramičkih pločica. Navodi se da je opeka sastavljena od veće količine kristalnih faza poput kvarca, albita, hematita i mulita, dok je prekursor od keramičkih pločica ima amorfiju strukturu s najviše kvarca, a ostalim kristalnim materijalima jednakim kao kod opeke, no prisutnim u manjim količinama. Dostupnost topivih alumosilikata u većoj količini kod prekursora od keramičkih pločica pogodovala je razvoju viših čvrstoća geopolimera nego kod onih načinjenih od opeke. Prekursori na bazi letećeg pepela i metakaolina također se smatraju pretežno amorfima te većim djelom reagiraju prilikom aktivne aktivacije [14], [36]. Kod uzorka s letećim pepelom u članku [14] XRD analizom je utvrđeno da su mulit i kvarc ostali nepromijenjeni, no uočena je promjena u amorfnom ostatku što ukazuje da je došlo do geopolimerizacije. U članku [41] pokazano je da se uspješno alkalno aktiviran prekursor na bazi opeke te čvrstoća može poboljšati dodatkom još jednog prekursora materijala, a u ovom se primjeru kao najbolji pokazao dodatak letećeg pepela. Iako je početni materijal sadržavao više kristalnih faza, XRD analizom nastalog geopolimera pokazalo se da su te faze djelomično reagirale te se prema očitajima vršnih vrijednosti za kvarc kod različitih mješavina moglo zaključiti koliki je stupanj provedene geopolimerizacije. U članku [25] prekursoru od opeke dodana je zgura kako bi se uopće potaknulo vezivanje i očvršćivanje. Iz ovih je primjera vidljivo kako različiti materijali od opeke imaju različite sastave, a u svakom su primjeri korišteni i varirani aktivatori različitih molariteta te drugačiji dodaci kako bi se našla najbolja kombinacija za potaknuti alkalnu aktivaciju i postizanje željenih svojstava. Također, vrijedi spomenuti da i neotopljene čestice ostaju ugrađene u geopolimernu matricu i također mogu utjecati na konačnu čvrstoću i ostala svojstva. Ovisno o tome da li su same čestice čvrste ili slabe te o njihovoj površinskoj vezi s geopolimernom matricom ovisi da li će pridonijeti povećanju čvrstoće ili će imati negativan utjecaj [22], [42].

Poznavanjem kemijskog sastava prekursora i izradom pravilnog sastava mješavine mogu se dobiti geopolimeri korisni za različite namjene. Često se to može postići ciljanjem

omjera sastojaka kojima se optimizira tok i razvoj geopolimerne reakcije te se postižu ciljane mehanička i ostala svojstva, a često se određuju eksperimentalnim istraživanjima ili na temelju literature, iako je tečno jednoznačno odrediti vrijednosti zbog različitosti dostupnih materijala. Promijenom molariteta alkalnog aktivatora, odabirom pogodnih uvjeta njege te prikladnih dodataka zapravo se utječe na sastav geopolimera i mijenjaju se omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , količina iona alkala naspram silikata koje je potrebno otopiti, količina  $\text{CaO}$  i ostalih oksida, a sve su navedeno parametri koji utječu na mogućnost razvoja određenog stupnja geopolimerizacije i konačna svojstva materijala te će u nastavku njihovo djelovanje biti detaljnije objašnjeno [22], [40], [41].

U članku [42] se navodi kako optimalan sadržaj silikata te općenito optimalne vrijednosti omjera ovise o vrsti prekursora, a to se može uočiti i pregledom u nastavku navedene literature u kojoj se svaki put navode različiti ciljani omjeri, obično dobiveni iz niza eksperimentalnih istraživanja. Rezultati se ne mogu generalizirati na sve vrste prekursora zbog njihovih različitosti u sastavu te složenosti geopolimernog procesa i svih elemenata, koji u njemu sudjeluju. Iako se smatra da kemijski sastav i navedeni omjeri imaju vrlo važnu, čak odlučujuću ulogu u razvoju čvrstoće, ona je ovisna i o ranije objašnjenom amorfnoj prirodi materijala, omjeru gel faze i alumosilikata koji još nisu reagirali te njihovom rasporedu i čvrstoći i međusobnom djelovanju [22], [43], [44], [45].

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

Molarni omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  navodi se u literaturi kao važan parametar koji utječe na razvoj i svojstva mikrostrukture te mehanička svojstva geopolimera koja će se razviti [31]. Više istraživanja navodi različite ciljane omjere  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no te vrijednosti uglavnom variraju ovisno o sastavu i amorfnosti, odnosno reaktivnosti prekursora, koji određuju koliko će se Si i Al iona moći osloboditi i reagirati. Uravnoteženi  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer i količina te koncentracija aktivnog aktivatora te uvjeti njege mogu osigurati postizanje visokog stupnja geopolimerizacije adekvatnim otapanjem čestica prekursora i njihovim čvrstim povezivanjem u trodimenzionalne mreže amorfne ili polu-kristalnog alumosilikanog gela [46].

- Utjecaj na svojstva na sobnoj temperaturi - općenito

Tokom geopolimerizacije,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se otapa brže od  $\text{SiO}_2$  pa je u ranijim fazama gel struktura bogata slabijim inicijalnim Al-O- i Al-O-Si vezama, no napredovanjem reakcije oslobađa se sve više Si iona i polu-stabilne Al-O-Si veze kasnije prelaze u stabilnije oblike bogate silicijem i kristalne faze. Veće količine aluminija obično uzrokuju veću reaktivnost prekursora [26], [36], [47], [48]. U članku [36] je pokazano da je potrebno zadovoljiti određen sadržaj aluminija kako bi se postigla visoka čvrstoća te je dokazan njegov utjecaj na razvoj svojstava geopolimera.  $\text{SiO}_2$  je zaslužan za razvoj viših čvrstoća, no može produljiti vrijeme

početka vezivanja ako je prisutan u većim količinama. On je također važan jer predstavlja područja nukleacije pri stvaranju geopolimera [26], [34], [36], [49]. Povećanjem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nastaje više Si-O-Si veza koje su jače od Si-O-Al i od Al-O-Al veza što uzrokuje porast čvrstoće te se povećanjem omjera također smanjuje sadržaj pora i matrica postaje homogenija [31], [42], [50]. Važno je pritom dodati da se najbolja mehanička svojstva postižu s istovremenom prisutnošću silikatnih lanaca i alumosilikatne mreže u optimalnim količinama. Čvrstoća se ne povećava neprestanim porastom omjera  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , već za svaki materijal postoje optimalne vrijednosti koje bi omjer trebao poprimiti kako bi se postigle najbolje čvrstoće. Ispod graničnih vrijednosti čvrstoće su manje pa obično rastu porastom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a nakon prelaska vršne granične vrijednosti ponovno počinju padati. Omjer se mijenja napredovanjem procesa te utječe na porast ili pad čvrstoće, ovisno da li se nalazi unutar optimalnih vrijednosti ili je prešao gornju granicu. Ako je omjer prenizak, umjesto vezanja aluminija u stabilne alumosilikatne strukture, većina se veže u monomerne  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [36], [41], [50], [51]. Također, niske koncentracije aluminija i silicija, kao na primjer kod korištenja crvenog mulja u primjeru [37], gdje omjer iznosi 1,33, formira se malo alumosilikatnih veza, gel strukture su slabije i ne mogu se postići visoke čvrstoće [46]. U članku [52], kad omjer Si/Al s mješavinom od metakaolina iznosi  $\leq 1,40$ , nastala struktura je porozna, sadrži puno materijala koji nije reagirao što posljedično utječe na nisku tlačnu čvrstoću i modul elastičnosti. U istom je primjeru čvrstoća rasla nakon navedene vrijednosti omjera sve do 2,15 što predstavlja gornju graničnu vrijednost za navedenu mješavinu nakon koje čvrstoća ponovno pada. To pokazuje da previsoki  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer također negativno može utjecati na strukturu i mehanička svojstva. U ispitivanju [46] u kojem se koristi otpadna keramika nakon što je omjer dosegao vrijednost 12,5 čvrstoća je pala za 30%. Pojava se objašnjava prisutnošću prevelike količine silikata koji brzo reagiraju i naglo stvaraju produkte reakcije, a oni otežavaju kontakt nereagiranih čestica i alkalne otopine te im ne pružaju dovoljno vremena za reagiranje što otežava daljnje provođenje geopolimerizacije i uzrokuje poroznije mikrostrukture te smanjenu čvrstoću. Prisutnost prevelike količine silikata mogu utjecati na razvoj struktura niže stabilnosti zbog neizbalansiranih  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4^-$  i  $\text{Na}^+$  iona [41], [46], [53]. U primjeru [20] je pokazano da materijali s nižim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjerom, poput opeke iz ispitivanja, mogu postići niže čvrstoće u usporedbi s materijalima viših omjera, poput keramičkih pločica. Povišenjem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  povećava se viskoznost, odnosno smanjuje tečenje zbog veće koncentracije silikatnih aniona koji djeluju kao vezivo oko ostalih koloidnih čestica, a manja količina aluminija naspram silikata je ubrzala proces oligomerizacije što je također smanjilo tečenje. Također, ubrzana je i interakcija silikatnih i aluminatnih neizbalansiranih skupina što smanjuje vrijeme početka vezivanja [49].

- Utjecaj na svojstva na povišenim temperaturama - općenito

Odabir prekursora i omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  predstavljaju jedne od najvažnijih parametara koji utječu na toplinsku stabilnost geopolimera. Cilj je pronaći optimalni  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer koji će omogućiti da se proces kristalizacije odvije na visokim temperaturama, čime će nastati stabilne strukture. Mehanička svojstva su smanjena kad je kristalizacija amorfne faze nedovršena [13]. U članku [54] geopolimerima na bazi letećeg pepela se varirao  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer te su se uzorci izlagali temperaturama do  $900^\circ\text{C}$ . Pokazalo se da su najbolja svojstva na visokim temperaturama ostvarena kod geopolimera s najvišim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  te se preporučuje korištenje prekursora s visokim udjelom Si. Takvi su uzorci zadržali najviše čvrstoće (50% inicijalne) nakon izlaganja najvišoj temperaturi te se iz XRD analize može vidjeti da su oni najviše reagirali i razvili količinski najviše kristalnih faza (nefelin i albit). U članku [55] su geopolimeri na bazi metakaolina izloženi temperaturama do  $900^\circ\text{C}$ . Izrađeno je 5 mješavina u kojima se varirao  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer. S višim su omjerima ostvarene više tlačne čvrstoće pri povišenim temperaturama. U temperaturnom području  $600\text{--}900^\circ\text{C}$  uočeno je da geopolimeri s višim omjerom imaju veće skupljanje. Ta se pojava objašnjava time što geopolimerima s visokim omjerom, osim skupljanja zbog sinteriranja, dolazi do stvaranja mikropukotina i povezivanja pora jer su pore kod takvih geopolimera manje pa se u njima razvijaju veći kapilarni tlakovi. Uz to, pretpostavlja se da je kod viših omjera prisutno više Si koji nisu reagirali pa oni počinju reagirati pod djelovanjem zagrijavanja nakon evaporacije slobodne vode što dodatno pridonosi skupljanju. Navodi se da takvo skupljanje ne mora imati negativan utjecaj na geopolimere s višim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjerom, već može dovesti do zgušnjavanja matrice i povećanja čvrstoće, a time i do bolje otpornosti na razvoj pukotina pri višim temperaturama. Također, kod viših omjera je izraženiji i proces sinteriranja, koji počinje nakon  $600$ , a najintenzivniji je oko  $900^\circ\text{C}$ , i utječe na lokalizirano zacjeljivanje pukotina. Kod nižih omjera kroz sve je povišene temperature glavni proces bio nastanak pukotina. Članak [56], u kojem su se proučavali geopolimeri na bazi kombiniranih letećeg pepela i zgure do  $800^\circ\text{C}$ , pokazuje da čim je inicijalna čvrstoća viša, obično kod viših, no optimalnih  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjera, čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama su niže. To se objašnjava činjenicom da je u tome slučaju duktilnost bila niska, a ona je potrebna kako bi materijal mogao podnijeti toplinskotoplinska opterećenja bez oštećenja koje mu smanjuje čvrstoću.

### 3.2.1.2. Utjecaj omjera $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Kako bi se u obzir uzela koncentracija alkalnih iona, autori često navode  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  jer oni također imaju važnu ulogu kod oslobađanja alumosilikata. Pošto se više različitih procesa tokom geopolimerizacije odvija paralelno, bitno je u tom kontekstu spomenuti i reakcije alkalnog aktivatora sa prekursorima, iako će o aktivatori i njihova svojstva detaljnije biti opisani u narednom poglavlju [36], [41], [46], [50].

Optimalni  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjeri ovise o  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjerima [53]. Mogli bi, ovisno o korištenom alkalnom aktivatoru, promatrati  $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  pri čemu bi M predstavljao vrstu alkalnog kationa (obično K ili Na), no kako se u većini spomenute literature koristi NaOH, koristiti ćemo  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  kako bi objasnili ulogu koncentracije alkalnog aktivatora ovisno o količini silicija u ovom poglavlju. Viši sadržaj  $\text{Na}_2\text{O}$  zbog veće koncentracije NaOH omogućava otapanje više alumosilikata te njihovu reakciju, a time i više čvrstoće [43]. U primjeru [43] kod izrade geopolimera sa letećim pepelom kao prekursorom u kojem je prisutna velika količina  $\text{SiO}_2$  bila je potrebna viša koncentracija aktivatora, odnosno viši  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjer, kako bi se inicirala reakcija geopolimerizacije i postigla željena čvrstoća. Viša koncentracija i omjer  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  također osiguravaju dovoljnu količinu alkalnih kationa koji balansiraju naboj silikatnih skupina te također stimuliraju kretanje Si-O- grupa i povezivanje među česticama pa na te načine omogućavaju razvoj stabilne mikrostrukture [49]. Ako je omjer prenizak, koncentracija otopine može biti preniska te ne osigurava dovoljnu količinu  $\text{OH}^-$  iona kako bi se otopilo dovoljno silicija i aluminija. Također, ako je omjer previsok, javlja se više  $\text{OH}^-$  iona te se proces polikondenzacije ubrzava što ne pruža dovoljno vremena za otapanje alumosilikata, stvara se toplina hidratacije, a sve to ubrzava vrijeme početka vezivanja [41], [46], [53]. Previsoka koncentracija aktivatora također može uzrokovati stvaranje karbonatnih soli kao rezultat atmosfere karbonatizacije [42]. Kada su omjeri  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  izbalansirani, poboljšava se veza na kontaktu alumosilikatnog gela i ostatka nereagiranih prekursora čime je omogućeno optimalno otapanje čestica prekursora [51]. Na taj način nastaje jaka geopolimerna mreža silikatnih i aluminatnih grupa, povećava se homogenost i kompaktnost strukture te posljedično razvijaju više čvrstoće [41], [46]. Općenito, viši  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  zahtijevaju više  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjere kako bi se postigle maksimalne čvrstoće [53].

### 3.2.1.3. Utjecaj CaO

Kalcijev oksid (CaO) otapanjem prilikom alkalne aktivacije oslobađa  $\text{Ca}^{2+}$  katione. Oni reagiraju s oslobođenim aluminijevim i silicijevim ionima te tvore amorfne C-A-S-H ili C-S-H gelove koji pridonose čvrstoći betona time što progušćuju strukturu geopolimera. Takvi se gelovi obično formiraju kad se koriste materijali s visokim udjelom CaO. [22], [46], [49]. U članku [45] se koriste keramički otpadni materijali kao prekursori te se navodi da svi imaju relativno nizak udio CaO (crijep ima najviše, 7,42%, no i to je prilično mala količina) zbog čega nisu mogle nastati stabilne C-S-H strukture. U tom se slučaju kao jedan od glavnih produkata razvio N-A-S-H gel, amorfne do polikristalne prirode. Taj se gel često javlja kao produkt u sustavima s nižim udjelom Ca i često kao produkt postoji uz C-A-S-H, C-S-H ili C(N)-A-S-H koji se formiraju kad je prisutno dovoljno kalcijevih iona [40], [49], [53], [57]. Prisutan u optimalnoj količini,  $\text{Ca}^{2+}$  djeluje kao ion za balansiranje napona te stvara C-S-H gel što rezultira kompaktnijom mikrostrukturom i povećanjem čvrstoće, a također stvara i dodatna mjesta



nukleacije čime ubrzava razvoj i kristalizaciju alumosilikatnih polimera [41], [46]. Razvoj C-S-H gela također može ukloniti višak Si iona ako je  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  omjer visok, što opet upućuje na složenost procesa geopolimerizacije i dokazuje da su optimalne količine CaO ovisne o omjerima  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  [47], [49]. Ako odabrani prekursor ima nizak udio Ca, moguće je dodati suspenzije koje sadrže CaO ili zamijeniti dio prekursora drugim prekursorom s većim udjelom Ca, poput zgure iz visokih peći ili letećeg pepela klase C [22], [46]. Dodatni izvori Ca obično služe kako bi se ubrzao početak vezivanja kod materijala s njegovim niskim udjelom, a u prevelikim količinama mogu uzrokovati probleme poput brzog vezivanja i smanjene obradivosti [58]. U članku [46] je dokazano da su dodatak zgure i formacija C-A-S/C-A-S-H gela glavni razlozi razvoja visokih čvrstoća. U članku [41] je dodatak zgure imao ograničen utjecaj na rast čvrstoće, što se može pripisati niskom udjelu Si. Zbog velike količine CaO iz zgure, većina otopljenih Si i Al iona je reagirala rano formirajući C-A-S-H gel, što je usporilo daljnji proces polikondenzacije i formiranje stabilnih struktura. Ako se u mješavini pojavi višak  $\text{Ca}^{2+}$  kationa, oni mogu u kratkom vremenu reagirati s  $[\text{SiO}_2(\text{OH}_2)]^{2-}$  i stvoriti veće količine C-S-H gela čime se usporavaju ostali procesi geopolimerizacije i time negativno utječu na čvrstoću [46]. Također, kalcij formira i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i time smanjuje količinu slobodnih  $\text{OH}^-$  iona, što može usporiti otapanje ostalih produkata zbog niže alkalnosti, a time i smanjiti čvrstoću [45], [47]. Kalcijev hidroksid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) je nestabilna struktura, koja sudjelovanjem u atmosferskoj karbonatizaciji može uzrokovati ekspanziju i dezintegraciju geopolimera, pa ni u tom pogledu višak CaO, pogotovo pri visokom pH, nije povoljan [36], [37]. U članku [49] mehanička svojstva su bila lošija kad se keramičkim prekursorima dodala zgura nego kad se koristio pepeo, iako se očekivalo da će veći udio CaO u zguri polučiti bolje rezultate. U ovom slučaju sa zgurom se u sustav uveo višak  $\text{Ca}^{2+}$  iona te se nije mogao postići balans između njih te Al i Si. [41] U slučaju korištenja letećeg pepela, uz N-A-S-H se razvio i C-A-S-H/C-S-H gel te je time dokazano da se odabirom pravilnog dodatka znatno može utjecati na razvoj čvrstoće.

#### 3.2.1.4. Utjecaj finoće mliva

Istraživanja su pokazala da veličina čestica predstavlja jedan od važnijih čimbenika koji utječu na tlačnu čvrstoću jer sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu te se reakcije odvijaju brže i nastaju jače veze, a time i više čvrstoće, no potrebno je uzeti u obzir i korištenje dovoljne količine aktivatora koja može smočiti površine svih čestica kako bi se reakcija mogla odvijati [20], [59], [60]. U članku [61] je SEM analizom utvrđeno kako su manje čestice opeke i zgure reagirale i potpuno se otopile dok su veće samo djelomično reagirale i ostale ugrađene u geopolimernu matricu u izvornom obliku. Iz toga se zaključilo da veličina čestica ima znatnu ulogu reaktivnost i stupanj do kojeg će se odviti geopolimerizacija. Do istog se zaključka došlo u članku [20] u kojem su na jednak način alkalno aktivirani prahovi otpadnih pločica, opeke i

betona. Za sva tri materijala se pokazalo da tvore geopolimere najviše tlačne čvrstoće kad se koriste sitnije frakcije (za opeku i pločice je to bilo 140  $\mu\text{m}$ , a opeku 190  $\mu\text{m}$ ). U članku je preporučeno koristiti čestice prekursora  $<150 \mu\text{m}$  sa  $D_{50} < 15 \mu\text{m}$ . Čvrstoće su se primjenom sitnijih frakcija značajno povećale, na primjer s prahom opeke veličine čestice 477  $\mu\text{m}$  dobivena je čvrstoća nešto viša od 35 MPa, a sa veličinom 140  $\mu\text{m}$  čvrstoća iznosi skoro 60 MPa, pri jednakoj temperaturi njege i koncentraciji aktivatora. U članku [50] se navodi da sitnije čestice vulkanskog pepela, koji se koristio kao prekursor, u potpunosti reagiraju dok krupnije služe samo kao filer ostajući ugrađene u novonastalu matricu. Uklanjanjem čestica većih od 125  $\mu\text{m}$  nastao je geopolimer sa 33% većom čvrstoćom. U članku [34] se proučava geopolimer napravljen od metakolina te je utvrđeno postojanje akumuliranih neregairanih čestica oko kojih je prisutno puno manje amornog gela čime se stvaranju slaba mjesta u geopolimeru gdje mogu nastati mikropukotine. Takvo ponašanje je potrebno uzeti u obzir prilikom analize rezultata čvrstoća. U članku [13] veličine čestica su iznosile 250  $\mu\text{m}$  sa  $D_{50} = 35,35 \mu\text{m}$  za opeku te 300  $\mu\text{m}$  i  $D_{50} = 48,34 \mu\text{m}$  za keramičke pločice, te su ti geopolimeri uspješno aktivirani. U članku [62] je opeka samljevena i prosijana kroz sito otvora 400  $\mu\text{m}$  te joj je dodana zgura. U člancima [46], [41] i [49] keramički materijali su prvo drobljeni, a nakon toga prosijani kroz sito od 75  $\mu\text{m}$  kako bi se dobio prah za upotrebu. Vrijednosti  $D_{50}$  tih materijala su u ispitivanjima puno veća od čestica zgure, letećeg pepela i metakaolina. Prednost mljevenja materijala i dobivenih finijih čestica je u povećanju njihove specifične površine i reaktivnosti jer su keramički materijali većinski kristalne strukture, a velike čestice takve strukture se teže otapaju pa rezultiraju manjim čvrstoćama [63]. Članak [20] navodi kako je u pogledu razvoja više tlačne čvrstoće pogodno koristiti  $D_{50} < 15 \mu\text{m}$ , a isto se navodi u članku [45], no odlučeno je da se prekursori neće mljeti zbog uštede energije te kako bi se simulirala čim sličnija situacija korištenja u praksi, iako nije zadovoljena kod svih materijala navedena vrijednost. Navodi se da je  $D_{50}$  šuplje opeke je iznosio 27,5  $\mu\text{m}$ , no alkalni aktivatori koji su sadržali taj materijal su također uspješno aktivirani. Time se pokazuje da se pravilnim kombiniranjem materijala i kombinacijom sitnijih i krupnijih čestica mogu postići visoke čvrstoće, iako to ne ovisi samo o veličini i obliku čestica već i o kemijskom sastavu prekursora. U članku [46] rađena je i analiza održivosti proizvoda pri čemu su se obzir uzele energije potrebne za drobljenje i mljevenje otpadnih materijala te iako je potvrđen pozitivan učinak korištenja navedenih materijala naspram običnog betona, važno je skrenuti pozornost i na problem održivosti proizvodnje i zaštite okoliša te primijeniti optimalnu obradu i količine sastojaka kako bi se postigli što bolji rezultati.

#### 3.2.1.5. Opeka

Opeka je jedan od građevinskih otpadnih materijala koji se mora zbrinuti nakon rušenja građevine pa njena ponovna uporaba u nekom obliku predstavlja održivo rješenje u vidu

uštede energije, zbrinjavanja otpada te zaštite okoliša. Za izradu geopolimera može se koristiti kao drobljeni i mljeveni materijal, koji služi kao izvor alumosilikata potrebnih za geopolimerizaciju [21], [41], [64]. Zbog načina proizvodnje, koja se odvija na temperaturama 850-950°C te dodatka pijeska, opeka je otporna na utjecaj visokih temperatura. Rezultati XRF analize pokazuju da se sastoji uglavnom od kristalnih faza što je posljedica načina proizvodnje [21], [61]. Amorfni sadržaj, koji omogućuje pucolansku aktivnost opeke, 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 [42]. Osim opeke, kao sličan materijal koristi se i otpadni crijep, no oni se mogu i razlikovati u sastavima međusobno, kao i različite vrste opeke, pa prema tome postižu različite rezultate, iako su procesi koji se odvijaju pri njihovoj aktivaciji slični. Rezultati ispitivanja geopolimera načinjenih od ovakvih materijala pokazuju obećavajuće rezultate u vidu njihovog korištenja kao elemenata za pasivnu zaštitu od požara [13].

Istraživanja su pokazala da se opeka može uspješno alkalno aktivirati ako se primijeni optimalna koncentracija alkalnog aktivatora i pravilni uvjeti njege kako bi se omogućilo oslobađanje čim većeg broja silikata i aluminija koji formiraju čvrste veze i pridonose čvrstoći [37], [59], [62]. Razvoj geopolimera od opeke na sobnoj temperaturi još uvijek predstavlja izazov u pogledu vremena početka vezivanja te postizanja željenih svojstava u svježem stanju i čvrstoća [41]. Iz tog se razloga opeci, koja ima velik sadržaj kvarca, ponekad dodaje zgura ili leteći pepeo, koji služi kao dodatak CaO i veće količine amorfnih faza. Time se može omogućiti aktivacija zgure na sobnoj temperaturi i pridonijeti razvoju rane i ukupne čvrstoće [25], [41], [62]. U članku [59] ispitani su utjecaji  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  i vodovezivnog omjera te uvjeta njege na alkalnu aktivaciju opeke i svojstva koja se mogu postići. Pokazalo se da je pri optimalnoj koncentraciji alkalnog aktivatora te optimalnim uvjetima njege, moguće postići tlačne čvrstoće iznad 20 MPa koristeći kao prekursor samo opeku. U članku [41] je također izrađen geopolimer s prekursorom samo od opeke, a u kasnijoj fazi istraživanja su dodani zgura, metakaolin ili leteći pepeo. Ovisno o korištenim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjerima postignute su 7-dnevne čvrstoće između 10 i 20 MPa te 28-dnevne čvrstoće od 20 do malo više od 30 MPa. Time se pokazalo da se odabirom optimalnih količina sastojaka uz odgovarajuću njegu mogu postići relativno visoke čvrstoće. Najviše su čvrstoće postignuta s dodatkom letećeg pepela klase C od 45 %, kad su 7-dnevna i 28-dnevna čvrstoća iznosile skoro 35 MPa i malo više od 35 MPa. U tome je slučaju leteći pepeo osim dodatnih CaO iona pridonio i dodatnom količinom topivih silikata pa su postignuti najoptimalniji  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjeri koji su potakli razvoj najviših čvrstoća. Također, sličan je utjecaj imala i zgura, no više u pogledu povišenja sadržaja CaO te su i njenim dodatkom od 45% postignute više čvrstoće oko 30 MPa. U članku [25] opeci je dodana zgura u različitim postocima te su

sa dodatkom od 10 do 60% zgure postignute 28-dnevne čvrstoće od 20 do preko 80 MPa. Navedeni primjeri pokazuju kako se opeka uspješno može koristiti u proizvodnji geopolimera.

