

Właściwości fizykomechaniczne zapraw geopolimerowych z metahaloizytu

Physical and mechanical properties of meta-halloysite-based geopolymer mortars

Zdzisława Owsiak¹, Katarzyna Szczykutowicz^{1,*}

¹Kielce University of Technology, Aleja Tyśiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Poland

*Corresponding author: K. Szczykutowicz, e-mail: k.szczykutowicz@tu.kielce.pl

Streszczenie

Geopolimery to amorficzne materiały powstałe w wyniku reakcji polimeryzacji pomiędzy prekursorem glinokrzemianowym i odczynnikami alkalicznymi lub przez aktywację kwasem fosforowym. Surowcem glinokrzemianowym stosowanym do wytwarzania geopolimerów mogą być odpady przemysłowe takie jak popiół lotny lub wulkaniczny, żużel wielkopieczowy lub uzyskiwany z surowców naturalnych metakaolinit, metahaloizyt. Celem pracy było dobranie składu aktywatora do wytwarzania z metahaloizytu geopolimeru o optymalnych właściwościach fizykomechanicznych takich jak gęstość właściwa i objętościowa, porowatość, nasiąkliwość wagowa i objętościowa oraz wytrzymałość na zginanie i ściskanie. Do ustalenia składu aktywatora alkalicznego do zapraw geopolimerowych zastosowano dwuczynnikowy plan eksperymentu, przyjmując jako zmienne stężenie molowe roztworu wodorotlenku sodu oraz stosunek szkła wodnego sodowego do roztworu NaOH. Wyniki badań wykazały, że zwiększenie ilości szkła wodnego sodowego w stosunku do masy roztworu 12M NaOH w roztworze aktywatora poprawia wytrzymałość na ściskanie zapraw geopolimerowych o 36,8%, natomiast przy zginaniu uzyskano zwiększenie wytrzymałości o 14,2%. Porowatość zapraw geopolimerowych zmniejsza się wraz ze zwiększeniem stężenia molowego wodorotlenku sodu w roztworze aktywatora od 19,0 do 24,5%. Wraz ze zmniejszeniem stosunku szkła wodnego sodowego do zawartości wodorotlenku sodu oraz zmniejszeniem stężenia molowego NaOH zwiększa się nasiąkliwość wagowa oraz objętościowa zapraw. Ustalenie optymalnego składu geopolimeru z metahaloizytu ze względu na właściwości użytkowe i trwałość wymaga dalszych badań.

Słowa kluczowe: metahaloizyt, kompozyt geopolimerowy, zaprawa geopolimerowa, stosunek molowy

Summary

Geopolymers are amorphous materials produced by the polymerisation reaction between an aluminosilicate precursor and an alkaline reagent or by activation with phosphoric acid. The aluminosilicate raw material used in the manufacture of geopolymers can be industrial waste, such as fly ash or volcanic ash, blast furnace slag, or it can be obtained from natural raw materials, such as metakaolin and meta-halloysite. The work aimed to select the composition of an activator for the production of meta-halloysite geopolymers with optimum physico-mechanical properties such as specific and bulk density, porosity, weight, and bulk absorption, as well as flexural and compressive strength. A two-factor experimental design was employed to determine the composition of the alkaline activator for geopolymer mortars, with sodium hydroxide solution molar concentration and sodium silicate to NaOH ratio as variables. Research has shown that increasing the amount of sodium silicate relative to the mass of a 12M NaOH solution in the activator solution improves the compressive strength of geopolymers by 36.8%, while an increase in flexural strength of 14.2% was achieved. As the molar concentration of caustic soda in the activator solution increases from 19.0 to 24.5%, the porosity of geopolymer mortars decreases. The reduction in the ratio of water glass to sodium hydroxide and the reduction in the molar concentration of NaOH increases the mass and volume water absorption of the mortar. Further studies is necessary to determine the optimal mixture of metahalloysite geopolymer, taking into account its functional properties and durability.

Keywords: meta-halloysite, geopolymeric composite, geopolymeric mortars, molar ratio

1. Wprowadzenie

Realizowane w ostatnich latach cele klimatyczne prowadzą do zwiększonego zapotrzebowania na materiały budowlane o mniejszym śladzie węglowym. Oznacza to zapotrzebowanie na badania nad materiałami o porównywalnych właściwościach i zmniejszonej emisji CO₂, które zastąpią obecnie stosowane. Materiałami, które mogą pomóc w realizacji idei gospodarki o obiegu zamkniętym są geopolimery.

Geopolimery to rodzaj nieorganicznych materiałów polimerowych o trójwymiarowej strukturze sieciowej początkowo wytwarzane w wyniku reakcji glinokrzemianów z zasadą. Stanowią one podgrupę spoiw aktywowanych alkaliami, do której zalicza się także materiały wytwarzane przez krzemianową, węglanową lub siarczanową aktywację żuli. Geopolimery mogą być wytwarzane także poprzez aktywację kwasem fosforowym (1).

Geopolimery to materiały intensywnie badane i opisywane w literaturze (2,3). Mogą być wytwarzane z surowców naturalnych lub odpadowych bogatych w krzem oraz glin. Źródłem glinokrzemianów do produkcji geopolimerów może być metakaolin, tuf wulkaniczny, popiół lotny i wulkaniczny, żużel, odpady szklane i kopalniane oraz diatomit (4).

W ostatnich latach przeprowadzono szereg badań w zakresie procesu geopolimeryzacji, mikrostruktury i właściwości materiałów geopolimerowych (5-7). Spoiwo geopolimerowe charakteryzuje się zwykle mniejszą emisją dwutlenku węgla w porównaniu z innymi materiałami wiążącymi oraz szybszym przyrostem wytrzymałości i jej dużymi wartościami (8,9). Właściwości użytkowe materiałów geopolimerowych kształtuje się poprzez odpowiedni dobór składników wyjściowych, rodzaj i ilości aktywatora oraz warunki wiązania (10,11). Otrzymany materiał może wykazywać korzystne właściwości użytkowe, takie jak duża wytrzymałość mechaniczna, przyczepność, ognioodporność oraz odporność na czynniki chemiczne (12-14). Geopolimery wykazują także dużą wytrzymałość wczesną, która po 4 godzinach wiązania może osiągnąć 70% wytrzymałości końcowej. Pod tym względem właściwości fizyczne spoiwa geopolimerowego są lepsze niż cementu szybkowiążącego (15). Kompozyty geopolimerowe mogą osiągać wytrzymałość na ściskanie nawet 120 MPa, a stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie kształtujący się na poziomie 10 : 5,5 powoduje, że materiał ten może służyć do wypełnienia rys w konstrukcji oraz większych spękań. (16). Kolejną cechą geopolimeru jest niski skurcz, a dodatek włókien może go zmniejszyć, a nawet wyeliminować (17). Jednak zastosowanie żużla jako surowca nie obniża skurczu (18).

Większość prac dotyczy zastosowania materiałów odpadowych np. żużli wielkopieczowych, popiołów lotnych jako surowców do wytwarzania geopolimerów. Natomiast ilość prac dotyczących geopolimerów zawierających naturalne pucolany inne niż metakaolinit jest bardzo ograniczona. W ostatnim czasie ukazały się także prace omawiające zastosowanie metahaloizytu jako prekursora w materiałach geopolimerowych (19-26).

1. Introduction

The most recent climate change targets have led to an increased demand for building materials with a reduced carbon footprint. This will require research into materials with similar properties and lower CO₂ emissions to replace those currently in use. Geopolymers are the materials that can assist in the implementation of a circular economy.

