K. Mróz, B. Figiela, K. Korniejenko, Cement Wapno Beton, 29(3) (2024), 212-232
doi: https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.3.4

# Właściwości ogniowe i charakterystyka pianek geopolimerowych z wykorzystaniem popiołu lotnego i skały płonnej

# Fire performance and characterization of geopolymer foams using fly ash and coal gangue

**Katarzyna Mróz[1,*], Beata Figiela[2], Kinga Korniejenko[2]**

[1]Cracow University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials Engineering, 24 Warszawska Street, 31-155 Cracow, Poland

[2]Cracow University of Technology, Faculty of Materials Engineering and Physics, Department of Materials Engineering, 37 Jana Pawła II Street, 31-864 Cracow, Poland

*Corresponding author: K. Mróz, e-mail: katarzyna.mroz@pk.edu.pl

**Streszczenie**

W artykule przedstawiono spienione geopolimery jako skuteczne materiały termoizolacyjne dla budynków, odporne na wysokie temperatury. Omówiono metody wytwarzania porowatej mikrostruktury w geopolimerach, kładąc nacisk na zastosowanie środków spieniających, takich jak proszek aluminiowy. Prezentowane badania koncentrują się na opracowaniu pianek geopolimerowych z odpadów przemysłowych [popiołów lotnych i skały płonnej] o zwiększonej odporności termicznej i ogniowej przy zachowaniu wysokich właściwości mechanicznych. Nowością jest ocena tych pianek na średniej wielkości panelach [750 mm x 750 mm x grubość] i badanie ich odporności ogniowej poprzez kompleksowe badania, co odróżnia je od prezentowanych w literaturze, w której badane są materiały w mniejszej skali. Do przygotowania pianek geopolimerowych wykorzystano popiół lotny klasy F z elektrowni Skawina w Polsce oraz skały odpadowe z kopalni węgla KWK Wieczorek w Katowicach, Polska. Badania mają na celu wniesienie nowych informacji na temat zachowania się pianek geopolimerowych w warunkach pożaru według scenariusza ISO 834-1, co może otworzyć drogę do ich potencjalnych zastosowań jako panele izolacyjne termicznie w budynkach. Przedstawiono i omówiono wyniki badań odporności ogniowej, oceny właściwości mechanicznych po pożarze, obserwacje SEM, analizę EDS, analizę XRD oraz efekty starzenia. Podczas gdy spienione geopolimery wykazują trwałość i odporność ogniową, zwrócono uwagę na zmiany ich właściwości mechanicznych i mikrostruktury w wyniku ekspozycji na ogień. Badania podkreślają potencjał wykorzystania pianek geopolimerowych jako zrównoważonego rozwiązania do izolacji termicznej w budownictwie, otwierając drogę do dalszych badań i zastosowań w branży budowlanej.

**Słowa kluczowe:** geopolimery, spieniony geopolimer, odporność ogniowa, popiół lotny, skała płonna, właściwości mechaniczne

**Summary**

The paper introduces foamed geopolymers as effective thermal insulation materials for buildings, with the ability to withstand high temperatures. The production methods for achieving a porous microstructure in geopolymers are discussed, emphasizing the use of foaming agents like aluminium powder. The presented research focuses on developing geopolymer foams from industrial waste materials [fly ash and coal gangue] with enhanced thermal and fire resistance while maintaining robust mechanical properties. The novelty lies in evaluating these foams at a medium-sized panel scale [750 mm x 750 mm x thickness] and assessing their fire resistance through comprehensive tests, differentiating it from existing literature that primarily explores smaller-scale materials. Class F fly ash from Skawina power plant, Poland and waste rock from coal mining KWK Wieczorek, Katowice, Poland were used for preparation of geopolymer foam. The research aims to contribute insights into the fire performance of geopolymer foams under ISO 834-1 fire scenario, paving the way for potential applications as thermal insulation panels in building facilities. Results from fire exposure tests, post-fire mechanical property assessments, SEM observations, EDS analyses, XRD analyses, as well as ageing effects are presented and discussed. While foamed geopolymers demonstrate resilience and fire resistance, variations in their mechanical properties and microstructure due to fire exposure are highlighted. The research underlines the potential of employing geopolymer foams as a sustainable solution for thermal insulation in construction, opening up further exploration and application in the construction industry.

**Keywords:** geopolymers, foamed geopolymer, fire resistance, fly ash, coal gangue, mechanical properties

## 1. Wprowadzenie

Geopolimery budzą coraz większe zainteresowanie naukowców, szczególnie z punktu widzenia panującego od kilku lat trendu zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Materiały geopolimerowe są rozważane głównie w celu zastąpienia cementu portlandzkiego, którego długotrwałe stosowanie doprowadziło do powstania problemów środowiskowych, związanych z wysokim śladem węglowym (1-3). Geopolimery są przyjazne dla środowiska w porównaniu do konwencjonalnego cementu, a ich produkcja powoduje około 6-9 krotnie mniejszą emisję $CO_2$ do atmosfery (4-6).

Rosnące zainteresowanie, a tym samym ciągłe badania nad geopolimerami, pozwalają na dokonywanie różnych modyfikacji mikrostruktury, co wpływa na możliwości zastosowania tych materiałów, zarówno w budownictwie, transporcie, jak i akustyce (7,8). Geopolimery charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi (9), w tym wytrzymałością na ściskanie, ognioodpornością, odpornością na korozję oraz zdolnością wiązania metali ciężkich (10-14). Właściwości te predysponują materiały geopolimerowe do zastosowań w budownictwie, do immobilizacji materiałów niebezpiecznych lub zabezpieczania składowisk odpadów (15). Jednym z ograniczeń szerokiego zastosowania geopolimerów jest ich niska odporność na kruche pękanie (16). Problem ten jest jednak intensywnie monitorowany poprzez prowadzenie badań z dodatkiem zarówno krótkich, jak i długich włókien zapobiegających pękaniu (17,18). Co więcej, włączenie dodatków stwarza możliwości wykorzystania geopolimerów w technologiach addytywnych. Dodanie włókien zmienia ich zachowanie z kruchego na bardziej plastyczne, co jest szczególnie korzystne w zastosowaniach takich jak drukowanie 3D, gdzie niezbędna jest zwiększona elastyczność i plastyczność materiału (19). Materiały termoizolacyjne charakteryzują się niską gęstością, dobrą przewodnością cieplną i ograniczeniami wynikającymi z pogorszonej pracy w wysokiej temperaturze, ze względu na ich topnienie lub niską ognioodporność. Rozwiązaniem tych ograniczeń mogą być spienione geopolimery. Ich unikalne właściwości pozwalają na wykorzystanie ich jako izolacji termicznej budynków, która wyróżnia się zdolnością do pracy w wysokiej temperaturze. Geopolimery poddane działaniu temperatury powyżej 800°C, zmieniają się w materiał podobny do ceramiki (20).

Badania eksperymentalne mające na celu uzyskanie porowatej mikrostruktury w geopolimerach prowadzone są od dwóch dekad. Obecnie wiadomo, że spienianie matrycy geopolimerowej jest możliwe za pomocą kilku metod, na przykład mechanicznego spieniania środkami powierzchniowo czynnymi (21), żelowania (22) lub spieniania chemicznego. Środki spieniające dodawane do matrycy reagują z jej składnikami chemicznymi, uwalniając tlen, co powoduje wzrost objętości masy geopolimerowej w formach i powstawanie pustek wypełnionych powietrzem (23-25). Najczęściej stosowanymi środkami spieniającymi są proszek aluminiowy, nadtlenek wodoru o różnym stężeniu lub tlenek cynku (26,27).

W ostatnich latach przeprowadzono szeroko zakrojone badania nad zachowaniem termicznym pianek geopolimerowych pod wpływem wysokich temperatur lub ognia.

## 1. Introduction

Geopolymers arouse the growing interest of scientists, especially from the point of view of the trend towards sustainable development and environmental protection, which has been current for several years. Geopolymer materials are considered mainly to replace Portland cement, the long-term use of which has led to a high carbon footprint and environmental problems (1–3)material and environmental research fields as a toolkit alternative to traditional Portland cement in specific applications. This paper presents a comparative review on silico-aluminophosphate (SAP. Geopolymers are environmentally friendly compared to conventional cement, and their production produces approx. 6-9 times lower $CO_2$ emissions into the atmosphere (4–6).

Growing interest, and thus continuous research on geopolymers, allow for various modifications of the microstructure, which affects the potential applications of these materials, both in construction, transport and acoustics (7,8). Geopolymers are characterized by good mechanical properties (9), including compressive strength, fire resistance, corrosion resistance, and binding of heavy metal elements (10–14). These properties predispose geopolymer materials to construction applications, immobilization of hazardous materials or securing waste landfills (15). One of the limitations of the wide-scale use of geopolymers is their low cracking resistance (16). However, this problem is being intensively monitored through experiments with the addition of both short and long fibres to prevent brittleness (17,18). Furthermore, the inclusion of additives provides opportunities for the use of geopolymers in additive technologies. The addition of fibres alters their behaviour from brittle to more ductile, which is especially beneficial in applications such as 3D printing where increased flexibility and ductility of material is essential (19).

Thermal insulation materials are characterized by low density, good thermal conductivity and limits resulting from the temperatures at which they can operate due to their melting at elevated temperatures or low fire resistance. Foamed geopolymers can be a solution to this limitation. Their unique properties make it possible to use them as thermal insulation for buildings, which is distinguished by their ability to defend against high temperatures. Geopolymers subjected to high temperatures - above 800°C, change into a material similar to ceramics (20).

The experimental campaigns towards reaching the porous microstructure in geopolymers have been carried out for two decades. Nowadays, it is well known that foaming of geopolymer matrix is possible through several methods, for instance, mechanical foaming with surfactants (21), gel casting (22) or chemical foaming. The foaming agents added to the matrix react with its chemical components, releasing oxygen, resulting in an increase in the volume of the geopolymer mass in the mould and the formation of air-filled voids (23–25). The most commonly used blowing agents are aluminium powder, hydrogen peroxide of various concentrations or zinc oxide (26,27).

Sitarz i in. (28) badali wpływ ogrzewania do 1000°C pianek geopolimerowych na bazie odpadów z kopalni Wieczorek, wytwarzanych mieszaną metodą spieniania: proszek aluminiowy i 36% nadtlenek wodoru. Badania wykazały stabilność właściwości mechanicznych do 600°C, po przekroczeniu tej temperatury następowało zeszklenie i zagęszczenie matrycy, co skutkowało wzrostem wytrzymałości mechanicznej. Podobne wnioski można wyciągnąć z badań, w których jako środek spieniający zastosowano 36% nadtlenek wodoru (20). Wytrzymałość na ściskanie wzrasta prawie 4-krotnie do temperatury 800°C, przy dalszym ogrzewaniu do 1100°C spada, ale wartość ta jest nadal o ponad 100% wyższa niż w przypadku pianek GP pracujących w temperaturze otoczenia [20°C].

Odnosząc się do testów ogniowych w warunkach pożarowych, które zostały przeprowadzone na piankach geopolimerowych w skali technicznej, można wymienić tylko kilka. W 2014 r. Rickard i Riessen (29) przedstawili wyniki badań małych płyt o wymiarach 290 x 290 x 50 mm wykonanych ze spienionych i niespienionych geopolimerów na bazie popiołu lotnego, poddanych działaniu standardowych warunków pożarowych ISO-834. Badacze podkreślają, że materiały o porowatej strukturze, dzięki zmniejszonej przewodności cieplnej [λ = 0,3 W/mK], wykazują zwiększoną zdolność izolacyjną podczas ekspozycji na wysoką temperaturę. Niemniej jednak w badaniu tym zauważono, że próbki niespienione wykazują lepsze właściwości przeciwpożarowe pod względem wymiany ciepła ze względu na podwyższoną zawartość wody, co skutkuje osiągnięciem wyższego stosunku uwodnionej fazy geopolimerowej.

W 2020 r. Miltiadis i in. (30) przedstawili wyniki badań ogniowych małych płyt geopolimerowych na bazie miedzi i żużla o wymiarach 150 x 150 x 30 $mm^3$ zamocowanych do płyt betonowych o wymiarach 150 x 150 x 100 $mm^3$. Gęstość badanego kompozytu geopolimerowego została zmniejszona na dwa sposoby: (i) przez dodanie wermikulitu [GeoVer] oraz (ii) przez dodanie proszku aluminiowego [GeoAl] do masy geopolimerowej. Małe płyty zostały poddane jednostronnemu ogrzewaniu zgodnie ze scenariuszem pożarowym ISO-834 od strony geopolimeru. Zbadano wzrost temperatury w warstwie pośredniej między geopolimerem a betonem. Autorzy stwierdzili, że oba kompozyty wykazują doskonałą odporność ogniową bez przekraczania temperatury 180 ° C na tylnej stronie warstwy geopolimeru podczas 120 minut ekspozycji na ogień.

W 2022 r. Le i in. (31) przedstawili badania odporności ogniowej geopolimeru na bazie metakaolinu spienionego przy użyciu proszku aluminiowego. Małe płyty o powierzchni 500 x 500 $mm^2$ i grubości 10, 15 i 20 mm zostały przetestowane w warunkach pożaru ISO-384. Odporność ogniowa została zbadana poprzez pomiar wzrostu temperatury po stronie nienagrzewanej. Podobnie jak w przypadku (29), podkreślono, że spieniony geopolimer, dzięki niskiej przewodności cieplnej, wykazuje wysoką odporność ogniową.

Jak podkreślono w cytowanych pracach, opracowane spienione geopolimery nie wykazują podatności na odpryskiwanie wywołane pożarem, które zwykle występuje w kompozytach na bazie cemen-

In recent years, extensive research has been conducted on the thermal behaviour of geopolymer foams when exposed to high temperatures or fire.

Sitarz et al. (28) studied the effect of heating up to 1000°C geopolymer foams based on Wieczorek mine tailings, produced using a mixed method of foaming: aluminium powder and 36% hydrogen peroxide. The tests showed the stability of mechanical properties up to 600°C, after exceeding this temperature, the matrix was vitrified and densified, which increased in mechanical strength. Similar conclusions can be drawn from studies in which 36% hydrogen peroxide was used as a foaming agent (20). The compressive strength increases almost 4 times to the temperature of 800°C, with further heating up to 1100°C it decreases, but this value is still over 100% higher than in the case of GP foams operating at ambient temperature [20°C].

Referring to the fire tests under standard fire conditions that have been carried out on geopolymer foams only a few can be acknowledged.