Kao što je ranije spomenuto, dosadašnja istraživanja pokazuju da geopolimeri s opekom pokazuju dobra svojstva kod uporabe na visokim temperaturama. Otpadna opeka i keramičke pločice su korišteni za izradu geopolimera u članku [13] kako bi se ispitala njihova svojstva na 600, 800 i 1050°C. Navodi se da su oba geopolimera sadržavala faze koje se mogu alkalno aktivirati i iz kojih se mogla otopiti dovoljna količina Si i Al kako bi se formirala polimerna mreža. Opeka je sadržavala mulit i feldšpate, a pločice mulit i albit te amorfnu alumosilikatnu fazu. Prah od keramičkih pločica je stoga reagirao brže i ranije se razvila viša čvrstoća. Također, feldšati koji postoje uz kvarc u opeci imaju manju tvrdoću od kvarca, dok je u pločicama većinom prisutan kvarc pa je i to pridonijelo većoj čvrstoći geopolimera od keramičkih pločica. Svejedno, FTIR i XRF analize su pokazale da je kod oba geopolimera došlo do transformacije faza što upućuje na stvaranje novih alumosilikatnih faza prilikom geopolimerizacije, a kod geopolimera od keramičkih pločica u većoj količini. Postignute su 28-dnevne čvrstoće blizu 23 MPa za geopolimere s opekom te blizu 40 MPa u slučaju uporabe pločica. Zbog ranije objašnjenih procesa, koji si odvijaju na povišenim temperaturama čvrstoća oba geopolimera se smanjila do temperatura između 600 i 800°C, no nakon toga je počela rasti te su na 1050°C postignute čvrstoće slične onima na sobnoj temperaturi ili više jer su nastale kristalne faze stabilne od 1200 do 1400°C. Također, nije bilo odlamanja ni značajnih pukotina na ispitanim uzorcima. Iz navedenih je razloga zaključeno da su ovakvi geopolimeri pogodni materijali za pasivnu zaštitu od požara. U članku [20] je uspoređeno ponašanje geopolimera pojedinačno načinjenih od otpadnog betona, opeke ili keramičkih pločica. Svi geopolimeri su bili izloženi temperaturama od 400, 600 i 800°C te su čvrstoće svih uzoraka postupno padale s povišenjem temperature, a najveću rezidualnu čvrstoću od 37 MPa je zadržao geopolimer od opeke. Kod njega je uočeno i najmanje smanjenje poroznosti. Najbolje ponašanje geopolimera od opeke se pripisuje njenom većem sadržaju aluminata koji su na visokim temperaturama stvorili više kristalnih faza naspram ostala dva materijala. I u ovom je slučaju dokazano da geopolimeri na bazi opeke imaju dobra svojstva na visokim temperaturama te se mogu koristiti kao izolirajući materijali u slučaju požara.

#### 3.2.1.6. Zgura

Ovisno o mjestu nastanka zgure kao nus-proizvoda, postoje zgure koje se bitno mogu razlikovati prema kemijskim i fizikalnim karakteristikama te stoga njihova reaktivnost i doprinos procesu geopolimerizacije može značajno varirati [65]. U ovom ćemo se poglavlju ograničiti na opis zgure iz visokih peći koja je uvelike zastupljena u literaturi i pokazuje dobru reaktivnost prilikom procesa geopolimerizacije.

Zgura iz visokih peći smatra se pogodnim materijalom za alkalnu aktivaciju i izradu geopolimera zbog svoje amorfne prirode i pucolanske aktivnosti koje joj osiguravaju jaku reaktivnost. Nastaje kao nusprodukt pri proizvodnji željeza te se njena uporaba smatra energetski učinkovitim i održivim rješenjem. Sastoji se uglavnom od CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO, oksida potrebnih za razvoj C-S-H i C-A-S-H gel faza koje pridonose gustoći mikrostrukture, kao što je bilo objašnjeno u prijašnjem poglavlju te M-O-M (M = Si/Al) lanaca [12], [32], [66]. Zgura kao prekursor može ubrzati početak vezivanja i smanjiti potrebnu temperaturu njege, no treba pripaziti kod sastava mješavine jer takvi geopolimeri brzo očvršćuju, smanjuje se obradivost i povećava skupljanje uslijed sušenja [25], [32]. U članku [67] je geopolimeru na bazi letećeg pepela dodana zgura u različitim postocima te je pokazano da su vremena početka i kraja očvršćivanja značajno smanjena (sa više od 24 h kod mješavine s 0% zgure do 49 minuta kod mješavine s 30% zgure) pri njezi uzoraka na sobnoj temperaturi.

U članku [43] proučava se utjecaj zamjene djela prekursora na bazi letećeg pepela zgurom te se navodi da dodatak zgure u iznosima od 10-50% mase ukupnog prekursora često pridonosi porastu tlačne čvrstoće tako što stvara produkte koji progušćuju matricu. Naravno, optimalna je količina dodane zgure različita za svaku kombinaciju materijala ovisno o njihovom kemijskom sastavu te ostalim parametrima vezanim uz izradu mješavine. U članku [25] zgura je korištena kao dodatak mljevenoj otpadnoj opeci koja se smatra prekursorom s niskim udjelom Ca, pa je zgura predstavljala dodatan izvor Ca<sup>2+</sup> iona. Također, opeka sadrži više kristalnih faza, koje su teže reagirale, dok je amorfna zgura omogućila razvoj dobro povezanih amorfnih alumosilikatnih mreža. XRD analizom je utvrđeno da je u mješavinama s manjim udjelom zgure bilo puno više nereagiranih čestica, što se pripisuje kristalnom sadržaju opeke. Količina korištene zgure je iznosila od 10 do 50% volumena opeke u inkrementima od 10%, a najbolji se pokazao rezultat s 50% zgure. Popunjavanje pora u geopolimeru C-S-H i C-A-S-H gelom povećalo je njegovu čvrstoću i trajnost. Sličan je slučaj u članku [61], u kojem se dio prekursora od opeke zamijenio u postocima od 20-80% mase te se pokazalo da je u svim slučajevima dodatak zgure pridonio porastu čvrstoće, s najboljim rezultatima sa sadržajem zgure od 60%. Zgura je značajno doprinijela prirastu čvrstoće, jer je zbog svoje amorfne prirode u velikoj količini reagirala i pridonijela stvaranju novih kristalnih i polu-kristalnih struktura, dok su kristalne faze opeke ostale većinom nepromijenjene.

Ispitivala se i otpornost geopolimera pripremljenih sa zgurom na djelovanje povišenih temperatura. U članku [32] uzorci geopolimera na bazi zgure ispitani su do temperature od 1000°C pri čemu nije uočena nikakvo raspadanje uzoraka niti odlamanje. Nakon temperature od 800°C uočena je pojava pukotina, no na 1000°C bile su vidljive samo mikropukotine te je uočena postupna promjena boje uzorka. Inicijalna je čvrstoća postigla visoke vrijednosti od 95 MPa, a povećanjem temperature se smanjivala do temperature od 800°C nakon koje je

iznosila 9 MPa. Kristalizacija između temperatura od 800-1000°C uzrokovala je preslagivanje amorfne strukture i nastanak stabilnih kristalnih faza, a time i manji porast čvrstoće do vrijednosti 19 MPa. Zaključeno je da je geopolimer izrađen u ovom članku pokazao dobra svojstva pri izlaganju visokim temperaturama s obzirom na to da nije došlo do odlamanja te je dio pukotina na temperaturama nakon 800°C zacijeljen, no rezidualna je čvrstoća nakon 800°C bila znatno manja u odnosu na inicijalnu. U članku [68] su ispitivani geopolimeri na bazi letećeg pepela naspram onih koji se sastoje od letećeg pepela s dodatkom zgure kako bi se utvrdio doprinos zgure ponašanju na visokim temperaturama. Uočeno je da visoka temperatura ima negativniji utjecaj na strukturu geopolimera s dodatkom zgure. Takav geopolimer ima gustu strukturu s visokom inicijalnom čvrstoćom pa se javljaju veća toplinska naprezanja pri evaporaciji vode. Također, dekompozicija C-S-H i N-C-A-S-H gela, koji su manje stabilnosti od N-A-S-H gela kojeg su zamijenili, na temperaturama 100-600°C doprinosi nestabilnosti geopolimera što uzrokuje širenje i povezivanje pukotina. Na temperaturama od 600-800°C dominiraju procesi kristalizacije i viskozno sinteriranja čime se smanjuje poroznost i zacjeljuju pukotine, no navodi se da je mikrostruktura kod dodatka zgure bila previše oštećena ranijom dekompozicijom, da bi postigla bolju čvrstoću od geopolimera koji sadrži samo leteći pepeo. Naglašeno je da se ovo ispitivanje ne mora odnositi na sve geopolimere te da bi dodatak zgure u većim količinama mogao znatno promijeniti sastav i mikrostrukturu te bi rezultati mogli biti drugačiji. U članku [21] ispitana su svojstva geopolimera načinjenih od zgure sa dodatkom od 0,10,20,30,40% praha opeke na masu zgure. Na sobnoj temperaturi najviša je čvrstoća postignuta korištenjem 100% zgure te su se čvrstoće smanjivale sa povećanjem udjela opeke, no nakon izlaganja visokim temperaturama (300, 600 i 800°C), iako se sve čvrstoće s porastom temperature smanjuju, uzorci sa 20% zgure uvijek su imali najvišu čvrstoću. Nakon 300 i 600°C, uzorci sa 10 i 30% sadržaja opeke također pokazuju višu čvrstoću od uzorka samo sa zgurom, dok na 800°C i uzorak sa 40% opeke ima višu čvrstoću, odnosno uzorak sa 100% zgure nakon najviše djelovanja temperature ima najbolja mehanička svojstva. Iz ovoga se može zaključiti da zgura ima značajan doprinos inicijalnoj čvrstoći, no pri izlaganju visokim temperaturama, dodatak keramičkog materijala može imati pozitivan učinak. Više čvrstoće pripisuju se procesu sinteriranja čestica iz opeke.

### 3.2.2. Utjecaj alkalnog aktivatora

Iako bi se teoretski bilo koji alkalni element mogao koristiti za geopolimerizaciju, poput Na, K, Li, Ca i P, najčešće korišteni alkalni aktivatori kod izrade geopolimera su natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH). Često se koriste u kombinaciji s natrijevim silikatom ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) poznatim i kao vodeno staklo ili kalijevim silikatom ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) u raznim omjerima te im se varira molaritet kako bi se postigla željena svojstva geopolimera [12], [22],

[69]. U mnogim se ispitivanjima daje prednost NaOH zbog cijene, no ovisno o primjeni i sastavu svaki od njih pruža određene prednosti [12], [65].

Uloga alkalnih iona prisutna je u svim fazama geopolimerizacije. Nakon reakcije alkalnog aktivatora i prekursora, oslobađaju se vrlo reaktivni  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  ioni koji tvore  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedalne oligomere povezane kisikom i organizirane u trodimenzionalne geopolimerne lance. U takvom novonastalom geopolimernom gelu  $\text{Na}^+$  i/ili  $\text{K}^+$  kationi služe za uravnoteženje negativnog naboja  $(\text{AlO}_4)^{-1}$  grupa, odnosno uravnotežuju veze između tetraedalnih Al i Si oligomera i tako djeluju kao strukturno-formirajući ioni [1], [10], [12], [70]. Ovisno o omjeru Si/Al nastaju različiti lanci i strukture geopolimera, no svi su bazirani na Si-O-AL-O lancima koji se, ovisno o navedenom omjeru, modificira [12]. Ion  $\text{OH}^-$  iz alkalnog aktivatora djeluje kao katalizator reakcije te prisutnost takvih iona stvara alkalne uvjete i inicira proces otapanja alumosilikata, [1], [22]. Prema znanstvenom članku [71], utjecaj alkalnih hidroksida na otapanje alumosilikata sastoji se od dva procesa koja se odvijaju odvojeno: ionizacije i otapanja. U prvom hidroksidi reagiraju s površinom čestica Si, kako bi ionizirali površinu silanolnih skupina, dok u drugom procesu  $\text{OH}^-$  napreduje kroz rasuti materijal i raskida veze siloksana te se formiraju polisilikatni anioni. Proces ionizacije ovisi o alkalitetu alkalnih iona, a proces otapanja o stupnju hidratacije kationa te postaje dominantniji proces pri visokom  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  omjeru (M predstavlja alkalni metal).

### 3.2.2.1. Tip alkalnog kationa

Ako usporedimo dva najčešće korištena alkalna metala,  $\text{K}^+$  je više alkalan od  $\text{Na}^+$ , dok je stupanj hidratacije kationa veći kod  $\text{Na}^+$ . [4], [71] Također, ioni  $\text{Na}^+$  su manji od  $\text{K}^+$  iona, zbog čega lakše migriraju kroz geopolimerni gel što ih čini aktivnijima pa oni mogu osloboditi više Si i Al iona u procesu otapanja i proces se odvija brže, iako  $\text{K}^+$  ima veću bazičnost pa bi se moglo očekivati da će se proces odvijati brže kad se koristi KOH.  $\text{Na}^+$  ioni pogoduju formiranju manjih silikatnih oligomera ili monomera i također imaju veću sposobnost stvaranja organiziranih, kristalnih struktura, vjerojatno zbog svoje veličine i više gustoće naboja. [4], [22], [70], [72], [73] Ioni  $\text{K}^+$  potiču viši stupanj polikondenzacije, no to smanjuje mogućnost formiranja kristalnih faza [70]. Uglavnom se smatra da KOH poboljšava stupanj geopolimerizacije i potiče nastanak jačih veza u geopolimernoj matrici [4], [22]. Time što su veći, pogoduju nastanku većih silikatnih oligomera za koje se  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  grupe preferiraju vezati, što može uzrokovati brže očvršćivanje i razvoj veće tlačne čvrstoće [22]. Sposobnost stvaranja jačih matrica ukazuje na važnost ionizacije kao dominantnog procesa u stvaranju geopolimera te da brzina otapanja alumosilikata, koja je veća kod  $\text{Na}^+$  iona, ne mora nužno uzrokovati bolja fizička i mehanička svojstva [71]. Na primjer, autor u [74] navodi da  $\text{K}^+$  ion potiče jaču vezu prekursora i aktivatora te je nastao gušći i kompaktniji gel, nego kad se koristi  $\text{Na}^+$  kao aktivator što je dovelo do povećane čvrstoće. Zbog navedenih razlika kationi na različite načine utječu

na proces geopolimerizacije, mikrostrukturu i konačna svojstva geopolimera [4] Osim vrste kationa, kao što je i prije naglašeno, na geopolimerizaciju utječe i koncentracija aktivatora, vrsta prekursora, njegov kemijski sastav i reaktivnost te vrijeme njege tako da kombinacije raznih aktivatora i prekursora daju vrlo različite rezultate [37], [50].

U članku [30], gdje je korištena reciklirana otpadna keramika i člancima [75] i [74], gdje je korišten leteći pepeo, veće su čvrstoće postignute korištenjem KOH u usporedbi s NaOH, te su za to dana slična objašnjenja vezana uz strukturu kao ranije u tekstu. U članku [72] čvrstoća geopolimera načinjenog s letećim pepelom bila je bolja kad se koristio NaOH. U tom je slučaju dobivena gušća struktura s više kristalne faze, što je pogodovalo višoj čvrstoći kao posljedici bržeg otapanja izvornog materijala i ranijem formiranju T-O-T (T = Si ili Al) veza. U članku [65] se navodi da KOH daje više čvrstoće na sobnoj temperaturi do trećeg tjedna, no nakon toga je veća čvrstoća s NaOH. U članku [44] vidi se da tip aktivatora nije uzrokovao prevelike razlike u sedmodnevnoj čvrstoći te da je svaka kombinacija NaOH i KOH s različitim postocima za razne Si/Al omjere dala različiti rezultat. Kod [70] je pokazana usporedba kad se koristi KOH i NaOH za aktivaciju sirovog kaolina pri čemu su čvrstoće, neovisno o koncentraciji, bile više kad se koristio KOH. Također, najviša čvrstoća sa NaOH je postignuta pri molaritetu od 10 M, a sa 12 M je čvrstoća padala, dok je kod KOH i na 12 M uočen porast čvrstoće i navedeno je da je možda moguće s višim molaritetom postići još višu čvrstoću (> 32 MPa) koristeći KOH.

### 3.2.2.2. Koncentracija alkalnog aktivatora

Osim tipa alkalnog kationa, važan parametar koji utječe na svojstva geopolimera je i koncentracija otopine alkalnog aktivatora. Koncentracija otopine je u znanstvenim člancima definirana zadavljem molariteta otopine KOH ili NaOH. Variranjem molariteta i dodavanjem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ili  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  određujemo količinu  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  iona u otopini [39], [62]. Porast molariteta će ubrzati reakciju otapanja alumosilikata, a time će se stvarati više polimera i posljedično razviti viša tlačna čvrstoća [62]. Promjena molariteta uzrokuje i promjenu sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$  ili  $\text{K}_2\text{O}$  u alkalnoj otopini, a time i omjer silikat/hidroksid ( $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ , pri čemu je  $\text{R} = \text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$ ). Omjer  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  predstavlja količinu topivog natrija ili kalija te silikata u alkalnom aktivatoru, a izračunava se na temelju svih korištenih aktivatora u geopolimeru [39]. Optimalna koncentracija je važna kako bi se osiguralo dovoljno alkalnih kationa za balansiranje negativnih naboja  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara, no bez prisustva viška natrijevog ili kalijevog hidroksida zbog razloga objašnjenih u nastavku poglavlja [39], [42].

Višak hidroksidnih iona ima negativan utjecaj na mikrostrukturu matrice jer utječe na formiranje gela tako što prerevisoka koncentracija  $\text{OH}^-$  iona ubrzava otapanje alumosilikata i proces polikondenzacije, čime se ranije formira geopolimerni gel koji ometa daljnje otapanje Si i Al iona. U [76] je objašnjeno da povećanjem koncentracije aktivatora raste i koncentracija



iona aktivatora, a time im se smanjuje mobilnost, pa stoga teže i kasnije pronalaze elemente s kojima će reagirati čime je formacija geopolimera odgođena. To objašnjava postojanje optimalnog molariteta iznad čije se granice čvrstoća geopolimernih produkata počinje smanjivati. Također, proces atmosferske karbonatizacije u prisutnosti visoke koncentracije  $\text{OH}^-$  iona može uzrokovati formiranje karbonatnih soli, a posljedično i eflorescenciju zbog koje nastaju pukotine što utječe na tlačnu čvrstoću geopolimera [39], [41], [42], [46], [53], [62], [77], [78]. S druge strane, preniska koncentracija hidroksidnih i alkalnih iona ponekad nije dovoljna za oslobađanje Si i Al što onemogućava reakciju potpune količine prekursora i ometa daljnji razvoj procesa geopolimerizacije [39], [42], [62]. Navedeni procesi ovise i o vrsti prekursora, tj. njegovom kemijskom sastavu te je iz tog razloga potrebno odabrati optimalni molaritet ili dodati vodenog stakla kako bi se ostvarili optimalni  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  omjeri i čim više smanjila količina silikata koji ne sudjeluje u reakciji [39], [42].

U različitim člancima se varira molaritet, postotak sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$  ili omjer  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  kako bi se proučio utjecaj koncentracije na čvrstoću i ostala svojstva geopolimera. U [42] se opeka od crvene gline aktivirala kombinacijom natrijevog hidroksida i vodenog stakla, a molaritet je predstavljao količinu  $\text{Na}^+$  iona iz NaOH ili oba aktivatora, ovisno o fazi ispitivanja, te se varirao između vrijednosti 2,5 i 10 M, a varirao se i  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  omjer dodatkom vodenog stakla u određenom postotku. Kad je korištena samo otopina NaOH, s 5 M postignuta je najviša čvrstoća iznosa između 14 i 15 MPa (7 dana). U sljedećoj fazi se za 5 M varirao ranije navedeni omjer dodatkom vodenog stakla te je zaključeno da čvrstoća raste porastom količine vodenog stakla, no veća količina silikata povećava visokoznost morta i skraćuje vrijeme vezivanja, pa nije bilo moguće napraviti mješavine sa  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 1,6$  za 5 M zbog prebrzog očvršćivanja nakon miješanja. Daljnjom optimizacijom s 7 M i  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,6$  postignuta je najviša sedmodnevna čvrstoća od 28 M, a mješavina pritom ima dobru obradivost, te je zaključeno da je ovisno o prekursoru potrebno pronaći optimalne količine aktivatora da se postignu najbolji rezultati. U poglavlju 3.2.2.3. će se detaljnije navesti učinci dodatka vodenog stakla. U člancima [41], [46], [51], [53] istraženi su različiti otpadni materijali (keramičke pločice, opeka i beton) zasebno ili u međusobnim kombinacijama te sa zgurom. U njima su eksperimentalno određeni optimalni omjeri kemijskih elemenata kako bi se postigle najbolje čvrstoće novonastalih materijala. U svima se vezano uz optimalni  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  omjer veže činjenica da prevelika koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  može prouzročiti višak  $\text{OH}^-$  iona, dok manjak nije dovoljan za reakciju svih alumosilikata. Na primjer, u članku [41] koristila se samo opeka aktivirana sa NaOH i vodenim staklom te je ciljani  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  bio u rasponu 0,16 do 0,24, koji je odabran na temelju ranije provedenih ispitivanja. Ustanovljeno je da povećanjem omjera raste tlačna čvrstoća zbog porasta količine  $\text{Na}_2\text{O}$  i brzine otapanja. Također se povećalo tečenje, a smanjilo vrijeme početka očvršćivanja. XRD i SEM analizama potvrđeno je da se

optimalnim  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , u kombinaciji s optimalnim  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i L/S (tekućina/krute tvari) omjerima te određenim uvjetima njege, postiže gušća mikrostruktura i više tlačne čvrstoće. Najviše vrijednosti 7-dnevne i 28-dnevne tlačne čvrstoće u iznosu od oko 16 i 31 MPa dobivene su za omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.1$  i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,24$ . U [37] se aktivirala kombinacija otpadnih materijala opeke, keramičkih pločica, betona i zgure. Molaritet NaOH je variran u vrijednostima od 8, 10 i 12 M te su najbolje čvrstoće za sve materijale postignute s otopinom od 10 M, s objašnjenjem da 8 M ne uspijeva otopiti dovoljno Si i Al iona koji bi dalje stvarali jake veze, a 12 M uzrokuje pojavu zaostalih alkalija koje ne reagiraju, a usporavaju proces očvršćivanja što kasnije uzrokuje niže čvrstoće. U članku [62] se zasebno proučavao utjecaj molariteta NaOH i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  omjera kod alkalno aktivirane opeke s dodatkom zgure. Pri konstantnom masenom  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  omjeru iznosa 2.5, molaritet se varirao u vrijednostima od 6 do 14 M, a najviša je vrijednost čvrstoće postignuta s koncentracijom 8 M u iznosu 78,4 MPa. Nakon toga se varirao  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  u iznosu od 1.5 do 3 pri čemu je najviša čvrstoća postignuta kada omjer iznosi 2 i iznosi 83,19 MPa. Povećanjem omjera povećava se količina  $\text{Na}^+$  te za omjer 2.5 ili 3 postoji višak takvih iona koji nisu reagirali, što ima negativan učinak na mehanička svojstva. Za slučaj kada omjer iznosi 1.5, postoji manjak  $\text{Na}^+$  iona, a time više  $\text{Si}^{4+}$  iona ne reagira što također negativno utječe na čvrstoću. U članku [79] leteći pepeo je aktiviran kombinacijom NaOH i vodenog stakla pri čemu se prvo varira sadržaj  $\text{Na}_2\text{O}$  u vrijednostima od 4, 6, 8 i 10%, a omjer  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  iznosi 1,4, a nakon toga je fiksna količina  $\text{Na}_2\text{O}$  od 8%, a varira se omjer (0,8/1,4/2). Najviše čvrstoće se postižu za 10% sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$ , no također se navodi da brzina razvoja čvrstoće pri sadržaju  $\text{Na}_2\text{O} > 6\%$  pada zbog brzog otapanja Al i Si iz prekursora i formiranja geopolimernog gela blizu površine čestica letećeg pepela što usporava daljnju reakciju. Optimalni omjer je  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.4$  s najvećom tlačnom čvrstoćom i najmanjim volumenom makro-pora. Kada omjer iznosi 2, javlja se visoka koncentracija silikata koja smanjuje reaktivnost geopolimera.

Iz navedenih podataka iz 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. Na primjer, u članku [69] se navodi da prekursori s malo kalcija u sadržaju zahtijevaju više koncentracije alkalnih aktivatora. Važno je pomno odabrati optimalne omjere sastojaka kako bi se, osim visokih čvrstoća, postigla i željena konzistencija, vrijeme početka i kraja očvršćivanja te ostala svojstva u svježem i očvrstulom stanju geopolimera.

### 3.2.2.3. Dodatak vodenog stakla

Dodatak vodenog stakla ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) kao alkalnog aktivatora može pozitivno djelovati na razvoj čvrstoće kod geopolimera. Njegovim dodatkom u otopinu se unosi dodatna količina silikata koja sudjeluje u procesu stvaranja produkata sa više Si i Na iona koji mijenjaju

koncentraciju otopine. Kad su prisutni topivi silikati, reakcije se odvijaju brže pa vodeno staklo na taj način doprinosi procesu polimerizacije, gdje nastaju produkti s više vezanih Si iona. Također, vodeno staklo jača vezu sučelja između čestica koje ne reagiraju i geopolimerne matrice čime također doprinosi kasnijoj čvrstoći geopolimera [62], [69], [77]. Važno je napomenuti da je količinu silikata potrebno optimizirati jer, iako njihov dodatak može pozitivno djelovati na prirast čvrstoće kod prekursora sa niskim sadržajem  $\text{SiO}_2$ , višak Si iona koji nisu reagirali usporava ili sprječava daljnju formaciju geopolimernih struktura te sprječava isparavanje vode i time negativno utječe na konačna mehanička svojstva. Sadržaj dodanog vodenog stakla često se izražava i varira kao  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  vezan za sadržaj navedenih oksida u otopini alkalnog aktivatora ili  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MOH}$ , pri čemu je  $\text{M} = \text{K}$  ili  $\text{Na}$ ) [62], [69], [78]. U članku [78] se navodi da je u više istraživanja dodatak vodenog stakla pomogao u nastanku guste, homogene strukture, što pokazuje da je  $\text{SiO}_2$  u otopini alkalnog aktivatora poboljšao proces polimerizacije. Također, navodi se da povećanjem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  omjera uglavnom nastaju gušće strukture i posljedično više čvrstoće. No, [69] navodi da postoje optimalne vrijednosti navedenih omjera za određene prekursore čijim prekoračenjem nema porasta čvrstoće ili mješavina naglo očvršćava i gubi obradivost. Vodeno staklo se može koristiti kao samostalan alkalni aktivator, no najčešće se koristi u kombinaciji sa NaOH ili KOH. Autori koji su koristili samo vodeno staklo kao aktivator zabilježili su niža mehanička svojstva materijala [69]. U članku [65] alkalno je aktivirana zgura visokih peći te su za usporedbu napravljeni mortovi sa 8 M otopinom NaOH ili samo sa vodenim staklom te njihova kombinacija kako bi se proučio njegov utjecaj. Dobiveni su različiti rezultati ovisno o uvjetima njege uzoraka. Kod uzoraka njegovanih na sobnoj temperaturi, vodeno staklo nije pridonijelo prirastu čvrstoće jer NaOH reagira s površinom čestica prekursora i oslobađa Al i Si ione, pa je najveća čvrstoća razvijena kod aktivatora bez dodatka vodenog stakla. Suprotan je efekt postignut kod njege uzoraka na  $80^\circ\text{C}$ . Samo uporabom NaOH postignute su čvrstoće od 15-20 MPa, dok je uporabom 100% vodenog stakla postignuta čvrstoća od 90-100 MPa. Objašnjenje za to je da se topivost nekih iona iz zgure znatno poveća na povišenoj temperaturi čime se tokom reakcije poveća sadržaj iona koji sudjeluju u geopolimerizaciji.