Geopolymers are a class of inorganic polymeric materials with a three-dimensional network structure, initially formed as a result of the reaction between aluminosilicates and a base. They are a sub-group of alkali-activated binders, which also include materials produced by the activation of fly ash with silicate, carbonate, or sulphate. Phosphoric acid activation (1) can also be used to produce geopolymers.

Geopolymers are materials intensively researched and described in the literature (2,3). They can be made from natural materials or waste materials rich in silicon and aluminum. Aluminosilicates for the production of geopolymers can be sourced from metakaolin, volcanic tuff, fly and volcanic ash, slag, glass and mining waste, and diatomite (4).

In recent years, extensive research has been conducted on the geopolymerization process, as well as the microstructure and properties of geopolymeric materials (5-7). Geopolymer binders are typically characterized by lower carbon dioxide emissions compared to other binding materials, as well as rapid strength development and high strength values (8,9). The performance of geopolymer materials is shaped by the appropriate choice of starting ingredients, the type and amount of activator, and setting conditions (10,11). The resulting material can exhibit favorable performance properties such as high mechanical strength, adhesion, fire resistance, and resistance to chemical agents (12-14). Geopolymers also demonstrate high early strength, reaching 70% of their ultimate strength after 4 hours of setting. In this respect, the physical properties of geopolymer binders are superior to rapid-setting cement (15). Geopolymer composites can reach compressive strengths as high as 120 MPa, with a compressive-tensile strength ratio of 10: 5.5 allowing this material to be used for filling in construction gaps and larger cracks (16). Geopolymer is also characterized by low shrinkage, which can be further reduced or even eliminated with the addition of fibres (17). However, the use of slag as a raw material does not result in reduced shrinkage (18).

Most studies focus on the use of waste materials such as blast furnace slag and fly ash as raw materials for geopolymer production. However, the number of works on geopolymers that contain natural pozzolans other than metakaolin is very limited. In recent times, there have also been publications discussing the application of meta-halloysite as a precursor in geopolymers (19-26).

Halloysite is a natural clay material that exhibits good pozzolanic reactivity, which promotes the process of geopolymers. Its chemical composition is similar to kaolinite, however, it has a different

Haloizyt to naturalny materiał ilasty, który po termicznej aktywacji wykazuje dobrą reaktywność pucolanową, co sprzyja procesowi geopolimeryzacji. Jego skład chemiczny jest podobny do kaolinitu, lecz posiada on inną strukturę. Zhang i in. (19) ustalili optymalną temperaturę kalcynacji haloizytu wynoszącą 750°C oraz jej wpływ na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne otrzymanego geopolimeru, natomiast Kaze i in. stwierdzili, że optymalna temperatura ze względów ekonomicznych wynosi 700°C oraz niewielkie różnice w wytrzymałości na ściskanie pomiędzy próbkami z haloizytem prażonym w temperaturze 700, a 750°C (20). Zaprawy geopolimeryczne na bazie haloizytu charakteryzują się wyższą wytrzymałością na ściskanie niż z metakaolinem stąd można uzyskać zaprawy o podobnych właściwościach, lecz przy mniejszej ilości użytego spoiwa, co wiąże się z mniejszymi kosztami oraz mniejszym wpływem na środowisko (21). Haloizyt zachowuje swoją rurkową mikrostrukturę po prażeniu, co zapewnia większy kontakt roztworu alkalicznego z powierzchnią spoiwa. Kalcynowany haloizyt oznacza się wyższą reaktywnością niż metakaolinit. Optymalną temperaturą wiązania geopolimeru z haloizytu jest temperatura otoczenia oraz wilgotne środowisko (22), co ogranicza energochłonność procesu produkcji. Wiązanie w temperaturze otoczenia może zapewnić wystarczający czas na odpowiednie rozpuszczenie, przegrupowanie, polikondensację, lecz przy podwyższonej temperaturze proces wiązania zachodzi szybciej oraz zmniejsza się stopień geopolimeryzacji (22). Zaprawy geopolimerowe z metahaloizytu posiadają dobrą ognioodporność, podobnie jak zaprawy z metakaolinitu (23). Metahaloizyt aktywowany kwasem fosforowym wykazuje znacznie lepszą reaktywność niż metakaolinit, co wynika z różnicy w strukturze obu materiałów ilastych. Mechanizm geopolimeryzacji haloizytu aktywowanego kwasem fosforowym, w tym proces reakcji i skład sieci geopolimerowej składającej się z długich łańcuchów poli-krzemio-glinofosforanowych różni się od mechanizmu geopolimeryzacji kaolinitu aktywowanego kwasem, dlatego powstaje materiał o lepszych właściwościach (24). Geopolimery charakteryzują się także lepszą odpornością na działanie kwasów (25) oraz posiadają zdolność do immobilizacji metali ciężkich takich jak Pb, Zn znajdujących się w odpadach poflotacyjnych (26).

Skład chemiczny haloizytu jest zróżnicowany dla różnych złóż i kopalni na świecie. Polskie złożo haloizytu w kopalni Dunino koło Legnicy jest jednym z największych w Europie. Dotychczas nie ma prac dotyczących zastosowania metahaloizytu z tej kopalni jako prekursora do wytwarzania geopolimeru.

Celem pracy jest dobór składu aktywatora do wytwarzania z metahaloizytu geopolimeru o optymalnych właściwościach fizyko-mechanicznych.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia wodorotlenku sodu i stosunku krzemianu sodu do roztworu wodorotlenku sodu na właściwości fizyko – mechaniczne geopolimeru zawierającego metahaloizyt.

structure. Zhang et al. (19) determined the optimum calcination temperature of the halloysite to be 750°C and its effect on the microstructure and mechanical properties of the resulting geopolimer. However, Kaze et al. found that the optimum temperature for economic reasons was 700°C, with only slight differences in compressive strength between samples of halloysite calcined at 700 and 750°C (20). Geopolymeric mortars based on halloysite clay have a higher compressive strength than those based on metakaolin, making it possible to produce mortars with similar properties using less binder, resulting in lower costs and reduced environmental impact (21). Halloysite retains its tubular structure after the roasting process, which allows for greater contact between the alkaline solution and the surface of the binder. Roasted halloysite is characterized by higher reactivity than metakaolin. The optimum temperature for binding the geopolimer with the halloysite is ambient temperature and a humid environment (22), which limits the energy consumption of the production process. Hydration at ambient temperature may allow sufficient time for proper dissolution, rearrangement, and polycondensation, but at elevated temperatures, the setting process occurs more rapidly and the degree of geopolimerisation decreases (22). Meta-halloysite-based geopolymeric mortars, like metakaolin-based mortars, display refractory properties (23). Due to the contrasting structures of the two clay materials, acid-activated metakaolin has a much higher reactivity than metakaolin. The geopolimerisation mechanism of phosphoric acid-activated halloysite, including the reaction process and the composition of the geopolimeric network of long poly-silico-alumino-phosphate chains, differs from that of acid-activated kaolinite, resulting in a material with improved properties (24). Geopolymers are characterized by their superior resistance to acids (25) and have the ability to immobilize heavy metals like Pb, and Zn that are present in flotation waste (26).

The chemical makeup of halloysite differs across various deposits and mines around the world. Polish halloysite deposit in the Dunino mine near Legnica is one of the largest in Europe. So far, there is no work on the use of meta-halloysite from this mine as a precursor for producing geopolymers.