In 2014, Rickard and Riessen (29) presented the results on solid and foamed fly-ash-based geopolymers small slabs of 290 x 290 x 50 mm in size, exposed to cellulosic ISO-834 fire conditions. Researchers highlight that the porous structured materials owing to their reduced thermal conductivity [λ = 0.3 W/mK], present enhanced insulating ability during high-temperature exposure. Nevertheless, this investigation noted that solid samples exhibit better fire performances in terms of heat transfer due to their elevated water content which results in achieving a higher ratio of hydrated geopolymer phase.

In 2020, Miltiadis, et al. (30) presented the fire performance on small geopolymer copper-slag-based slabs of 150 x 150 x 30 $mm^3$ anchored to the concrete element of 150 x 150 x 100 $mm^3$ in size. The density of the tested geopolymer composite was reduced in two ways: (i) by the addition of vermiculite [GeoVer] and (ii) by the addition of aluminum powder [GeoAl] into the geopolymer paste. The small slabs were exposed to one-side heating with ISO-834 fire scenario. The increase of temperature in the interface layer between geopolymer and concrete has been tested. The authors have found that both composites present excellent fire performance without exceeding the temperature of 180 °C on the backward side of the geopolymer layer during 120 minutes of fire exposure.

In 2022, Le, et al. (31with a focus on the fire resistance performance when using polystyrene as the base layer. The main purpose is to define the influence of porosity on the physical properties and consequently to find applications and effectiveness of geopolymers. In this study, lightweight materials are obtained through a process called geopolymerization. Foaming was done by adding aluminum powder at the end of the geopolymer mortar preparation. The interaction between the aluminum powder and the alkaline solution (used for the binder during the mixing process) presented fire resistance tests for metakaolin-based geopolymer foamed with the use of aluminium powder. The small slabs of 500 x 500 $mm^2$ in surface and 10, 15, and 20 mm in thickness were tested

tu (32,33). Jest to jedna z głównych przesłanek do opracowania kompozytów na bazie geopolimerów jako warstw ogniochronnych.

Opierając się na tych założeniach, celem badań jest opracowanie pianek geopolimerowych z wykorzystaniem odpadów przemysłowych [popiołów lotnych i skały płonnej] o wysokich właściwościach użytkowych, w szczególności pod względem odporności termicznej i ogniowej, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych.

Innowacyjność poniższych badań polega na potencjalnym wykorzystaniu pianek geopolimerowych jako paneli termoizolacyjnych dla obiektów budowlanych. Zgodnie z literaturą, testy odporności ogniowej spienionych geopolimerów są ograniczone tylko do skali materiałowej. Niniejsza kampania eksperymentalna przedstawia kompleksową ocenę ogniową pianek geopolimerowych przeprowadzoną na średniej wielkości panelach o wymiarach 750 mm x 750 mm i grubości do 50 mm.

## 2. Zakres badań

Testy zostały przeprowadzone na płytach w skali technicznej pod kątem ich zachowania w warunkach pożaru. Standardowe właściwości pianek zostały omówione w poprzednich artykułach (34,35), a także ich resztkowe właściwości mechaniczne po ekspozycji na wysoką temperaturę [do 1000 °C] (20,28). W poniższych akapitach przedstawiono szczegółowo materiały, produkcję próbek i metody badań.

### 2.1. Materia*ły*

Materiałami stosowanymi do produkcji spienionych płyt termoizolacyjnych są popiół lotny klasy F [Elektrownia Skawina, Polska] oraz skała płonna z górnictwa węgla kamiennego [KWK Wieczorek, Katowice, Polska].

Skład chemiczny popiołu lotnego i skały płonnej przedstawiono w tabeli 1. Analiza chemiczna została wykonana techniką XRF [spektrometr fluorescencji rentgenowskiej Shimadzu EDX-7200].

Skała twarda została najpierw specjalnie przygotowana: pokruszona, zmielona i kalcynowana w temperaturze 700°C przez 24 h. Oba sproszkowane materiały zostały zbadane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PANanalitycal Almelo w celu sprawdzenia obecności faz mineralnych [Tabela 2]. Uzyskany dyfraktogram przeanalizowano przy użyciu oprogramowania High Score Plus. Oba materiały zawierają kwarc w ilości 50% i 37% odpowiednio dla popiołu lotnego i skały płonnej. Większą różnicę obserwuje się w obecności innych składników mineralogicznych [Rys. 1]. Popiół lotny zawiera również: mulit - 45,4%, anhydryt - 2,5% i hematyt - 2%, natomiast materiał z kopalni Wieczorek zawiera: kaolinit - 31,7%, illit - 15,5 % i muskowit - 15,3%.

Rozkład wielkości cząstek popiołu lotnego i skały płonnej został przeanalizowany przy użyciu analizatora Anton-Paar PSA 1190LD. Przedstawione na wykresie wartości są wynikami trzech pomiarów dla każdego materiału przeprowadzonych w ciekłym ośrodku dyspersyjnym metodą dyfrakcji laserowej [rys. 2].

under ISO-384 fire conditions. The fire resistance was examined by measuring the increase in temperature on the unexposed side. Similarly to (29), they highlighted that foamed geopolymer, by possessing its low thermal conductivity, presents high fire resistance.

As highlighted in cited works, the developed foamed geopolymers do not present their susceptibility to fire-induced spalling that commonly occurs in cement-based composites (32,33the analysis of the recorded sound from the furnace chamber is used. The spalling intensity was determined based on signal amplitude analysis. Investigation of sound records showed that the character of spalling can be categorized by a well-defined frequency value. Based on the analysis of the Fast Fourier Transform (FFT). This is one of the main premises for developing geopolymer-based composites as fire-protective layers.

Based on these assumptions, the objective of the research is to develop geopolymer foams using industrial waste materials [fly ash and coal gangue] with high-performance properties, particularly in terms of thermal and fire resistance, while maintaining good mechanical properties.

The novelty of the following investigations lies in the potential use of geopolymer foams as a thermal insulation panel for building facilities. According to the literature, the fire performance tests on foamed geopolymer are limited only to the material scale. This experimental campaign presents the complex fire assessment of the geopolymer foams carried out on medium-sized panels of 750 mm x 750 mm x thickness up to 50 mm.

## 2. Scope of experiment

The tests have been carried out on slabs at a technical scale for their behaviour under fire conditions. The standard properties of the foams are discussed in previous papers (34,35), as well as their residual mechanical properties at elevated temperatures [up to 1000°C] (20,28). In the following paragraphs the materials, sample manufacturing and testing methods are presented in detail.

### *2.1. Materials*

The materials used for the production of foamed thermal insulation boards are class F fly ash [Skawina power plant, Poland] and waste rock from hard coal mining [KWK Wieczorek, Katowice, Poland].

Chemical composition of fly ash and coal gangue are presented in Table 1. Chemical analysis has been performed by XRF technique [Shimadzu EDX-7200 fluorescence spectrometer].

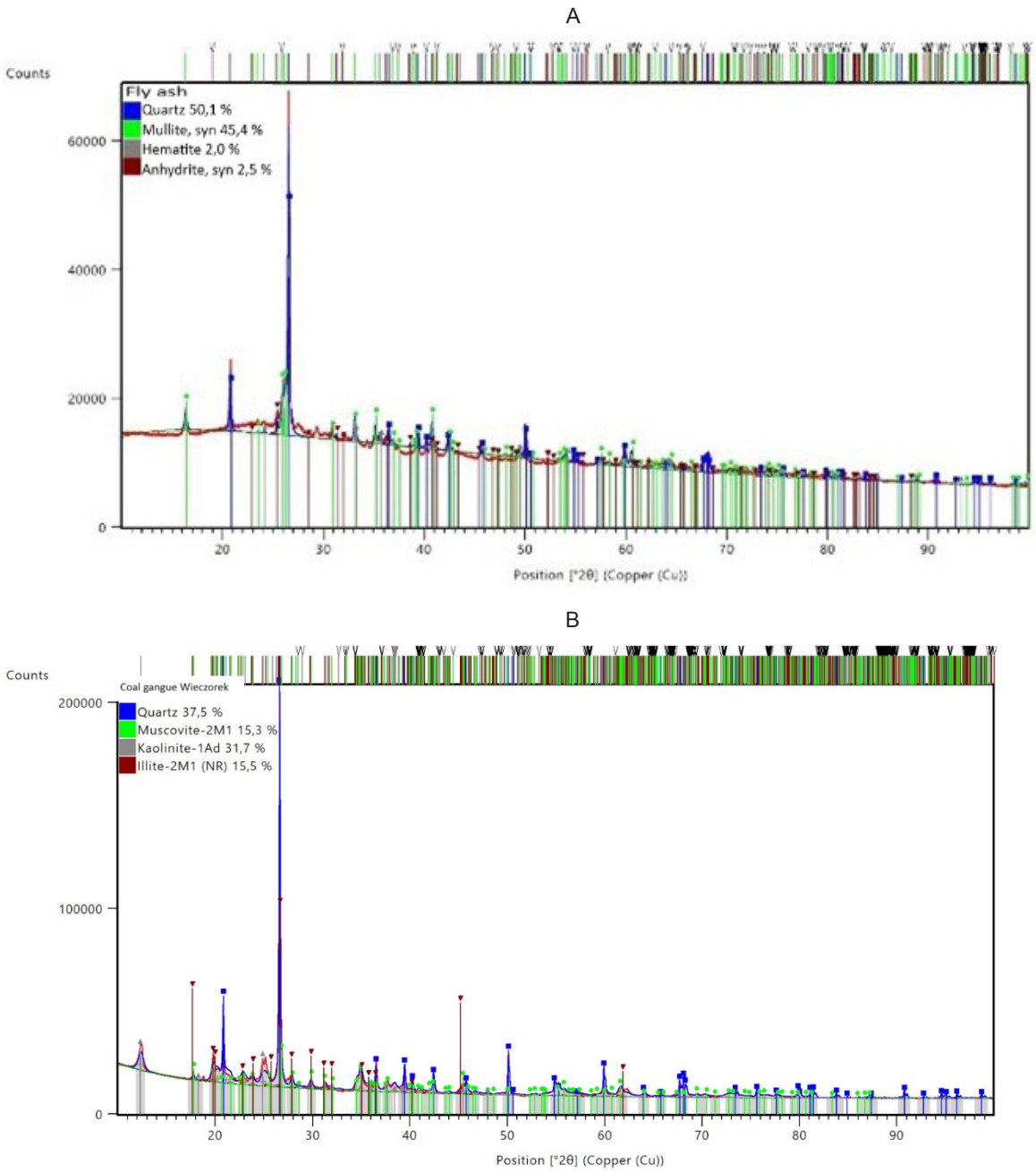
The hard rock was first specially prepared: crushed, milled and calcined at a temperature of 700°C, for 24 h. Both powdered materials were investigated using PANanalitycal Almelo X-ray diffractometer, to test the presence of mineral phases [Table 2]. The obtained diffractogram was analysed using the High Score Plus software. Both materials contain quartz in the amount of 50% and 37% for fly ash and coal gangue in respect to the total mass of crystalline phases. The larger difference is observed in

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW LOTNYCH I SKAŁY PŁONNEJ [WIECZOREK] STOSOWANYCH DO MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH AND COAL GANGUE [WIECZOREK] USED FOR GEOPOLYMER MIXES

| Próbka / Sample | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $K_2O$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Popiół lotny / Fly ash | 52% | 27% | 3.3% | 7% | 3.8% | - |
| Skała płona Wieczorek / Wieczorek gaunge | 63% | 23% | 2.5% | 4.6% | - | 1.8% |




Rys. 1. Dyfraktogramy uzyskane dla surowców: popiół lotny (A), skała płonna (B).

Fig. 1. Diffractograms obtained for the raw materials: fly ash (A), coal gangue (B).

Popiół lotny i skała płonna po obróbce mechanicznej mają podobny rozkład wielkości cząstek. Zakres wielkości dla tych dwóch materiałów wynosi od 0,04 μm do około 112 μm. Średnia wielkość cząstek popiołu lotnego wynosi 19 μm, podczas gdy dla skały płonnej wartość ta wynosi 22 μm.

the presence of other mineralogical components, [Fig. 1]. Fly ash contains also: mullite – 45 %, anhydrite – 2 %, and hematite – 2 %, whereas Wieczorek mine material contains: kaolinite – 32 %, illite – 16 % and muscovite – 15 % in respect to the total mass of crystalline phases.

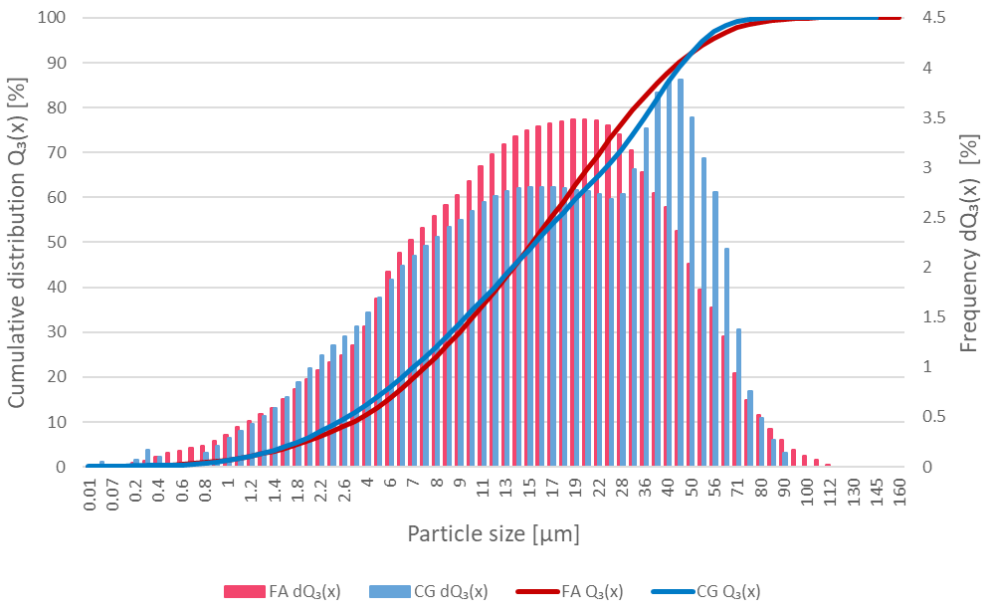
Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY POPIOŁÓW LOTNYCH I SKAŁY PŁONNEJ [WIECZOREK] STOSOWANYCH DO MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH

MINERALOGICAL COMPOSITION OF FLY ASH AND COAL GANGUE USED FOR GEOPOLYMER MIXES [EXCLUDING amorphous compounds]

| Materiał / Tested material | Phase | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kwarc / Quartz | Muskowit / Muscovite | Kaolinit / Kaolinite | Illit / Illite | Mullit / Mullite | Hematyt / Hematite | Anhydryt / Anhydrite |
| Popiół lotny / Fly ash | 50% | - | - | - | 45% | 2% | 3% |
| Skała płona Wieczorek Wieczorek gaunge | 37% | 15% | 32% | 16% | - | - | - |

Cząstki popiołu lotnego o wielkości 13 µm stanowią 50% objętości badanego materiału. D90 dla tego materiału wynosi 41,5 µm. Podobne rozmiary charakteryzują proszek ze skały płonnej, poddany wcześniej procesowi kruszenia i mielenia. D50 wynosi 14,6 µm, natomiast D90 49,9 µm.




Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek popiołu lotnego i zmielonej skały płonnej.

Fig. 2. Particle size distribution of fly ash and ground coal gangue.

Kolejnym etapem przygotowania spienionej płyty geopolimerowej było przygotowanie 10M roztworu wodorotlenku sodu z krzemianem sodu R:145 [moduł molowy 2,5, gęstość 1,45g/ cm$^3$]. Płatki wodorotlenku sodu [PCC ROKITA SA, Polska] mieszano z wodą wodociągową aż do ich rozpuszczenia, a następnie do mieszaniny w zlewce laboratoryjnej dodawano również krzemian sodu [CHEMI KAM sp. z. o. o., Polska] w stosunku 1:2,5. Roztwór pozostawiono na 24h w celu ustabilizowania struktury. Pierwszym krokiem w prawidłowym przygotowaniu spienionej płyty geopolimerowej było odważenie odpowiednich ilości składników. Suche składniki: materiał bazowy [odpowiednio popiół lotny/materiał z kopalni Wieczorek] i piasek połączono z roztworem w stosunku ciecz-ciało stałe [L/S] wynoszącym 0,4 i wymieszano za pomocą elektrycznego mieszadła do zapraw, rysunek 3A.

Po około 10 minutach mieszania dodano środki spieniające i stabilizator hydroksyetylocelulozę [Glentham Life Sciences, Wielka Brytania] i wymieszano w celu uzyskania wymaganej urabialności mieszaniny. Środkami spieniającymi użytymi do przygotowania próbek były 35% nadtlenek wodoru [Grupa Azoty, Puławy, Polska] i proszek aluminiowy [R&G GmbH]). Skład mieszanin podano w Tabeli 3. Otrzymane mieszanki odlewano do form o następujących wymiarach: 750 mm x 750 mm x wysokość 100 mm, rysunek 3B. Mieszankę wlano do form, aby uzyskać grubość płyty przed spienianiem 20 mm. Po spienieniu płyty zwiększyły swoją grubość do około 40 - 45 mm. Płyty utwardzano w piecu laboratoryjnym w temperaturze 75 °C przez 24 godziny. Po tym czasie zostały one wyjęte z formy i sezonowane przez 28 dni w celu przeprowadzenia testów ogniowych, rysunek 3C.

Particle size distribution of fly ash and ground coal gangue were analysed using Anton-Paar PSA 1190LD analyser. Presented values in the graph are the results of three measurements for each material carried out in a liquid dispersion medium by laser diffraction [Fig. 2].

Fly ash and coal gangue after mechanical processing have similar particle size distribution. The size range for these two materials is from 0.04 µm to approximately 112 µm. The average particle size of fly ash is 19 µm, while for coal gangue this value is 22 µm.

Fly ash particles with a size of 13 µm constitute 50% of the volume of the tested material. D90 for this material is 41.5 µm. Similar sizes characterize the powder of gangue rock, previously subjected to the crushing and grinding process. D50 is 14.6 µm, while D90 is 49.9 µm.

The next step to prepare a geopolymer foamed slab was the preparation of 10M sodium hydroxide solution with sodium silicate R:145 [molar module 2.5, density 1.45g/ cm$^3$]. Sodium hydroxide flakes [PCC ROKITA SA, Poland] were mixed with tap water until the flakes dissolved, and after that, the sodium silicate [CHEMI KAM sp. z. o. o., Poland] was also added to the mixture in a labo-

### 2.2. Metody badań

Do przeprowadzenia badań ogniowych wykorzystano piec Dragon opracowany na Politechnice Krakowskiej według (36). Składa się on ze stalowego płaszcza i wewnętrznej okładziny z komorą zbudowaną z twardych ognioodpornych płyt ceramicznych i cegieł szamotowych. Otwór pieca stanowi poziome okno w górnej części o wymiarach 600 x 600 mm, w którym powierzchnia próbki może być narażona na bezpośrednie działanie ognia. Piec posiada dwie rury wentylacyjne o średnicy 120 mm z regulatorami ciągu. Piec został szczegółowo opisany w (37). Podczas badania ogniowego płyta o wymiarach 750 mm x 750 mm x grubość jest umieszczona poziomo na piecu i podparta na krawędziach. Rozwój temperatury w komorze pieca w ramach prezentowanych badań jest zgodny ze scenariuszem pożaru ISO 834-1 (38). Przyrost temperatury jest kontrolowany przez manualne sterowanie palnikiem gazowym o mocy 140 kW. Czas trwania badania został ustalony na 60 minut. Po tym czasie, palnik gazowy został wyłączony.

Przed badaniem, na górnej części płyty zainstalowano trzy termopary typu K w celu monitorowania wzrostu temperatury po stronie nieogrzewanej. Dla każdej zaprojektowanej mieszanki [GP na bazie popiołu lotnego i skały płonnej] wyprodukowano jedną płytę. Płyty zostały zbadane w warunkach pożaru w wieku od 28 do 30 dni. Powtarzalność obciążenia ogniowego i pomiarów została wcześniej udowodniona w (32).

**W czasie badania ogniowego** przeprowadzano następujące obserwacje:

a) Monitorowanie nośności płyty - definiowanej jako zdolność do przenoszenia obciążenia od samej płyty [mierzonego w czasie] w czasie, po którym płyta ulega zapadnięciu.
b) Monitorowanie szczelności płyt - definiowanej jako zdolność [mierzona w czasie] do utrzymywania płomieni tylko po stronie poddanej działaniu ognia. Gdy płomienie zostaną zaobserwowane po stronie nienagrzewanej, integralność płyty przyjmuje się za utraconą.
c) Rejestrowanie wzrostu temperatury na nieeksponowanej powierzchni - w celu określenia izolacyjności płyty, zdefiniowanej jako wzrost średniej temperatury [z 3 pomiarów] po stronie nieogrzewanej o 140 °C w porównaniu do temperatury początkowej.

Aby ułatwić analizę zebranych wyników, zdjęcia nieogrzewanej powierzchni były wykonywane aparatem cyfrowym w odstępach 5-minutowych podczas ekspozycji na ogień.

ratory beaker in a ratio of 1:2.5. The solution was left for 24h to stabilize the structure. The first step in the proper preparation of the foamed geopolymer slab was to weigh the appropriate amounts of ingredients. Dry ingredients: base material [fly ash/material from the Wieczorek mine, respectively] and sand were combined with the solution in a liquid-to-solid [L/S] ratio of 0.4, and mixed with an electric mortar mixer, Figure 3A. After about 10 minutes of mixing, the foaming agents and the stabilizer hydroxyethyl cellulose [Glentham Life Sciences, UK] were added and mixed to obtain the demanded workability of the mix. The foaming agents used to prepare the samples were 35% hydrogen peroxide [Grupa Azoty, Puławy, Poland] and aluminium powder [R&G GmbH]). The compositions of the mixes are given in Table 3. The mixtures obtained were cast into moulds with the following dimensions: 750 mm x 750 mm x height of 100 mm, Figure 3B. The mix was poured into moulds to obtain the thickness of the slab before foaming as 20 mm. After the foaming processes took place, the slabs expanded in thickness to ca. 40 – 45 mm. The boards were cured in a laboratory oven at 75 °C for 24 hours. After this time, they were demoulded and seasoned for 28 days to carry out the fire tests, Figure 3C.

### 2.2. Testing methods

To perform a fire test, the Dragon furnace developed at Cracow University of Technology, according to (36], has been used. It is made of steel shell and internal lining with the chamber volume built with hard fireproof ceramic boards and chamotte bricks. The furnace opening is a horizontal window on the top of 600 x 600 mm in size. As a result, such an area of sample can be exposed to direct fire action. The furnace has two ventilation pipes 120 mm in diameter with draft regulators. The furnace is described in detail in (37).

During the fire test, the slab specimen of 750 mm x 750 mm x thickness is placed horizontally on the top of the furnace and supported on the edges of the specimen.

The temperature development in the furnace chamber within the presented tests follows the standard fire scenario ISO 834-1 (38). The temperature development is driven by manual control of the 140 kW capacity gas burner. The tests have been set to last 60 minutes. After this time, the burner was switched off manually.

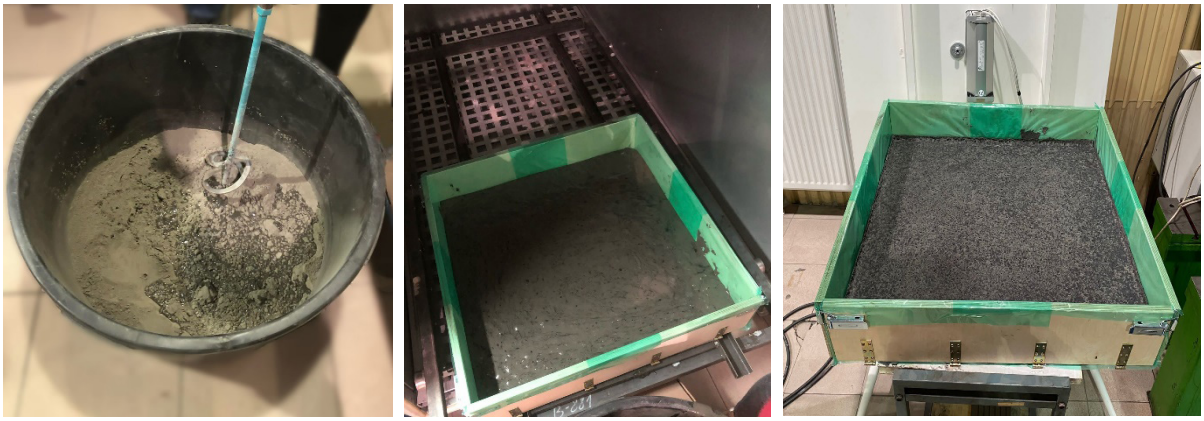
Before the tests, three thermocouples of type K are installed on the top of the slab to monitor the temperature increase on the unexposed side during fire exposure.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH NA BAZIE POPIOŁU LOTNEGO I SKAŁY PŁONNEJ

COMPOSITION OF FLY ASH AND COAL GANGUE-BASED GEOPOLYMER MIXES

| Materiał / Material | Prekursor: popiół lotny lub skała płona Precursor: fly ash or coal gangue | Piasek Sand | Aktywator alkaliczny Alkaline activator | Czynnik spieniający Foaming agents | | Stabilizator Stabilizer |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Proszek aluminiowy Aluminium powder | Nadtlenek wodoru Hydrogen peroxide | |
| Udział, % masowy / Amount, % by mass | 100 | 4 | 40 | 0.1 | 2.3 | 0.2 |



A B C

Rys. 3. Przygotowanie spienionych paneli geopolimerowych: mieszanie składników [A], formowanie, przed dojrzewaniem w suszarce laboratoryjnej [B] i panel po 24 godzinach dojrzewania [C].

Fig. 3. Preparation of foamed geopolymer panels: mixing [A], casting, before curing in laboratory dryer [B] and hardened panel after 24 hours of curing [C]..

Dodatkowo podczas ekspozycji na ogień monitorowano występowanie gorących kropel i dymów. Obserwacje te zaplanowano w celu oceny odporności ogniowej wytworzonej płyty w skali technicznej, określonej w normie PN-EN 13501-2 (39).

**Po badaniu ogniowym** płyty zostało swobodnie wystudzone. Do wykonania poniższych pomiarów z płyt po badaniu ogniowym wycięto małe próbki przypominające belki w różnych obszarach płyty: poddanych i niepoddanych działaniu ognia, jak pokazano na rys. 4. Rozmiar wyciętych belek wynosi około 40 mm x 160 mm x grubość płyty, jak dla normowego badania wytrzymałości zapraw na zginanie.

Badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS Criterion 43 z oprogramowaniem TestSuites 1.0 [MTS System Corp., Eden Prairie, MN, USA] o zakresie pomiarowym do 30 kN. Badanie przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 196-1:2016-07 [Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości na zginanie - pkt 9.1 i wytrzymałości na ściskanie - pkt 9.2] (40).

Badania wytrzymałości na zginanie przeprowadzono metodą trzypunktowego zginania, wzór 1.

$$R_f = \frac{1{,}5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \text{ [MPa]} \qquad [1]$$

gdzie:

$R_f$ – wytrzymałość na zginanie [MPa],

$b$ – wymiar boku przekroju [mm],

$F_f$ – maksymalna siła niszcząca [N],

$l$ – rozpiętość podpór [mm].

Dwie próbki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm$^3$ zostały przygotowane do badań wytrzymałości na zginanie dla każdego przypadku opisanego na rysunku 4.

Wytrzymałość na ściskanie pianek geopolimerowych określono wykorzystując próbki pozostałe po badaniu wytrzymałości na

For each designed mixture [fly ash-based and coal gangue-based GP], one slab has been manufactured and tested under fire conditions. The slabs have been tested in fire at the age between 28 - 30 days. The repeatability of the fire load and measurements has been previously proven in (32the analysis of the recorded sound from the furnace chamber is used. The spalling intensity was determined based on signal amplitude analysis. Investigation of sound records showed that the character of spalling can be categorized by a well-defined frequency value. Based on the analysis of the Fast Fourier Transform (FFT).

**During the fire exposure**, the following observations have been made:

a) Monitoring of the self-load bearing capacity – defined as the ability to bear the load of the slab [measured in time] within the time to which the slab collapses.
b) Monitoring of the integrity of the slabs – defined as the ability [measured in time] to keep the flames only on the fire-exposed side. Once the flames are observed on the unexposed side the integrity of the slab is lost.
c) Recording the temperature increase at the unexposed surface – to define the thermal insulation of the slab, defined as the increase of the mean temperature [out of 3 measurements] of the unexposed side of 140 °C to compare to the initial temperature.