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

Tip alkalnog aktivatora utječe na ponašanje i svojstva materijala izloženih visokim temperaturama. Smatra se da su geopolimeri načinjeni s alkalnim aktivatorom koji sadrži K uglavnom toplinski stabilniji. Toplinska stabilnost se pripisuje razvoju kristalne faze pri izlaganju visokim temperaturama [4], [13], [75]. U [75] napravljena je usporedba geopolimera kod kojih se leteći pepeo aktivirao kombinacijom vodenog stakla i natrijevog hidroksida ili kombinacijom kalijevog silikata i kalijevog hidroksida. Proučavao se utjecaj omjera navedenih aktivatora na gubitak mase, skupljanje, pojavu pukotina i mehanička svojstva nakon

djelovanja povišenih temperatura od 200, 400, 600 i 800°C. Na sobnoj temperaturi te nakon izlaganja temperaturama od 200 i 400°C više su čvrstoće postignute kod geopolimera na bazi Na, no geopolimeri na bazi K su nakon izlaganja temperaturama od 400 i 600°C imali značajan porast naspram svoje inicijalne čvrstoće te im je nakon izlaganja temperaturi od 800°C čvrstoća pala, ali je još uvijek bila viša od one postignute kod geopolimera na bazi Na. Najbolji su rezultati postignuti s omjerom  $K_2SiO_3/KOH=2$  te je čvrstoća tih geopolimera nakon izlaganja temperaturi od 800°C bila samo za oko 10% niža od inicijalne čvrstoće (obje čvrstoće su > 30 MPa). Ovakvo se ponašanje pripisuje nižem koeficijentu difuzije  $K^+$  iona na povišenim temperaturama što uzrokuje više temperature otapanja. Također, kod geopolimera spravljenim s Na-baziranim aktivatorom nakon 600°C se pojavljuju pukotine, koje se nakon 800°C proširuju i vidljive su na površini dok su kod K-baziranih geopolimera fine pukotine zamijećene tek nakon 800°C te su gubitak mase i skupljanje kod skoro svih temperatura bili manji za K-bazirane geopolimere. Iz navedenih razloga, rezidualne su čvrstoće veće kad se koristi aktivator na bazi K te se zaključilo da je ponašanje geopolimera na bazi K-alkalnog aktivatora bolje na povišenim temperaturama. Slični su materijali korišteni i u [14], no u drugačijim kombinacijama količina sastojaka te su se uzorci zagrijavali na 500 i 900°C. Geopolimeri na bazi K su nakon izlaganja povišenim temperaturama imali najmanje skupljanje te manje razvijenih pukotina. Nakon izlaganja temperaturi od 900°C, kod svih su uzoraka površine su postale glađe i bez vidljivih pukotina što je rezultat omekšavanja i sinteriranja koji se počnu odvijati nakon 600°C. Najviša čvrstoća na sobnoj temperaturi postignuta je kombinacijom Na i K-aktivatora u iznosu od 49,5 MPa, no nakon izlaganja visokim temperaturama nije se znatno povećala ni smanjila dok je kod K-baziranog geopolimera povećanje bilo najveće, s 40 MPa na sobnoj temperaturi na 59 MPa na 500°C te smanjenje na 54 MPa na 900°C, što je najviša rezidualna čvrstoća od svih ispitanih uzoraka. Mehanizmi koji su istovremeno prisutni do temperature od 500°C su razvoj pukotina i zgušnjavanje matrice, a kod K-geopolimera je prevladalo zgušnjavanje što je konačno dovelo i do porasta čvrstoće. Do 900°C se odvio proces viskoznog sinteriranja i jačanja veza među česticama te zacjeljivanje ranije nastalih pukotina, no sinteriranje je uzrokovalo i formaciju većih pora i promijene u njihovom ukupnom volumenu što je smanjilo čvrstoću. Razvoja veće količine pora može biti objašnjenje za najveći pad čvrstoće nakon 900°C kod K-geopolimera, no ta je čvrstoća svejedno veća nego kod ostalih uzoraka. U članku [80] je za izradu obloge za pasivnu zaštitu tunela od požara korišten materijal izrađen sa KOH aktivatorom, kojim je aktivirana zgura. Izbor K-baziranog aktivatora objašnjava se činjenicom da na taj način, u kombinaciji s dodatkom aluminijevog oksida, nastaju vatrootporni materijali leucit ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ )O i hersinit ( $FeO \cdot Al_2O_3$ ), oba stabilna pod opterećenjem prema RWS krivulji, dok bi kombinacijom zgure sa NaOH nastalo više faza sa nešto nižim temperaturama otapanja (874-970°C) koje ne bi zadovoljile zahtjev za pasivnom zaštitom tunela od požara. Izrađen materijal je postigao 28-dnevnu čvrstoću od 8,7

MPa prema čemu se ne može koristiti kao strukturni element za prijenos opterećenja, no može služiti kao sloj obloge, a veće bi se čvrstoće mogle postići dodatkom većeg udjela aluminijevog oksida i uporabom kalijevog vodenog stakla te povećanjem koncentracije što se u ovom ispitivanju nije radilo zbog ekonomskih razloga. Materijal se pokazao dobrim za uporabu u smislu toplinske barijere zbog male toplinske vodljivosti (0,16 W/mK). U članku [74] se leteći pepeo aktivirao s mješavinom vodenog stakla sa KOH, NaOH ili njihovom kombinacijom u različitim postocima. Nakon izlaganja visokim temperaturama zamijećeno je da su oba polimera strukturno cjelovita do 400°C; na 600°C na KOH-baziranim geopolimerima nastaju pukotine koje kasnije nestaju kroz proces samozacjeljivanja, dok na 800°C svi geopolimeri imaju vidljive pukotine, no one su sve veće kako se povećava udio NaOH u aktivatoru. Bolje ponašanje K-baziranih geopolimernih materijala se pripisuje sposobnosti K<sup>+</sup> iona da potakne viši stupanj polikondenzacije u reakciji geopolimerizacije čime nastaje kompaktnija struktura otporna na visoke temperature, a time i materijal s potencijalom primijene za zaštitu od požara. U članku [13] otpadna opeka i keramičke pločice se aktiviraju kombinacijom vodenog stakla i KOH, koji je odabran jer ima dobru trajnost i ponašanje nakon izlaganja temperaturama >1200°C zbog formacije leucita (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) stabilnog do 1500°C. Za razliku od njega, uporabom NaOH nastao bi nefelin (NaAlSiO<sub>4</sub>) stabilan na 1000-1100°C. U svim je navedenim ispitivanjima utvrđen potencijal geopolimera za korištenje u obliku pasivne zaštite od požara na temelju dobre otpornosti na djelovanje visokih temperatura pri čemu se prednost dala geopolimerima sa K-baziranim alkalnim aktivatorom zbog formiranja kristalnih faza koje su stabilne na višim temperaturama od onih baziranih na Na.

### 3.2.3. Utjecaj S/L i W/B omjera (L-tekućine, S-krutine, W-voda, B-vezivo)

Omjer krutih i tekućih tvari koje se dodaju u mješavinu tijekom spravljanja geopolimera, uz ostale parametre objašnjene u prijašnjim poglavljima, ima značajan utjecaj na tijek procesa geopolimerizacije te na reološka svojstva konačnog materijala poput viskoznosti, obradivosti, vremena početka vezivanja te posljedično i na postignutu tlačnu čvrstoću. Viši S/L omjeri uglavnom povećavaju viskoznost mješavine i ubrzaju vrijeme početka vezivanja, jer se tada poveća količina dostupnih Si i Al iona, što, u konačnosti, pogoduje razvoju polimernih lanaca te materijal počinje očvršćivati [12], [13], [24]. Nije pogodno ni da je omjer premalen, jer u tome slučaju ne osigurava dovoljno močenje površine čestica prekursora. Odabir pogodnog omjera ovisi o vrsti prekursora te se određuje eksperimentalno kako bi se postigla ciljana reološka i mehanička svojstva [13]. Krute tvari predstavljaju prekursor, odnosno izvor alumosilikata, a tekućine su otopine alkalnih aktivatora [12]. Neki autori navode vodovezivne omjere, no tada se dio tekućine odnosi samo na vodu bez dodatka otopljenog alkalnog aktivatora, na što treba pripaziti kod interpretacije i usporedbe rezultata. Dok S/L omjer podrazumijeva i utjecaj

koncentracije alkalnog aktivatora, W/B omjer ne uzima direktno taj utjecaj u obzir, iako se povećanjem količine vode razrjeđuje aktivator i mijenja koncentracija [42], [59], [65].

U članku [81] proučava se utjecaj S/L omjera na svojstva geopolimera na bazi metakaolina i katalizatora na bazi otpadnog materijala. Utvrđeno je da je viši S/L omjer uzrokovao smanjenu poroznost, a time i gušću strukturu geopolimera te visoku čvrstoću. U istraživanju je ipak kao optimalni odabran drugi po redu najviši predložen omjer jer je najviši omjer znatno povećao viskoznost i time previše smanjio obradivost geopolimera. U članku [24], u kojem se alkalno aktivirala opeka, povećanje S/L omjera je uzrokovalo smanjenje vremena početka i kraja vezivanja. U članku [43] su sažeto prikazani rezultati iz različitih ispitivanja. Navodi se primjer u kojem se primjećuje da je potreban manji S/L omjer kad se koriste materijali s manje amorfne faze kako bi se osiguralo dovoljno aktivnog aktivatora za otapanje čim veće količine čestica, a ta se činjenica može upotrijebiti za eventualnu procjenu optimalnog S/L omjera kod planiranja sastava mješavine.

U članku [59] se analizirao utjecaj W/B omjera na geopolimere na bazi opeke i geopolimera na bazi prirodnih pucolana. Potvrđeno je postojanje optimalnog W/B omjera, odnosno optimalnog sadržaja vode, kojim je postignuta najviša čvrstoća dok su kod svih ostalih omjera, viših ili nižih od optimalnog, postignute niže čvrstoće. Također, optimalni W/B omjeri su se za ta dva materijala prilično razlikovala, što potvrđuje činjenicu da njihovi iznosi uvelike ovise o vrsti i kemijskom sastavu prekursora. S korištenjem optimalnih omjera smanjeno je nastajanje pukotina, koje nastaju skupljanjem uslijed sušenja. Smanjenjem količine vode u mješavini, odnosno kod nižih W/B omjera, nastaje manje pora i pukotina od skupljanja uslijed sušenja, što pozitivno djeluje na razvoj boljih mehaničkih svojstava materijala. U suprotnom, kada se koristi manje od optimalne količine vode, nema je dovoljno kako bi uspješno smočila sve čestice prekursora te će ih manje reagirati što uzrokuje nekoherentnu strukturu i slabiji razvoj čvrstoće [42], [59]. U članku [82] proučen je utjecaj W/B omjera na mehanička svojstva geopolimera na bazi letećeg pepela. S najnižim omjerom je postignuta najviša čvrstoća. Općenito vrijedi da viši W/B omjer povećava udio pora u materijalu i time smanjuje čvrstoću. Ispitani su i uzorci nakon izlaganja temperaturi od 500°C. Općenito gledano, i na povišenim temperaturama sa najnižim W/B omjerom je ostvarena viša čvrstoća, no kod ostalih rezultata je uočeno da je viša rezidualna čvrstoća sa omjerom 0,30 nego sa 0,25, iako su im iznosi slični i puno manji od najviše čvrstoće. Ovakvi rezultati pokazuju da prevelika količina vode može smanjiti čvrstoću jer pri zagrijavanju nastaje veći porni tlak, koji može uzrokovati pukotine i time smanjiti čvrstoću. Viša čvrstoća koja se postiže sa omjerom 0,30 može ukazivati na bolju raspodjelu i veličinu pora koja omogućava vodenoj pari lakši izlaz iz materijala te je prema tome W/B omjer od 0,30 optimalniji izbor od 0,25 jer nastaje manje pukotina, a čvrstoće su im slične.

### 3.2.4. Utjecaj uvjeta njege

Temperatura njege ovisi o vrsti korištenih prekursora i koncentraciji alkalnih aktivatora. Na primjer, za leteći pepeo s niskim udjelom Ca, potrebna je viša temperatura njege kako bi se potakla reakcija geopolimerizacije [43]. Primjernom optimalnih uvjeta njege, u vidu njegovanja na povišenim temperaturama tokom određenog vremenskog razdoblja, geopolimeri mogu ostvariti značajno više čvrstoće nego njegovom na sobnoj temperaturi te se prekursori, koji sporije reagiraju, kao što je često slučaj kod kristalnih struktura keramičkih materijala, mogu potaknuti na reakciju i prirast čvrstoće u kraćem vremenu [45], [46], [59]. Proces koji se odvija prilikom njegovanja na povišenim temperaturama biti će detaljnije objašnjeni na primjerima provedenih eksperimenata u nastavku.

Prema članku [59] temperatura i vrijeme njege utječu na brzinu otapanja čestica i odvijanja reakcije te na isparavanje vode tokom procesa geopolimerizacije, a ti procesi moraju biti uravnoteženi kako bi se omogućio razvoj mreže geopolimera. Povišenjem temperature ili produljenjem vremena njege pri fiksnoj temperaturi utvrđeno je povećanje gustoće matrice na bazi praha opeke, osim kod temperature 95°C i duljine trajanja njege od 7 dana, kad je postignuta manja čvrstoća od one nakon tri dana njege. U tom je slučaju gubitak vode evaporacijom bilo prevelik te je reakcija geopolimerizacije usporena.

U članku [45] su varirani temperatura (95,105,115 i 125°C) i vrijeme (1, 2 i 3 dana) njege uzoraka načinjenih od mješavine otpadnih keramičkih materijala, kako bi se otkrio njihov utjecaj na razvoj tlačne čvrstoće. Uočeno je da su kod različitih mješavina (različiti udjeli pojedinog prekursora) najviše čvrstoće postignute primjenom različitih režima njege, pri čemu su sa njegovom na 95°C tokom 24 sata postignute najniže čvrstoće. Povećanjem temperatura i vremena njege čvrstoće rastu do neke vrijednosti nakon koje ponovno počinju padati. Rezultati postignutih čvrstoća su značajno varirali ovisno o sastavu mješavine što ukazuje na postojanje optimalne vrijednosti parametara njege za pojedini materijal. Kada se primijeni optimalni režim njege čestice imaju dovoljno vremena polako formirati čvrste produkte, koji ispunjavaju pore čime se smanjuje poroznost i nastaje kompaktna struktura, dok kod uvjeta njege višeg od optimalnih vrijednosti materijali vrlo brzo reagiraju, ali je nastala nepravilna, porozna struktura te geopolimeri manje čvrstoće. Također, naglo očvršćivanje na visokim temperaturama uzrokuje brzo vezivanje uzoraka što onemogućava neregairanim česticama potpuno otapanje i daljnje odvijanje reakcija koje bi doprinijele razvoju čvrstoće. Predugo vrijeme njege također negativno može djelovati na strukturu geopolimera kroz procese sloma gel-struktura, pretjeranog isušivanja geopolimera te skupljanja što onemogućuje adekvatnu kristalizaciju. Zaključeno je da je za većinu mješavina iz ovog istraživanja optimalna njega na 115°C tokom 48 sati. U članku [83] su također varirani uvjeti njege geopolimera na bazi praha opeke. Za

njegu su korišteni sobna temperatura te sušenje u peći koje se odvijalo na temperaturama od 50 do 100°C s povećanjem u inkrementima od 10°C. Njega se odvijala tokom 1,3,5 ili 7 dana. Kod uzoraka njegovanih na sobnoj temperaturi nije došlo do očvršćivanja, a za ostale su postignute čvrstoće varirale, s najvišim temperaturama kod produljenog vremena njege tokom 5 i 7 dana pri 80 i 90°C. Povećanjem temperatura za vrijeme njege od 1 i 3 dana čvrstoća je kontinuirano rasla, dok je kod vremena njege od 5 i 7 dana nakon postizanja određene temperature čvrstoća padala, a pojava se pripisuje raspadanju produkata reakcije prilikom djelovanja previsokih temperatura. U članku se osvrnulo i na utrošak energije prilikom sušenja uzoraka u peći pa je kao optimalni režim njege u pogledu energetskog aspekta i postignute čvrstoće odabrana temperatura od 80°C tokom 5 dana.

U članku [46] su primijenjene temperature njege u iznosu od 50,75 i 100°C tokom 24 sata te je povećanjem temperatura povećana i čvrstoća uzoraka od opeke i keramičkih pločica. Objasnjeno je da pri višim temperaturama nastaju čvršće veze između nastalog gela i čestica koje nisu reagirale čime raste čvrstoća. Također, povišenjem temperature potiče brže otapanje prekursora čime se oslobađaju  $\text{Ca}^{2+}$  koji pomažu formirati C-S-H te C-A-S-H lance u ranim stadijima geopolimerizacije što pridonosi bržem prirastu čvrstoće, a sličan se efekt može postići dodavanjem materijala bogatih CaO, kao što je ranije objašnjeno u poglavlju o zguri. U sljedećoj je fazi istraživanja keramičkim materijalima dodana zgura te je već pri sobnim temperaturama s dodatkom zgure od 45% postignuta čvrstoća od 100,8 MPa [65].

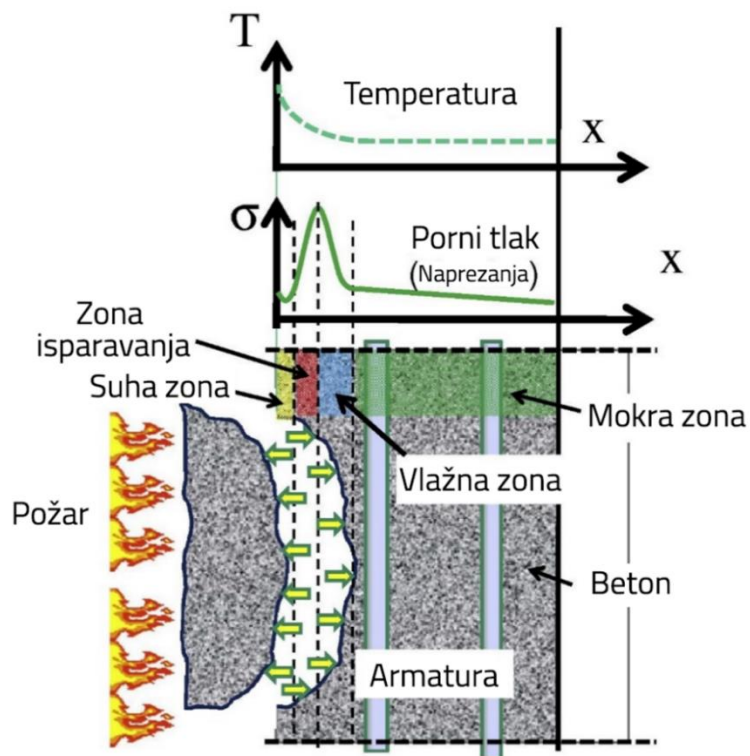


### 3.3. Požari u tunelima

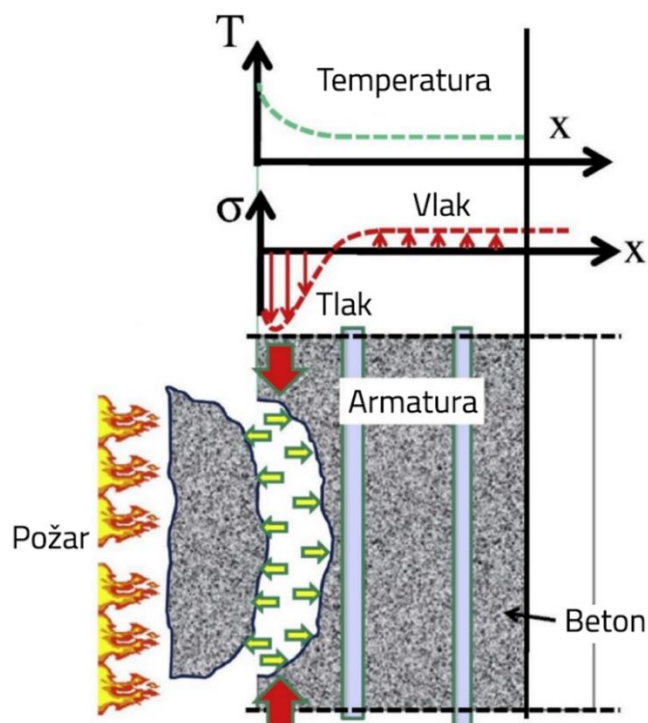
U današnje vrijeme moderna ekonomija uvelike ovisi o održivim sustavima transporta pri čemu ključni element predstavljaju tuneli [18], [84]. Mnogi požarni incidenti koji su se odvijali u tunelima diljem svijeta uzrokovali su ozljede i gubitak života te ozbiljne materijalne štete na strukturi tunela zbog čega se javila potreba za boljim razumijevanjem razvoja požara u tunelima [15], [85]. Zbog specifičnih uvjeta u tunelima poput prisutnosti velikog broja vozila koja se kreću, djelovanje ventilacijskih sustava te prisutnosti dima koji značajno smanjuje vidljivost i otežane evakuacije, sigurnost u slučaju požara predstavlja određen izazov [15], [16], [17]. Kako bi se razvile i uskladile smjernice za projektiranje tunela, koje u obzir uzimaju i sigurnost u slučaju požara, ostvarena je međunarodna suradnja organizacija poput PIARC-a (Permanent International Association of Road Congresses) i UIC-a (International Union of Railways). Ključne standarde vezane uz sigurnost u slučaju požara u tunelima postavila je organizacija NFPA (National Fire Protection Association) te su oni implementirani u ostale međunarodne i nacionalne standarde [17].

Tuneli se često klasificiraju s obzirom na vrstu prometa koja se u njima odvija, na primjer na cestovne tunele ili željezničke tunele, te vrsta prometa može utjecati na mehanizam širenja požara [15], [18]. U željezničkim tunelima požar se može brže i intenzivnije proširiti jer svaki vagon posjeduje visoko požarno opterećenje, a vagoni se međusobno nalaze na malim i pravilnim razmacima naspram automobila u cestovnim tunelima [18]. Ako je naglasak na strukturnom integritetu tunela u slučaju požara, poželjno je odrediti metodu kojom je tunel konstruiran te materijal od kojeg se sastoji. S obzirom da je većina modernih tunela sagrađena od betona, nadalje će se detaljnije objasniti pasivni sustav zaštite betona u tunelima s ciljem očuvanja strukturne cjelovitosti u slučaju požara.

Prilikom požara generiraju se velike količine topline koje mogu značajno oštetiti betonske tunelske obloge kroz proces odlamanja (engl. spalling). Do odlamanja slojeva betona dolazi zbog povećanja tlaka vodene pare i neravnomjerne raspodjele toplinskih naprezanja. Prilikom povećanja tlaka vodene pare voda iz unutrašnjosti betona putuje prema površini čime nastaje nepropusni sloj vlage koji pridonosi daljnjem porastu tlaka što rezultira naprezanjima zbog kojih se dio betona odlama. Drugi je mehanizam odlamanja uzrokovan razlikom temperatura na površini i u unutrašnjosti betona zbog koje rastu vlačna naprezanja okomito na površinu betona koja se zagrijava te kad dosegnu maksimalnu vrijednost, dio betona se odlama [2]. Oba su mehanizma odlamanja betona prikazana na slikama 5. i 6.



Slika 5. Mehanizam odlamanja betona uzrokovan tlakom vodene pare [2]



Slika 6. Mehanizam odlamanja betona uzrokovan nejednolikom raspodjelom toplinskih naprezanja [2]

Najopasniji je oblik eksplozivno odlamanje pri čemu se naglo odlamaju vrući dijelovi betona i postižu velike brzine pri padu uz opasnost ozlijede za ljude prilikom evakuacije ili gašenja požara. NIST (The American National Institute for Standards and Testing) navodi da se eksplozivno odlamanje očekuje u temperaturnom rasponu od 300 do 450°C [18], [85]. Također, zbog toplinskih naprezanja i dehidracije materijala nastaju mikropukotine koje također smanjuju čvrstoću betona. Nakon zagrijavanja na 400°C dolazi do dehidracije kalcijevog hidroksida čime se značajno smanjuje čvrstoća betona. Zbog svega navedenog, smatra se da je nakon izlaganja temperaturi od 300°C čvrstoća betona značajno smanjena, a beton izložen temperaturama višim od 380°C smatra se oštećenim te ga je potrebno ukloniti iz konstrukcije [18]. Beton je uglavnom ojačan armaturom na koju visoke temperature također imaju značajan utjecaj. Kod čelične armature u temperaturnom rasponu 250-300°C dolazi do povećanja čvrstoće i smanjenja žilavosti, efekta poznatog kao popuštanje čelika (engl. blue brittleness). Na temperaturama višim od 430°C čelik se značajno deformira [85]. Uglavnom se preporuča da se čelik štiti od temperatura viših od 250-300°C [18].

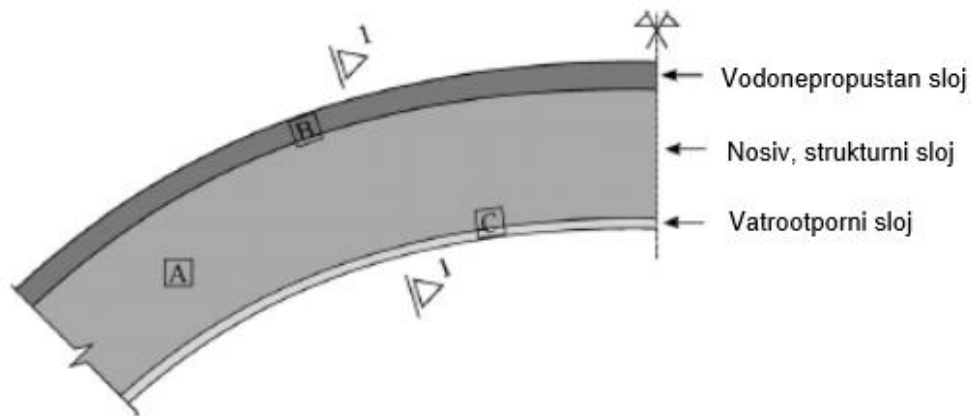
Zbog navedenih se razloga javlja potreba za zaštitom tunelske obloge od djelovanja požarnih temperatura. Sustavi zaštite od požara dijele se na aktivne i pasivne. Aktivni sustavi zaštite od požara ručno ili automatski mijenjaju svoje stanje u slučaju požara, a kao primjer se navede sprinkler sustavi i sustavi kontrole prometa [18]. Pasivni sustavi zaštite od požara mogu se podijeliti na vanjske ili unutarnje sustave. Vanjski sustavi zaštite od požara odnose se na vatrootporne materijale koji se dodaju na unutarnju površinu betona u tunelu u obliku sekundarnog sloja načinjenog od materijala dobre otpornosti na požarno djelovanje ili obložnih ploča od zaštitnih materijala koje se učvršćuju na unutarnju površinu. Unutarnji sustavi zaštite odnose se na dizajn samog betona koji čini tunelsku oblogu. Njemu se mogu dodati razni dodaci, poput polipropilenskih vlakana, koji ga čine otpornijim na djelovanje požara [18], [85].