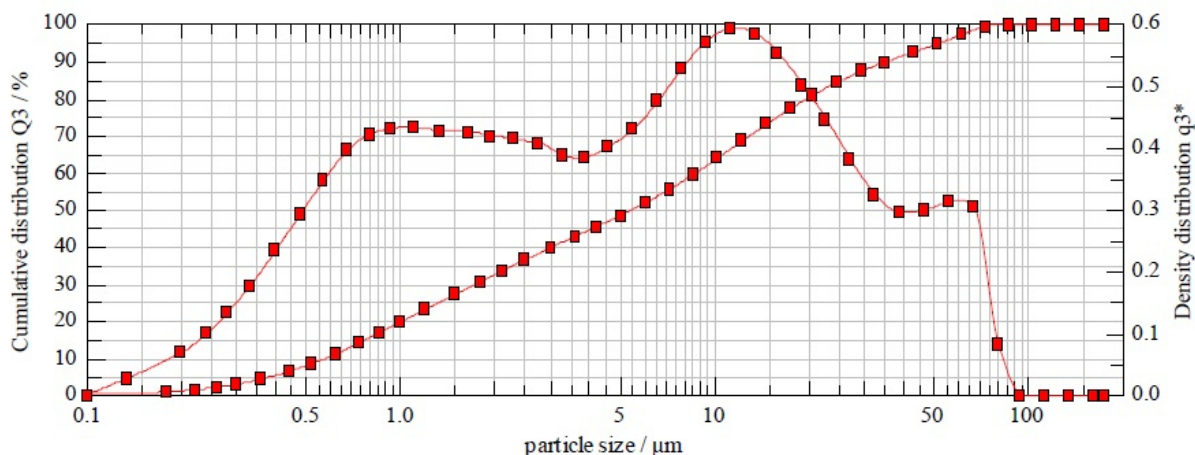
The work aims to select the composition of the activator for the production of geopolimer from meta-halloysite with optimum physical and mechanical properties.

The results of the study of the influence of sodium hydroxide concentration and sodium silicate to sodium hydroxide ratio on the physico-mechanical properties of a meta-halloysite-containing geopolimer are presented.

2. Experimental

2.1. Materials

Meta-halloysite was obtained by calcining commercial halloysite from the "Dunino" mine situated near Legnica in Poland for 2 hours at a temperature of 750°C in a muffle furnace. As shown in Fig. 1, the particle size distribution revealed that the particle size



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek metahaloizytu

Fig. 1. Particle size distribution of meta-halloysite

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Metahaloizyt otrzymano poprzez prażenie haloizytu handlowego z kopalni „Dunino” koło Legnicy w Polsce przez 2 godziny w temperaturze 750°C w piecu muflowym. Przedstawiony na rys.1 rozkład wielkości cząstek wykazał, że uziarnienie metahaloizytu jest poniżej 80µm. Skład chemiczny haloizytu oznaczony metodą fluorescencji rentgenowskiej [XRF] na spektrometrze Bruker S8 TIGER przedstawiono w tabelicy 1.

Istotny jest skład chemiczny wyjściowego materiału glinokrzemianowego oraz zawartość poszczególnych tlenków w stosowanym roztworze aktywatora, aby uzyskać materiał końcowy o optymalnych właściwościach. Zmiana wzajemnych zależności pomiędzy zawartością tlenków SiO₂ oraz Al₂O₃ ma wpływ na właściwości zapraw geopolimerowych. Także zawartość oraz proporcja SiO₂ do Na₂O wpływa na wytrzymałość mechaniczną materiałów geopolimerowych (9).

Zastosowano aktywator będący mieszaniną krzemianu sodu o module molowym SiO₂/Na₂O = 2,4-2,6 z roztworem 4M, 8M, 12M wodorotlenku sodu. Do wykonania świeżych zapraw stosowano roztwór alkaliczny o temperaturze pokojowej. Do przygotowania każdej zaprawy użyto 1350 g piasku normowego zgodnego z CEN PN-EN 196-1 oraz 450 g metahaloizytu. Do ustalenia składu aktywatora alkalicznego zastosowano dwuczynnikowy plan eksperymentu. Jedną zmienną X1 był stosunek szkła wodnego sodowego do roztworu wodorotlenku sodu z wartością centralną 2 ± 1, drugim czynnikiem X2 było stężenie molowe NaOH z wartością centralną 8 ± 4 mol/dm³. Wykonano 10 mieszanek zapraw geopolimerowych z aktywatorem alkalicznym o proporcjach i stężeniu molowym roztworu wynikającym z planu eksperymentu. Stosunek wagowy piasku do metahaloizytu wynosił 3, a aktywatora alkalicznego do spoiwa 0,93. W tabelicy 2 zamieszczono składy poszczególnych roztworów aktywatora. Suche składniki zaprawy mieszano przez 10 sekund, następnie dodawano roztwór aktywatora i mieszano całość 3 minuty do uzyskania jednorodnej konsystencji. Wszystkie

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY HALOIZYTU

CHEMICAL COMPOSITION OF HALLOYSITE

Składnik / Compound	Zawartość / Content, %
SiO ₂	24.17
CaO	0.89
Al ₂ O ₃	19.49
Fe ₂ O ₃	28.63
Cr ₂ O ₃	0.10
K ₂ O	0.09
MgO	3.74
Mn ₂ O ₃	0.29
Na ₂ O	0.13
P ₂ O ₅	0.83
SO ₃	0.01
SrO	0.01
TiO ₂	5.18
ZnO	0.03
LOI*	16.41

*straty prażenia wykonane przez 1h w 1050°C

of meta-halloysite is below 80 µm. The chemical composition of halloysite determined by X-ray fluorescence [XRF] method on Bruker S8 TIGER spectrometer is shown in Table 1.

The chemical composition of the initial aluminosilicate material and the proportion of individual oxides in the activator solution are used to play a vital role in achieving a final material with optimum properties. Changes in the mutual dependencies between the content of SiO₂ and Al₂O₃ oxides affect the properties of geopolymer mortars. Also, the content and ratio of SiO₂ to Na₂O affect the mechanical strength of geopolymer materials (9).

The activator used was a mixture of sodium silicate with a molar ratio of SiO₂/Na₂ = 2.4-2.6 with a 4M, 8M, and 12M sodium hydroxide solution. An alkaline solution at room temperature was used to make fresh mortars. For the preparation of each mortar mix, 1350

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD AKTYWATORA DLA POSZCZEGÓLNYCH ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH

ACTIVATOR COMPOSITION FOR INDIVIDUAL GEOPOLYMER MORTARS

Oznaczenie zapraw Mortar designation	Zmienna kodowana X1 Coded variable X1	Zmienna kodowana X2 Coded variable X2	X1 krzemian sodu / roztwór NaOH [stosunek masowy] X1 sodium silicate / NaOH solution [mass ratio]	X2 Stężenie NaOH X2 NaOH concentration, mol/dm ³
Z1	-1	-1	1	4
Z2	-1	0	1	8
Z3	-1	1	1	12
Z4	0	-1	2	4
Z5	0	0	2	8
Z6	0	1	2	12
Z7	1	-1	3	4
Z8	1	0	3	8
Z9	1	1	3	12
Z10	0	0	2	8

zaprawy przygotowano w jednakowy sposób. Mieszanę zapraw geopolimerowych umieszczono w formach 40 x 40 x 160 mm, przykryto folią i przechowywano w temperaturze otoczenia. Po 24 godzinach próbki zapraw geopolimerowych rozformowano i przechowywano w temperaturze 20°C ± 2°C w szczelnie zamkniętych pojemnikach.