To facilitate the post-processing of the gathered results, the pictures of the unexposed surface were taken with a digital camera at intervals of 5 minutes during the fire exposure.

Additionally, during the fire exposure, the occurrence of hot droplets and fumes was monitored.

These observations are scheduled to assess the fire resistance of the manufactured panel on the technical scale, as defined in PN-EN 13501-2 (39).

**After the fire test**, the slabs are naturally cooled down. For the measurements listed below, the small beam-like samples were cut

zginanie na podstawie i obliczono wg wzoru 2.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \text{ [MPa]} \quad [2]$$

gdzie:

$R_c$ – wytrzymałość na ściskanie [MPa],

1600 – pole przekroju poprzecznego próbki [mm$^2$],

$F_c$ – maksymalna siła niszcząca [N].

Do badań przygotowano cztery próbki o wymiarach 40 x 40 x 40 mm3 dla każdego przypadku opisanego na rysunku 4.

Ponieważ w próbkach wyciętych z obszaru uszkodzonego ogniem miał miejsce gradient uszkodzeń termicznych, schematy zorientowania próbek pod względem ich rozkładu uszkodzeń termicznych podczas badań mechanicznych przedstawiono na rysunku 5.

Mikrostrukturę spienionych płyt geopolimerowych obserwowano za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) JEOL IT 200 [DII-29030SCTR Smart Coater JEOL, Tokio, Japonia] z funkcją spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii [EDS] w niskiej próżni. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na próbkach pozostałych po badaniach wytrzymałościowych. Fragment próbki został przymocowany do uchwytu za pomocą kleju węglowego. Następnie przygotowana próbka jest pokrywana złotem w celu zapewnienia dobrej przewodności i uzyskania dobrej jakości obrazów do analizy. Wbudowany system EDS zintegrowany z mikroskopem prezentuje widmo pierwiastków w czasie rzeczywistym podczas obserwacji obrazu. Przeprowadzono porównanie powierzchni uszkodzonych termicznie i nieuszkodzonych.

Fragmenty uszkodzonych przez ogień płyt zostały również zbadane na dyfraktometrze rentgenowskim PANanalitycal Almelo w celu sprawdzenia obecności faz mineralnych po ekspozycji na ogień. Wzory XRD sproszkowanych próbek zebrano przy użyciu lampy miedzianej [wielkość kroku 0,003° [2θ], czas trwania kroku 340 s, zakres kątowy 2θ 10-100°]. Po zebraniu danych dyfrakcji rentgenowskiej do analizy surowych danych wykorzystano oprogramowanie High Score Plus. Program umożliwia przeprowadzenie jakościowej i ilościowej analizy fazowej [metoda Retvielda].

Analizę wielkości cząstek przeprowadzono urządzeniem Anton-Paar PSA 1190LD. Rozkład wielkości cząstek prekursorów użytych w badaniu określono przy użyciu ciekłej dyspersji, przetwornika ultradźwiękowego i mieszalnika służącego do oddzielania aglomerowanych cząstek od siebie. Wynikiem jest średnia wielkość cząstek zmierzona w trzech pomiarach.

Ponadto przeprowadzono test starzenia w komorze klimatycznej zgodnie z normą ASTM G154, która dotyczy stosowania fluorescencyjnego światła UV i symulacji warunków deszczu lub rosy. Test został przeprowadzony w komorze starzeniowej QUV QLab na próbkach spienionego geopolimeru po badaniach ogniowych. Cykl starzenia trwał 546 godzin, w następujących warunkach:

A) UV: natężenie promieniowania - 1,55 W/m$^2$/nm, temperatura - 60°C, czas – 8:00;

out from the slabs, after the fire test, at different areas: treated and not treated by fire, as presented in Fig. 4. The size of the beams is 40 mm x the thickness of the slab i.e., ca. 40 mm x 160 mm as for standard test for the bending strength of mortars.

Flexural strength and compressive strength tests were performed on an MTS Criterion 43 testing machine with TestSuites 1.0 software [MTS System Corp., Eden Prairie, MN, USA] with a measuring range of up to 30 kN. The test was carried out based on the PN-EN 196-1:2016-07 standard [Cement test methods - Part 1: Determination of flexural strength – point 9.1 and compressive strength - point 9.2]) (40).

Flexural strength tests were performed according to the three-point bending principle, according to Formula [1].

$$R_f = \frac{1{,}5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \text{ [MPa]} \quad [1]$$

where:

$R_f$ – flexural strength [MPa],

$b$ – side length of the section [mm],

$F_f$ – maximum failure load [N],

$l$ – length between supports [mm].

Two samples with dimensions of 40 x 40 x 160 mm$^3$ were prepared for the bending tests for each case explained in Figure 4.

Compressive strength of geopolymer foams obtained from a testing machine based on the maximum load reading obtained according to the Formula [2].

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \text{ [MPa]} \quad [2]$$

where:

$R_c$ – compressive strength [MPa],

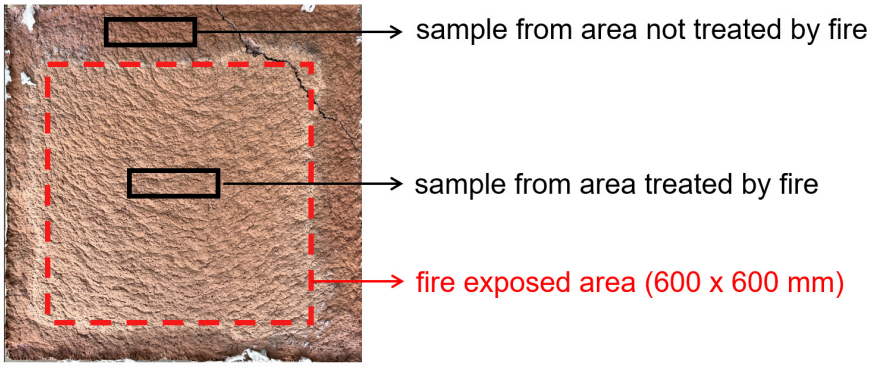
1600 – surface of tiles (or auxiliary tiles) [mm$^2$],

$F_c$ – maximum failure load [N].

Four samples with dimensions of 40 x 40 x 40 mm$^3$ were prepared for the tests for each case explained in Figure 4.

As the thermal damage gradient took place in samples cut out from the fire-damaged area, the schemes of sample orientation in terms of their thermal damage layout during mechanical tests are presented in Figure 5.

The microstructure of the foamed geopolymer slabs was observed using JEOL IT 200 scanning electron microscope (SEM) [DII-29030SCTR Smart Coater JEOL, Tokyo, Japan] with the energy dispersive x-ray spectroscopy function [EDS] in low vacuum. Microscopic observations were carried out on samples remained after mechanical strength testing. The sample fragment is attached to the holder using carbon glue. Then the prepared sample is covered with gold to ensure good conductivity and obtain good quality images for analysis. The built-in EDS system integrated with the microscope shows the spectrum of elements in real-time during




Rys. 4. Obszary wycinania próbek z płyt do dalszych badań po przeprowadzeniu prób ogniowych na płycie (zaznaczone czarnym prostokątem).

Fig. 4. Areas of cutting samples from slabs for further examination after the fire tests (designated in black rectangle).

B) natryskiwanie: czas - 0:15;

C) kondensacja: temperatura - 50°C, czas - 3:45.

Po starzeniu przeprowadzono obserwacje mikroskopowe na mikroskopie optycznym Keyence VHX-7000, przy powiększeniu 20 i 30 razy.

## 3. Wyniki

### *3.1. Pomiary w czasie badania ogniowego*

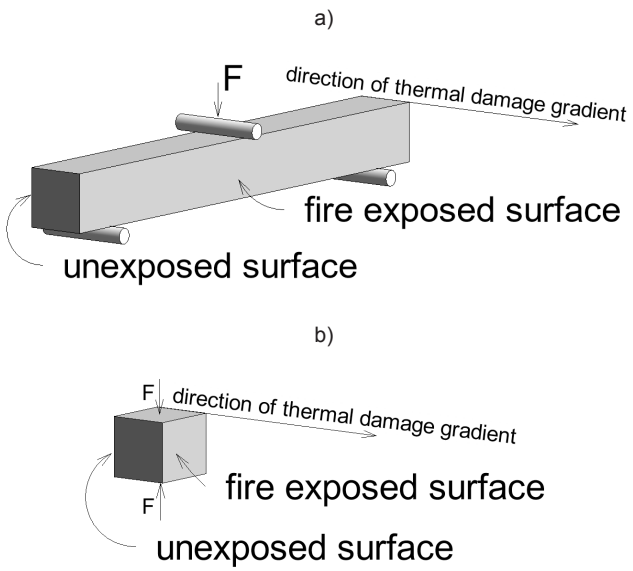
Podczas ekspozycji na ogień w żadnej z płyt nie zaobserwowano emisji dymu ani gorących kropel. Nie zaobserwowano również odprysków spowodowanych pożarem. Obie płyty wytrzymały obciążenie własne podczas całego badania ogniowego, a także podczas fazy chłodzenia. Ze względu na rozległe pęknięcia płyty GP na bazie popiołu lotnego [opisane dalej], niemożliwe było usunięcie płyty z pieca w jednym kawałku. Rozmiar usuniętych fragmentów umożliwił jednak wycięcie próbek do badań po pożarze przewidzianych w programie doświadczalnym.

Ocena integralności została przeprowadzona na podstawie zdjęć wykonywanych w odstępach 5-minutowych. Rozwój pęknięć i rozpad płyty przedstawiono na rys. 6. W 25 minucie ekspozycji na ogień zaobserwowano pierwsze pęknięcie wzdłuż płyty dla płyty GP [CG] na bazie skały płonnej, podczas gdy płyta GP [FA] na bazie popiołu lotnego pozostaje niezarysowana. Pękanie płyty FA rozpoczyna się w 28 minucie pożaru z zarysowaniem wieloosiowym. Zaobserwowano, że oprócz opóźnionego pękania płyty FA, dynamika propagacji pęknięć jest bardziej intensywna w porównaniu z płytą CG. W przypadku płyty CG nie zaobserwowano ani płomieni, ani żaru przez pęknięcia, podczas gdy w przypadku płyty FA zarysowanie w 48. minucie było wystarczająco intensywne, aby zaobserwować przez nie **żar**.

Podczas ekspozycji na ogień zmierzono wzrost temperatury po stronie nieogrzewanej za pomocą 3 termopar typu K, umieszczonych na górze płyty. Aby ocenić izolacyjność termiczną, średnią temperaturę porównano z temperaturą początkową płyty, która wy-

image observation. The comparison between thermally damaged and undamaged surfaces has been carried out.

Also, the fragments of fire-damaged slabs were investigated at the PANanalitycal Almelo X-ray diffractometer, to test the presence of mineral phases after fire exposure. XRD patterns of powdered samples were collected using a copper lamp [step size of 0.003° [2θ], a time per step of 340 s, and the 2θ angular range of 10–100°]. After collecting the X-ray diffraction data, High Score Plus software was used to analyse the raw data. The program allows to perform qualitative and quantitative phase analysis [Retvield method].




Rys. 5. Kierunek gradientu uszkodzeń termicznych w próbkach w (a) badaniu wytrzymałości na zginanie, (b) badaniu wytrzymałości na ściskanie.

Fig. 5. Direction of thermal damage gradient in samples at (a) flexural strength test, (b) compressive strength test.

Particle size analyses were performed using Anton-Paar PSA 1190LD. The particle size distribution of the precursors used in this study were carried out using liquid dispersion, ultrasonic transducer, and a mixer to separate the agglomerated particles from each other. The result is the average particle size measured in three measurements.

Additionally, the ageing test in the climatic chamber was carried out following the ASTM G154 standard, which concerns the use of fluorescent UV light and the simulation of rain or dew conditions. The test was carried out on foamed geopolymer samples after fire tests in the QUV QLab ageing chamber. The aging cycle lasted 546 hours. Under following conditions:

A) UV: radiation intensity - 1.55 W/m$^2$/nm, temperature - 60°C, time - 8:00;

B) douche: time - 0:15;

nosiła 11°C [badania ogniowe przeprowadzono wczesną wiosną]. Dlatego, aby przekroczyć wzrost o 140°C, a tym samym osiągnąć granicę izolacji termicznej, 151°C było poziomem, który określał właściwości izolacyjne tych płyt. Wzrost średniej temperatury w czasie ekspozycji na ogień przedstawiono na rys. 7. Wykres przedstawia scenariusz temperatura-czas ISO-834-1, założony po stronie ogrzewanej oraz wzrost temperatury w czasie po stronie nieogrzewanej dla płyt CG i FA.

Wyniki dla obu płyt: CG i FA, są porównywalne pod względem czasu osiągnięcia założonego poziomu granicznego izolacyjności termicznej. Dla płyty CG temperatura 151°C jest osiągana w 28 minucie ekspozycji na ogień, podczas gdy dla płyty FA ma to miejsce w 31 minucie testu ogniowego. Nieco wcześniejszy wzrost temperatury dla płyty CG może być związany z wcześniejszym pękaniem tego materiału pod wpływem ognia. Należy podkreślić, że pękanie zaobserwowane w płycie CG charakteryzowało się dużą liczbą cienkich pęknięć, podczas gdy płyta FA wykazywała mniej pęknięć o większej rozwartości. Może to prowadzić do zmniejszenia izolacji termicznej płyty CG na wczesnym etapie pożaru.

### *3.2. Pomiary po badania ogniowym*

#### *3.2.1. Właściwości mechaniczne*

Po wystudzeniu płyt wyjęto je z pieca i przeprowadzono dalsze badania. Aby potwierdzić porównywalną ekspozycję ogniową obu

C) condensation: temperature - 50°C, time - 3:45.