Tuneli se sastoje od primarne i sekundarne obloge. Primarna se obloga postavlja odmah nakon iskopa i služi kao potpora tla te osigurava sigurnost prilikom daljnjih radova u tunelu. Sekundarna obloga ugrađuje se nakon primarne te sudjeluje u održavanju oblika tunela, sprječava prodor fluida, a može imati i ulogu pasivne zaštite od požara [18], [86], [87]. Jedan način ugradnje betonskih tunelskih obloga je in-situ te se na taj način mogu ugraditi kao primarna ili sekundarna obloga. Osim in-situ ugradnje, koriste se metoda mlaznog betona i predgotovljene betonske segmentne obloge [86], [88]. Betonski segmenti izrađuju se prefabrikacijom u pogonu u određenim dimenzijama i oblicima prema zahtjevima projekta te se transportiraju i ugrađuju na predviđeno mjesto u tunelu i međusobno povezuju [86].

Ovo je istraživanje usmjereno na razvoj geopolimernog materijala od kojeg bi se mogla izraditi predgotovljena segmentna tunelska obloga otporna na djelovanje visokih temperatura. U članku [85] se zaključilo, na temelju ranije objavljenih članaka [89], [90], da su geopolimeri termalno stabilni te posjeduju značajnu otpornost na djelovanje toplinskog opterećenja. U istom je članku provedeno istraživanje čiji je cilj bio ocijeniti svojstva geopolimera na bazi FeNi zgure ili metakaolina prilikom izlaganja toplinskom opterećenju da bi se utvrdilo da li se materijal može koristiti kao vanjski pasivni sustav zaštite betonske tunelske obloge. Geopolimer je dobiven alkalnom aktivacijom navedenih prekursora otopinom KOH i njegom na 70°C tokom 48 sati. Svojstva vezana uz požarno opterećenje ispitana su prema smjernicama organizacije EFNARC. Pripremljen je kompozitni uzorak dimenzija 15x15x15 cm načinjen od sloja betona debljine 10 cm i sloja geopolimera debljine 5 cm dodatno osiguranog čeličnim sidrima. Požarno opterećenje na uzorak nanosilo se prema RWS krivulji pri čemu je požaru bila izložena površina geopolimera. Prilikom ispitivanja pratio se razvoj temperature na sučelju betona i geopolimera, a nakon ispitivanja XRD analizom je provedena mineraloška karakterizacija geopolimera. Kod geopolimera na bazi metakaolina, temperatura na sučelju geopolimera i betona je tokom cijelog ispitivanja bila manja od 220°C, a za geopolimer na bazi zgure ista je temperatura bila manja od 280°C, što je u oba slučaja manje od vrijednosti koje preporučuje EFNARC za pasivnu zaštitu od požara. Uzorak od geopolimera na bazi metakaolina ostao je pričvršćen na sloj betona, no razvio je intenzivne pukotine i površinsko ljuštenje, dok je beton koji se njime štiti ostao nepromijenjen bez znakova odlamanja ili drugih oštećenja. Kod geopolimera na bazi zgure pojavila su se samo manja površinska opterećenja, no nije bilo pukotina niti odlamanja materijala. Promijene boje kod oba geopolimera po debljini sloja ukazuju da je na određenim temperaturama došlo do promijene faza, što je potvrđeno XRD analizom. Za oba materijala se zaključilo da su zadovoljila u pogledu pasivne zaštite betona u tunelima prilikom požara, a bolje ponašanje je ostvareno primjenom zgure čije ponašanje ne zahtjeva značajne popravke nakon izloženosti požaru. Osim svojstava vezanih uz požar, kod oba su materijala izmjerene čvrstoće i toplinska vodljivost slične kao kod materijala za zaštitu od požara koji već postoje na tržištu čime je dokazan potencijal navedenih geopolimera za primjenu u jednake svrhe.

Navedeni geopolimeri ili njima slični materijali mogli bi se upotrijebiti za razvoj vatrootpornih obloga u tunelima ili upotrijebiti kao sloj materijala u kompozitnoj tunelskoj oblozi. U članku [18] spominje se metoda gradnje tunelske obloge pomoću predgotovljenih strukturnih elemenata načinjenih kao kompozit od slojeva pri čemu jedan sloj služi kao ugrađena pasivna zaštita od požara [91], [92]. Hibridne segmentne tunelske obloge spominju se i u članku [93]. Kod njih je tunelska obloga izrađena od slojeva običnog betona za manje opterećene regije segmenta, a za dijelove koji su jače opterećeni koristi se sloj mikroarmiran

čeličnim vlaknima. Još jedan primjer navodi se u članku [94] u kojem predgotovljeni segmenti tunelske obloge proizvode od samozbijajućeg betona različitog sastava u 3 sloja: vodonepropusnom, nosivom i vatrootpornom sloju. Primjer takve obloge prikazan je na slici 7.



**Slika 7. Primjer kompozitne predgotovljene tunelske obloge [94]**

Navedeni primjeri ukazuju na mogućnosti izvedbe predgotovljenih tunelskih obloga koje bi se mogle izvesti kompozitno sa ugrađenim slojem za pasivnu zaštitu načinjenim od geopolimernog materijala otpornog na djelovanje visokih temperatura. Takav bi proizvod morao zadovoljiti određene zahtjeve koji se postavljaju na tunelske obloge, a vezane su uz prijenos opterećenja, trajnosna svojstva i ponašanje u slučaju požara.

Materijali za tunelsku oblogu moraju zadovoljiti zahtjeve u vidu čvrstoće. Zahtijevane čvrstoće definirane su prema zahtjevima statike pojedinog tunela, no čvrstoće u rasponu 25-35 MPa uglavnom zadovoljavaju tražene zahtjeve [95], [96]. U smjernicama za projektiranje segmentnih tunelskih obloga [97] navode se nešto više preporučene vrijednosti za nosive predgotovljene betonske segmente u iznosima od 35 do 60 MPa, ovisno o nacionalnom propisu. U navedenim smjernicama preporučene su i vrijednosti debljina slojeva tunelske obloge te ostalih dimenzija predgotovljenih elemenata, detalja spojeva elemenata i opisi opterećenja na tunelske obloge, no oni se neće ovdje detaljno razmatrati jer je ovaj rad usredotočen na razvoj materijala. Dodatni zahtjevi koji se postavljaju na sam materijal su otpornost na djelovanje smrzavanja i odmrzavanja, otpornost na vibracije i fluktuacije tlaka zraka te mogućnosti popravka u slučaju oštećenja [18]. Prema smjernicama organizacije ACI (American Concrete Institute) [98], na predgotovljene betonske tunelske segmente postavljaju se dodatni zahtjevi u vidu otpornosti armature segmenta na štetno djelovanje klorida i karbonatizacije te napada sulfata i kiselina, a također pri određivanju čvrstoće cijelog

segmenta u obzir treba uzeti i opterećenja prilikom ugradnje, transporta i instalacije u tunelu. Još jedan važan zahtjev je svojstvo vodonepropusnosti, a prema [95] dokazivanje vodonepropusnosti vrši se na očvrslom betonu prema normi HRN EN 12390 [99].

Zahtjevi koji se postavljaju vezano uz zaštitu od požara dani su u članku [18], te su vezani uz odlamanje betona i maksimalne dopuštene temperature koje se mogu razviti u elementu koji se štiti. Otpornost na odlamanje se određuje prilikom izlaganja elementa toplinskom opterećenju prema odabranoj krivulji temperatura-vrijeme te se ocjenjuje da li je očuvan strukturni integritet elementa koji se ispituje. Prilikom ispitivanja izolacijskog sistema, zadane su maksimalne temperature u elementu koji se štiti prilikom požara, a one iznose 250°C za armaturu i 380°C za površinu betona. Većinom se toplinsko opterećenje prilikom ispitivanja nanosi prema RWS krivulji [18]. Detaljne smjernice za ispitivanje pasivnih sustava zaštite od požara za betonske tunnelske obloge organizacije EFNARC dane su u članku *Specification and Guidelines for Testing of Passive Fire Protection for Concrete Tunnels Linings*, 2006 [100]. U tom se članku navode i ostale krivulje požarnog opterećenja, osim navedene RWS krivulje, prema kojima se mogu vršiti ispitivanja otpornosti na požar.

### 3.4. Zaključak pregleda literature

Iz napravljenog pregleda literature može se zaključiti kako se korištenjem recikliranih otpadnih materijala mogu proizvesti geopolimeri zadovoljavajućih mehaničkih i toplinskih svojstava, no zbog složenosti geopolimerizacije i mnogih procesa koji se odvijaju istovremeno nužno je eksperimentalno utvrditi koji režim njege, koncentracija aktivatora te udjeli dodataka, ako se koriste, najbolje djeluju na razvoj čvrstoće kod određene mješavine i ne uzrokuju pojavu pukotina.

Vezano uz provedbu ovog istraživanja, iz analize stanja područja može se zaključiti sljedeće:

- prah opeke može se uspješno alkalno aktivirati primjenom alkalnog aktivatora dostatne koncentracije i određenih uvjeta njege, koje je poželjno eksperimentalno odrediti jer ovisi o kemijskom sastavu i amorfnom sadržaju praha opeke;
- dodatak zgure mješavini geopolimera pridonosi povećanju rane, ali i konačne čvrstoće geopolimera jer se njenim dodatkom u mješavini povećava sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  kationa i potiče brži početak vezanja te razvoj C-S-H i C-A-S-H gela koji dodatno ispunjavaju strukturu geopolimera;
- geopolimeri izrađeni od praha opeke i ostalih recikliranih keramičkih materijala sa/bez dodatka zgure pokazuju dobro ponašanje prilikom izlaganja požarnim temperaturama u smislu da ne razvijaju široke i duboke pukotine, na određenim temperaturama tanke se pukotine zatvaraju i ne dolazi do eksplozivnog odlamanja;
- korištenjem alkalnog aktivatora na bazi kalija s dodatkom vodenog stakla dobivaju se geopolimeri stabilniji na višim temperaturama od onih načinjenih sa alkalnim aktivatorima na bazi natrija;
- geopolimerni materijali otporni na djelovanje požarnih temperatura mogli bi se koristiti za izradu predgotovljenih tunelskih obloga u obliku vatrootpornog zaštitnog sloja te u tom slučaju materijal mora zadovoljiti određene preporuke vezane uz projektiranje tunelske obloge kao što je minimalna čvrstoća (25-35 MPa).

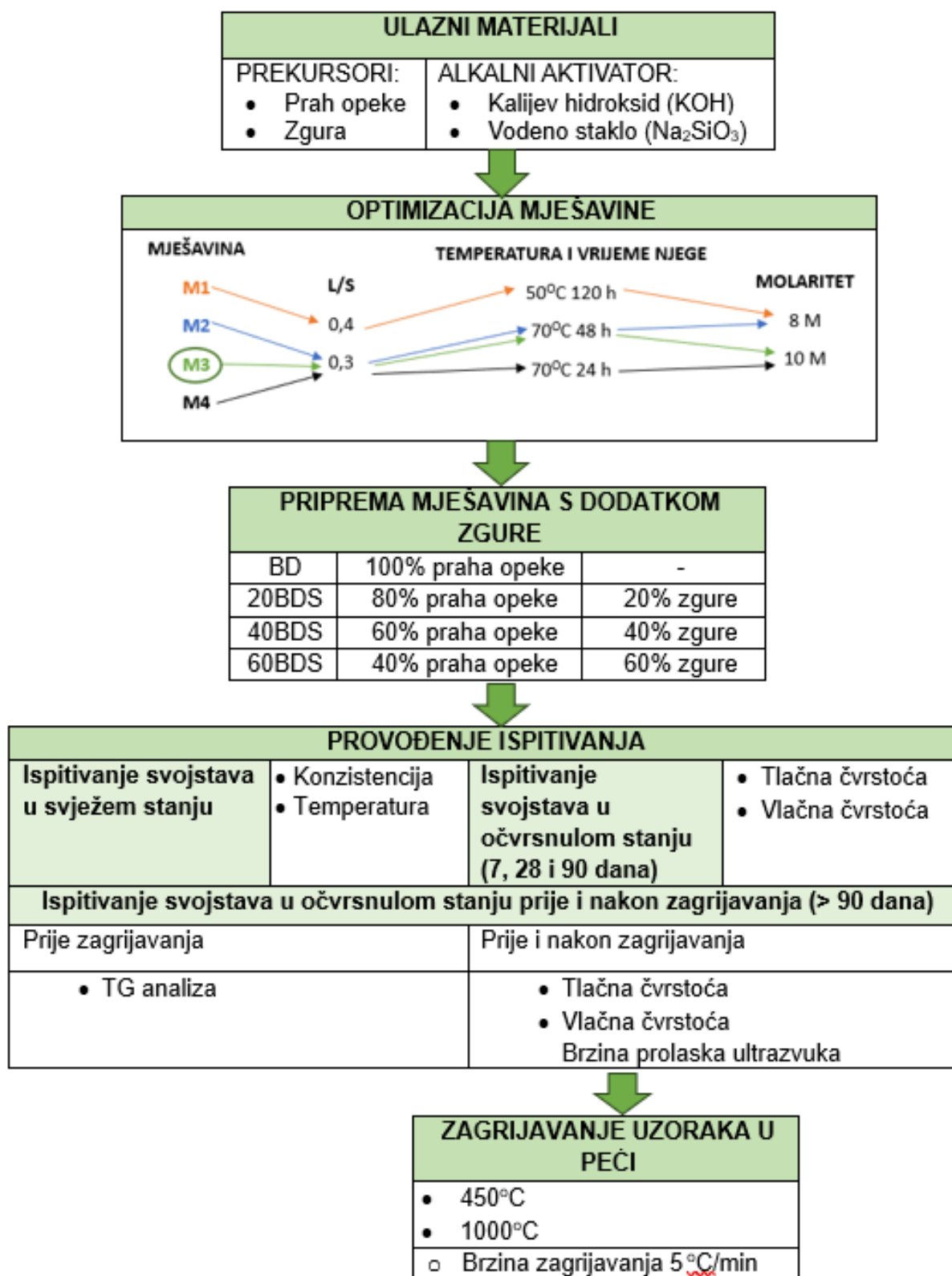
## 4. Opis eksperimentalnog rada

U ovom su radu prikazani rezultati eksperimentalnih ispitivanja svojstava geopolimera u svježem i očvrslom stanju koja su provedena na sobnim temperaturama te nakon izlaganja geopolimera povišenim temperaturama. Za tu svrhu projektirane su geopolimerne paste na bazi praha opeke (referentna mješavina) i paste u kojima je dio praha opeke zamijenjen zgurom u različitim postocima. Kao primjer za projektiranje sastava mješavina korišten je članak [13] prema čijim je smjernicama načinjena mješavina BD1, dok su se u ostalim mješavinama varirali različiti parametri kako bi se dobila optimalna svojstva paste za upotrebu u tunelskim oblogama. Nakon provedene optimizacije sastava i uvjeta njege, mješavina BD3 je odabrana kao referentna mješavina prema kojoj su načinjene mješavine BDS20, BDS40 i BDS60 sa dodacima zgure od 20/40/60%. Iz tih su mješavina napravljeni uzorci na kojima su ispitana svojstva materijala prije i nakon izlaganja povišenim temperaturama pri starosti od > 90 dana. Na slici 8. prikazana je shema prema kojoj je proveden eksperimentalni dio rada, a u tablici 2. navedena su sva ispitivanja provedena pri optimizaciji mješavine te na mješavinama i uzorcima u sljedećoj fazi istraživanja.

**Tablica 2. Ispitivanja provedena u ovom eksperimentalnom radu**

Ispitivanje	Norma/metoda	Starost	Uzorci
Ispitivanja provedena na prekursorima			
XRF analiza – kemijski sastav oksida	-		Prah, 100 g
Određivanje gustoće	-		Prah, 100 g
Raspodjela veličine čestica metodom laserske difrakcije	-		Prah, 100 g
Ispitivanja provedena na geopolimernim pastama			
Određivanje konzistencije rasprostiranjem	HRN EN 12350-5:2019 [101]	Odmah nakon miješanja	Pasta
Mjerenje temperature	-		Pasta
Ispitivanja uzoraka u očvrslom stanju prije i nakon izlaganja visokim temperaturama			
Tlačna čvrstoća	HRN EN 12390-3:2019 [102]	7/28/90 dana	prizma, 40x40x160 mm
Vlačna čvrstoća			
Gubitak mase	-	90 dana	prizma, 40x40x160 mm
Promjena brzine prolaska ultrazvuka	HRN EN 12504-4:2021 [103]	90 dana	prizma, 40x40x160 mm
TG analiza	HRN EN ISO 11358-1:2022 [104]	90 dana	Prah izvađen iz paste, 20 mg





Slika 8. Shema eksperimentalnog djela rada

## 4.1. Materijali

Za pripremu mješavine korišteni su prekursori u praškastom obliku koji su u miješalici sjedinjeni s alkalnim aktivatorom. U nastavku će biti navedena ispitana svojstva navedenih materijala te objašnjen postupak dobivanja alkalnog aktivatora.

### 4.1.1. Prekursori

Za pripremu mješavina kao prekursori su korišteni prah opeke (proizvođač: Wienerberger, Hrvatska) sa/bez dodatka zgure (EcoCem) u određenim postocima (20/40/60%). Korišteni prah opeke dobiven je kao nusproizvod iz proizvodnje opeke te se za potrebe ovog istraživanja nije dodatno usitnjavao, već je korišten u obliku u kojem je nastao u tvornici. Ispitane su gustoće prekursora te gustoća praha opeke iznosi  $2,521 \text{ g/cm}^3$ , a gustoća zgure  $2,730 \text{ g/cm}^3$ . Navedeni su prekursori prikazani na slici 9.



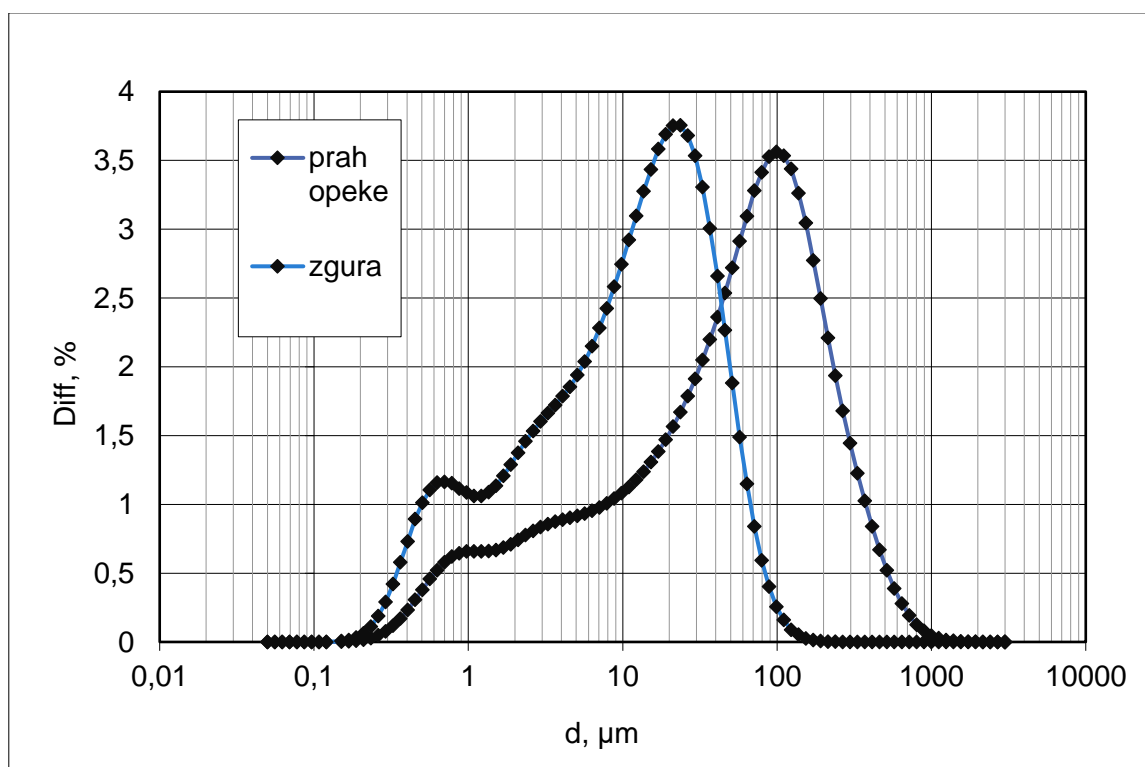
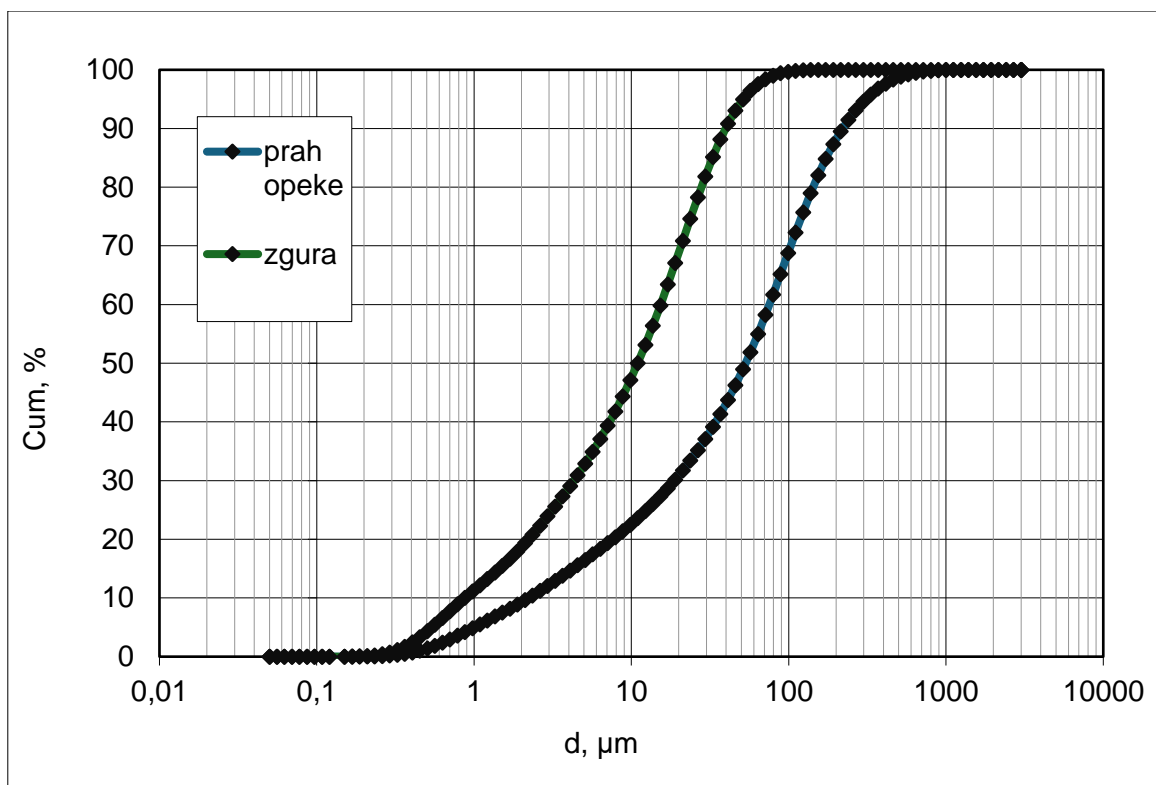
**Slika 9. Prah opeke (lijevo), zgura (desno)**

Kemijski sadržaj prekursora ispitan je XRF analizom, a rezultati su prikazani u tablici 3. U tablici 3. je, između ostalog, prikazan sadržaj oksida  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koji se u pregledu literature navode kao važni za razvoj geopolimernih lanaca te se vidi da su oni u većoj mjeri prisutni kod opeke, dok je  $\text{CaO}$ , koji je zaslužan za razvoj C-S-H i C-A-S-H gela i rane čvrstoće, u puno većem postotku prisutan kod zgure.

**Tablica 3. Kemijski sastav korištenih prekursora**

Kemijski sastav (mas. %)	Materijal	
	Opeka	Zgura
CaO	1,40	44,45
SiO <sub>2</sub>	68,75	31,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,25	11,30
K <sub>2</sub> O	2,34	0,61
SO <sub>3</sub>	0,08	3,12
MgO	2,45	7,41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	< 0,1
Na <sub>2</sub> O	0,23	< 0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,32	0,64
MnO <sub>2</sub>	< 0,01	0,32
TiO <sub>2</sub>	1,06	0,94

Granulometrijski sastav oba prekursora ispitan je metodom laserske difrakcije, a rezultati su prikazani na slici 11. gdje se vidi da je zgura imala manju veličinu čestica od čestica praha opeke.



Slika 10. Granulometrijski sastav praha opeke i zgure

#### 4.1.2. Alkalni aktivator

Alkalni aktivator pripremljen je miješanjem otopine KOH koncentracije 8 ili 10 M, ovisno o mješavini koja se priprema, i vodenog stakla (Kemijska formula:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Geosil 34417, sastav: 16,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27,5%  $\text{SiO}_2$ , 55,6%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_s=1,68$ ). Otopina KOH izrađena je otapanjem kristala KOH (Gram-mol, sadržaj min.89%) u destiliranoj vodi. Za izradu 1L otopine KOH koncentracije 8M potrebno je postepeno otapati 504,31 g čvrste soli KOH dodajući destiliranu vodu do oznake za 1L na tikvici. Za izradu otopine od 10M postupak je isti, ali je potrebno koristiti 630,39 g čvrste soli KOH. Za izračun potrebne količine čvrste soli korišten je kalkulator za pripremu otopina [105]. Pripremljena otopina KOH se miješa sa vodenim staklom u omjeru  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH} = 1.6:1.0$ , a mješavina je pripremljena barem 24 h prije izrade geopolimera kako bi se do tada ohladila na sobnu temperaturu.

#### 4.2. Izrada geopolimernih pasta, priprema i njega uzoraka

Geopolimerne paste su izrađene dodavanjem praha opeke (za mješavine BD1-BD4) ili ranije pomiješanih praha opeke i zgure (za mješavine BDS20, BDS40 i BDS60) u posudu miješalice te dolijevanjem alkalnog aktivatora. Duljina miješanja je bila različita za različite mješavine, a određena je ovisno o procjeni ponašanja materijala prilikom miješanja. Na početku te do polovice vremena miješanja smjesa nije bila tečna te su se sastojci uspjeli potpuno pomiješati i sjediniti tek nakon duljeg vremena miješanja i pri većim brzinama. Na slici 12. prikazana je tekstura mješavine BD2 na pola vremena miješanja i nakon završetka miješanja, a slično su se ponašale i ostale mješavine.