2.2. Metody badań

Skład ziarnowy wysuszonego metahaloizytu oznaczono w dyfraktometrze laserowym Helos KR. Oznaczenie gęstości objętościowej wykonano na próbkach prostopadłościennych według normy PN-EN 1015-10:2001 (27). Badanie wykonano po 28 dniach dojrzewania dla sześciu beleczek z każdej receptury. Masę próbek oznaczono po wysuszeniu ich do stałej masy, a objętość wyznaczono za pomocą wagi hydrostatycznej. Oznaczenie gęstości właściwej wykonano na próbkach zapraw geopolimerowych o nieregularnym kształcie i masie około 110 g przy użyciu piknometru helowego Quantachrome Ultracyc 1200e. Wykonano po trzy powtórzenia pomiaru dla każdej badanej próbki wysuszonej do stałej masy. Nasiąkliwość wagową i objętościową wyznaczono dla każdego składu zaprawy na trzech beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Próbki po 28 dniach dojrzewania umieszczono w pojemniku na ruszcie, a następnie zalano wodą o temperaturze 20°C do ¼ wysokości. Po trzech godzinach dolano wody do połowy wysokości, a po dalszych trzech godzinach do ¾ wysokości. Po 24 godzinach próbki zalano całkowicie wodą. Próbki wycierano wilgotną ściereczką i ważono codziennie do momentu ustabilizowania masy. Następnie próbki umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C do momentu uzyskania stałej masy. Wyniki badań opracowano korzystając z programu Statistica.

Badania wytrzymałości na zginanie wykonano na sześciu beleczkach zapraw geopolimerowych o wymiarach 40 x 40 x 160 mm

g of standard sand according to CEN PN-EN 196-1 and 450 g of meta-halloysite were used. A two-factor experimental design was employed to determine the composition of the alkaline activator. The single variable X1 was the ratio of sodium silicate to sodium hydroxide solution, with a central value of 2 ± 1. The second factor X2 was the molar concentration of NaOH, with a central value of 8 ± 4 mol/dm³. Ten geopolymer mortar mixes with the alkaline activator, following the proportions and molar concentration values from the experimental design, were prepared. The mass ratio of sand to meta-halloysite was 3, and the mass ratio of the alkaline activator to binder was 0.93. Table 2 shows the compositions of the individual activator solutions. The dry mortar ingredients were mixed for 10 seconds, then the activator solution was added, and the whole was stirred for 3 minutes until a homogeneous consistency was achieved. All mortars were prepared in the same way. The geopolymer mortar mixtures were placed in 40 x 40 x 160 mm molds, covered with plastic wrap, and stored at room temperature. After 24 hours, the geopolymer mortar samples were molded and stored at 20°C ± 2°C in tightly sealed containers.

2.2. Methods

The particle size composition of the dried meta-halloysite was determined using a Helos KR laser diffractometer. Volumetric density determination was carried out on cuboid samples according to the PN-EN 1015-10:2001 standard (27). The tests were carried out after 28 days of curing for six bars of each formulation. After drying the samples to a constant mass, their mass was determined, and the volume was calculated using hydrostatic weighing. Specific density determination was performed on irregularly shaped geopolymer mortar samples weighing approximately 110 g using Quantachrome Ultracyc 1200e helium pycnometer. Three repetitions of the measurement were performed for each test sample that

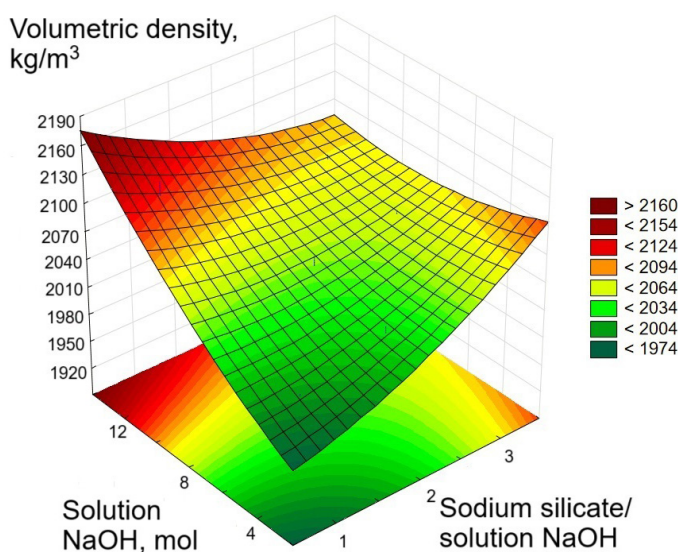
Właściwość / Property	Oznaczenie zapraw / Mortar designation									
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
Gęstość właściwa Density, kg/m ³	2651	2636	2626	2647	2634	2612	2641	2629	2619	2628
Gęstość objętościowa Apparent density, kg/m ³	2002	2030	2127	2030	2054	2064	2055	2065	2079	2051
Porowatość Porosity, %	24.5	23.0	19.0	23.3	22.0	21.0	22.2	21.4	20.6	22.0
Nasiąkliwość masowa Water absorption by mass, %	12.6	11.2	10.2	11.5	10.3	9.5	10.7	9.9	9.3	10.3
Nasiąkliwość objętościowa Water absorption by volume, %	25.2	22.7	20.9	23.3	21.1	19.6	22.0	20.4	19.4	21.3

przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Controls. Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano na dwunastu połówkach beleczek 40 x 40 x 160 mm [powierzchnia ściskana 40 x 40 mm]. Szybkość narastania siły wynosiła 50 N/s dla próbek zginanych, natomiast przy ścisaniu 2400 N/s. Badania wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie wykonano po 7, 14, 28 dniach dojrzewania.

3. Wyniki badań i dyskusja

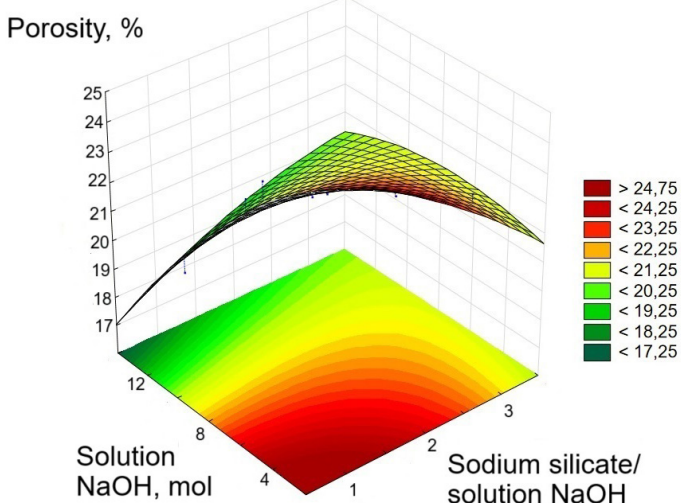
W tabelicy 3 przedstawiono wyniki badań gęstości właściwej i objętościowej, porowatości, oraz nasiąkliwości zapraw geopolimerowych. Zależność oznaczonych właściwości od składu spoiwa geopolimerowego przedstawiono na rysunkach 2 do 4.