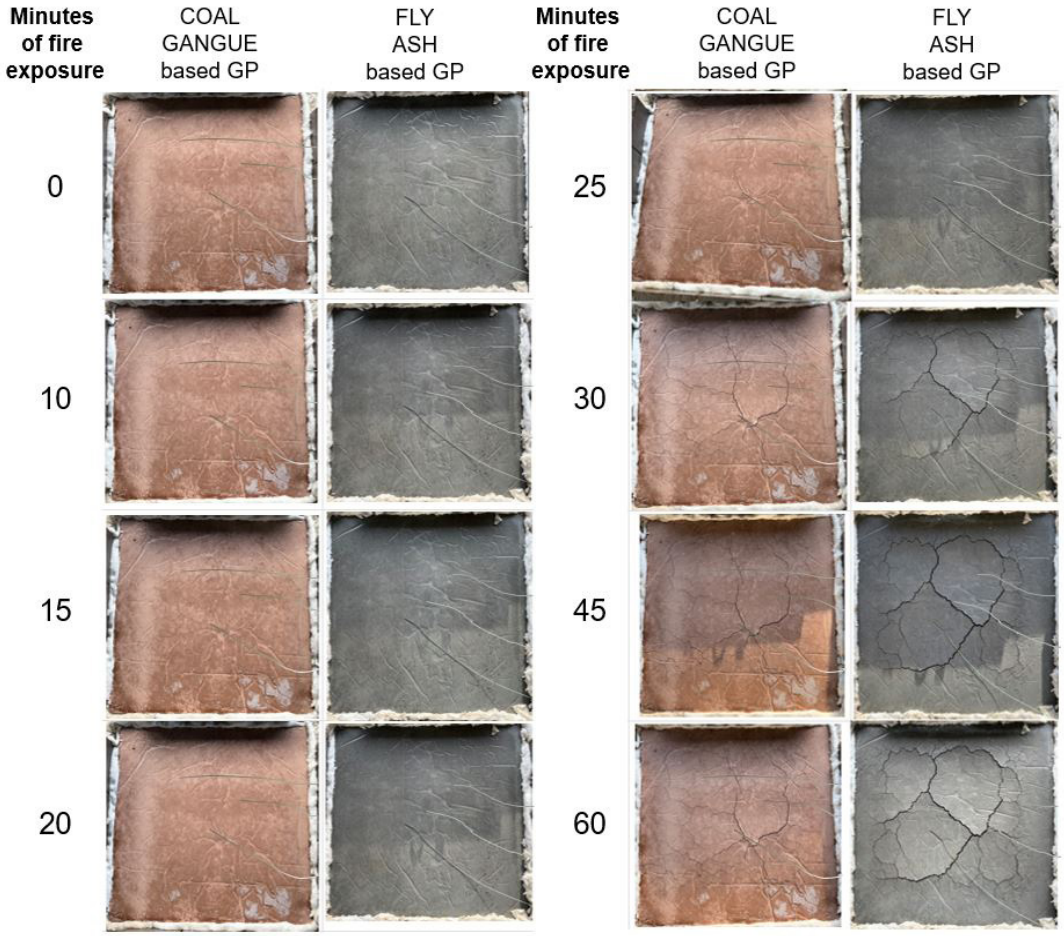
After ageing, the microscopic observations were performed on a Keyence VHX-7000 optical microscope, at a magnification of 20 and 30 times.

## 3. Results

### *3.1. Measurements during fire exposure*

During the fire exposure, in none of the slabs, the fume emission or hot droplets were observed. Also, the fire-induced spalling did not occur. Both slabs have withstood their self-load during the entire fire test as well as during the cooling phase. Due to the extensive cracking of a fly ash-based GP slab [described further], it was impossible to remove the slab from the furnace in one piece. The size of the removed fragments made it, however, possible to cut out the samples for post-fire examination schedules in the experiment program.

The integrity assessment has been carried out based on the pictures being taken at 5-minute intervals. The development of crack and slab disintegration is presented in Fig. 6. At the 25$^{th}$ minute of fire exposure, the first crack along the slab is observed for the coal gangue-based GP [CG] slab while the fly ash-based GP [FA] slab remains uncracked. Cracking of the FA slab starts at the 28$^{th}$




Rys. 6. Zdjęcia strony nieogrzewanej dla płyt CG i FA podczas ekspozycji na ogień - obserwacja pęknięć i ocena integralności.

Fig. 6. The pictures of the unexposed side for CG and FA slab during fire exposure – cracking observation and integrity assessment.

płyt, na rysunku 8 przedstawiono zdjęcia obszaru narażonego na działanie ognia dla płyt CG i FA. Jest to również dowód na bardzo intensywne miejscowe pękanie płyty FA w porównaniu z bardziej rozmytym pękaniem płyty CG. Rozpad płyty FA jest widoczny na rys. 8.

Wyniki uzyskane dla wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rys. 9a, natomiast zmiany wytrzymałości na zginanie przedstawiono na rys. 9b. Badanie wytrzymałości na zginanie dla próbki z CG wyciętej z obszaru uszkodzonego przez pożar uzyskał wartość poniżej zakresu pomiarowego maszyny obciążeniowej.

Podsumowując, geopolimer wykonany z FA ma lepsze właściwości mechaniczne w obszarach nieuszkodzonych. Jednak geopolimer wykonany z CG zachowuje lepsze właściwości mechaniczne po ekspozycji na ogień. Geopolimer na bazie FA wykazuje utratę ponad 70% wytrzymałości na ściskanie w obszarze uszkodzonym przez ogień. Niższa stabilność geopolimeru na bazie popiołu lotnego podczas badania ogniowego jest zatem ściśle związana z utratą jego właściwości mechanicznych.

Duży udział małych cząstek, poniżej 50 µm, obu materiałów bazowych w spienionych panelach geopolimerowych dał efekt wzmacniający, co jest widoczne w wynikach wytrzymałości na ściskanie.

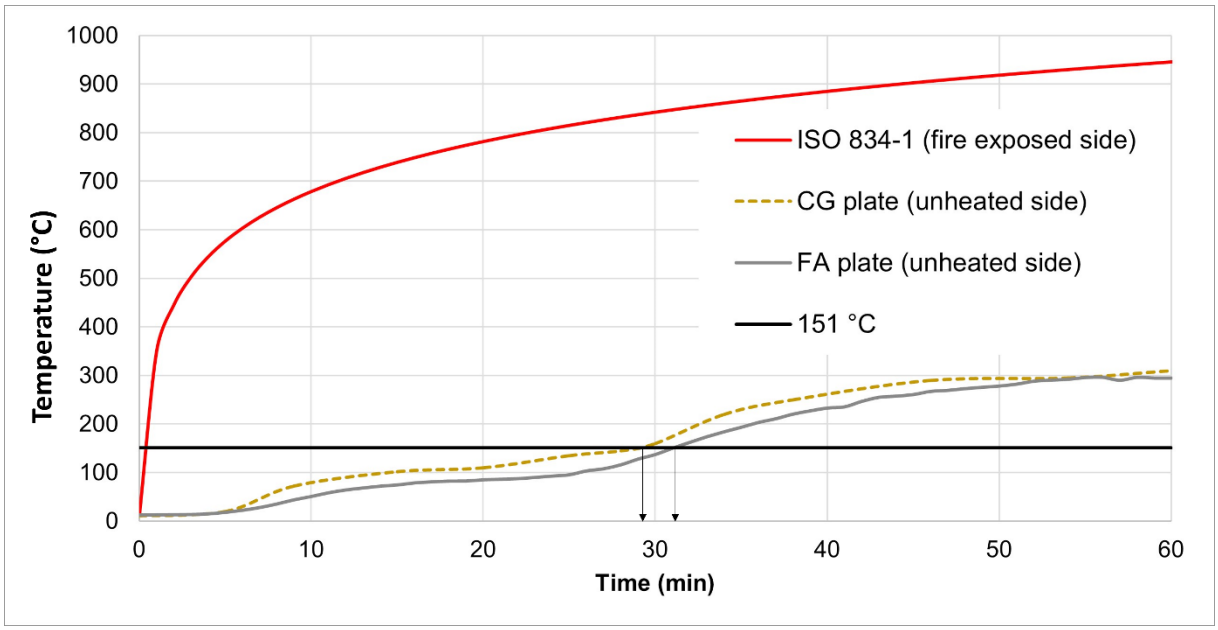
### *3.2.2. Obserwacje SEM i analiza EDS*

Porównano zmiany mikrostruktury obu płyt. Obserwacje SEM przeprowadzono na próbkach pobranych z trzech głębokości płyt: od strony nieogrzewanej, w połowie wysokości płyty i od strony ogrzewanej. Zmiany w obserwacjach SEM przedstawiono na rys. 10 i 11 odpowiednio dla geopolimeru na bazie FA i CG. Obserwacje przeprowadzono w dwóch powiększeniach. Na rysunkach głębokość badania pokazano czerwoną linią.

minute of fire with multiaxial cracking. It is observed that besides the postponed cracking of the FA slab, the dynamics of cracking propagation are more intensive in comparison to the CG slab. For the CG slab, neither flames nor ember was observed through the cracks while for the FA slab, the cracking at the 48$^{th}$ minute was intensive enough to observe ember through the crack.

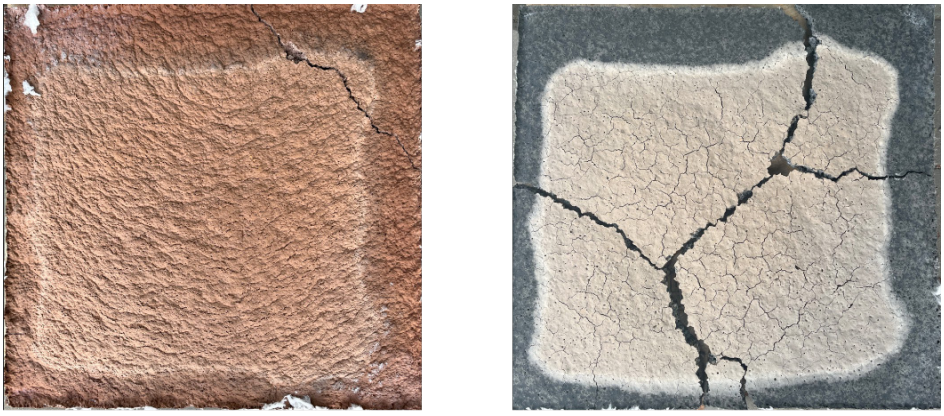
During the fire exposure, the temperature increase on the unexposed side has been measured with 3 thermocouples type K, placed on the top of the slab. To assess the thermal insulation, the mean temperature has been compared to the initial temperature of the slab which equalled 11°C [the fire tests have been carried out in the early spring]. Therefore, to overcome the increase of 140°C and thus reach the thermal insulation limit, 151°C was the level that defined the insulation properties of these slabs. The increase in mean temperature at the time of fire exposure is presented in Fig. 7. The diagram presents the temperature-time scenario of ISO-834-1 that developed on the fire-exposed side and the increase of temperature within time on the unexposed side for the CG and FA slabs.

The results for both slabs: CG and FA, are comparable in terms of time to reach the assumed thermal insulation limit. For the CG the temperature of 151°C is reached at the 28$^{th}$ minute of fire exposure while for the FA slab, it takes place at the 31$^{st}$ minute of the fire test. The slightly sooner increase of temperature for the CG slab may relate to earlier cracking of this material under fire. It shall be highlighted that the cracking observed in the CG slab was characterised by a great number of thin cracks while the FA slab presented less crack of greater dilation. This may lead to the reduction of thermal insulation of the CG slab at an earlier stage of fire.




Rys. 7. Rozwój temperatury w funkcji czasu dla strony narażonej na działanie ognia i strony nieeksponowanej dla płyt CG i FA - ocena izolacyjności.

Fig. 7. Temperature development vs. time for a fire-exposed side, and unexposed side of CG and FA slabs – insulation assessment.



COAL GANGUE based GP

FLY ASH based GP

Rys. 8. Zdjęcia płyt CG i FA od strony ogrzewanej po ekspozycji na ogień.

Fig. 8. The pictures of fire exposed side for CG and FA slab after fire exposure.

Część płyty, która nie była poddana bezpośredniemu działaniu ognia wykazuje w obu przypadkach typową mikrostrukturę związaną z materiałem geopolimerowym. Można zaobserwować, że pęknięcia pojawiają się zarówno w przypadku geopolimeru na bazie FA, jak i CG po stronie nieogrzewanej. W części, która została poddana bezpośredniemu działaniu ognia, zaczyna tworzyć się faza ceramiczna, co jest widoczne na zdjęciach wykonanych od strony narażonej na działanie ognia.

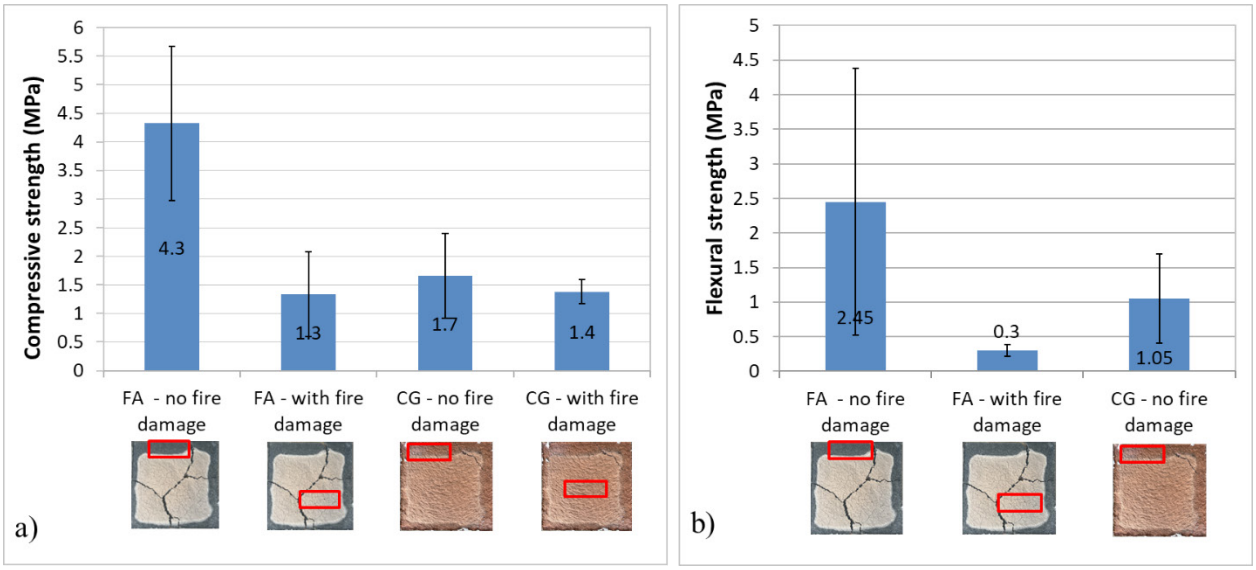
Na powierzchni spienionych geopolimerów na bazie popiołów lotnych [FA] i skały płonnej [CG], analizowanych za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, występują głównie $Al_2O_3$, $SiO_2$ i $Na_2O$. Głównymi związkami tworzącymi strukturę geopolimeru są $Al_2O_3$ i $SiO_2$ (41), natomiast tlenek sodu odpowiada za aktywację materiału (42). Jego obecność jest uważana za zaletę w procesie geopolimeryzacji (43).