**Slika 11. Tekstura mješavine BD2 na polovici vremena miješanja (lijevo) i nakon završetka miješanja (desno)**

Mješavinu BD1 bilo je dovoljno miješati 7 minuta zbog L/S omjera od 0,4 koji osigurava mješavini više tekućine. Kod ostalih mješavina je korišten L/S omjer u iznosu 0,3 te je vrijeme miješanja kod svih, osim BDS60, iznosilo 11 minuta. Za mješavinu BDS60 vrijeme miješanja je smanjeno na 6 minuta nakon što je miješanjem u trajanju od 11 minuta dobivena mješavina koja je prebrzo počela vezivati i nije se mogla ugraditi. Takvo se ponašanje pripisuje djelovanju zgure čijim dodavanjem je ubrzan početak vezivanja i prirast rane čvrstoće, a kod mješavine BDS60 zgura je bila prisutna u najvećem postotku (60% mase prekursora).

Nakon miješanja, geopolimerne paste se ugrađuju u kalupe dimenzija 40x40x160 mm premazane vazelinom kako bi se uzorci kasnije lakše mogli raskalupiti. Napunjeni se kalupi omataju u PE foliju kako bi se smanjio gubitak vlage i stavljaju u sušionik zagrijan na 70°C tokom 2 dana ili ostavljaju na sobnoj temperaturi (osim mješavina BD1 i BD4 koje se njeguju na temperaturama i tokom vremena navedenih u prilogu 1. prilikom optimizacije mješavine). Nakon određenog vremena njege uzorci se izvade iz sušionika, raskalupe te ponovno zamotaju u PE foliju i ostavljaju na sobnoj temperaturi do ispitivanja.

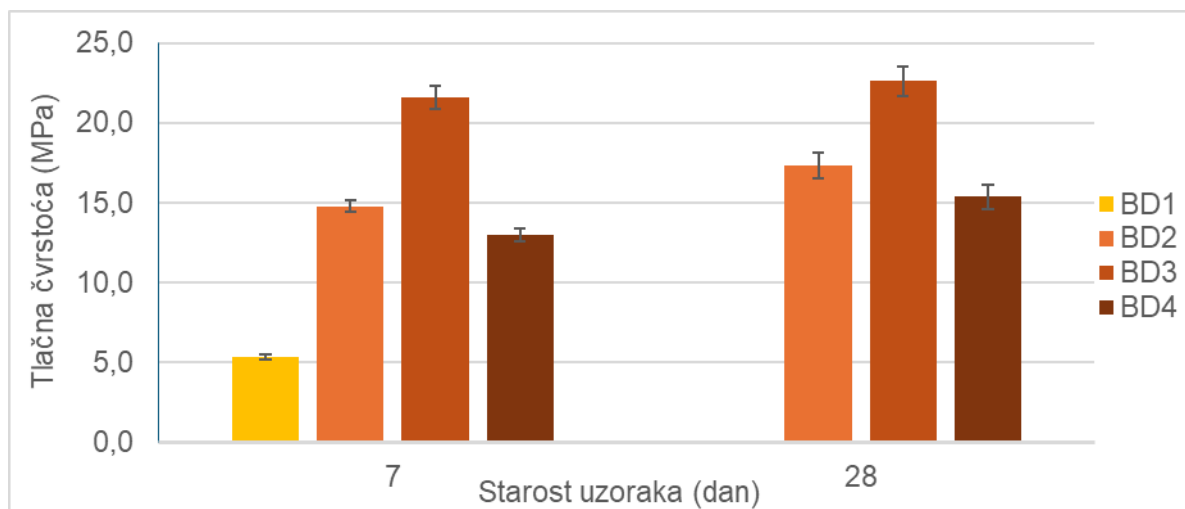
### 4.3. Optimizacija mješavina

Količine sastojaka su proračunate iz zadanih L/S omjera pri čemu L označava sve tekućine, odnosno alkalni aktivator načinjen otapanjem listića KOH u destiliranoj vodi s dodatkom vodenog stakla, dok S predstavlja sve krute tvari, odnosno prekursore, opeku i zguru. U tablici u prilogu 1. izražene su količine krutih tvari koji se dodaju na 1 litru alkalnog aktivatora.

U prvoj je fazi provedena optimizacija mješavine geopolimera te je korišten prah opeke bez dodatka zgure sa različitim molaritetom otopine KOH, S/L omjerom i uvjetima njege (mješavine BD1-BD4). Za alkalnu aktivaciju praha opeke korištena je mješavina alkalnih aktivatora u volumnom omjeru  $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{KOH} = 1.6:1.0$  koji je bio konstantan tokom cijelog istraživanja dok se molaritet otopine KOH varirao u iznosima 8 ili 10 M. Osim molariteta i dodatka zgure u različitim postocima, varirali su se uvjeti njege uzoraka. Sastavi mješavina prikazani su prilogu 1. Čvrstoće uzoraka izrađenih iz navedenih mješavina prikazane su na slici 13. Mješavina BD3 postigla je najvišu čvrstoću te je odabrana kao referentna mješavina za drugu fazu istraživanja.

Uzorci su njegovani i na sobnoj temperaturi (20°C), no očvrsnule su samo mješavine BD2 i BD3 te su na njima ispitane samo 7-dnevne čvrstoće. Takvi su uzorci izrađeni kako bi se moglo vidjeti da li će mješavine očvrsnuti bez njegovanja na povišenim temperaturama te kolike će se čvrstoće pritom razviti u usporedbi sa 7-dnevnim čvrstoćama uzoraka njegovanih

na povišenim temperaturama. Čvrstoće uzoraka mješavina BD2 i BD3 njegovanih na sobnoj temperaturi iznosile su <5 MPa, a BD1 i BD3 nisu očvrstnule na sobnoj temperaturi.



**Slika 12. Tlačna čvrstoća uzoraka BD1-BD4 nakon 7 i 28 dana**

#### **4.4. Mješavine sa dodatkom zgure**

Nakon optimizacije i odabira referentne mješavine načinjene su mješavine od praha opeke sa dodatkom zgure u različitim postocima (0/20/40/60% m praha opeke) na kojima će se ispitati svojstva u očvrstnulom stanju u 7. i 28. danu starosti te prije i nakon izlaganja povišenim temperaturama na uzorcima starosti >90 dana. U tablici 4. dan je sastav mješavina pri čemu BD predstavlja referentnu mješavinu, odnosno BD3 iz optimizacije mješavine, u kojoj je kao prekursor korišten samo prah opeke, dok mješavine BDS20, BDS40 i BDS60 predstavljaju mješavine sa dodatkom zgure u iznosima od 20, 40 i 60%.

**Tablica 4. Sastav projektiranih mješavina**

Oznaka mješavine		BD	BDS20	BDS40	BDS60
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :KOH		1.6:1.0			
Molaritet otopine KOH (M)		8	8	10	10
L/S		0,4	0,3	0,3	0,3
Količine sastojaka					
Opeka	m (g)	3333,33	2666,64	1999,99	1333,33
	V (cm <sup>3</sup> )	1322,23	1057,77	793,33	528,89
Zgura	m (g)	-	666,6	1333,33	1999,99
	V (cm <sup>3</sup> )	-	244,17	488,40	732,60
KOH	m (g)	537,0			
	V (cm <sup>3</sup> )	384,6			
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	m (g)	954,0			
	V (cm <sup>3</sup> )	615,4			

Svi uzorci izrađeni iz navedenih mješavina koji će se ispitivati prije i nakon izlaganja visokim temperaturama u starosti >90 dana su njegovani na isti način kao i odabrana referentna mješavina BD: u sušioniku na 70°C tijekom 48 sati omotani u PE-foliju do dana daljnjeg ispitivanja. Načinjeni su i dodatni uzorci koji se nisu njegovali u sušioniku već na sobnoj temperaturi te su njima ispitane samo 7-dnevne čvrstoće.

#### 4.5. Izlaganje geopolimernih uzoraka povišenim temperaturama

Uzorci starosti >90 dana tretirani su na povišenim temperaturama pri čemu je korištena električna peć (proizvođač INKO i BOSSIO, Hrvatska) snage 40 kW s dimenzijama radnog prostora 40x40x60 cm i maksimalnom temperaturom koja se može postići od 1400°C. Peć je opremljena jednim termoelementom tipa NiCr – Ni, rezolucije 1,0°C koji bilježi razvoj temperature u peći. U jednom temperaturnom ciklusu zagrijavanja tretirano je 12 uzoraka dimenzija 40x40x160 mm. Za svaki su ciklus zagrijavanja iz mješavina BD, BDS20, BDS40 i BDS60 uzeta po 3 uzorka. Na dva su uzorka ispitane tlačna i vlačna čvrstoća, a na trećem su ispitana mikrostrukturalna svojstva. Položaj uzoraka u peći prikazan je na slici 14.





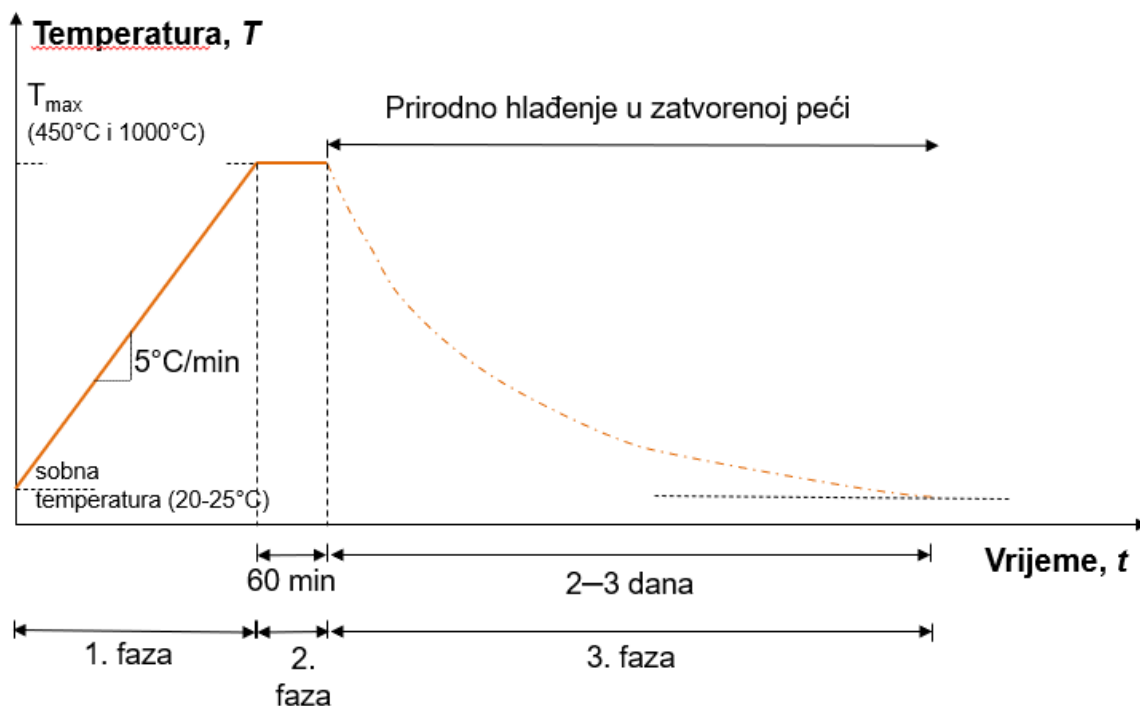
**Slika 13. Položaj uzoraka u peći tokom zagrijavanja**

Za ispitivanje je odabrana temperatura 450°C kako bi se odredila svojstva geopolimera nakon isparavanja slobodne vode te prije nego započnu procesi sinteriranja i kristalizacije te temperatura 1000°C kako bi se ustanovile čvrstoća i stabilnost geopolimera nakon odvijanja sinteriranja i kristalizacije. Temperature su odabrane na temelju podataka iz tablice 1.

Ciklus toplinskog tretiranja uzoraka prikazan je na slici 15. Ciklus se odvijao u 3 faze:

- 1) Uzorci su se zagrijavali brzinom  $\Delta T/\Delta t = 5^\circ\text{C}/\text{min}$  do maksimalne odabrane temperature ( $T_{\text{max}} = 450/1000^\circ\text{C}$ )
- 2) Održavanje maksimalne temperature  $T_{\text{max}}$  tokom vremena od 60 min
- 3) Prirodno hlađenje uzoraka u zatvorenoj peći do sobne temperature (20°C – 25°C) tokom naredna 2-3 dana ovisno o maksimalnoj temperaturi (kako bi se izbjegle pukotine nastale zbog dodatnih toplinskih naprezanja i razaranje uzorka zbog moguće apsorpcije vlage).

Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, uzorci su izvađeni iz peći i isti dan su im ispitana fizikalna (masa i ultrazvuk) i mehanička svojstva (tlačna i vlačna čvrstoća). Uzorci za ispitivanje mikrostrukturnih svojstava su se čuvali u izopropanolu do dana ispitivanja kako se ne bi dalje mijenjala ciljana ispitivana svojstva.



Slika 14. Temperaturni ciklus tretiranja uzoraka

#### 4.6. Metode ispitivanja

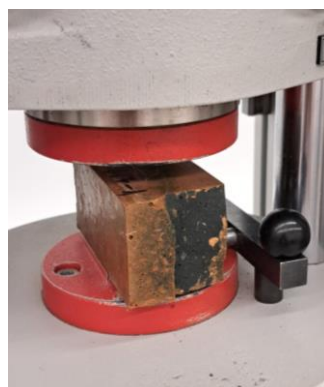
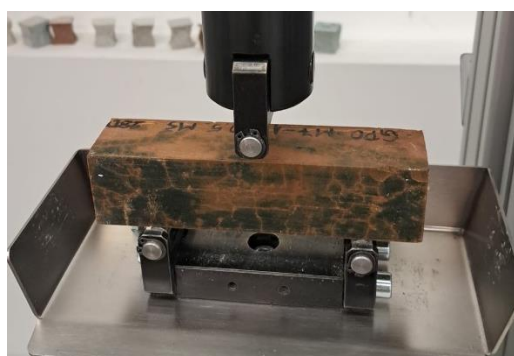
U narednom će poglavlju biti detaljnije objašnjene metode iz tablice 1. korištene za ispitivanje mehaničkih i mikrostrukturnih svojstava uzoraka geopolimera prije i nakon izlaganja povišenim temperaturama.

##### 4.6.1. Određivanje vlačne i tlačne čvrstoće

Vlačna i tlačna čvrstoća uzoraka geopolimerne paste ispitane su prema normi HRN EN 12390-3:2019 [102]. Za ispitivanje se koristila hidraulična preše tipa Mega 100-300-20 DM1-S (proizvođač Form+Test GmbH, Njemačka) kapaciteta 300 kN za ispitivanje na tlak i 20 kN kod savijanja. Ispitivanje se provodilo na uzorcima oblika prizme, dimenzija 40x40x160 mm. Prvo se ispitivala vlačna čvrstoća nanošenjem opterećenja do sloma uzorka nakon čega se na polovicama prizme ispitala tlačna čvrstoća. Za prikupljanje podataka korišten je računalni program Proteus. Na slici 16. i 17. prikazani su hidraulična preša te položaji uzoraka prilikom ispitivanja tlačne i vlačne čvrstoće.



**Slika 15. Hidraulična preša za ispitivanje vlačne i tlačne čvrstoće**



**Slika 16. Uzorak postavljen za ispitivanje vlačne čvrstoće (lijevo) i tlačne čvrstoće (desno)**

Za svaku mješavinu određene su 7-dnevne i 28-dnevne tlačne i vlačne čvrstoće na uzorcima koji se nisu izlagali ciklusima zagrijavanja na povišenim temperaturama. Iz svake su mješavine ispitana po 3 uzorka. Čvrstoće nakon 7 dana ispitane su za uzorke njegovane u peći i na sobnoj temperaturi, a čvrstoće nakon 28 dana ispitane su samo na uzorcima njegovanima u peći. Za dio ispitivanja na uzorcima starijima od 90 dana ispitana su po 2 uzorka iz svake mješavine prije zagrijavanja na visoke temperature i po dva uzorka nakon izlaganja temperaturama od 450 i 1000°C.

#### 4.6.2. Određivanje brzine prolaska ultrazvuka

Ispitivanje uzoraka metodom brzine prolaska ultrazvučnog impulsa provodi se prema normi HRN EN 12504-4:2004 [103]. Određivanje brzine prolaska ultrazvučnog impulsa (engl. Ultrasonic pulse velocity - UPV) provodi se pomoću ultrazvučnih pretvarača (sondi), koje se prislanjaju na uzorak. Pomoću sonde-odašiljača u uzorak se odašilje ultrazvučni val, a sonda-prijemnik je postavljena nasuprot prve, odnosno na suprotnim stranama uzorka, te služi za prihvat vala. Sonde su spojene na elektronički uređaj na kojem očitavamo izmjereno vrijeme prolaska ultrazvučnog vala od sonde-odašiljača do sonde-prijemnika. Pomoću izmjenog vremena prolaska ultrazvučnog vala ( $t$ ) i poznate udaljenosti sonde ( $L$ ) moguće je izračunati brzinu prolaska ultrazvučnog vala prema jednadžbi 1: [106]

$$v = \frac{L}{t} \left( \frac{m}{s} \right) \quad (3)$$

pri čemu je:

$v$  - brzina prolaska ultrazvučnog vala (m/s)

$L$  - udaljenost sonde (m)

$t$  - vrijeme prolaska ultrazvučnog vala (engl. time of flight)

Za potrebe ispitivanja korišten je uređaj tipa Tico (proizvođač Proceq, Švicarska) sa sondama frekvencije 150 kHz. Uređaj je prikazan na slici 18. Udaljenost sonde je u ovom eksperimentalnom radu bila jednaka duljini prizmatičnih uzoraka. Položaj sonde na uzorcima tijekom ispitivanja, prikazan je na slici 19. Za svaki su uzorak provedena su po 3 mjerenja.



**Slika 17. Uređaj za mjerenje vremena prolaska ultrazvučnog vala**



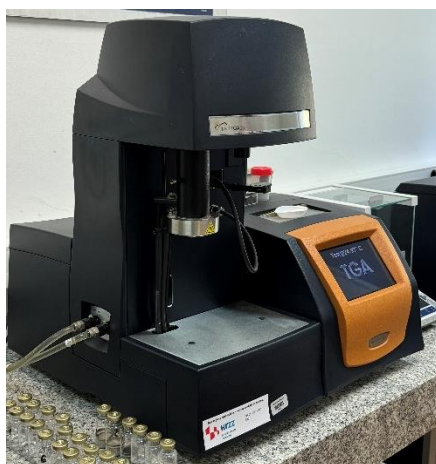
**Slika 18. Položaj sonde pri mjerenju brzine prolaska ultrazvuka**

#### 4.6.3. Određivanje promjene mase

Masa uzoraka je izmjerena vagom (proizvođač KERN & SOHN, Njemačka) s preciznošću 0,001 g prije i nakon izlaganja uzoraka povišenim temperaturama. Promjena mase, do koje dolazi izlaganjem uzoraka visokim temperaturama, dobivena je kao razlika izmjerenih vrijednosti za pojedini uzorak.

#### 4.6.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TG, engl. thermogravimetry analysis) je metoda toplinske analiza kojom se mjeri promjena mase uzorka prilikom zagrijavanja unaprijed određenom brzinom. Postoji i izotermna metoda pri kojoj je promjena mase određena kao funkcija vremena na jednoj određenoj temperaturi, no taj se postupak nije koristio za ovaj istraživački rad. Provođenjem TG analize iz izmjerenih se promjena mase mogu se odrediti temperature kod kojih dolazi do gubitka vlage ili razlaganja određenih elemenata u materijalu te njegova toplinska stabilnost [106]. Uređaj korišten za provođenje TG analize (proizvođač TA Instruments, USA) prikazan je na slici 20.



**Slika 19. Uređaj za provođenje TG analize**

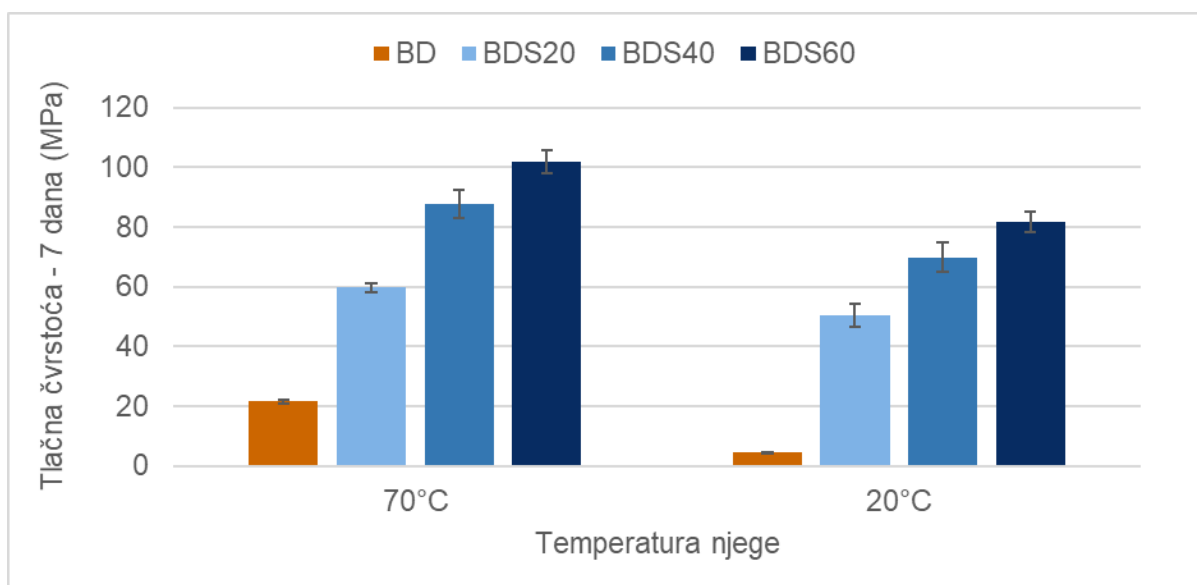
Kako bi se postigla što bolja razlučivost rezultata preporučuje se provesti ispitivanje pri manjim brzinama zagrijavanja. Prilikom provođenja ovog eksperimentalnog rada praškasti uzorak za TG analizu se zagrijavao do temperature od 1000°C brzinom od 5°C/min kako bi uvjeti zagrijavanja bili što sličniji onima prilikom zagrijavanja u peći. Uzorci su pripremljeni na način da se odlomio komad iz sredine uzorka u obliku prizme i pomoću tarionika samljeo u prah. Od ukupne količine praha uzet je uzorak mase iz raspona 15-20  $\mu\text{m}$  i stavljen u držač uzorka koji se smješta u uređaj za provođenje analize. Rezultati analize prikazuju se dijagramom kojem se na x-osi nalazi prikazuju temperatura ili vrijeme, a na y-osi masa ili postotak mase [106].

## 5. Rezultati ispitivanja

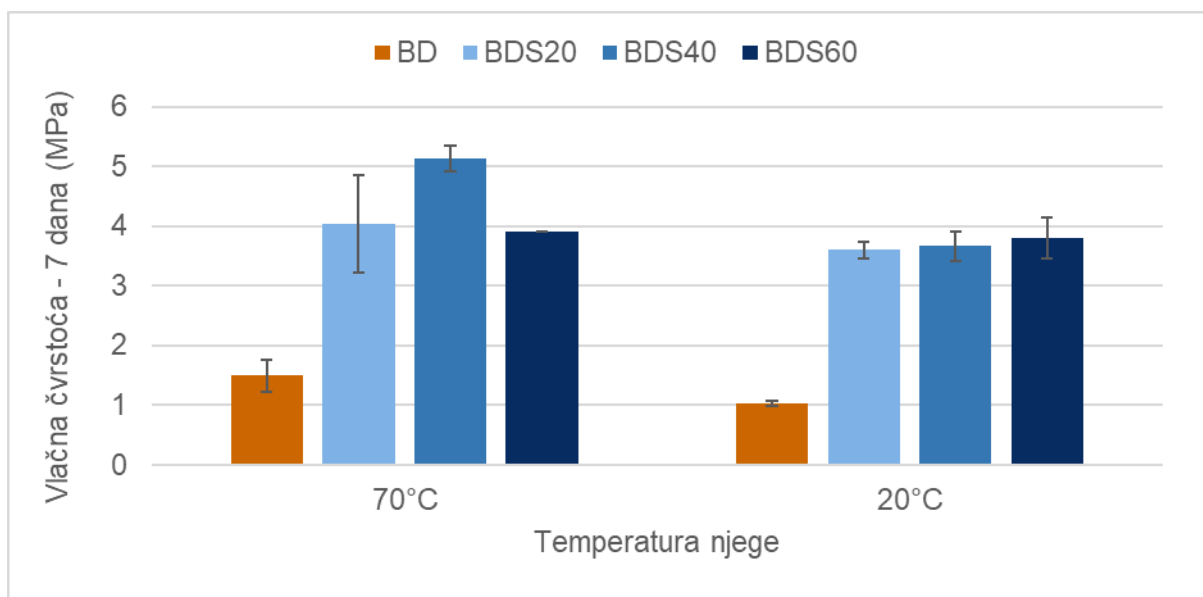
U ovom će poglavlju biti prikazani rezultati ispitivanja provedenih na referentnoj mješavini (BD) i mješavinama s različitim udjelima zguze (BDS20, BDS40 i BDS60).

### 5.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstva (prije izlaganja visokim temperaturama)

Na slikama 23. i 24. prikazani su dijagrami sa iznosima sedmodnevnih vlačnih i tlačnih čvrstoća uzoraka, a na slikama 25. i 26. čvrstoće ovisno o starosti uzoraka (7/28/90 dana). Sedmodnevne su čvrstoće ispitane na uzorcima njegovanima na sobnoj temperaturi i u sušioniku, dok su za ostale starosti čvrstoće ispitane samo za uzorke njegovane u sušioniku. U tablicama u prilogima 2-6 detaljno su prikazane vrijednosti vezane za dijagrame i ostali podaci vezani uz korištene uzorke.