Gęstość właściwa zmieniła się w niewielkim zakresie od 2612 do 2651 kg/m³, gęstość objętościowa od 2002 do 2127 kg/m³, a porowatość od 19,0 do 24,5%. Uzyskane wyniki wykazały, że największą porowatość posiadały zaprawy dla których zastosowano jako aktywator 4M roztwór NaOH. Zanotowano większy wpływ stężenia



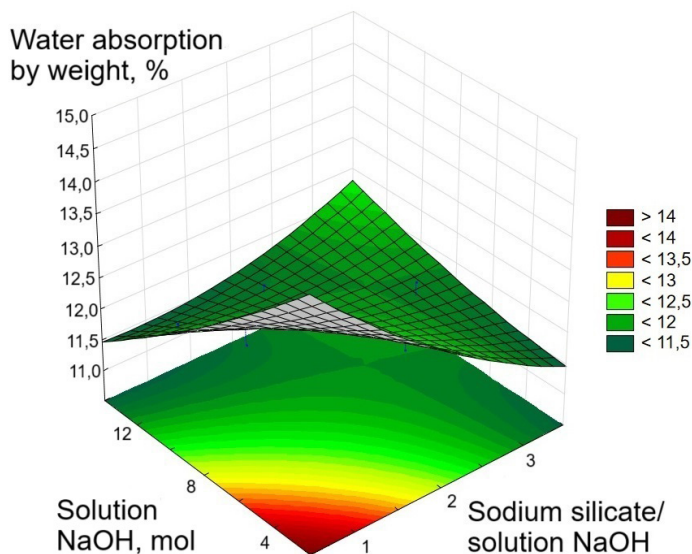
Rys. 3. Wpływ składu aktywatora na gęstość objętościową

Fig. 3. The influence of activator composition on volumetric density



Rys. 2. Wpływ składu aktywatora na porowatość

Fig. 2. The influence of activator composition on porosity



Rys. 4. Nasiąkliwość masowa w zależności od składu aktywatora

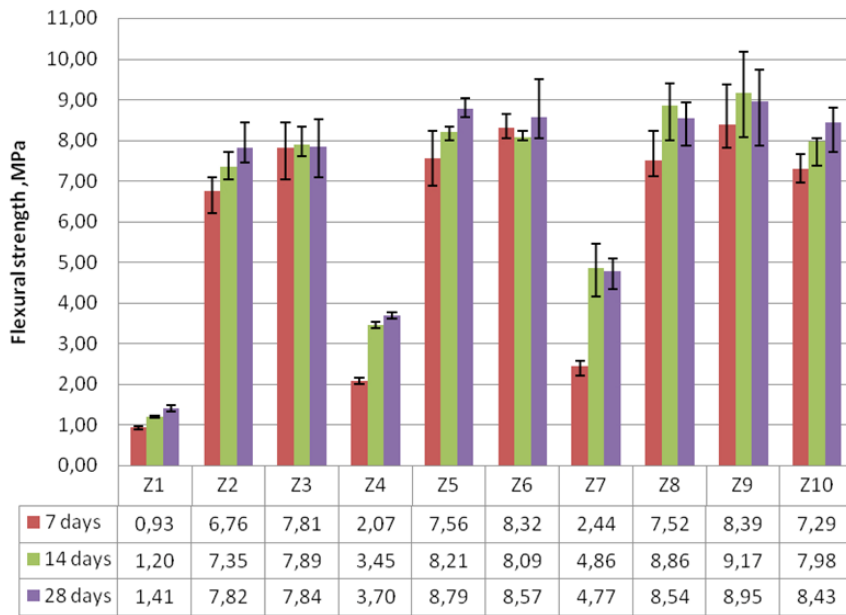
Fig. 4. Water absorption by mass depending on the activator composition

wodorotlenku niż stosunku krzemianu sodowego do wodorotlenku na zmianę porowatości zapraw. Porowatość zaprawy geopolimerowej zmniejszała się w większym stopniu ze zwiększeniem stężenia wodorotlenku sodu niż ze zwiększeniem proporcji szkła wodnego sodowego do roztworu wodorotlenku sodu.

Wraz ze zmniejszeniem stosunku szkła wodnego sodowego do zawartości wodorotlenku sodu oraz zmniejszeniem stężenia mołowego NaOH zwiększa się nasiąkliwość wagowa oraz objętościowa zapraw. Nasiąkliwość wagowa zmienia się od 9,3% do 12,6%. Wyniki badań wykazały, że największą nasiąkliwość ma zaprawa geopolimerowa z 4M roztworem NaOH oraz stosunkiem roztworu szkła wodnego do wodorotlenku sodu równym 1, a najmniejszą zaprawa geopolimerowa z roztworem aktywatora o największym

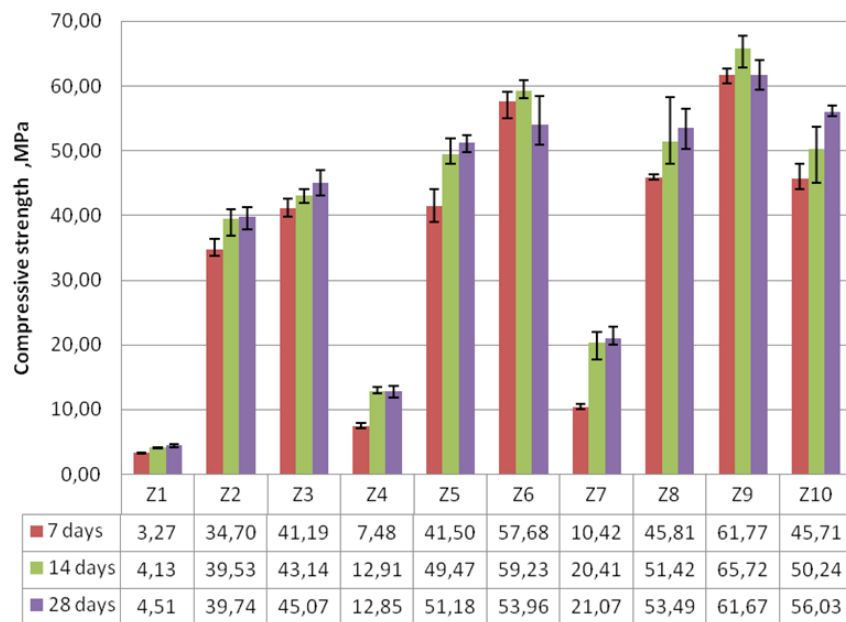
was dried to a constant mass. Water absorption was determined for each mortar composition on three beams with dimensions of 40 x 40 x 160 mm. After 28 days of curing, the samples were placed in a container on a grate and later filled with water at a temperature of 20°C to ¼ of the height. After three hours, water was poured to half height, and after another three hours, to ¾ of the height. The samples were fully submerged in water after 24 hours. Samples were wiped with a damp cloth and weighed daily until the mass stabilized. Subsequently, the samples were placed in a laboratory dryer at a temperature of 105°C until a consistent mass was attained.

The results of the research were developed using the Statistica software.



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie po 7, 28 i 90 dniach

Fig. 5. Flexural strength after 7, 28 and 90 days



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie po 7, 28 i 90 dniach

Fig. 6. Compressive strength after 7, 28 and 90 days

Flexural strength tests were conducted on six geopolymer mortar beams with dimensions of 40 x 40 x 160 mm on a Controls strength testing machine. Compressive strength tests were carried out on twelve half beams 40 x 40 x 160 mm [stressed surface of 40 x 40 mm]. The rate of force increase was 50 N/s for flexed samples, while for compression it was 2400 N/s. Flexural strength and compression strength were made after 7, 14, and 28 days of curing.