### *3.2. Measurements after the fire exposure*

#### *3.2.1. Mechanical properties*

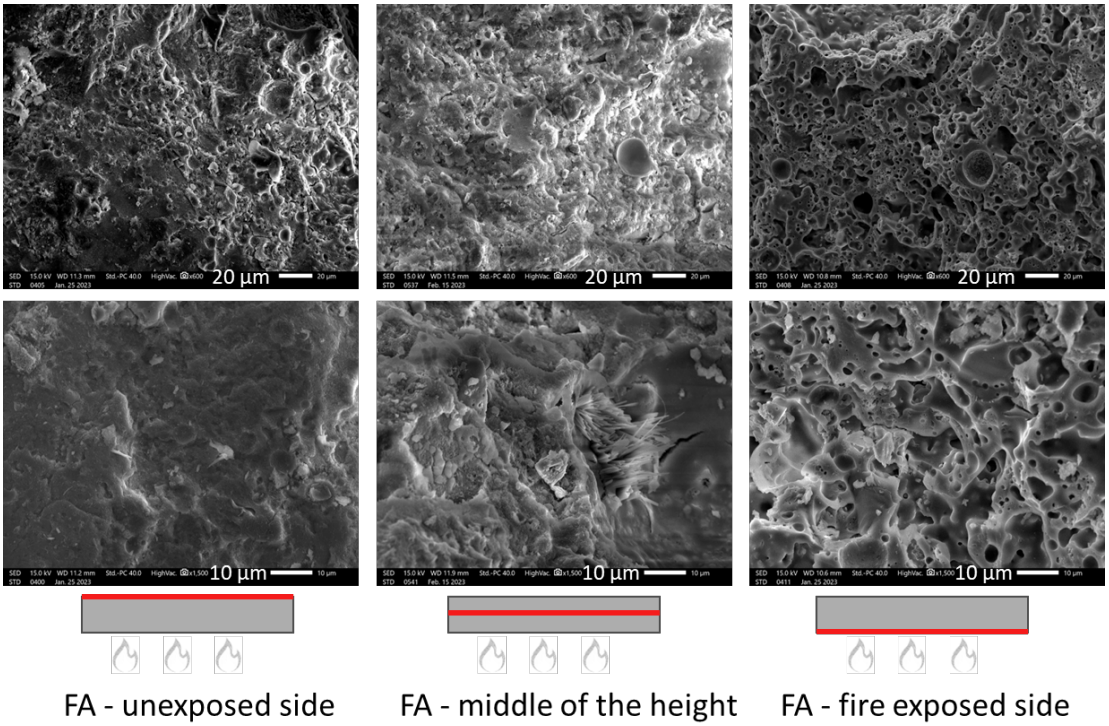
After the slabs were cooled down, they were removed from the furnace and further examination were carried out. To confirm the comparable fire exposure on both slabs, the pictures of fire exposed area for CG and FA slabs are presented in Figure 8. It is also proof of the very intensive localised cracking of the FA slab in comparison to the more smeared cracking of the CG slab. The disintegration of the FA slab is visible in the Fig. 8.

The results obtained for compressive strength are presented in Fig. 9a, while the changes in flexural strength are displayed in Fig. 9b. The flexural strength test for the CG-based sample cut from the fire-damaged area obtained a value below the measuring range of the loading setup.



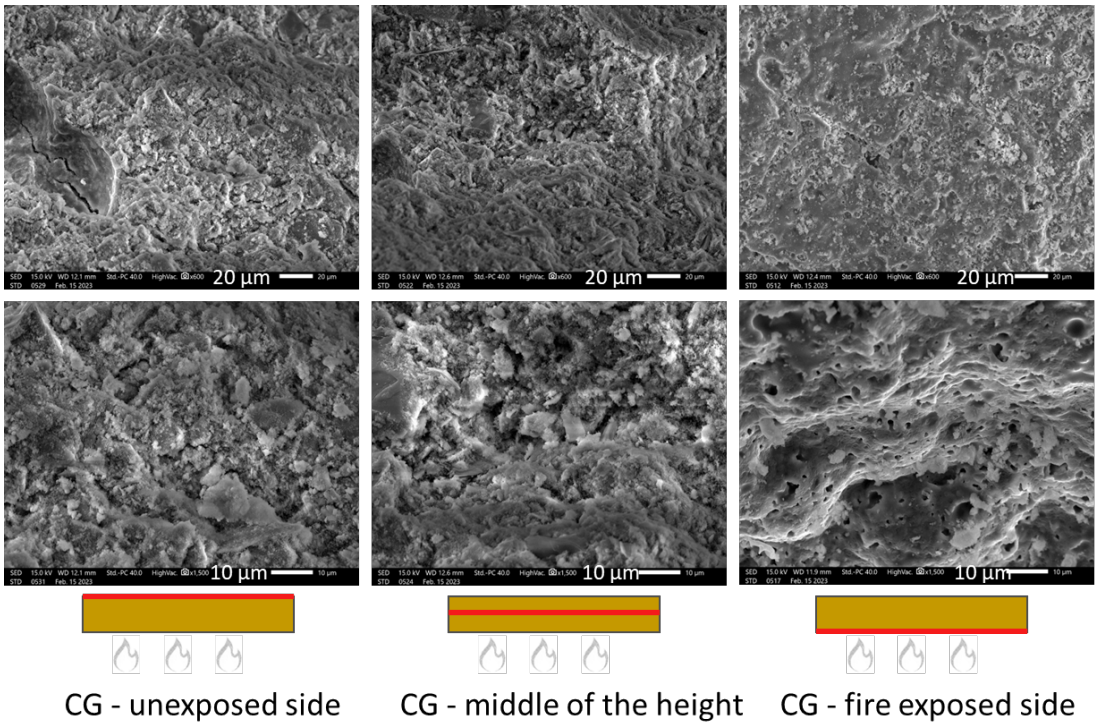

Rys. 9. Wyniki dla (a) wytrzymałości na ściskanie i (b) wytrzymałości na zginanie próbek na bazie FA i CG po ekspozycji na ogień.

Fig. 9. Results for (a) compressive strength and (b) flexural strength of FA and CG-based samples after fire exposure.




Rys. 10. Zdjęcia SEM geopolimeru na bazie FA na trzech głębokościach.

Fig. 10. SEM pictures of FA-based geopolymer at three depths.




Rys. 11. Zdjęcia SEM geopolimeru na bazie CG na trzech głębokościach.

Fig. 11. SEM pictures of CG-based geopolymer at three depths.

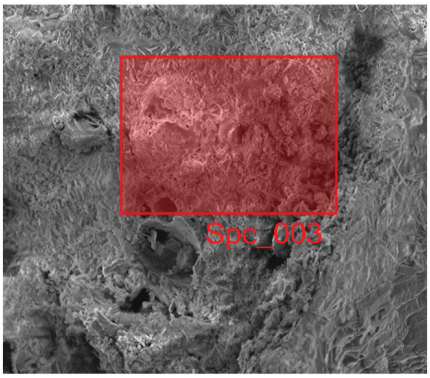
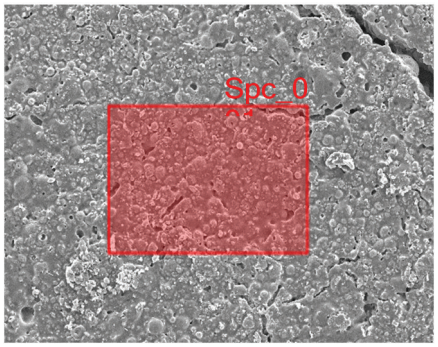
Tabela 4 przedstawia analizę EDS dla geopolimeru FA. Tabela 5 przedstawia analizę EDS dla spienionego geopolimeru CG wykonanego z dodatkiem skały płonnej. Ilość związków zależy od analizowanej strony płyty (strona ogrzewana lub nieogrzewana). Analizowaną powierzchnię zaznaczono na schematach kolorem czerwonym.

In general, the geopolymer made with FA has better mechanical properties in undamaged areas. However, the geopolymer made with CG retains its mechanical performance better after fire exposure. The FA-based geopolymer shows a loss of more than 70% of its compressive strength in the fire-damaged area. The lower

Tablica 4 / Table 4

ANALIZA EDS MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH NA BAZIE POPIOŁU LOTNEGO [FA] PO EKSPOZYCJI NA OGIEŃ

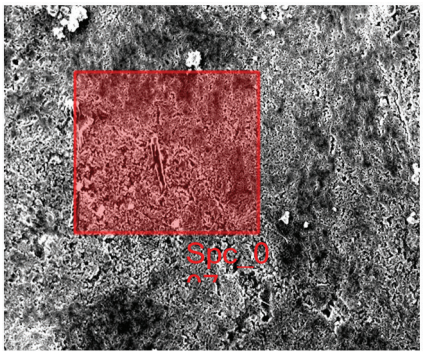
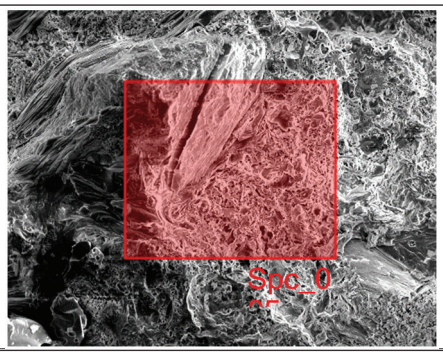
EDS ANALYSIS FOR FLY ASH FA-BASED GEOPOLYMER MIXES AFTER FIRE EXPOSURE

| | Masa / Mass, % | | | | | | Punkty pomiarowe / Measure points |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Na_2O$ | MgO | $K_2O$ | CaO | |
| FA strona nieogrzewana unexposed side | 19.7 | 53.5 | 18.5 | 1.3 | 3.0 | 4.0 |   |
| | CG - unexposed side | | | | | | |
| FA strona ogrzewana fire exposed side | 23.9 | 57.9 | 10.0 | 1.8 | 3.2 | 3.2 |   |
| | | | | | | | |

Tablica 5 / Table 5

ANALIZA EDS MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH NA BAZIE SKAŁY PŁONNEJ [CG] PO EKSPOZYCJI NA OGIEŃ

EDS ANALYSIS FOR COAL GANGUE CG-BASED GEOPOLYMER MIXES AFTER FIRE EXPOSURE

| | Masa / Mass, % | | | | | Punkty pomiarowe / Measure points |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Na_2O$ | MgO | $K_2O$ | |
| CG strona nieogrzewana unexposed side | 23.7 | 60.4 | 12.0 | 1.1 | 2.7 |   |
| | CG - unexposed side | | | | | |
| CG strona ogrzewana fire exposed side | 24.4 | 60.4 | 10.0 | 1.5 | 3.7 |   |
| | | | | | | |

### *3.2.3. Analiza składu fazowego*

Dyfraktogram geopolimerów na bazie FA i CG po ekspozycji na ogień pokazano odpowiednio na rys. 12a i 12b. W obu materiałach głównymi składnikami mineralnymi były kwarc i albit. W przypadku geopolimeru na bazie FA obecny był również mulit [33,4%]. Analiza XRD na rysunkach 12a i 12b pokazuje wysoki poziom szumów tła wskazujący, że większość struktury geopolimeru jest amorficzna.

Wszystkie fazy wykryte w materiałach bazowych pojawiają się w płytach geopolimerowych. Nową fazą, która pojawiła się w obu materiałach geopolimerowych jest albit. Obecność jonów $Na^+$ w materiale geopolimerowym prowadzi do powstawania kryształów albitu po ekspozycji płyt na działanie ognia [44, 45]. Wykrycie bardzo małej ilości kaolinitu w spienionym geopolimerze wyprodukowanym z produktu ubocznego wydobycia węgla kamiennego jest wynikiem kalcynacji, która nie spowodowała całkowitej utraty jonów hydroksylowych (OH). Przeprowadzona analiza nie uwzględnia fazy amorficznej, w którą przekształcił się kaolinit po dehydroksylacji – metakaolinu.

Charakterystyka dyfrakcji rentgenowskiej jednoskładnikowych mieszanin geopolimerów wykazała powstawanie różnych produktów reakcji, które różniły się w zależności od procentowej zawartości użytego aktywatora. Zestawienie faz wskazanych przez dyfraktometr XRD dla geopolimeru na bazie popiołu lotnego (FA) i geopolimeru na bazie skały płonnej Wieczorek (CG) przedstawiono w tabeli 6.

### *3.3. Efekty starzenia*

W celu oceny trwałości koloru i scharakteryzowania procesu starzenia próbek na skutek działania warunków atmosferycznych, na które mogą być narażone płyty, w tym przypadku promieniowanie UV, przeprowadzono badania oceny efektów starzenia. Oprócz funkcji konstrukcyjnej, beton coraz częściej odgrywa rolę dekoracyjną. Z tego powodu ważny jest również jego wygląd. Badanie w komorze starzeniowej w czasie 546 godzin spowodowało nieznaczną zmianę koloru próbek, co było szczególnie widoczne w przypadku geopolimeru na bazie odpadów z kopalni Wieczorek [CG]. Mikropęknięcia zaobserwowano również w porowatym geopolimerze niezależnie od materiału bazowego. Zdjęcia mikroskopowe wykonane za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX-7000 przed i po procesie starzenia przedstawiono na rysunkach 13 i 14 odpowiednio dla geopolimerów na bazie FA i CG.

## 4. Wnioski

Przedstawiony przegląd literatury pokazuje potencjał spienionych materiałów geopolimerowych do zastosowań w wysokich temperaturach. Jednak wcześniejsze prace związane z zachowaniem się takich kompozytów w warunkach pożaru były ograniczone do skali materiałowej (do małych paneli o powierzchni 500 x 500 $mm^2$). Dlatego też niniejszy artykuł ma na celu rozszerzenie badań w kierunku średniej skali technicznej.

stability of the fly ash geopolymer during the fire test is therefore closely related to the loss of its mechanical properties.