Slika 20. Sedmodnevna tlačna čvrstoća uzoraka ovisno o temperature njege

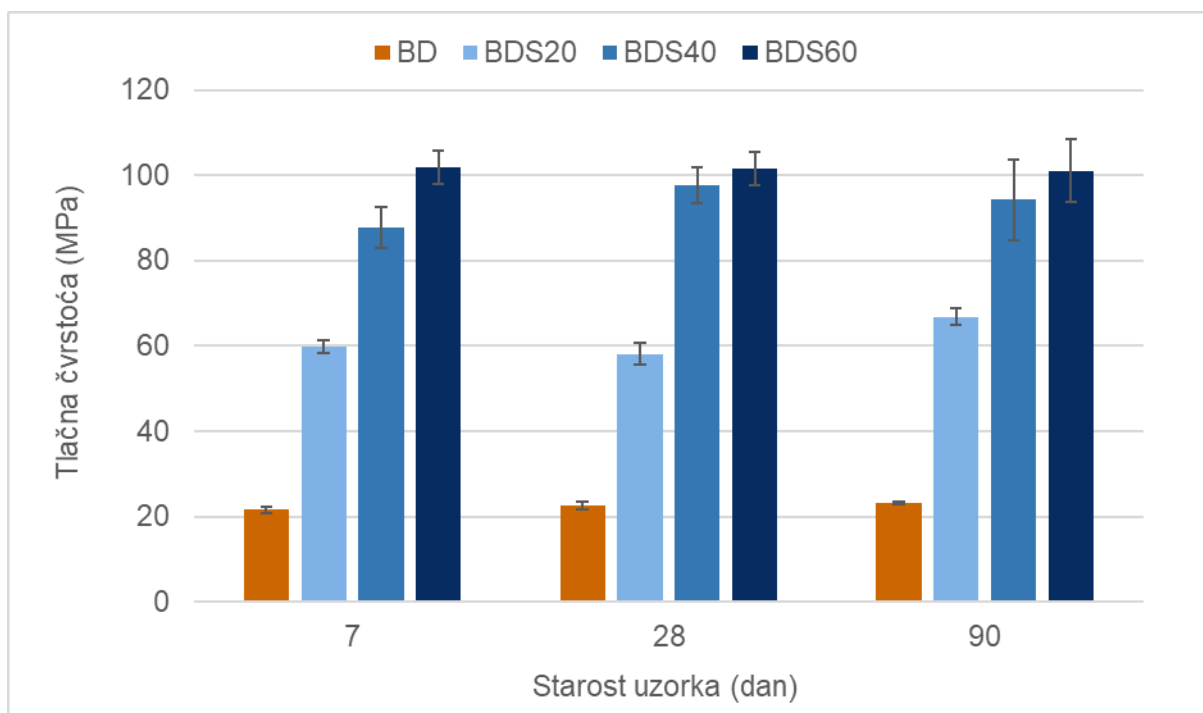


**Slika 21. Sedmodnevna vlačna čvrstoća uzoraka ovisno o temperature njege**

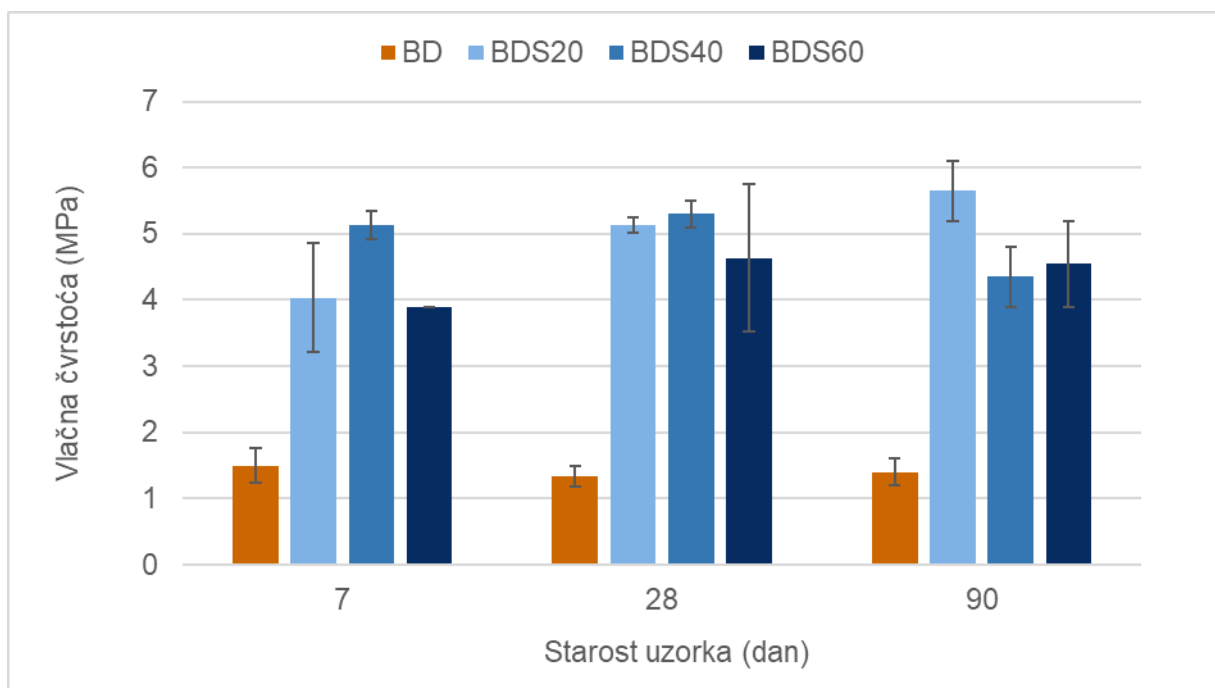
Uspoređujući 7-dnevne čvrstoće uzoraka njegovanih na različitim temperaturama, možemo zaključiti da se njegom u sušioniku mogu postići više tlačne i vlačne čvrstoće kod svih mješavina.

Povećanjem starosti uzoraka (slike 25. i 26.), tlačna čvrstoća nije se znatno mijenjala kod uzoraka s iznimkom mješavine BDS40 gdje se 28-dnevna čvrstoća naspram 7-dnevne narasla za 10,1 MPa, no nakon 90 dana se ponovno smanjila za 3,5 MPa. Vlačne čvrstoće kod mješavine BD nije imala većih promjena s obzirom na starost, dok se za ostale mješavine mijenjala s najvišim vrijednostima mješavine BDS40 pri starostima od 7 i 28 dana te najvišom vrijednosti za mješavinu BDS20 pri starosti od 90 dana.





**Slika 22. Tlačna čvrstoća uzoraka različite starosti (7/28/90 dana)**



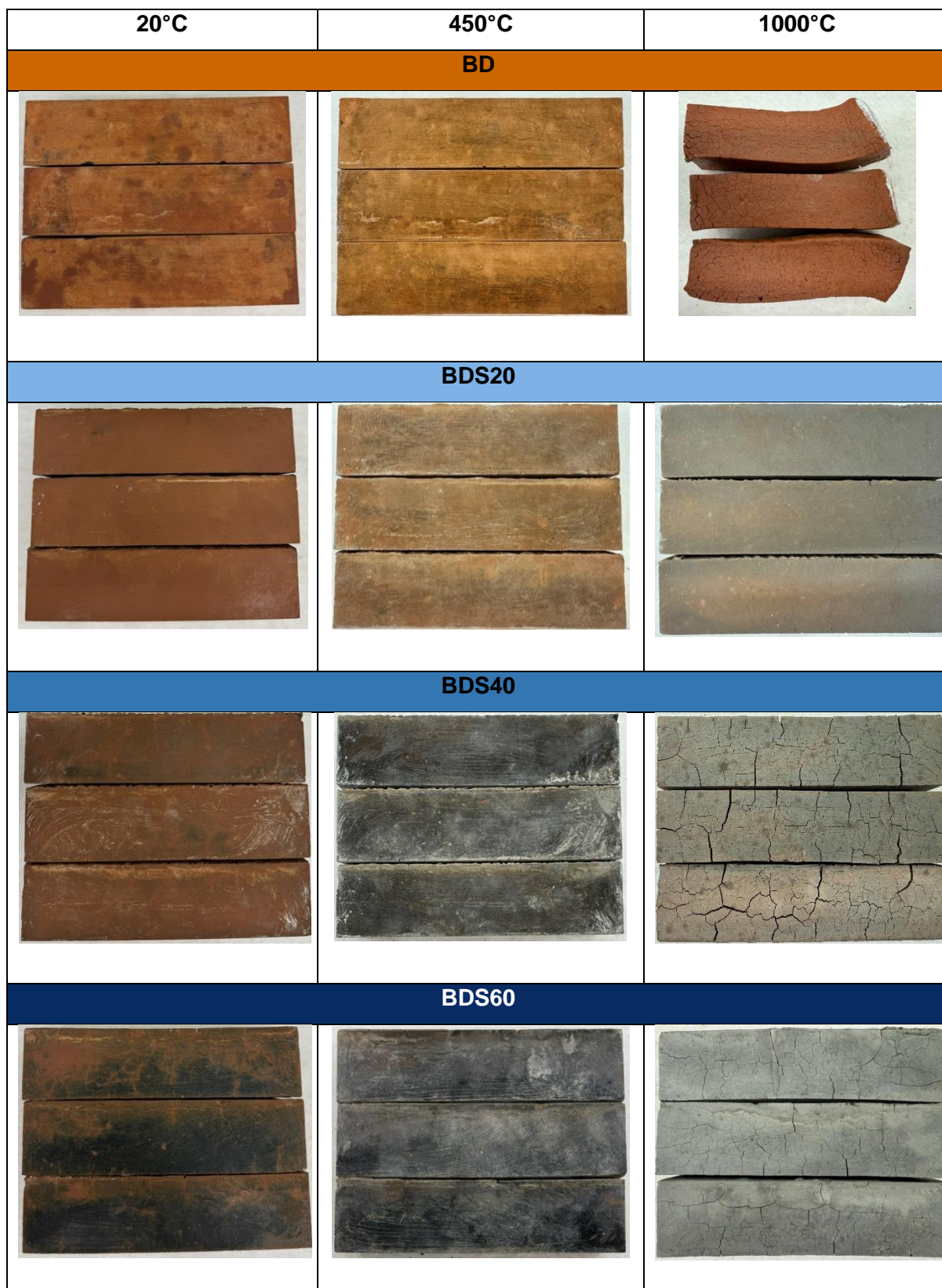
**Slika 23. Vlačna čvrstoća uzoraka različite starosti (7/28/90 dana)**

## 5.2. Rezultati ispitivanja uzoraka prije i nakon izlaganja visokim temperaturama

U ovom djelu će se prikazati svi rezultati ispitivanja vezani za uzorke starosti veće od 90 dana izmjerenih prije i nakon izlaganja visokim temperaturama kako bi se ocjenio utjecaj visokih požarnih temperatura na svojstva geoplomernih pasta. Tlačna i vlačna čvrstoća te brzina prolaska ultrazvuka ispitani su na uzorcima starijim od 90 dana na sobnoj temperaturi te nakon izlaganja temperaturama od 450 i 1000°C. Također je proračunat gubitak mase uzoraka na temelju izvaganih masa prije i nakon izlaganja pojedinoj povišenoj temperaturi.

### 5.2.1. Vizualni pregled

Na slici 27. prikazane su površine svih uzoraka prije i nakon izlaganja povišenim temperaturama. Kod svih se uzoraka može primijetiti promjena boje nakon izlaganja visokim temperaturama što ukazuje na promjenu faze kod materijala. Kod uzoraka s dodatkom opeke nakon izlaganja temperaturi od 450°C boja iz narančaste prelazi u crnu, sve više s većim dodatkom opeke, a mješavina BD poprima svjetliju boju. Nakon izlaganja temperaturi od 1000°C uzorci iz mješavine BD su promijenili oblik i poprimili tamniju nijansu narančaste, dok su uzorci iz ostalih mješavina posvijetlili i poprimili sivu boju. Kod mješavina BD i BDS20 mogu se uočiti tanke površinske pukotine nakon izlaganja temperaturama od 450 i 1000°C, dok su kod mješavina BDS40 i BDS60 pukotine vidljive tek nakon izlaganja temperaturi od 1000°C, a najizraženije su kod mješavine BDS 40. Kod mješavine BDS20 došlo je do tzv. zacjeljivanja nekih pukotina nakon temperature od 1000°C.

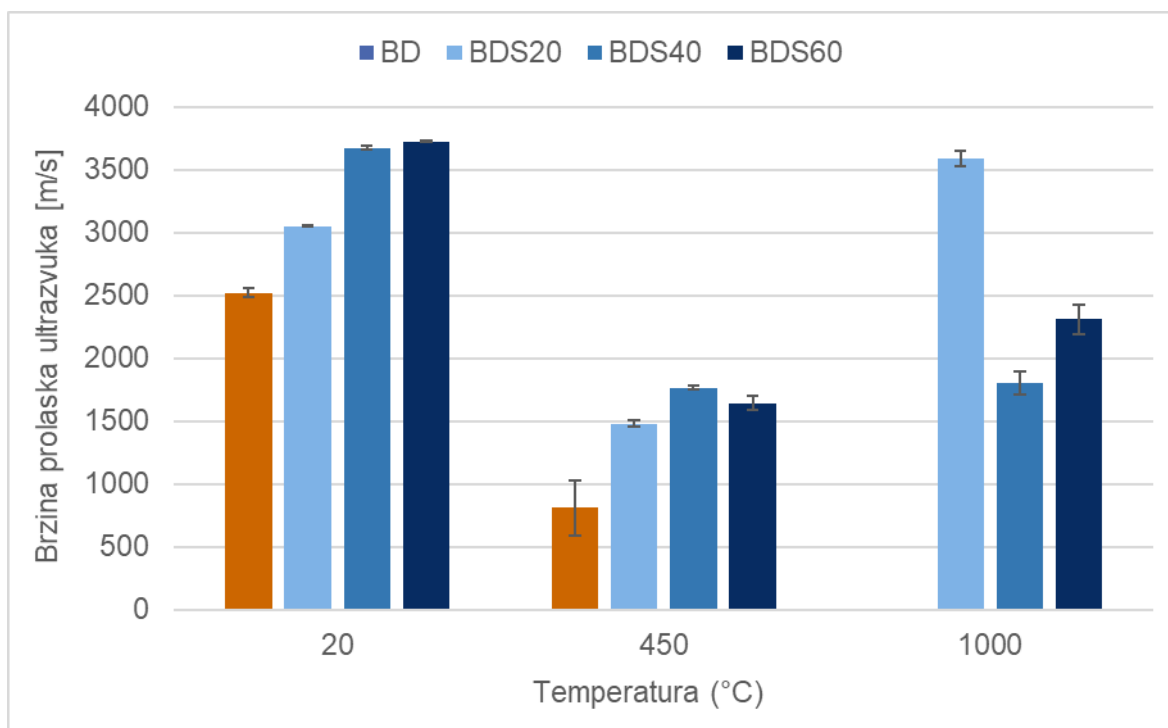


Slika 24. Prikaz uzoraka prije izlaganja visokim temperaturama (lijevo), nakon izlaganja temperaturi od 450°C (sredina) i nakon izlaganja temperature od 1000°C (desno)

## 5.2.2. Fizikalna svojstva

### 5.2.2.1. Brzina prolaska ultrazvuka

Rezultati ispitivanja brzine prolaska ultrazvuka prije i nakon prikazani su na slici 28. Na uzorku mješavine BD nakon izlaganja temperaturi od 1000°C nije se mogla odrediti brzina prolaska ultrazvuka jer se uzorak izvitoperio i promijenio oblik.

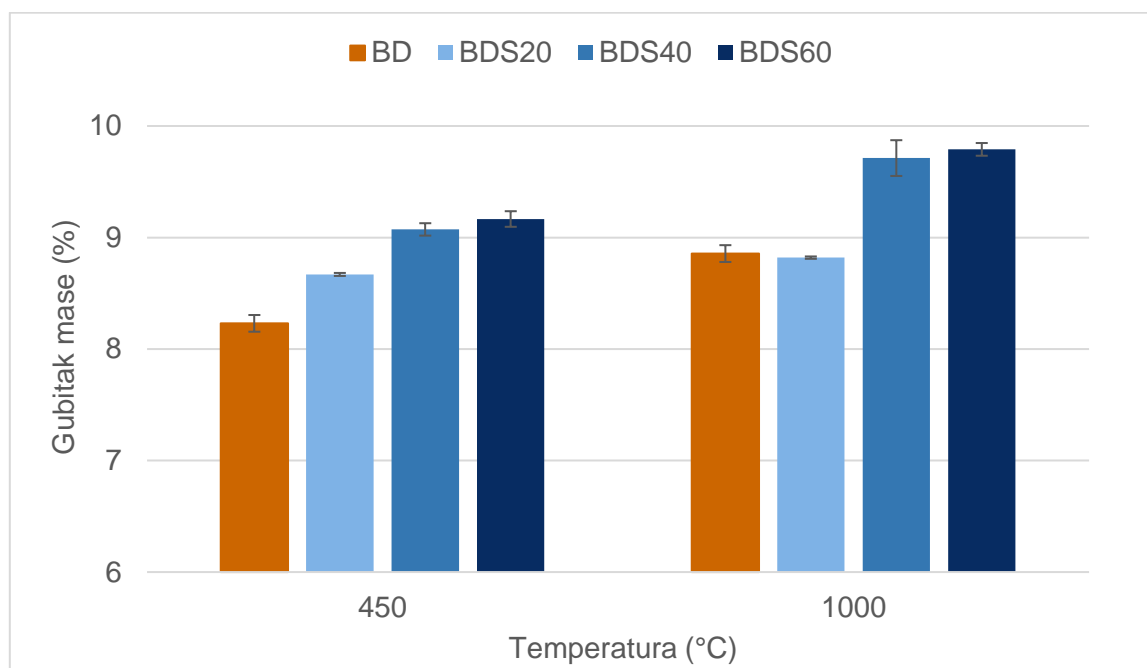


**Slika 25. Brzina prolaska ultrazvuka izmjerena na sobnoj temperaturi i nakon izlaganja visokim temperaturama**

Nakon izlaganja temperaturi od 450°C, svim je uzorcima smanjena brzina prolaska ultrazvuka za > 50% što može ukazivati na nastanak pukotina ili povećanje poroznosti, odnosno slabiju kvalitetu. Nakon izlaganja uzoraka temperaturi od 1000°C, brzina prolaska ultrazvuka svih ispitanih uzoraka je bila veća, s time da je najmanje povećanje u odnosu na brzinu nakon izlaganja temperaturi od 450°C od 2,2% primijećeno kod mješavine BDS40, a za mješavinu BDS60 ista je vrijednost iznosila 28,8%. Najbolji rezultat dobiven je za mješavinu BDS20 čija je brzina prolaska ultrazvuka nakon izlaganja temperaturi od 1000°C bila veća od one izmjerene na 450°C za 58,7 %, a od one izmjerene na sobnoj temperaturi za 15%.

### 5.2.2.2. Gubitak mase

Na slici 29. prikazan je gubitak mase uzoraka nakon izlaganja temperaturama od 450 i 1000°C. Najveći gubitak mase nakon izlaganja povišenim temperaturama izmjeren je za mješavinu BDS60 u iznosima od 9,17 i 9,79% nakon izlaganja temperaturama od 450 i 1000°C. Mješavina BDS20 je nakon izlaganja temperaturi od 450°C imala gubitak mase od 8,67% što je veći gubitak mase nego kod mješavine BD, no nakon izlaganja temperaturi od 1000°C mješavina BDS20 imala je najmanji gubitak mase u iznosu od 8,82%.



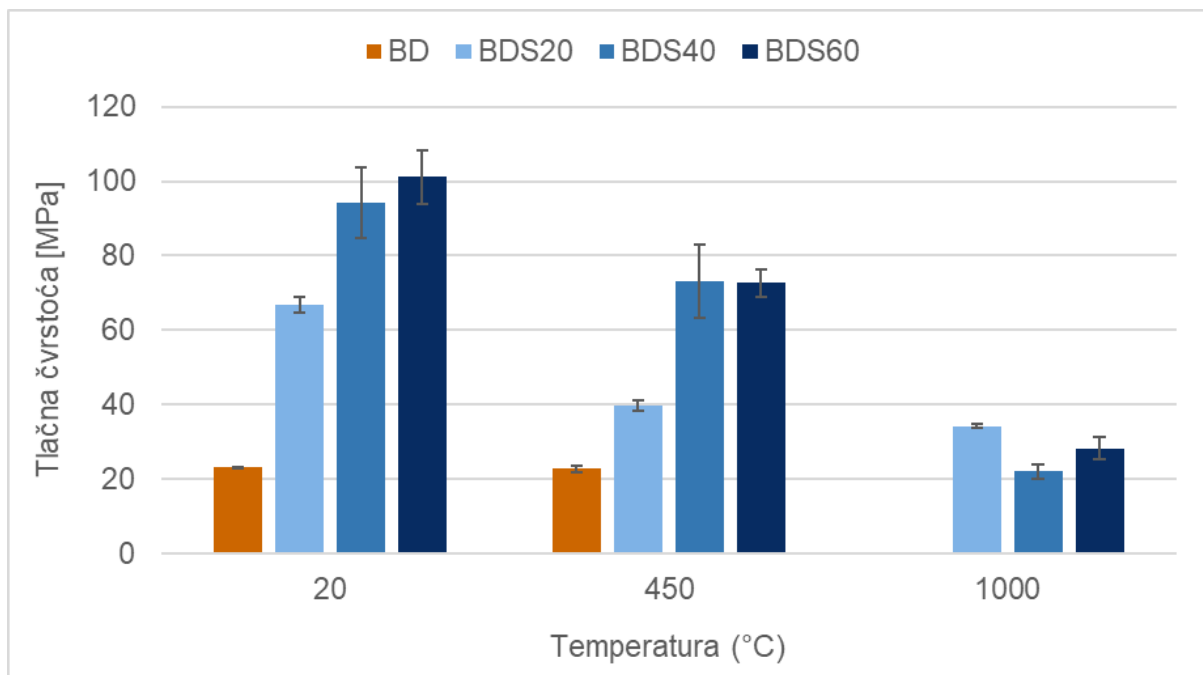
**Slika 26. Gubitak mase uzoraka nakon izlaganja visokim temperaturama**

### 5.2.3. Mehanička svojstva

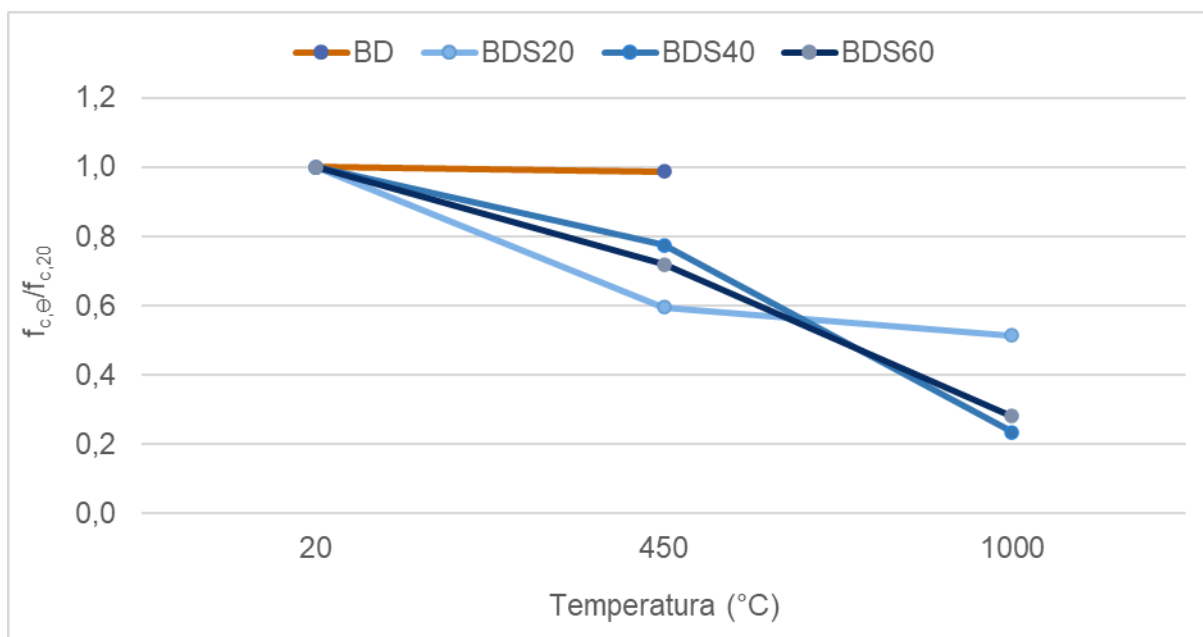
Prikaz iznosa tlačne i vlačne čvrstoće ispitanih na sobnoj temperaturi (20°C) i nakon izlaganja visokim temperaturama (450 i 1000°C) dan je na slikama 30. i 32., dok je na slikama 31 i 33. prikazan pad ili rast čvrstoća nakon izlaganja određenoj temperaturi. Uzorak mješavine BS nije se mogao ispitati nakon izlaganja temperaturi od 1000°C zbog promijene oblika.

Na sobnoj je temperaturi najvišu tlačnu čvrstoću postigla mješavina BDS60, a vlačnu BDS20. Nakon izlaganja temperaturi od 450°C najmanji je pad tlačne čvrstoće imala mješavina BD u iznosu od 1%, dok je od mješavina s dodatkom zgre najmanji pad imala

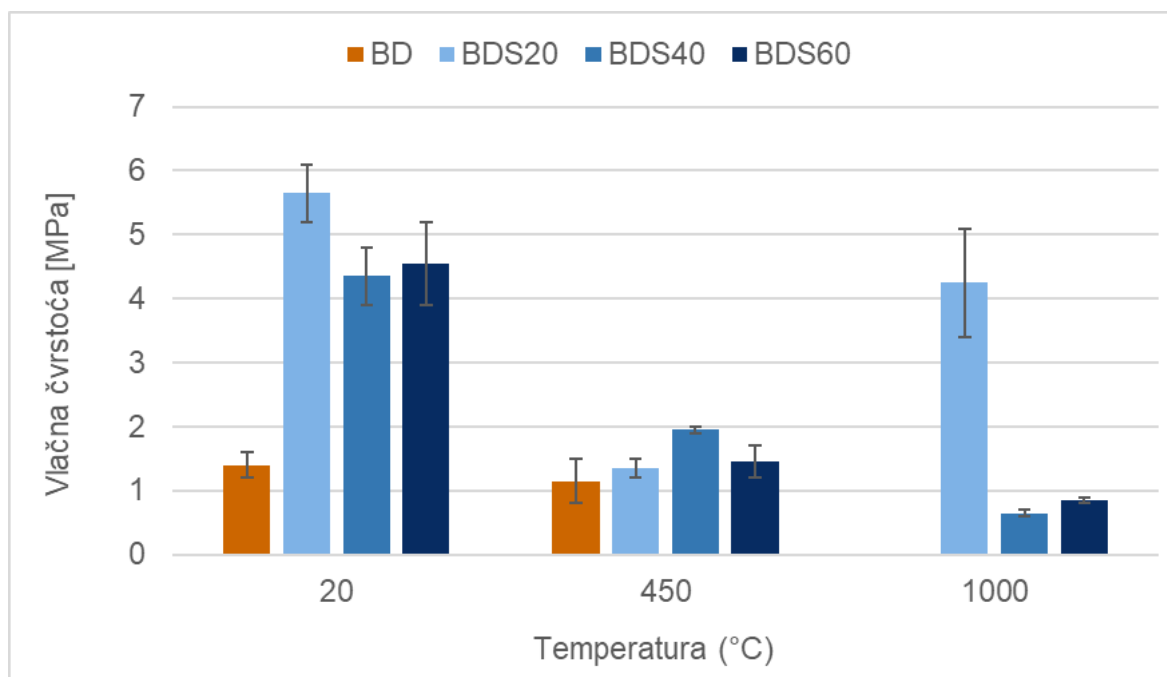
mješavina BDS40 u iznosu od 22%. Ista je mješavina nakon izlaganja temperaturi od 1000°C naspram početne čvrstoće imala pad od 77%. Slično ponašanje je pokazala i mješavina BDS60 s padom čvrstoće nakon izlaganja temperaturi od 450°C od 28% te 72% nakon izlaganja 1000°C. Mješavina BDS20 imala je najveći pad tlačne čvrstoće nakon izlaganja temperaturi 450°C u iznosu od 40%, no nakon izlaganja temperaturi od 1000°C čvrstoća je naspram početne pala za 49% te je iznosila 34,3 MPa što je najviša rezidualna čvrstoća u odnosu na čvrstoće ostalih mješavina.