3. Results and discussion

Table 3 shows the results of the specific and volumetric density, porosity, and water absorption tests for geopolymer mortars. The relationship between the determined properties and the composition of the geopolymer binder is shown in Figs. 2 to 4.

The specific density varied slightly, ranging from 2612 to 2651 kg/m³, while the volumetric density ranged from 2002 to 2127 kg/m³, and porosity ranged from 19.0 to 24.5%. The results obtained showed that the mortars for which a 4M NaOH solution was used as an activator have the highest porosity. The porosity of the geopolymer mortar decreased more with increasing sodium hydroxide concentration than with increasing sodium silicate to sodium hydroxide ratio. The decrease in porosity of the geopolymer mortar was more pronounced with increasing sodium hydroxide concentration than with increasing sodium silicate to sodium hydroxide ratio.

The reduction in the ratio of water glass to sodium hydroxide and the reduction in the molar concentration of NaOH increase the mass and volume absorbency of the mortar. Mass absorption ranged from 9.3% to 12.6%. The results showed that

stężeniu molowym NaOH wynoszącym 12 M oraz większym stosunkiem szkła wodnego sodowego do roztworu NaOH. Wyniki badań nasiąkliwości są skorelowane z porowatością zapraw.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz wytrzymałości na zginanie próbek zapraw geopolimerowych.

Wyniki badań wykazały, że wytrzymałość zapraw geopolimerowych zależy od składu aktywatora. Największą wytrzymałością mechaniczną miała zaprawa Z9 zawierająca aktywator o największym stężeniu molowym wodorotlenku sodu wynoszącym 12M i największym stosunkiem krzemianu sodu do roztworu NaOH. Dla zaprawy Z9 średnia wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania wyniosła 61,67 MPa, a średnia wytrzymałość na zginanie 8,95 MPa. Najmniejszą wytrzymałością mechaniczną miała zaprawa Z1 zawierająca aktywator o najmniejszym stężeniu wodorotlenku sodu wynoszącym 4 M i najmniejszym stosunku krzemianu sodu do roztworu NaOH. Wytrzymałość na zginanie zaprawy Z1 po 28 dniach dojrzewania wynosiła 1,41 MPa, a na ściskanie 4,51 MPa. Zaprawy z aktywatorem o najmniejszym stężeniu molowym NaOH równym 4 mole/dm³ charakteryzowały się większym przyrostem wytrzymałości po 14 i 28 dniach, natomiast zaprawy ze spoiwem o większym stężeniu molowym 8M i 12 M wykazywały tylko nieznaczne zwiększenie wytrzymałości mechanicznej w tym czasie.

Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie beleczek zapraw geopolimerowych ze zwiększeniem ilości szkła wodnego w stosunku do roztworu wodorotlenku sodu zaobserwował również Posi (28). Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie dla betonu geopolimerowego odnotowano wraz ze zwiększeniem stosunku roztworu krzemianu sodu do wodorotlenku sodu, jednak przy stosunku krzemian sodu do roztworu NaOH powyżej wartości 1,5 nastąpił spadek wytrzymałości ze względu na problemy z urabialnością mieszanki. Po zwiększeniu stosunku aktywatora do spoiwa do wartości 2,2 następował dalszy wzrost wytrzymałości na ściskanie przy zwiększaniu stosunku krzemian sodu do NaOH do wartości 3 (28).

Według danych literaturowych zwiększenie zawartości krzemu powoduje spowolnienie procesu geopolimeryzacji, co skutkuje zmniejszeniem przyrostu wytrzymałości we wczesnym okresie dojrzewania (21). Według Thaarrini (29) wpływ zwiększania stosunku molowego SiO₂/Na₂O na wytrzymałość zaprawy geopolimerowej na ściskanie nie jest taki sam przy różnym stosunku Na₂SiO₃/NaOH. Największą wartość wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla stosunku roztworu Na₂SiO₃/NaOH równego 2,0. Wzrost wytrzymałości może być spowodowany zwiększeniem SiO₂ w roztworze alkalicznym. Zwiększenie stosunku Na₂SiO₃/NaOH do 2,5 spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie zwiększa się wraz ze zwiększeniem stężenia aktywatora alkalicznego, jednak równoczesny wzrost lepkości aktywatora utrudnia geopolimeryzację, co może powodować obniżenie wytrzymałości (25,31). Również w prezentowanej pracy uzyskano podobne zależności wytrzymałości od

the highest water absorption was exhibited by the geopolymer mortar with 4M NaOH solution and the sodium silicate to sodium silicate ratio of 1. Conversely, the lowest water absorption was observed in the geopolymer mortar using the activator solution with the highest molar concentration of NaOH, which was 12 M, and a higher sodium silicate to NaOH ratio. The results of the permeability tests are correlated with the porosity of the mortar.

Figs. 5 and 6 present the results of compressive and flexural strength tests for geopolymer mortar samples.

The results showed that the strength of geopolymer mortars depends on the activator composition. The Z9 mortar, which contained an activator with the highest molar concentration of sodium hydroxide at 12M and the highest ratio of sodium silicate to NaOH solution, was characterized by the highest mechanical strength. For Z9, the average compressive strength after 28 days of curing was 61.67 MPa, and the average flexural strength was 8.95 MPa. The Z1 mortar, which contained an activator with the lowest concentration of sodium hydroxide at 4 M and the lowest ratio of sodium silicate to NaOH solution, was characterized by the lowest mechanical strength. The flexural strength of mortar Z1 after 28 days of maturing was 1.41 MPa, and the compressive strength was 4.51 MPa. Mortars with the lowest NaOH molar concentration, equal to 4, activated with an activator, were characterized by a higher increase in strength after 14 and 28 days, while mortars with a binder with a higher molar concentration of 8M and 12M showed only a slight increase in mechanical strength during this period.

Increase in compressive and flexural strength of geopolymer beams with an increase in the amount of water glass in relation to sodium hydroxide solution was also observed by Posi (28). An increase in compressive strength for geopolymer concrete was observed with an increase in the ratio of sodium silicate to sodium hydroxide. However, when the ratio of sodium silicate to sodium hydroxide exceeded 1.5, there was a decrease in strength due to issues with the workability of the mixture. An additional increase in the activator-to-binder ratio to 2.2 resulted in further increases in compressive strength with an increase in the ratio of sodium silicate to NaOH up to 3 (28).

According to the literature, an increase in silicon content slows down the geopolimerization process, resulting in reduced strength development in the early curing stage (21). Thaarrini (29) indicated that the influence of increasing the molar ratio of SiO₂/Na₂O on the compressive strength of geopolymer mortar depends on the ratio of Na₂SiO₃/NaOH. The highest compressive strength was achieved at a Na₂SiO₃/NaOH ratio of 2.0. The increase in strength may be attributed to the higher SiO₂ content in the alkaline solution. Increasing the Na₂SiO₃/NaOH to 2.5 resulted in a decrease in compressive strength. Compressive strength increases as the concentration of the alkaline activator increases, but the simultaneous increase in the viscosity of the activator inhibits geopolimerization, which can lead to a reduction in strength (25,31). Also in the presented work, similar strength dependencies were obtained for the Na₂SiO₃/NaOH ratio, with an increase in the activator ratio from 1 to 2,

stosunku $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, ze wzrostem proporcji aktywatora od 1 do 2 zwiększała się wytrzymałość o około 20% , a przy proporcji od 2 do 3 o około 10%.