A large share of small particles, under 50 μm, of both base materials in the foamed geopolymer panels gave a strengthening effect, which is visible in the compressive strength results.

### *3.2.2. SEM observations and EDS analysis*

The changes in microstructure are compared for both slabs. The SEM observations have been carried out at three depths of the samples: at the unexposed side, at the middle of the slab's height and at the fire-exposed side. The changes in SEM observations are presented in Figs. 10 and 11 for FA and CG-based geopolymers, respectively. The observations were performed with two magnifications. In the figures, the depth of investigation is shown as a red line.

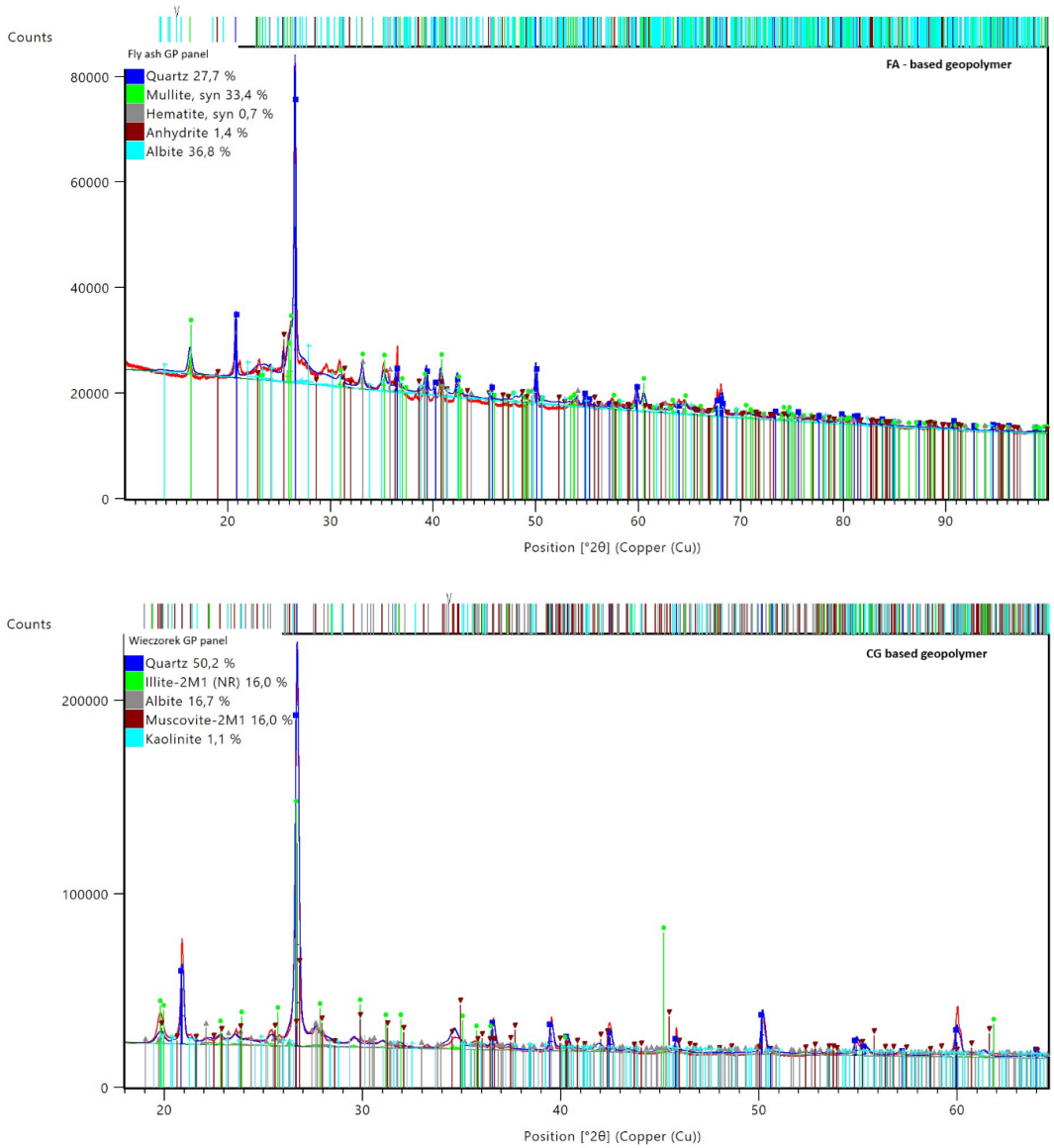
The fire unexposed side for both slabs shows a typical microstructure related to the geopolymer material. It may be observed that cracks appear both for FA and CG-based geopolymer at the unexposed side. Once the surface is treated with high temperature, the ceramic phase starts to form, which is visible in the pictures taken for the fire-exposed side.

On the surface of foamed geopolymers based on fly ash and CG, analysed by energy dispersive X-ray spectroscopy, there are mainly $Al_2O_3$, $SiO_2$ and $Na_2O$. The main compounds which form the geopolymer structure are $Al_2O_3$ and $SiO_2$ (41), while sodium oxide is responsible for activation of material (42). Its presence is considered to be an advantage in the geopolymerization process (43). Table 4 displays the EDS analysis for the FA geopolymer. Table 5 displays the EDS analysis for the CG foamed geopolymer made with coal gangue. The amount of compounds depends on the analysed side of the slab [heated or unheated side]. The analysed area is shown in red in the diagrams.

### *3.2.3. XRD analysis*

The XRD patterns of FA- and CG-based geopolymers after fire exposure are shown in Figs. 12a and 12b, respectively. In both materials, the main mineral constituents were quartz and albite. In the case of FA-based geopolymer, the mullite was also present [33 %]. The XRD patterns in Figs. 12a and 12b show a broad background hump indicating that significant part of the geopolymer mass is amorphous.

All phases detected in the base materials appear in the geopolymer panels. The new phase that appeared in both geopolymer materials is albite. The presence of $Na^+$ ions in the geopolymer material leads to the formation of albite crystals after the panels are exposed to fire (44, 45). The detection of a very small amount of kaolinite in the foamed geopolymer produced from a coal mining by-product is the result of calcination, which did not result in a complete loss of hydroxyl ions. The analysis carried out does not take into account the amorphous phase into which kaolinite was transformed after dehydroxylation – metakaolin.




Rys. 12. Dyfraktogram: (a) mieszanek geopolimerowych na bazie popiołu lotnego FA i (b) mieszanek geopolimerowych na bazie skały płonnej CG po ekspozycji na ogień.

Fig. 12. XRD-patterns: (a) fly ash FA-based and (b) Coal gangue CG-based geopolymer mixes after fire exposure.

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALOGICZNY MIESZANEK GEOPOLIMEROWYCH NA BAZIE POPIOŁU LOTNEGO [FA] I SKAŁY PŁONNEJ [CG] PO EKSPOZYCJI NA OGIEŃ [Z WYŁĄCZENIEM ZAWARTOŚCI CZĘŚCI AMORFICZNYCH]

CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF FLY ASH FA-BASED AND COAL GANGUE CG-BASED GEOPOLYMER MIXES AFTER FIRE EXPOSURE [EXCLUDING THE CONTENT OF AMORPHOUS PARTS]

| Faza / Phase | Wzór chemiczny / Chemical formula | Geopolimer z popiołu lotnego Fly ash [FA] geopolymer | Geopolimer ze skały płonej / Coal gangue [CG] geopolymer |
|---|---|---|---|
| Kwarc / Quartz | $SiO_2$ | 28 % | 50 % |
| Mulit / Mullite | $3Al_2O_3 2SiO_2$ | 33 % | - |
| Illit / Illite | $K_{0.6-0.85}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ | - | 16 % |
| Albit / Albite | $NaAlSi_3O_8$ | 37 % | 17 % |
| Muskowit / Muscovite | $KAl_2(OH,F)_2AlSi_3O_{10}$ | - | 16 % |
| Hematyt / Hematite | $Fe_2O_3$ | 1 % | - |
| Anhydryt / Anhydrite | $CaSO_4$ | 2 % | - |
| Kaolinit / Kaolinite | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | - | 1 % |

Oprócz obiecujących właściwości termoizolacyjnych, spienione geopolimery wykazują również dobre właściwości w kontakcie z wysoką temperaturą, co czyni je interesującym kompozytem do zastosowań jako ognioodporne powłoki termoizolacyjne.

W ramach programu badawczego przedstawionego w artykule zbadano odporność ogniową i właściwości po pożarze geopolimerowych spienionych płyt termoizolacyjnych przy użyciu dwóch różnych prekursorów: popiołu lotnego klasy F i skały płonnej z górnictwa węgla kamiennego (skały płonnej). Na podstawie tego badania można wyciągnąć następujące kluczowe ustalenia i wnioski:

– Odporność ogniowa: Płyty ze spienionego geopolimeru wykazały dobrą odporność ogniową podczas testów ogniowych. Zachowały one swoją zdolność do przenoszenia obciążeń podczas całego badania ogniowego (60 min) i nie zaobserwowano emisji dymu ani gorących kropel.
– Ocena integralności: Ocena integralności oparta na obserwacjach wizualnych wykazała, że płyta z geopolimeru na bazie skały płonnej (CG) wykazała pierwsze pęknięcie w 25. minucie ekspozycji na ogień, podczas gdy płyta z geopolimeru na bazie popiołu lotnego (FA) pozostała niezarysowana do 28. minuty. Jednak dynamika propagacji pęknięć w płycie FA była bardziej intensywna po rozpoczęciu pękania.
– Izolacyjność: Obie płyty wykazywały porównywalne właściwości izolacyjność ogniowej, ze średnią temperaturą po stronie nieogrzewanej osiągającą 151°C (wzrost średniej temperatury po stronie nieogrzewanej o 140°C) w 28 minucie dla CG i 31 minucie dla pianki geopolimerowej na bazie FA. Różnicę w czasie można przypisać różnemu zachowaniu materiałów podczas pękania w warunkach pożaru.
– Właściwości mechaniczne: Geopolimer na bazie FA miał lepsze właściwości mechaniczne w obszarach nieuszkodzonych działaniem ognia. Jednak w obszarach uszkodzonych termicznie geopolimer na bazie CG lepiej zachował swoje właściwości mechaniczne, przy czym geopolimer na bazie FA doświadczył znacznej utraty wytrzymałości na ściskanie (ponad 70%).
– Zmiany mikrostruktury: Analiza za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazała, że na obu płytach geopolimerowych pojawiły się pęknięcia w materiale nieogrzewanym. Po ekspozycji na wysoką temperaturę, po stronie ogrzewanej, wytworzyła się faza ceramiczna, wskazująca na uszkodzenie termiczne.
– Analiza XRD: Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazała, że minerałami występującymi w obu materiałach geopolimerowych były kwarc i albit. Albit powstał po ekspozycji matrycy geopolimerowej na działanie ognia. Mullit był również obecny w geopolimerze na bazie FA. Jednak w materiale opartym na skałach płonnych analiza jakościowa wykazała obecność illitu i muskowitu. Niektóre z zaobserwowanych faz w dużej mierze nie zmieniły się znacząco po ekspozycji na działanie ognia. Przeprowadzona analiza nie uwzględnia fazy amorficznej, w którą przekształcił się kaolinit po dehydroksylacji - metakaolin.

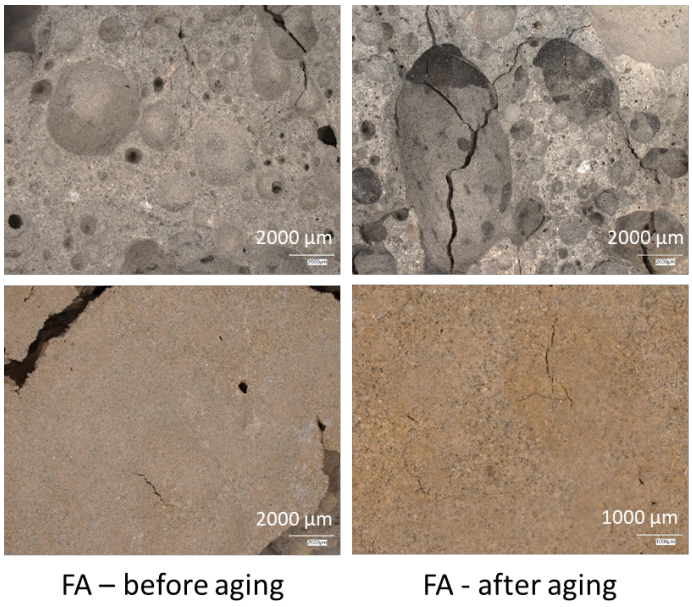



Fig. 13. Obserwacje mikroskopowe efektów starzenia geopolimeru na bazie popiołu lotnego [FA].

Fig. 13. Microscopic observations of ageing effects for fly ash [FA]-based geopolymer.

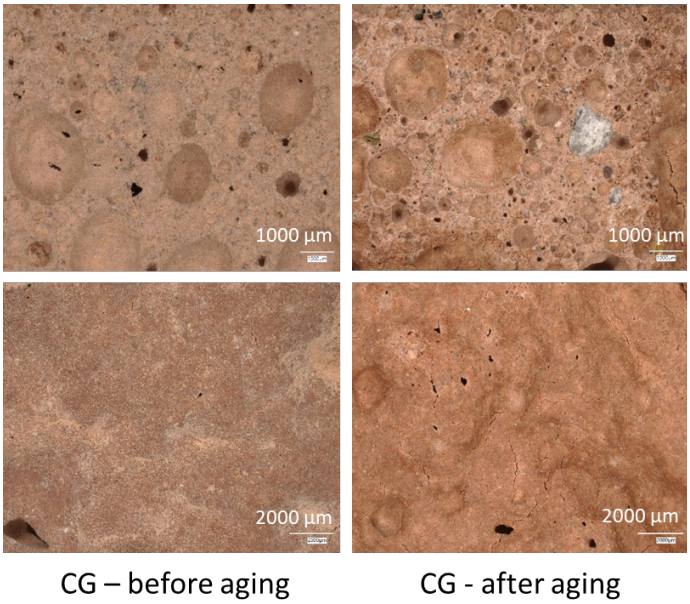



Fig. 14. Obserwacje mikroskopowe efektów starzenia geopolimeru na bazie skały płonnej [CG].

Fig. 14. Microscopic observations of ageing effects for coal gangue (CG)-based geopolymer.

The X-ray diffraction characteristic of the one-component geopolymer mixtures showed the formation of different reaction products, which differed according to the percentage of activator material used. The summary of phases indicated by the XRD diffractometer for fly ash [FA] based geopolymer and Wieczorek coal gangue [CG] geopolymer is presented in Table 6.