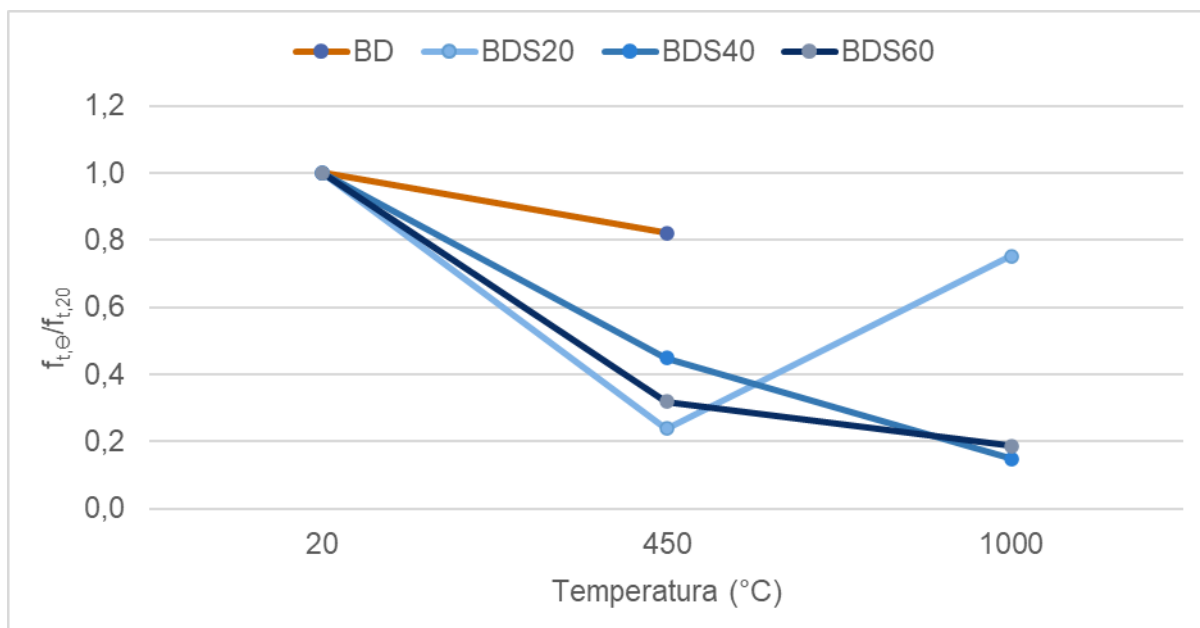
**Slika 27. Tlačna čvrstoća izmjerena na sobnoj temperaturi i nakon izlaganja visokim temperaturama**



**Slika 28. Promjena tlačne čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama u odnosu na iznos na sobnoj temperaturi**



**Slika 29. Vlačna čvrstoća izmjerena na sobnoj temperature i nakon izlaganja visokim temperaturama**



**Slika 30. Promjena vlačne čvrstoće nakon izlaganja visokim temperaturama u odnosu na iznos na sobnoj temperaturi**

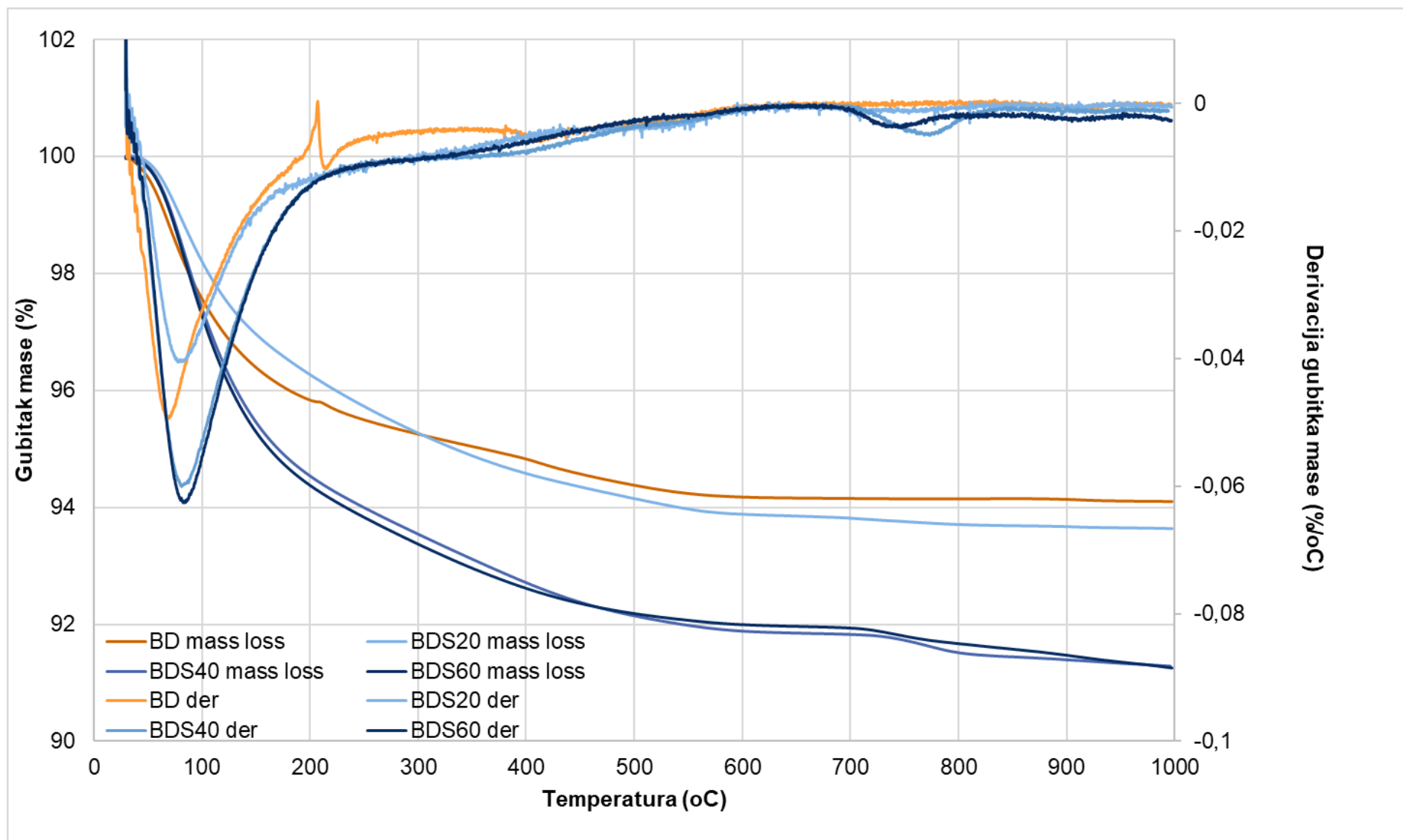
Mješavina BDS20 imala je najvišu vlačnu čvrstoću nakon izlaganja temperaturi od 1000°C s porastom od 51% naspram vlačne čvrstoće nakon izlaganja temperaturi od 450°C. Mješavina BDS20 je jedina kod koje se bilježi porast vlačne čvrstoće nakon izlaganja temperaturi od 1000°C. Mješavina BD je imala najmanji pad vlačne čvrstoće, no njena je tlačna čvrstoća na sobnoj temperaturi bila najniža.

### 5.3. Stabilnost mješavine

Mikrotstrukturna svojstva određena su postupcima TG analize na uzorcima mješavina BD, BDS20, BDS40 i BDS60 starosti > 90 dana sa sobne temperature.

Dijagrami dobiveni TG analizom za sve ispitane uzorke prikazani su na slici 34. Iz dijagrama se može vidjeti da najveći gubitak mase imaju mješavine BDS40 i BDS60 te je njihovo ponašanje slično, dok je najmanji gubitak mase zabilježen kod mješavine BDS20 koji ima sličnije ponašanje kao i referentna mješavina, BD.





Slika 31. Rezultati TG analize

## 6. Diskusija rezultata

U ovom će se poglavlju provesti diskusija prikupljenih rezultata koji su prikazani u poglavlju 5. Spomenut će se i neki rezultati dobiveni prilikom optimizacije mješavine. S obzirom da je cilj istraživanja razviti materijal za primjenu u tunelima, poželjno je istaknuti materijale koji su razvili čvrstoće veće od 25 MPa te pokazali najbolje ponašanje od ispitanih materijala na visokim temperaturama.

### 6.1. Svojstva geopolimera ispitanih na sobnoj temperaturi

Promatrajući dijagrame sa slika 23. i 24. možemo zaključiti da su tlačne i vlačne čvrstoće više kod uzoraka njegovanih u sušioniku na 70°C tokom 48 sati u odnosu na one uzorke koji su očvrstnuli na sobnoj temperaturi. Prah opeke sadrži kristalne strukture koje sporije reagiraju te je potrebno njegovati uzorke na povišenoj temperaturi kako bi se više čestica potaknulo na reakciju prilikom alkalne aktivacije [59]. Prilikom optimizacije mješavine (slika 13.) uočeno je da se njegom na 70°C tokom 24 sata (BD4) postigle niže čvrstoće nego kod mješavina koje su njegovane tokom 48 sati (BD2 i BD3) prema čemu zaključujemo da je produljeno vrijeme njege pridonijelo razvoju više čvrstoće, odnosno više čestica praha opeke se otopilo i ušlo u reakciju geopolimerizacije formirajući stabilne produkte.

Iako nije ispitano vrijeme početka i kraja vezivanja mješavina, prilikom izrade uzoraka pri ugradnji u kalupe uočeno je da mješavina s dodatkom zgure od 60% (BDS60) brže počne vezivati, kao što je navedeno u poglavlju 4.2. prilikom opisa izrade mješavine. Također, na slici 23. na dijagramu se može vidjeti kako su uzorci s dodatkom zgure (BDS20, BDS40 i BDS60) prilikom njege na sobnoj temperaturi očvrstnuli i bez dodatnog zagrijavanja te razvili značajno više čvrstoće od referentne mješavine (BD) te su iznosi tih čvrstoća za sve mješavine iznosile >40 MPa. Na slikama 23. i 25. može se vidjeti da je čvrstoća viša što je veći postotak dodane zgure, neovisno o vremenu njege i starosti uzoraka. Takvi se rezultati poklapaju s istraživanjima iz članaka [25], [66] i [61] u kojima je zgura također povećala čvrstoću kao dodatak prekursoru koji ne sadrži veliku količinu CaO. Ioni  $\text{Ca}^{2+}$  sudjelovali su u formiranju C-S-H i C-A-S-H stabilnih gel faza čime se struktura geopolimera proglašuje, postaje kompaktnija i razvijaju se više čvrstoće. Također, zbog svoje amorfne prirode zgura reagira brže od opeke te na taj način znatno pridonosi ranijem početku vezivanja i razvoju rane čvrstoće. Uspoređujući kemijski sastav zgure i praha opeke iz članaka [25] i [49] te onih koji se koriste u ovom istraživanju može se vidjeti da su količine osnovnih oksida važnih za proces geopolimerizacije ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i CaO) slični za prahove opeke i zgure, te da je u oba materijala

mala količina CaO u prahu opeke nadoknađena korištenjem zgure što je uzrokovalo povećanje tlačnih čvrstoća.

Članak [61] primjer je za slučaj kad dodatak zgure u prevelikoj količini može negativno utjecati na čvrstoću uzrokujući nastanak pukotina. U tom su članku kod uzorka sa 80% dodatka zgure nastale pukotine te su bolji rezultati postignuti sa 60% dodatka zgure. U ovom radu je sa 60% zgure postignuta najviša čvrstoća, no sa 40% zgure vrijednosti 28-dnevne čvrstoće su se približile onima mješavine BDS60.

Također se iz rezultata sa slike 25. može primijetiti da za istu mješavinu tlačna čvrstoća pri određenoj starosti padne što nije u skladu s većinom literature u kojoj čvrstoća kontinuirano raste tokom vremena [25], [46], iako možemo izdvojiti nekoliko iznimaka koje se pojavljuju u pojedinim člancima. Na primjer, u članku [49] je u slučaju jedne mješavine (prah keramičkih materijala + 30% letećeg pepela klase F) 28-dnevna čvrstoća bila manja od 7-dnevne, a ta se pojava pripisala gubitku fizički vezane vode zbog niskog stupnja geopolimerizacije čime se povećala poroznost uzorka i smanjila čvrstoća. U članku [24] je za pojedine mješavine određenog  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  omjera 7-dnevna čvrstoća bila viša od 14-dnevne, a u članku [61] mješavina s najvećim dodatkom zgure imala je manju 90-dnevnu čvrstoću od 28-dnevne. U navedenim člancima ove pojave nisu detaljno objašnjene, no mogu se pripisati složenosti procesa geopolimerizacije u kojem omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  te količina CaO i molaritet trebaju biti međusobno izbalansirani kako bi se reakcija u svim fazama geopolimerizacije nesmetano odvijala bez nastanka mikropukotina ili povećanja poroznosti, kao što je objašnjeno u pregledu literature. Za bolje razumijevanje rezultata razvoja čvrstoće preporučuje se napraviti XRD i MIP (metoda živine porozimetrije) analize kako bi se dobio uvid u razvijenu strukturu i eventualnu pojavu ili zacjeljivanje mikropukotina.

Ako se usporede slike 25 i 26., može se vidjeti da iste mješavine ne razvijaju pri određenim starostima najvišu vlačnu i tlačnu čvrstoću. Rezultat s najvećim postotkom zgure imali su najmanje 7-dnevne i 28-dnevne vlačne čvrstoće, a slični su rezultati dobiveni u članku [62] u kojem je objašnjeno da zbog brzog vezivanja uzrokovanog zgurom nastaju mikropukotine koje ubrzavaju širenje glavne pukotine uzrokovane djelovanjem vlačnih sila. U ispitivanju [64] gdje načinjen geopolimer samo s prahom opeke izmjerena je 28-dnevna vlačna čvrstoća u iznosu od 2,85 MPa, a u ispitivanju [62] u kojem su korišteni kombinacija praha opeke i zgure najviša je vlačna čvrstoća iznosila 7,6 MPa, no ostale su mješavine postigle niže čvrstoće oko 4 - 6 MPa pa možemo zaključiti da su vlačne čvrstoće dobivene u ovom radu slične onima iz literature.

## 6.2. Svojstva geopolimera koji su se izlagali požarnim temperaturama

Požarnim su se temperaturama izlagali uzorci geopolimera starosti od 90 dana te su im prije i nakon izlaganja izmjerene brzine prolaska ultrazvuka, vlačne i tlačne čvrstoće te dimenzije, a na temelju izmjerenih masa proračunat je gubitak mase nakon izlaganja povišenim temperaturama. Vizualnim su pregledom utvrđene promijene boje uzoraka te deformacije i pojava pukotina.

Mješavina BD postigla je čvrstoću od 23,13 MPa te je nakon izlaganja temperaturi od 450°C imala vrlo mali pad čvrstoće i najniži gubitak mase, a usporedbom dimenzija mjerenih prije i nakon zagrijavanja iz priloga 3. može se vidjeti da su se uzorci malo skupili. Uzorci prije i nakon zagrijavanja prikazani su na slici 27. Nakon izlaganja temperaturi od 450°C na površini uzoraka su se pojavile tanke pukotine i promijenila im se boja u svijetlo-narančastu. Nakon izlaganja temperaturi od 1000°C uzorci su poprimili tamniju boju te im se promijenio oblik pa se na njima nisu mogla provesti daljnja ispitivanja, no nisu uočene dubinske pukotine. Brzine prolaska ultrazvuka izmjerene na sobnoj temperaturi su za mješavinu BD manje nego za ostale mješavine što ukazuje na manje kompaktnu strukturu koja vjerojatno sadrži više pora ili mikropukotina. U članku [107] u kojem je korišten metakaolin uzorci su se prilikom izlaganja visokim temperaturama također izvitoperili iako su do 900°C bili stabilni i zadržavali jednak oblik kao i prije zagrijavanja. Iz analize mikrostrukture uočilo se da su na 900°C nastale nove kristalne faze što je uzrokovalo veće skupljanje, a također stvaranjem kristala su u strukturi geopolimera nastali određeni slojevi koji su se počeli međusobno odvajati čime se oslabila struktura geopolimera. Iako se na temelju podataka iz literature [13] očekivala stabilna struktura geopolimera na bazi opeke i na temperaturama višim od 1000°C, vjerojatno je zbog različitog sastava i količine amorfne faze došlo do razlike između ostalih istraživanja navedenim u pregledu literature i rezultata u ovom radu. Također, pokazalo se da se dodavanjem zgure mogu ostvariti puno bolja svojstva i stabilnije strukture nakon izlaganja visokim temperaturama, a da bi se utvrdio točan uzrok ponašanja uzoraka mješavine BD potrebno je provesti XRD i MIP analizu.

Zbog zahtjeva u pogledu tlačne čvrstoće za predgotovljene elemente tunelske obloge koja za beton mora biti > 25 MPa, geopolimerne paste bi trebale imati čvrstoću > 40 MPa. S obzirom na čvrstoće na sobnoj temperaturi taj su uvjet zadovoljile mješavine koje u sebi sadrže zguru (BDS20, BDS40 i BDS60), koje su postigle znatno više čvrstoće od zahtijevane. Kod svih mješavina s dodatkom zgure nakon izlaganja temperaturi od 450°C uočena je promjena boje te je zabilježeno manje volumno skupljanje. Kod mješavine BDS20 na površini su se pojavile tanke pukotine kao i na referentnoj mješavini (BD), no na uzorcima BDS40 i BDS60 nisu uočene. Rezultati brzine prolaska ultrazvuka se poklapaju sa vizualnim

opažanjima jer najmanju brzine prolaska ultrazvuka nakon izlaganja temperaturi od 450°C ima mješavina s BDS20 na kojoj su zapažene pukotine.

Nakon izlaganja temperaturi od 1000°C mješavina BDS20 imala je manji broj pukotina nego nakon izlaganja temperaturi od 450°C, a taj rezultat potvrđuje i izmjerena brzina prolaska ultrazvuka koja je za navedenu mješavinu viša čak i od vrijednosti sa sobne temperature što upućuje na odvijanje reakcije sinteriranja i zacjeljivanje nastalih pukotina, a viša je i od brzina izmjerenih za ostale uzorke. Kod te je mješavine također uočena volumna ekspanzija. Uzorci mješavine BDS40 razvili su najšire pukotine, no kod njih nije došlo do volumnog skupljanja ni ekspanzije. Oni su imali najmanju brzinu prolaska ultrazvuka nakon izlaganja temperaturi od 1000°C te je brzina bila slična onoj nakon 450°C. Kod mješavine BDS60 uočene su tanke površinske pukotine, volumno skupljanje te im je brzina prolaska ultrazvuka nešto viša od one kod mješavine BDS40.

Nakon izlaganja temperaturi od 450°C mješavine BDS40 i BDS60 imale su slične iznose i padove tlačne čvrstoće, s malo manjim padom i višom čvrstoćom mješavine BDS40, dok je mješavina BDS imala nešto veći pad čvrstoće. Drugačiji su rezultati zabilježeni nakon izlaganja temperaturi od 1000°C nakon koje je najvišu čvrstoću postigla mješavina BDS20 u iznosu od 34,30 MPa. Mješavina BDS60 je postigla tlačnu čvrstoću od 28,38 MPa te su te dvije mješavine jedine zadržale čvrstoću > 25 MPa.

Gubitak mase je nakon izlaganja temperaturi od 450°C manji što uzorak sadrži manje zgure, a nakon izlaganja temperaturi od 1000°C je najmanji za mješavinu BDS20 te je skoro jednak za mješavinu BD, dok je za ostale dvije mješavine za oko 1% veći.

Različiti rezultati kod mješavina BDS20, BDS40 i BDS60 pokazuju kako je važno uskladiti već ranije navedene omjere oksida i molaritet ovisno o kemijskom sastavu i reaktivnosti prekursora. Skupljanje primjećeno kod uzoraka nakon izlaganja temperaturi od 450°C pripisuje se kondenzacijskoj reakciji hidroksilnih grupa, a skupljanje uočeno nakon temperature od 1000°C može se pripisati skupljanju uslijed reakcije viskoznog sinteriranja, iako je kod mješavine BDS20 uočena ekspanzija što upućuje na dominaciju procesa kristalizacije kod te mješavine jer rast kristala uzrokuje volumnu ekspanziju [26]. Pad tlačne čvrstoće uzoraka se uglavnom pripisuje povećanom gubitku mase i skupljanju prilikom porasta temperatura, što možemo primijetiti kod uzoraka BDS40 i BDS60. Ponašanje mješavine BDS20 moglo bi se pripisati izbalansiranim omjerima sastojaka jer je dodatak zgure od 20% omogućio razvoj rane čvrstoće, no nije se formirao višak C-S-H gela koji bi onemogućio daljnju reakciju čestica prekursora, a pri povišenim je temperaturama došlo do oslobađanja dovoljno  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  iona iz praha opeke (koji je ovdje prisutan u većim količinama) te su oni reagirali formirajući geopolimerni gel, a kasnije su kroz proces sinteziranja djelovali na zacjeljivanje

pukotina. Povećanje volumena može se pripisati formiranju stabilnih kristala. Ova je pretpostavka donesena na temelju pregleda literature, a kako bi se potvrdila potrebno je provesti mikrostrukturne analize.

Iako kod ni jednog uzorka nije došlo do odlamanja, najbolje karakteristike u vidu strukturne cjelovitosti prilikom izlaganja visokim temperaturama pokazala je mješavina BDS20, a nakon nje BDS60.

### 6.3. Rezultati TG analize

Rezultati TG-a su za sve mješavine pokazali intenzivniji pad mase do temperature od 250°C što se može pripisati gubitku slobodne vode, a daljnji blaži pad do otprilike 600°C pripisuje se gubitku kemijski vezane vode koja se oslobađa prilikom dehidroksilacije aluminosilikat-aluminatne faze [37], [107]. Do temperature 250°C gubitak mase mješavina BD i BDS20 iznosi oko 4%, dok je za mješavine BDS40 i BDS60 taj iznos oko 6%. Kako gubitak vode ni nakon zagrijavanja do 1000°C nije veći od 10% može se zaključiti da su odabrane pogodne količine vode za razvoj gustih struktura i čvrstoća kod svih mješavina [37]. Evaporacija i migracija vode prilikom isparavanja može uzrokovati stvaranje pukotina i pridonijeti smanjenju tlačne čvrstoće [32]. Pad mase kod uzoraka BDS20, BDS40 i BDS60 na temperaturi oko 750°C pripisuje se dekompoziciji  $\text{CaCO}_3$  i dekompoziciji C-S-H gela čime se smanjuje i čvrstoća geopolimera, a kako su navedeni konstituenti prisutni u većim količinama u mješavinama sa zgurom nema gubitka mase na toj temperaturi kod mješavine BD, dok je gubitak mase kod BDS40 i BDS60 izraženiji nego kod BDS20 što ukazuje na formiranje C-S-H gela u većoj količini u mješavinama BDS40 i BDS60 [64]. U članku [108] se navodi da geopolimeri kod kojih se formira više produkata geopolimerizacije nalazi veća količina slobodne vode u porama, pa i više vode može ispariti u fazi zagrijavanja do 250°C kao što je slučaj kod mješavina BDS40 i BDS60, a to je konzistentno s razvojem najviših inicijalnih čvrstoća zbog veće količine zguze kod tih mješavina.

Mali porast mase nakon 200°C kod mješavine BD nije bio zabilježen kod rezultata iz literature te je potrebno provesti dodatne mikrostrukturne analize kako bi se utvrdio njegov uzrok.

## 7. Zaključak

Istraživanje prikazano u ovom radu usredotočeno je na razvoj i eksperimentalno ispitivanje ponašanja geopolimernih pasta izrađenih od otpadnog praha opeke sa/bez dodatka zgure visokih peći (otpadnog materijala iz proizvodnje željeza) izloženih visokim požarnim temperaturama kako bi se utvrdio potencijal takvog materijala za izradu predgotovljenih tunelskih obloga otpornih na požar. Korištenje geopolimera umjesto materijala na bazi cementa predstavlja prednost s ekološkog aspekta jer se smanjuje količina emisije CO<sub>2</sub> te se zbrinjavaju otpadni materijali.

Nakon detaljnog pregleda stanja područja (prikazanog u poglavlju 3.) odabrani su parametri za geopolimernu pastu na bazi praha otpadne opeke s područja Republike Hrvatske, koji su uključivali alkalni aktivator načinjen od mješavine vodenog stakla (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) i otopine kalijevog hidroksida (KOH) te određene uvjete njege da se dobije prikladna tlačna čvrstoća. Optimizacijom mješavine (prikazanoj u poglavlju 4.3.) dobivena je referenta mješavina sa molaritetom otopine KOH od 10M, omjerom vodenog stakla i otopine kalijevog hidroksida 1,6:1,0 te njegovom uzoraka na temperaturi 70°C u sušioniku tokom 48 sati.

U slijedećem koraku istraživanja (prikazanom u poglavlju 4.4.), dio praha opeke zamijenjen je zgurom iz visokih peći (nusproizvodom iz proizvodnje željeza) u količinama 20, 40 i 60% na masu opeke kako bi se u konačnici dobila geopolimerna pasta za upotrebu u predgotovljenim tunelskim oblogama otpornima na požar. Cilj je bio kod dobivenih materijala postići čvrstoće > 40 MPa te strukturnu stabilnost nakon izlaganja temperaturama višim od 450°C i 1000°C. Navedene temperature su izabrane na temelju podataka iz tablice 1. prikazane u poglavlju 3.2. kako bi se ispitala svojstva geopolimera nakon što je isparila slobodna voda, zbog čega se odabrala temperatura 450°C, te nakon što su se odvijali procesi sinteriranja i kristalizacije, zbog čega je odabrana temperatura 1000°C.

Napravljeni su uzorci od geopolimernih pasta s različitim udjelima zgure te su se ispitala fizikalna (masa, dimenzije i brzina prolaska ultrazvučnog vala), mikrostrukturna analiza (termogravimetrija) te mehanička svojstva (tlačna i vlačna čvrstoća) prije i nakon djelovanja visokih temperatura.

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja (prikazanih u poglavlju 5.) mogu se donijeti slijedeći glavni zaključci rada:

- 1) Alkalnom aktivacijom otpadnog praha opeke s kombinacijom alkalnog aktivatora kalijevog hidroksida molariteta 10M i vodenog stakla u omjerima  $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{KOH} = 1,6:1,0$  i dodatnom njegovom na  $70^\circ\text{C}$  u trajanju od dva dana dobiven je materijal zadovoljavajućih svojstava u svježem stanju te tlačne čvrstoće od 23,0 MPa nakon 28 dana. Time je potvrđena prva hipoteza ovoga rada.
- 2) Zamjenom opeke sa 20% zgure (maseno) dobiven je materijal koji je nakon 28 dana razvio tlačnu čvrstoću od 58 MPa. Povećanjem udjela zgure od 20% do 60% na masu opeke, tlačna čvrstoća se povećala za 57,2%. Mješavine su razvile čvrstoće > 40 MPa što je zadovoljilo uvjet koji se postavio geopolimernim pastama u vezi zahtjeva čvrstoće za uporabu u tunelskim oblogama.
- 3) Nakon izlaganja visokim temperaturama, najbolje ponašanje u smislu tlačne čvrstoće i postpukotinskog ponašanja pokazala je mješavina s 20% udjela zgure . Nakon toplinskog tretiranja od  $450^\circ\text{C}$ , mješavina je zadržala 59,6% tlačne i 23,9% vlačne čvrstoće, a zbog procesa sinteriranja nakon  $1000^\circ\text{C}$  preostale čvrstoće su se povećale i iznosile 51,3% tlačne i 75,2% vlačne inicijalne čvrstoće, što je znatno više od čvrstoća koje mogu zadržati konvencionalni betoni nakon izlaganja istim temperaturama. Uzorci su ostali stabilni, a tanke površinske pukotine koje su se pojavile nakon izlaganja temperaturi od  $450^\circ\text{C}$  su zacijelile nakon izlaganja temperaturi od  $1000^\circ\text{C}$ . Ovim zaključkom je potvrđena druga hipoteza rada.