W pracy zastosowano największy stosunek szkła wodnego sodowego do roztworu NaOH równy 3, ponieważ przy większej zawartości krzemianu sodu występował problem z urabialnością mieszanki geopolimerowej.

Wytrzymałość na zginanie można określić w funkcji wytrzymałości na ściskanie według wzoru [1] (32)

$$f_t = k (f_c)^n \quad [1]$$

gdzie:

f_t - wytrzymałość na zginanie

f_c - wytrzymałości na ściskanie

k, n – stałe empiryczne

Zależność między wytrzymałością na ściskanie f_c , a wytrzymałością na zginanie f_t obliczono dla wszystkich wyników badań zapraw geopolimerowych i otrzymano funkcję:

$$f_t = 0,47(f_c)^{0,73} \quad [2]$$

Zależność między wytrzymałością na ściskanie f_c , a wytrzymałością na zginanie f_t przedstawiono na rys. 7.

Podobną zależnością zanotowano w przypadku wyników dla zapraw cementowych uzyskanych przez Ghrici i in. (33), którzy wyznaczyli stałą $k = 0,45$ $n = 0,7$, natomiast w przypadku zapraw geopolimerowych, w których zastosowano rozdrobnioną stłuczkę szklaną jako składnik spoiwa wyznaczono współczynnik $k = 2,4$, $n = 0,2$. Wytrzymałości na zginanie w tym przypadku była mniejsza, niż dla zapraw cementowych przy takim samym przedziale wytrzymałości na ściskanie. Mniejsze wartości wytrzymałości na zginanie przy wzroście wytrzymałości na ściskanie mogą być związane z kruchością geopolimeru (34). Natomiast wytrzymałość na rozciąganie i zginanie betonów geopolimerowych z popiołu lotnego i żużla wykazała większe wartości w porównaniu z tymi właściwościami dla betonów cementowych (35).

4. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że:

- porowatość zaprawy geopolimerowej zmniejsza się w większym stopniu ze zwiększeniem stężenia wodorotlenku sodu niż ze zwiększeniem proporcji szkła wodnego sodowego do roztworu wodorotlenku sodu;
- zwiększenie zawartość szkła wodnego sodowego w roztworze aktywatora w stosunku do roztworu wodorotlenku sodu oraz

where the strength increased by approximately 20%, and with a ratio from 2 to 3 by approximately 10%.

In this paper, the highest sodium silicate to NaOH solution ratio used was equal to 3 as the higher sodium silicate content caused issues with the workability of the geopolimer mixture.

Flexural strength can be determined as a function of compressive strength according to the formula [1] (32)

$$f_t = k (f_c)^n \quad [1]$$

where:

f_t – flexural strength

f_c – compressive strength

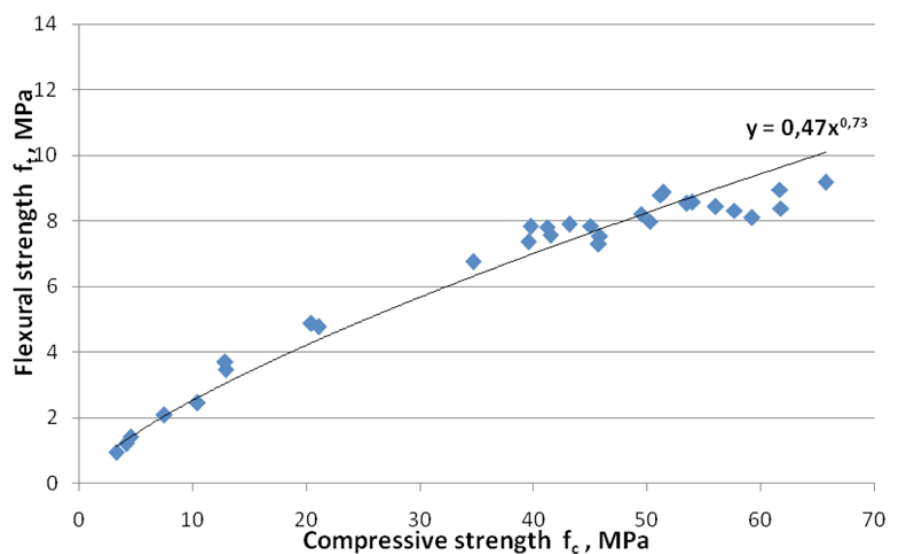
k, n – empirical constants

The relationship between compressive strength f_c and flexural strength f_t was calculated for all geopolimer mortar test results, resulting in the function:

$$f_t = 0,47(f_c)^{0,73} \quad [2]$$

The relationship between the compressive strength f_c and the flexural strength f_t is shown in Fig. 7.

Similar trends are observed in the results for cementitious mortars obtained by Ghrici et al. (33), who determined constants $k = 0.45$ and $n = 0.7$. In the case of geopolimer mortars where finely ground glass cullet was used as a binder component, the coefficient values were determined as $k = 2.4$ and $n = 0.2$. In this case, the flexural strength was lower than that of cement-based mortar within the same compressive strength range. The lower flexural strength values with increasing compressive strength may be related to the brittleness of the geopolimer (34). However, the tensile and flexural strengths of fly ash and slag-based geopolimer concretes showed higher values compared to these properties in cement concretes (35).



Rys. 7. Zależność wytrzymałości na zginanie od wytrzymałości na ściskanie zapraw geopolimerowych z metahaloizytem

Fig. 7. Relationship between flexural strength and compressive strength of geopolimer mortars with meta-halloysite

stężenia molowego NaOH powoduje zmniejszenie gęstości objętościowej oraz nasiąkliwości zaprawy geopolimerowej z metahaloizytu;

- wytrzymałość zapraw geopolimerowych zależy od składu aktywatora, zwiększenie stężenia molowego NaOH oraz proporcji krzemianu sodu do roztworu wodorotlenku sodu powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie badanych zapraw geopolimerowych;
- ze zwiększeniem proporcji aktywatora od 1 do 2 wytrzymałość zwiększała się o około 20% , a przy proporcji od 2 do 3 o około 10%.
- zależność wytrzymałości na zginania od wytrzymałości na ściskanie dla badanych zapraw geopolimerowych z metahaloizytem jest porównywalna z tą zależnością dla zapraw cementowych.