U nastavku će biti navedene smjernice za daljnje istraživanje materijala za predgotovljene tunelske obloge otporne na požar:

- 1) Potrebno je provesti XRD analizu prekursora da se utvrdi njihov amorfni sadržaj te XRD i MIP analizu geopolimera nakon izlaganja pojedinoj visokoj temperaturi kako bi se utvrdili sadržaj materijala koji je reagirao i nastali produkti (kristali) te sadržaj pora a čime se potvrdila mehanička i fizikalna svojstva preostala nakon izlaganja visokim temperaturama.
- 2) Provesti ispitivanja na geopolimernom betonu odabirom prikladnog agregata s ciljem razvoja betona s čvrstoćama > 25 MPa.



## 8. Zahvale

Prvenstveno se želim zahvaliti svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Jelčić Rukavina na pruženoj prilici, usmjeravanju i stručnom vodstvu prilikom pisanja te ukazanom strpljenju i razumijevanju u procesu provođenja istraživačkog rada.

Zahvaljujem se Zvezdani i Miri na pruženoj pomoći i ugodnoj atmosferi prilikom rada u laboratoriju;

također Almi-Dini Bašić i Ivani Vladić na korisnim savjetima i pomoći prilikom provođenja ispitivanja.

## 9. Literatura

- [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] J. Davidovits, "Geopolymers of the first generation: silicate-process, geopolymer," 1988. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/304822628>
- [4] P. N. Lemounga, 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.
- [5] 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.jobe.2022.104104.
- [6] World Green Building Council, <https://worldgbc.org>. (pristupljeno: 20.8.2024.)
- [7] K. A. Škreb, "Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet Zavod za materijale Pобољšanje toka i kvalitete podataka o građevnom otpadu i otpadu od istraživanja i eksploatacije mineralnih tvari u Republici Hrvatskoj PROCJENA KOLIČINA GRAĐEVNOG OTPADA I POTENCIJALA ZA NJEGOVO KORIŠTENJE."
- [8] 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.egy.2022.10.345.
- [9] M. Valanides and P. M. Robert, "Sustainable Materials for Energy Improvement and Fire Protection of Buildings."
- [10] 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.
- [11] H. Zhong and M. Zhang, "Engineered geopolymer composites: A state-of-the-art review," *Cem Concr Compos*, vol. 135, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104850.
- [12] 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."
- [13] I. Giannopoulou, P. M. Robert, K. M. Sakkas, M. F. Petrou, and D. Nicolaidis, "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] 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.
- [15] H. Ingason, “Fire Development in Large Tunnel Fires,” in *Fire Safety Science Proceedings of the Eight International Symposium*, 2005, pp. 1497–1508.
- [16] A. Lönnemark and H. Ingason, “Fire spread and flame length in large-scale tunnel fires,” *Fire Technol*, vol. 42, no. 4, pp. 283–302, Oct. 2006, doi: 10.1007/s10694-006-7508-7.
- [17] A. Kashef, “International tunnel fire-safety design practices,” 2007. [Online]. Available: <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca>
- [18] Alan. Beard and Richard. Carvel, *The handbook of tunnel fire safety*. ICE, 2012.
- [19] D. Šarić, “Tuneli na nizinskoj pruzi Zagreb-Rijeka,” in *Zbornik XVII dana HKGI*, Zagreb: Hrvatska komora građevinskih inženjera, 2023.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] K. Komnitsas and D. Zaharaki, “Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry,” Nov. 2007. doi: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [23] 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.
- [24] R. A. Gado, M. Hebda, M. Lach, and J. Mikula, “Alkali activation of waste clay bricks: Influence of the silica modulus, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O molar ratio, and liquid/solid ratio,” *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020383.
- [25] 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.
- [26] 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.

- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.jnoncrysol.2007.02.050.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] P. M. Robert, I. P. Giannopoulou, P. Savva, K. M. Sakkas, M. F. Petrou, and D. Nicolaidis, "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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.

- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] K. Sagoe-crentsil and P. De SILVA, "Alkali-activated binders: Early Age Nucleation Reactions, Chemical Phase Evolution and Their Implications on System Properties," 2015.
- [59] 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.

- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] A. Mohajerani *et al.*, "Recycling waste materials in geopolymer concrete," Apr. 15, 2019, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s10098-018-01660-2.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] I. H. Aziz *et al.*, "Manufacturing parameters influencing fire resistance of geopolymers: A review," Apr. 01, 2019, *SAGE Publications Ltd*. doi: 10.1177/1464420716668203.
- [67] P. Nath and P. K. Sarker, "Geopolymer concrete for ambient curing condition." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/266222256>
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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)
- [72] 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.

- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.jobe.2016.10.005.
- [76] 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)
- [77] 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.
- [78] M. F. Alnahhal, T. Kim, and A. Hajimohammadi, "Waste-derived activators for alkali-activated materials: A review," *Cem Concr Compos*, vol. 118, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103980.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.



- [84] M. Gravit, S. Antonov, O. Nedryshkin, E. Nedviga, and V. Pershakov, "Fire Resistant Panels for the Tunnel Linings", doi: 10.1051/04007.
- [85] K. Sakkas, D. Pantias, 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.
- [86] G. B. Hemphill, *PRACTICAL TUNNEL CONSTRUCTION*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [87] Alan. Beard and Richard. Carvel, *The handbook of tunnel fire safety*. Thomas Telford, 2005.
- [88] J. O. Bickel, *Tunnel Rngineering Handbook*, 2nd ed. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [89] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and G. C. Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers," 2002.
- [90] J. Davidovits, "2nd International Conference," in *Geopolymer'99*, 1999, pp. 9–39.
- [91] D. Bjegović, R. Planinc, Betonidd, and M. Zuljevic, "Composite fire-resistant tunnel segments," in *Proceedings 3rd International Conference on Tunnles Linings and Escape from Tunnels*, Washington DC, Oct. 2001, pp. 177–185.
- [92] Planinc Robert *et al.*, "Tunnel for safe traffic," in *Proceedings of the International Conference Tunnel Safety and Ventilation - New Developments in Fire Safety*, Graz, Apr. 2002, pp. 303–310.
- [93] G. E. Neu *et al.*, "Tunnel Linings," in *Interaction Modeling in Mechanized Tunneling*, Springer Nature, 2023, pp. 253–327. doi: 10.1007/978-3-031-24066-9\_5.
- [94] O. Río, V. D. Nguyen, and K. Nguyen, "Exploring the potential of the functionally graded SCCC for developing sustainable concrete solutions," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 13, no. 3, pp. 193–204, Mar. 2015, doi: 10.3151/jact.13.193.
- [95] Z. U. Radove Vodnom Gospodarstvu, "OPĆI TEHNIČKI UVJETI GEOTEHNIČKI RADOVI Ministarstvo regionalnoga razvoja i fondova Europske unije Ministarstvo regionalnoga razvoja i fondova Europske unije Projekt je sufinancirala Europska unija iz Europskog fonda za regionalni razvoj."
- [96] Research Designs and Construction of Tunnels, "Guidelines for Design & Construction of Tunnels," 2012.
- [97] *ITA Report n°22-Guidelines for the Design of Segmental Tunnel Linings*. [Online]. Available: [www.longrine.fr](http://www.longrine.fr)
- [98] M. Bakhshi and V. Nasri, "New American Concrete Institute (ACI) Code for Design, Manufacturing and Construction of Tunnel Segmental Lining," *BHM Berg- und*

- Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 164, no. 12, pp. 514–532, Dec. 2019, doi: 10.1007/s00501-019-00917-7.
- [99] “HRN EN 12390-8:2019 Ispitivanje očvrtnuloga betona - 8. dio: Dubina prodora vode pod tlakom.”
- [100] “Specification and Guidelines for Testing of Passive Fire Protection for Concrete Tunnels Linings,” 2006. [Online]. Available: [www.efnarc.org](http://www.efnarc.org)
- [101] “HRN EN 12350-5:2019 - Ispitivanje svježeg betona - 5. dio: Ispitivanje rasprostiranjem.”
- [102] “HRN EN 12390-3:2019 - Ispitivanje očvrtnulog betona - 3. dio: Tlačna čvrstoća ispitanih uzoraka”.
- [103] “HRN EN 12504-4:2021 - Ispitivanje betona - 4.dio: Određivanje brzine ultrazvučnog impulsa.”
- [104] “HRN EN ISO 11358-1:2022 - Plastika - Termogravimetrija (TG) polimera - 1. dio: Opća načela”.
- [105] “Priprema otopina.” Accessed: Aug. 08, 2024. [Online]. Available: [https://www.periodni.com/hr/priprema\\_otopina.php](https://www.periodni.com/hr/priprema_otopina.php)
- [106] D. Bjegović *et al.*, *TEORIJA I TEHNOLOGIJA BETONA Mjerne metode*. Zagreb: Tiskara Zelina, 2022.
- [107] A. Elimbi, H. K. Tchakoute, M. Kondoh, and J. Dika Manga, “Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin,” *Ceram Int*, vol. 40, no. 3, pp. 4515–4520, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.126.
- [108] 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.

## Sažetak

Autor: Marija Šprem

Naslov rada: Razvoj geopolimera za predgotovljene tunelske obloge otporne na požar

Geopolimeri su alkalno aktivirani alumosilikatni materijali koji su razvijeni kao održiva alternativa cementu. Nadalje, kao bazni materijali, za proizvodnju geopolimera najčešće se koriste ili nusproizvodi iz različitih industrija ili otpadni materijali čime se dodatno pridonosi održivosti građevinske industrije. Zbog bolje otpornosti na visoke temperature od običnog betona mogu se koristiti za ugradnju u elemente za pasivnu zaštitu od požara. Ovo je istraživanje usmjereno na razvoj geopolimera za predgotovljene tunelske obloge, obzirom da se za tunele, zbog specifičnih geometrijskih i mikroklimatskih uvjeta, zahtijeva pojačana zaštita u uvjetima visokih temperatura. Na temelju pregleda dostupne literature kao polazni materijal odabran je otpadni prah opeke koji se aktivirao mješavinom otopine kalijevog hidroksida i vodenog stakla. Nakon provedene optimizacije mješavine i uvjeta njege odabrana je referentna mješavina kojoj se dodavala zgura u količinama od 20/40/60% mase praha opeke. Na uzorcima starima 90 dana, prije i nakon izlaganja visokim temperaturama do 1000°C, provedena su ispitivanja fizikalnih svojstava (masa, dimenzije, promjene površine, brzina prolaska ultrazvuka), mehanička (tlačna i vlačna čvrstoća) te mikrostrukturna ispitivanja (TG analiza). Najbolje ponašanje u smislu tlačne čvrstoće i postpukotinskog ponašanja pokazala je mješavina s 20% udjela zgure. Nakon toplinskog tretiranja od 450°C, mješavina je zadržala 59,6% tlačne i 23,9% vlačne čvrstoće, a nakon 1000°C 51,3% tlačne i 75,2% vlačne čvrstoće, što je znatno više od čvrstoća koje mogu zadržati konvencionalni betoni nakon izlaganja istim temperaturama što bi opravdalo njihovo šire korištenje u betonskoj industriji predgotovljenih elemenata.

Ključne riječi: geopolimer, prah opeke, zgura, visoke temperature, tunelske obloge

## **Abstract:**

Author: Marija Šprem

Title: Development of Geopolymers for Prefabricated Fire-Resistant Tunnel Linings

Geopolymers are alkali-activated aluminosilicate materials developed as a sustainable alternative to cement. Furthermore, as base materials for the production of geopolymers, by-products from various industries or waste materials are most commonly used, further contributing to the sustainability of the construction industry. Due to their better resistance to high temperatures compared to ordinary concrete, they can be used in elements for passive fire protection. This research is focused on the development of geopolymers for precast tunnel linings, as tunnels, due to specific geometric and microclimatic conditions, require enhanced protection under high-temperature conditions. Based on a review of the available literature, waste brick powder was chosen as the starting material, activated with a mixture of potassium hydroxide solution and water glass. After optimizing the mixture and curing conditions, a reference mixture was selected, to which slag was added in amounts of 20/40/60% by mass of brick powder. Tests on 90-day-old samples were conducted both before and after exposure to high temperatures up to 1000°C, including physical properties (mass, dimensions, surface changes, ultrasonic pulse velocity), mechanical properties (compressive and tensile strength), and microstructural tests (TG analysis). The best performance in terms of compressive strength and post-crack behaviour was exhibited by the mixture with 20% slag content. After heat treatment at 450°C, the mixture retained 59.6% of its compressive strength and 23.9% of its tensile strength, and after 1000°C, it retained 51.3% of its compressive strength and 75.2% of its tensile strength, which is significantly higher than the strengths retained by conventional concretes after exposure to the same temperatures, justifying their broader use in the concrete industry for precast elements.

Keywords: geopolymer, brick powder, slag, high temperatures, tunnel linings

## **Prilozi**

**Prilog 1 - Optimizacija mješavine: sastav, uvjeti njege i ispitana svojstva mješavina BD1 - BD4**

**Prilog 2 – Svojstva izmjerena u svježem stanju za mješavine BD, BDS20, BDS40 i BDS60**

**Prilog 3 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BD prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

**Prilog 4 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS20 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

**Prilog 5 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS40 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

**Prilog 6 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS60 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

**Prilog 1 - Optimizacija mješavine: sastav, uvjeti njege i ispitana svojstva mješavina BD1-BD4**

Oznaka mješavine		BD1	BD2	BD3	BD4
Uvjeti njege					
Temperatura		50°C	70°C	70°C	70°C
Vrijeme		120 h	48 h	48 h	24 h
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :KOH		1,6:1,0			
Molaritet otopine KOH (M)		8	8	10	10
L/S		0,4	0,3	0,3	0,3
Količine sastojaka					
Opeka	m (g)	2500,0	3333,33	3333,33	3333,33
	V (cm <sup>3</sup> )	991,67	1322,23	1322,23	1322,23
KOH	m (g)	537,0			
	V (cm <sup>3</sup> )	384,6			
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	m (g)	954,0			
	V (cm <sup>3</sup> )	615,4			
Svojstva u svježem stanju					
Temperatura (°C)		28,8	31,5	35,6	35,0
Konzistencija rasprostiranjem (mm)		260	196,5	183,0	207,5

**Prilog 2 – Svojstva izmjerena u svježem stanju za mješavine BD, BDS20, BDS40 i BDS60**

Mješavina	BD	BDS20	BDS40	BDS60
Temperatura (°C)	35,6	37,3	36,9	34,5
Konzistencija rasprostiranjem (mm)	183,0	212,5	214,0	212,5

**Prilog 3 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BD prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

TEMPERATURA : sobna temperatura						
Oznaka uzorka		BD-1		BD-2		BD-3
Starost	dani	<b>&gt; 90</b>				
Dimenzije	a (mm)	41,95		40,72		41,62
	b (mm)	158,56		158,55		158,40
	h (mm)	39,55		39,56		39,06
Masa	m (kg)	0,52061		0,50976		0,52709
Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.978,98		1.995,88		2.046,89
Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	63,1		63,8		61,7
		63,0		63,8		61,5
		63,9		64,0		61,4
	t <sub>sr</sub>	63,33		63,87		61,53
Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	2.503,58		2.482,52		2.574,21
		<b>2520,10</b>				
		36,074				
Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	1,6		1,2		
		<b>1,40</b>				
		0,20				
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	23,60	22,70	23,30	22,90	
		<b>23,13</b>				
		0,33				

TEMPERATURA : 450°C							
Oznaka uzorka		BD-1	BD-2	BD-3			
Starost	dani	> 90					
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	41,70	40,93	41,71		
		b (mm)	158,23	158,75	159,21		
		h (mm)	39,51	39,57	39,43		
	Masa	m (kg)	0,52050	0,50976	0,51535		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.996,59	1.982,64	1.968,18		
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,84	39,92	40,38		
		b (mm)	154,15	154,22	154,46		
		h (mm)	38,14	38,19	38,15		
	Masa	m (kg)	0,43756	0,42697	0,43417		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.822,33	1.816,00	1.824,66		
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)		157,1	168,9	334,0	
				159,3	167,4	323,0	
				157,3	163,5	301,0	
		t <sub>sr</sub>	157,90	166,60	319,33		
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]		1.024,33	925,69	483,70	
				<b>811,24</b>			
				218,36			
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]		0,8		1,5	
				<b>1,15</b>			
				0,35			
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]		21,9	24,0		23,6	
			<b>22,83</b>				
			0,98				

TEMPERATURA : 1000°C						
Oznaka uzorka		BD-1	BD-2	BD-3		
Starost	dani	> 90				
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,87	41,73	41,61	
		b (mm)	158,60	158,30	159,02	
		h (mm)	39,57	39,65	39,82	
	Masa	m (kg)	0,51463	0,52083	0,52161	
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.006,42	1.988,49	1.979,68	
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)				
		b (mm)				
		h (mm)				
	Masa	m (kg)	0,42620	0,43327	0,43192	



**Prilog 4 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS20 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

<b>TEMPERATURA : sobna temperatura</b>								
<b>Oznaka uzorka</b>		<b>BDS20-1</b>		<b>BDS20-2</b>		<b>BDS20-3</b>		
Starost	dani	<b>&gt; 90</b>						
Dimenzije	a (mm)	41,58		41,85		41,16		
	b (mm)	159,42		159,85		159,09		
	h (mm)	39,84		39,90		39,59		
Masa	m (kg)	0,53458		0,54030		0,52708		
Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.024,26		2.024,20		2.033,17		
Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	52,4		52,6		52,1		
		52,3		52,2		52,2		
		52,2		52,2		52,2		
	t <sub>sr</sub>	52,30		52,33		52,17		
Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	3.048,18		3.054,46		3.049,65		
		<b>3050,76</b>						
		2,463						
Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	6,1				5,20		
		<b>5,65</b>						
		0,45						
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	65,3	64,5			69,3	68,3	
		<b>66,85</b>						
		1,95						

TEMPERATURA : 450°C								
Oznaka uzorka		BDS20-1	BDS20-2	BDS20-3				
Starost	dani	> 90						
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	41,67	41,41	40,87			
		b (mm)	159,25	159,50	159,41			
		h (mm)	39,89	39,89	40,03			
	Masa	m (kg)	0,53445	0,53499	0,54048			
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.019,02	2.030,56	2.072,40			
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,26	39,93	40,12			
		b (mm)	155,02	155,09	155,18			
		h (mm)	38,67	38,59	38,64			
	Masa	m (kg)	0,44770	0,44850	0,45365			
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.855,03	1.876,74	1.885,76			
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)		106,2	102,2	104,20		
				107,1	104,2	102,20		
				110,2	100,2	106,20		
		t <sub>sr</sub>	107,83	102,20	104,20			
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]		1.437,59	1.517,51	1.489,25		
				<b>1481,45</b>				
				29,24				
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]		1,2	1,5			
				<b>1,35</b>				
				0,15				
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]		37,1	40,0	42,1	40,1		
			<b>39,83</b>					
			1,36					

TEMPERATURA : 1000°C										
Oznaka uzorka		BDS20-1		BDS20-2		BDS20-3				
Starost		dani		> 90						
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)		40,73		40,51		41,37		
		b (mm)		159,23		159,20		159,20		
		h (mm)		39,90		39,96		39,80		
	Masa	m (kg)		0,52285		0,52197		0,53200		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )		2.020,53		2.025,42		2.029,55		
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)		41,66		41,65		42,49		
		b (mm)		161,54		161,78		161,76		
		h (mm)		41,47		41,19		41,23		
	Masa	m (kg)		0,43459		0,43368		0,44396		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )		1.557,21		1.562,56		1.566,65		
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)			44,2		45,6		45,5	
					43,3		45,9		45,3	
					44,1		46,2		45,4	
		t <sub>sr</sub>			43,87		45,90		45,40	
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]			3.682,52		3.524,62		3.563,00	
					<b>3590,05</b>					
					61,651					
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]			5,1		3,4			
					<b>4,25</b>					
					0,85					
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]			34,3	<b>3,6</b>	<b>5,6</b>	33,4			
				<b>34,30</b>						
				0,45						

**Prilog 5 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS40 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

TEMPERATURA : sobna temperatura						
Oznaka uzorka		BDS40-1		BDS40-2		BDS40-3
Starost	dani	<b>&gt; 90</b>				
Dimenzije	a (mm)	41,79		42,15		41,43
	b (mm)	159,46		159,78		159,84
	h (mm)	39,97		40,02		39,78
Masa	m (kg)	0,55490		0,55691		0,54951
Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.083,32		2.066,27		2.085,98
Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	43,5		43,2		43,4
		43,6		43,2		43,6
		43,7		43,3		43,8
	t <sub>sr</sub>	43,60		43,23		43,60
Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	3.657,34		3.695,76		3.666,06
		<b>3673,05</b>				
		15,139				
Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	4,8		3,9		
		<b>4,35</b>				
		0,45				
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	100,4	75,5	98,4	102,9	
		<b>94,30</b>				
		9,40				

		TEMPERATURA : 450°C				
		Oznaka uzorka		BDS40-1	BDS40-2	BDS40-3
		Starost	dani	> 90		
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	41,21	42,17	41,37	
		b (mm)	159,66	159,56	159,88	
		h (mm)	40,00	39,92	39,94	
	Masa	m (kg)	0,54353	0,55960	0,54967	
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.065,21	2.083,34	2.080,72	
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,12	41,04	40,29	
		b (mm)	155,76	156,05	156,01	
		h (mm)	38,92	38,86	38,83	
	Masa	m (kg)	0,45303	0,46804	0,45955	
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.862,68	1.880,65	1.882,85	
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	94,2	86,2	86,1	
			94,1	86,2	86,2	
			92,1	86,2	86,2	
		t <sub>sr</sub>	93,47	86,20	86,17	
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	1.666,48	1.810,32	1.810,56	
			<b>1762,45</b>			
			63,99			
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	2,0	1,9		
			<b>1,95</b>			
			0,05			
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	85,4	80,8	72,0	54,4	
		<b>73,15</b>				
		9,95				

		TEMPERATURA : 1000°C					
		Oznaka uzorka		BDS40-1	BDS40-2	BDS40-3	
		Starost	dani	> 90			
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)		40,97	41,38	41,37	
		b (mm)		159,48	159,54	159,68	
		h (mm)		40,00	39,90	40,00	
	Masa	m (kg)		0,54046	0,54321	0,55147	
	Volumenska masa	$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )		2.067,91	2.062,22	2.087,02	
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)		40,99	41,00	41,95	
		b (mm)		160,97	160,48	161,78	
		h (mm)		40,55	40,13	40,44	
	Masa	m (kg)		0,44497	0,44686	0,45194	
	Volumenska masa	$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )		1.663,09	1.692,38	1.646,69	
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	$t_{1,2,3}$ ( $\mu$ s)			91,3	84,2	95,1
					90,0	82,2	96,1
					92,3	82,1	93,4
		$t_{sr}$		91,20	82,83	94,87	
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]			1.765,02	1.937,38	1.705,34
					<b>1802,58</b>		
					89,868		
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]			0,7	0,6	
					<b>0,65</b>		
					0,05		
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]			21,7	23,0	18,9	
				24,8			
				<b>22,10</b>			
		1,80					

**Prilog 6 – Izmjerene vrijednosti za uzorke mješavine BDS60 prije i nakon izlaganja temperaturama od 450°C i 1000°C**

TEMPERATURA : sobna temperatura						
Oznaka uzorka		BDS60-1	BDS60-2	BDS60-3		
Starost	dani	<b>&gt; 90</b>				
Dimenzije	a (mm)	40,42	41,49	40,86		
	b (mm)	159,82	159,59	159,42		
	h (mm)	40,00	39,97	40,00		
Masa	m (kg)	0,54284	0,55640	0,54573		
Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.100,80	2.102,34	2.094,48		
Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	42,9	42,7	42,8		
		42,9	42,7	42,8		
		43,0	42,9	43,1		
	t <sub>sr</sub>	42,93	42,77	42,90		
Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	3.722,52	3.731,64	3.716,08		
		<b>3723,41</b>				
		5,487				
Vlačna čvrstoća	ft [MPa]		3,9	5,2		
		<b>4,55</b>				
		0,65				
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]		86,9	100,9	106,6	110,2
		<b>101,15</b>				
		7,25				

		TEMPERATURA : 450°C					
		Oznaka uzorka		BDS60-1	BDS60-2	BDS60-3	
		Starost	dani	> 90			
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,74	40,82	41,12		
		b (mm)	159,20	159,70	159,65		
		h (mm)	39,99	39,95	40,03		
	Masa	m (kg)	0,54681	0,54304	0,54869		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	2.108,24	2.085,15	2.087,95		
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	39,54	39,50	40,13		
		b (mm)	155,45	155,76	155,93		
		h (mm)	38,89	38,79	38,50		
	Masa	m (kg)	0,45571	0,45187	0,45598		
	Volumenska masa	Y (kg/m <sup>3</sup> )	1.906,44	1.893,39	1.892,72		
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	t <sub>1,2,3</sub> (μs)	89,1	96,0	98,2		
			89,1	96,1	98,2		
			92,1	97,1	98,1		
		t <sub>sr</sub>	90,10	96,40	98,17		
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	1.725,31	1.615,77	1.588,42		
			<b>1643,16</b>				
			54,76				
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	1,7	1,2			
			<b>1,45</b>				
			0,25				
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	65,3	74,5	73,2	77,9		
		<b>72,73</b>					
		3,71					



		TEMPERATURA : 1000°C								
		Oznaka uzorka		BDS60-1		BDS60-2		BDS60-3		
		Starost	dani	> 90						
Prije zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	40,75	40,37		40,52				
		b (mm)	159,61	159,75		159,80				
		h (mm)	39,95	39,99		40,00				
	Masa	m (kg)	0,54510	0,53944		0,54901				
	Volumenska masa	$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )	2.097,84	2.091,66		2.119,70				
Nakon zagrijavanja	Dimenzije	a (mm)	39,04	38,05		38,53				
		b (mm)	152,61	152,89		153,10				
		h (mm)	37,75	37,99		37,62				
	Masa	m (kg)	0,44634	0,44219		0,45131				
	Volumenska masa	$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )	1.984,52	2.000,81		2.033,68				
	Vrijeme prolaska ultrazvuka	$t_{1,2,3}$ ( $\mu$ s)	63,0	71,2		65,1				
			61,1	72,2		66,2				
			61,2	72,1		66,1				
		$t_{sr}$	61,77	71,83		65,80				
	Brzina prolaska ultrazvuka	v [m/s]	2.470,75	2.128,40		2.326,75				
			<b>2308,63</b>							
			120,155							
	Vlačna čvrstoća	ft [MPa]	0,9	0,8						
<b>0,85</b>										
0,05										
Tlačna čvrstoća	fc [MPa]	31,2	27,9	22,9	31,5					
		<b>28,38</b>								
		2,98								