Literatura / References

1. K. Goryunova, Y. Gahramanli, V. Muradkhanli, P. Nadirov, Phosphate-activated geopolymers: advantages and application. *RCS Adv.* **13**, 30329 (2023) <https://doi.org/10.1039/d3ra05131e>
2. A. Stefańska, M. Łach, J. Mikuła, Geopolimery jako przykład zagospodarowania odpadów, w: Danielewska, A. Maciąg, M. (red), *Nowoczesne technologie XXI w. - przegląd, trendy i badania*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel, Lublin, s. 24-34, 2019.
3. S. Grzeszczyk, The truth about the geopolymers. *Cem. Wapno Beton* **26**(2), 101-108 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.2.7>
4. K. Brudny, M. Łach, A. Bąk, K. Pławecka, K. Korniejenko, Application of diatomite as a substitute for fly ash in foamed geopolymers. *J. Phys. Conf. Ser.* **2423**, 012028 (2023). <https://doi:10.1088/1742-6596/2423/1/012028>
5. Z.H. Zhang, H.J. Zhu, C.H. Zhoua, H. Wang, Geopolymer from kaolin in China: An overview. *Appl. Clay Sci.* **119**, 31-41 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.023>
6. P.Cong, Y.Cheng, Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. *J. Traffic Transp. Eng.* **8**(3), 283-314 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2021.03.004>
7. K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* **20**, 1261-1277 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>
8. M. Król, , T.Z. Błaszczczyński, Geopolimery w budownictwie, *Izolacje.* **5**, 38-43 (2013).
9. S. Sikora, K. Skowera, M. Hynowski, Z. Rusin, Formation of geopolymeric materials properties depending on the molar modules of SiO₂/Al₂O₃ and SiO₂/Na₂O, *Cem. Wapno Beton* **27**(2), 115-125 (2022). <https://doi.org/10.32047/cwb.2022.27.2.3>
10. K. Rajczyk, G. Janus, Microstructure and properties of geopolymers formed in the alkali activation process of fly ash. *Cem. Wapno Beton* **26**(4), 279-293 (2021). <https://doi.org/10.32047/cwb.2021.26.4.2>
11. P. Czapik, P. Szczur, Influence of cement by-pass dust on the properties of multi-component binders with granulated blast furnace slag. *XII Konferencja Dni Betonu*, s.679-705, Wisła 2023.
12. K.T. Nguyen, Y. H.Lee, J. Lee, N. Ahn, Acid Resistance and Curing Properties for Green Fly Ash-geopolymer Concrete, Acid Resistance and Curing Properties for Green Fly Ash-geopolymer Concrete. *J. Asian Arch. Build. Eng.* **12**(2) 317-322 (2013). <https://doi.org/10.3130/jaabe.12.317>

4. Conclusions

The results of the conducted research indicate that:

- the decrease in porosity of the geopolymer mortar was more pronounced with increasing sodium hydroxide concentration than with increasing sodium silicate to sodium hydroxide ratio;
- increasing the content of sodium water glass silicate in the activator solution relative to the NaOH solution reduces the volumetric density and water absorption of meta-halloysite-based geopolymer mortar;
- the strength of geopolymer mortars depends on the composition of the activator, the increase in the molar concentration of NaOH, and the ratio of sodium silicate to sodium hydroxide solution increases the compressive and bending strengths of the tested geopolymer mortars;
- with the increase in the activator ratio from 1 to 2, the strength increased by approximately 20%, and with a ratio from 2 to 3 by approximately 10%;
- the relationship between flexural strength and compressive strength for the investigated geopolymer mortars with meta-halloysite is comparable to that of cementitious mortars.

13. J. Kwasny, T.A. Aiken, M.N. Soutsos, J.A. McIntosh, D.J. Cleland, Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. *Constr. Build. Mater.* **166**, 537–553 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.129>
14. M.A.M. Ariffin, M.A.R. Bhutta, M.W. Hussin, M. Mohd Tahir, Nor Aziah, Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **43**, 80–86 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.018>
15. J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman, The potential use of geopolymer materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Miner Eng.* **12**(1), 75–91 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00121-6)
16. M. Król, T. Błaszczński, Ekobeton geopolimerowe. *Materiały Budowlane.* **495**, 23–26 (2013).
17. N. Ranjbar, S. Talebian, M. Mehrali, C. Künzel, Mechanisms of interfacial bond in steel and polypropylene fiber reinforced geopolymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **122**, 73–81 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.11.009>
18. M. Sitarz, Kształowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych, Praca doktorska. Politechnika Krakowska, Kraków, 2022.
19. B. Zhang, H. Guo, P. Yuan, Y. Li, Q. Wang, L. Deng, D. Liu, Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: Dependence of microstructures on precalcination. *Appl. Clay Sci.* **185**, 105375 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105375>
20. C. R. Kazea, T. Alomayrib, A. Hasanc, S. Tomed, G. L. Lecomte-Nanaf, J. Giogetti Deutou Nemaleue, H. K. Tchakoutea, E. Kamseue, U. C. Melo, H. Rahierg, Reaction kinetics and rheological behaviour of meta-halloysite based geopolymer cured at room temperature: Effect of thermal activation on physicochemical and microstructural properties. *Appl. Clay Sci.* **196**, 105773 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105773>
21. C. R. Kaze, S. B. K. Jiofack, Ö. Cengiz, T. S. Alomayri, A. Adesina, H. Rahier, Reactivity and mechanical performance of geopolymer binders from metakaolin/meta-halloysite blends. *Constr. Build. Mater.* **336**, 127546 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127546>
22. B. Zhang, P. Yuan, H. Guo, L. Deng, Y. Li, L. Li, Q. Wang, D. Liu, Effect of curing conditions on the microstructure and mechanical performance of geopolymers derived from nanosized tubular halloysite. *Constr. Build. Mater.* **268**, 121186 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121186>
23. C. R. Kaze, A. Nana, G. L. Lecomte-Nana, J.G. N. Deutou, E. Kamseu, U. Ch. Melo, F. Andreola, C. Leonelli, Thermal behaviour and microstructural evolution of meta kaolin and meta-halloysite-based geopolymer binders: a comparative study. *J. Therm. Anal. Calorimetry* **147**, 2055–2071 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10555-2>
24. B. Zhang, H. Guo, P. Yuan, L. Deng, X. Zhong, Y. Li, Q. Wang, D. Liu, Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: The role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration. *Cem. Concr. Comp.* **110**, 103601 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103601>
25. C.R. Kazea, H.K. Tchakoutea, T.T. Mbakopa, J.R. Macheb, E. Kamseub, U.Ch. Melo, C. Leonellic, H. Rahierd, Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Cameroon-meta-halloysite. *Ceram. Int.* **44**, 18499–18508 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.070>
26. E. Barrie, V. Cappuyns, E. Vassilieva, R. Adriaens, S. Hollanders, D. Garcés, C. Paredes, Y. Pontikes, J. Elsen, L. Machiels, Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador. *Appl. Clay Sci.* **109–110**, 95–106 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.025>
27. PN-EN 1015-10:2001” Metody badań zapraw do murów- Część 10: Określenie gęstości wysuszonej stwardniałej zaprawy”.
28. P. Posi, Ch. Teerachanwit, Ch. Tanutong, S. Limkamoltip, S. Lertnimoolchai, V. Sata, P. Chindaprasirt, Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight Block. *Mater. Des.* **52**, 580–586 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.001>
29. R. N. Thakur, S. Ghosh, Effect of mix compositions on compressive strength and microstructure of flay ash based geopolymer composites. *ARNP J. Eng. Appl. Sci.* **4**, 68–74 (2009).
30. J. Thaarrini, V. Ramasamy, Feasibility studies on compressive strength of Grodnu coal ash geopolymer mortar. *Period Polytech Civ Eng.* **59**(3), 373–9 (2015). <https://doi.org/10.3311/PPci.7696>
31. K. Gao, K.L. Lin, D.Y. Wang, Ch.L. Hwang, H.S. Shiu, Y.M. Chang, T.W. Cheng, Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **53**, 503–510 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>
32. A.M. Neville, Właściwości betonu (ISBN 978-83-61331-16-2), Edycja V, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2012.
33. M. Ghrici, S. Kenai, E. Meziane, Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural puzzolana. *Mater. Sci.* **41**, 6965–6972 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0227-0>
34. M. Cyr, R. Idir, T. Poinot, Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *J. Mater. Sci.* **47**, 2782–2797 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>
35. M. Sofi, J.S.J. van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey, Engineering properties of inorganic polymer concretes. *Cem. Concr. Res.* **37**, 251–257 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.008>