– Efekty starzenia: Próby starzenia w komorze klimatycznej wykazały niewielkie zmiany koloru próbek, szczególnie w przypadku geopolimeru na bazie CG. Po starzeniu zaobserwowano mikropęknięcia w obu typach geopolimerów.

Podsumowując, niniejsze badanie potwierdza, że spienione geopolimery na bazie odpadów przemysłowych, takich jak popiół lotny i skała płonna, mogą potencjalnie służyć jako skuteczne materiały ognioodporne i termoizolacyjne do różnych zastosowań. Ze względu na rozległe pękanie spienionej płyty geopolimerowej na bazie popiołu lotnego podczas ekspozycji na ogień, mieszanka na bazie skały płonnej wydaje się być bardziej obiecująca dla jej dalszego rozwoju w kierunku pasywnej ochrony przeciwpożarowej. Ponieważ zaobserwowano mikropęknięcia obu mieszanek, wskazane jest przeprowadzenie prób doświadczalnych w celu opracowania spienionych geopolimerów wzmocnionych stabilnymi termicznie włóknami, takimi jak włókna bazaltowe, które mogą zwiększyć trwałość i integralność materiałów w wysokich temperaturach.

## Finansowanie

Prezentowane prace zostały zrealizowane w ramach projektu: „Pianki geopolimerowe o niskiej przewodności cieplnej wytwarzane na bazie odpadów przemysłowych jako innowacyjny materiał dla gospodarki o obiegu zamkniętym", który jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X. Grant nr: LIDER/31/0168/L-10/18/NCBR/2019.

## Podziękowania

Autorka K.M. jest wspierana przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej [FNP].

## Literatura / References

1. J.G.J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, J.A.H.. Peters, Trends in Global $CO_2$ Emissions: Report 2012, 2012.

2. Y.S. Wang, Y. Alrefaei, J.G. Dai, Silico-aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers: A comparative review. Front. Mater. **6**, 1–17 (2019). https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00106.

3. K. Korniejenko, W.T. Lin, H. Šimonová, Mechanical properties of short polymer fiber-reinforced geopolymer composites. J. Compos. Sci. **4**, 1–22 (2020). https://doi.org/10.3390/jcs4030128.

4. J. Mikuła, K. Korniejenko, eds., Innovative, cost effective and eco-friendly fibre-based materials for construction industry, Wydanie Politechniki Krakowskiej, Cracow, 2015.

5. J. Davidovits, Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications, Geopolymer 2002 Conf. (2002) 1–9.

6. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, 4th ed., Geopolymer Institute, Saint-Quentin, 2015.

7. W. Sekkal, A. Zaoui, Thermal and acoustic insulation properties in nanoporous geopolymer nanocomposite. Cem. Concr. Compos. **138**, 104955 (2023). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104955.

8. C. Leiva, Y. Luna-Galiano, C. Arenas, B. Alonso-Fariñas, C. Fernández-Pereira, A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic

### *3.3. Aging effects*

Colour change studies were carried out to assess the colour fastness and ageing characteristics of the samples to the atmospheric conditions to which they may be exposed, in this case, UV radiation. In addition to its structural function, concrete increasingly plays a decorative role. For this reason, its appearance is also important. Testing in an ageing chamber at 546 hours resulted in a slight change in the colour of the samples, which was particularly visible in the geopolymer based on waste material from the Wieczorek mine [CG]. Microcracking was also observed in the porous geopolymer regardless of the base material. The microscopic pictures by the Keyence VHX-7000 optical microscope before and after the ageing process are presented in Figs. 13 and 14 for FA-based and CG-based geopolymers, respectively.

## 4. Conclusions

The provided literature review shows the potential of foamed geopolymer materials for applications at high temperatures. However, previous works connected with the fire behaviour for such composites have been limited to the material scale (up to small-scale panels of 500 x 500 $mm^2$ in surface area). Thus, this article tends to extend the investigations towards the technical medium scale.

Besides promising thermal insulation properties, foamed geopolymers present also good performance at elevated temperatures, which makes them an interesting composite for applications as fire-resistant thermal insulation coatings.

The research program presented in the paper investigated the fire performance and post-fire properties of geopolymer foamed thermal insulation boards using two different precursors: class F fly ash and waste rock from coal mining (coal gangue). The following key findings and conclusions can be drawn from this study:

– Fire Performance: Geopolymer foamed slabs demonstrated good fire performance during the fire exposure tests. They withstood their self-load-bearing capacity throughout the entire fire test, and no fume emission or hot droplets were observed.
– Integrity Assessment: The integrity assessment based on visual observations revealed that the coal gangue-based geopolymer (CG) slab exhibited the first crack at the 25th minute of fire exposure, while the fly ash-based geopolymer (FA) slab remained uncracked until the 28th minute. However, the dynamics of cracking propagation in the FA slab were more intensive once cracking began.
– Thermal Insulation: Both slabs exhibited comparable thermal insulation properties, with the mean temperature on the unexposed side reaching 151°C (the increase of the mean temperature of the unexposed side of 140°C ) at the 28th minute for CG and the 31st minute for FA-based geopolymer foam. The difference in timing can be attributed to the cracking behaviour of the materials under fire conditions.
– Mechanical Properties: The FA-based geopolymer had better mechanical properties in fire-undamaged areas. However,

properties. Waste Manag. **95**, 504–512 (2019). https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.042.

9. F. Fan, Z. Liu, G. Xu, H. Peng, C.S. Cai, Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. Constr. Build. Mater. **160**, 66–81 (2018). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.023.

10. M.R. Król, T.Z. Błaszczyński, Geopolimery w budownictwie. Izolacje. **18**, 38–43 (2013).

11. A.M. Balachandra, N. Abdol, A.G.N.D. Darsanasiri, K. Zhu, P. Soroushian, H.E. Mason, Landfilled coal ash for carbon dioxide capture and its potential as a geopolymer binder for hazardous waste remediation. J. Environ. Chem. Eng. **9**, 105385 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105385.

12. K. Korniejenko, J. Mikuła, Przegląd technologii immobilizacji odpadów niebezpiecznych z wykorzystaniem geopolimerów = Overview of geopolymers for hazardous waste immobilisation, in: J. Mikuła (Ed.), Rozw. Proekol. w Zakr. Prod. Nowocz. Mater. Kompoz. Przyjazne Środowisku Pr. Zbior. T. 1, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2014: pp. 161–179.

13. M. Sandanayake, C. Gunasekara, D. Law, G. Zhang, S. Setunge, D. Wanijuru, Sustainable criterion selection framework for green building materials – An optimisation based study of fly-ash Geopolymer concrete. Sustain. Mater. Technol. **25**, e00178 (2020). https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00178.

14. G. Huang, Y. Ji, J. Li, Z. Hou, Z. Dong, Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content. Constr. Build. Mater. **166**, 760–768 (2018). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.005.

15. K.-L. Lin, K.-W. Lo, T.-W. Cheng, W.-T. Lin, Y.-W. Lin, Influence of SiC Sludge on the Microstructure of Geopolymers. Materials **13**, 2203 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13092203.

16. [16] R. Gailitis, A. Sprince, T. Kozlovskis, L. Radina, L. Pakrastins, N. Vatin, Long-term properties of different fiber reinforcement effect on fly ash-based geopolymer composite. Crystals. **11**, 1–8 (2021). https://doi.org/10.3390/cryst11070760.

17. J. Marczyk, C. Ziejewska, K. Korniejenko, M. Łach, W. Marzec, M. Góra, P. Dziura, A. Sprince, M. Szechyńska-Hebda, M. Hebda, Properties of 3D Printed Concrete–Geopolymer Hybrids Reinforced with Aramid Roving. Materials **15**, 6132 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15176132.

18. B. Kozub, P. Bazan, D. Mierzwiński, K. Korniejenko, Fly-Ash-Based Geopolymers Reinforced by Melamine Fibers. Materials **14**, 400 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14020400.

19. B. Nematollahi, M. Xia, J. Sanjayan, P. Vijay, Effect of Type of Fiber on Inter-Layer Bond and Flexural Strengths of Extrusion-Based 3D Printed Geopolymer. Mater. Sci. Forum **939**, 155–162 (2018). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.939.155.

20. B. Figiela, K. Korniejenko, M. Hebdowska-Krupa, Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of foamed geopolymer materials. Materwiss. Werksttech. **54**, 466–473 (2023). https://doi.org/10.1002/mawe.202200303.

21. G. Masi, W.D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A. van Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. Ceram. Int. **40**, 13891–13902 (2014). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.108.

22. M. Strozi Cilla, M. Raymundo Morelli, P. Colombo, Effect of process parameters on the physical properties of porous geopolymers obtained by gelcasting. Ceram. Int. **40**, 13585–13590 (2014). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.074.

23. A. Boros, T. Korim, Development of Geopolymer Foams for Multifunctional Applications. Crystals. **12**, 386 (2022). https://doi.org/10.3390/cryst12030386.

after fire treatment, the CG-based geopolymer retained its mechanical performance better, with the FA-based geopolymer experiencing a significant loss in compressive strength (more than 70%) in the fire-damaged area.

– Microstructure Changes: Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that both geopolymer slabs developed cracks on the unexposed side. After fire exposure, a ceramic phase formed on the fire-exposed side, indicating thermal damage.
– XRD Analysis: X-ray diffraction [XRD] analysis showed that the minerals found in both geopolymer materials were quartz and albite. Albite was formed after the geopolymer matrix was exposed to fire. Mullite was also present in the FA-based geopolymer. However, in the material based on coal gangue, qualitative analysis showed the presence of illite and muscovite. Some of the observed phases largely did not change significantly after exposure to fire. The analysis carried out does not take into account the amorphous phase into which kaolinite was transformed after dehydroxylation – metakaolin.
– Ageing Effects: Aging tests in a climatic chamber indicated slight colour changes in the samples, particularly for the CG-based geopolymer. Microcracking was observed in both geopolymer types after ageing.

Overall, this study confirms that foamed geopolymers derived from industrial waste materials, such as fly ash and coal gangue, have the potential to serve as effective fire-resistant and thermally insulating materials for various applications. Due to extensive cracking of the fly ash-based geopolymer foamed slab during fire exposure, the coal gangue-based mix seems to be more promising for its further development towards passive fire protection. As microcracking of both mixes was observed, is it advisable to perform the experimental campaign on developing the proposed foamed geopolymers as reinforced with thermally stable fibres, such as basalt fibres, that may enrich the stability and integrity of the materials at elevated temperatures.

## Funding

The works presented were carried out as part of the project: “Geopolymer foams with low thermal conductivity produced on the basis of industrial waste as an innovative material for the circular economy”, which is financed by the National Center for Research and Development under the LIDER X program. Grant No.: LIDER/31/0168/L-10/18/NCBR/2019.

## Acknowledgements

Author K.M. is supported by the Foundation for Polish Science (FNP).

24. K. Korniejenko, K. Pławecka, P.Bazan, B.Figiela, B. Kozub, K. Mróz, M. Łach, Green Building Materials for Circular Economy - Geopolymer Foams. Proc. Eng. Technol. Innov. **25**, 26–34 (2023). https://doi.org/10.46604/peti.2023.11997.

25. A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, T. Nguyen, A. Kashani, J.S.J. van Deventer, Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by $H_2O_2$ : The impact of mix design. Mater. Des. **130**, 381–391 (2017). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.084.

26. V. Kočí, R. Cerný, Directly foamed geopolymers : A review of recent studies. Cem. Concr. Compos. **130**, 104530 (2022). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104530.

27. D. Kioupis, A. Zisimopoulou, S. Tsivilis, G. Kakali, Development of porous geopolymers foamed by aluminum and zinc powders. Ceram. Int. **47**, 26280–26292 (2021). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.037.

28. M. Sitarz, B. Figiela, M. Łach, K. Korniejenko, K. Mróz, J. Castro-Gomes, I. Hager, Mechanical Response of Geopolymer Foams to Heating—Managing Coal Gangue in Fire-Resistant Materials Technology. Energies. **15**, 3363 (2022). https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en15093363.

29. [29] W.D.A. Rickard, A. van Riessen, Performance of solid and cellular structured fly ash geopolymers exposed to a simulated fire. Cem. Concr. Compos. **48**, 75–82 (2014). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.002.

30. S.K. Miltiadis, I. Giannopoulou, M.F.M. Tahir, M.F.A. Hashim, D. Panias, Upgrading Copper Slags to Added Value Fire Resistant Geopolymers. Waste and Biomass Valorization. **11**, 3811–3820 (2020). https://doi.org/10.1007/s12649-019-00666-1.

31. V.S. Le, V.V. Nguyen, A. Sharko, R. Ercoli, T.X. Nguyen, D.H. Tran, P. Łoś, K.E. Buczkowska, S. Mitura, T. Špirek, P. Louda, Fire Resistance of Geopolymer Foams Layered on Polystyrene Boards. Polymers **14**, 1945 (2022). https://doi.org/10.3390/polym14101945.

32. K. Mróz, I. Hager, Evaluation of nature and intensity of fire concrete spalling by frequency analysis of sound records. Cem. Concr. Res. **148**, 22–25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106539.

33. K. Mróz, I. Hager, Causes and mechanism of concrete spalling under high temperature caused by fire. Cem. Wapno Beton **22**(6) 445-456 (2017).

34. B. Figiela, K. Korniejenko, A. Bulut, B. Şahin, G. Azizağaoğlu, K. Pławecka, B. Kozub, Influence of the Size of Milled Coal Gangue Particles on the Mechanical Properties of Geopolymers, in: 10th MATBUD'2023 Sci. Conf., MDPI, Basel Switzerland, 2023: p. 4. https://doi.org/10.3390/materproc2023013004.

35. K. Korniejenko, B. Figiela, B. Kozub, B. Azzopardi, M. Łach, Environmental degradation of foamed geopolymers. Contin. Mech. Thermodyn. (2022). https://doi.org/10.1007/s00161-022-01102-x.

36. [P. Pimienta, R. McNamee, I. Hager, K. Mróz, L. Boström, S. Mohaine, S.-S. Huang, J.-C. Mindeguia, F. Robert, C. Davie, R. Felicetti, M.J. Miah, M. Lion, F. Lo Monte, M. Ozawa, I. Rickard, K. Sideris, M.C. Alonso, A. Millard, U.-M. Jumppanen, L. Bodnarova, J. Bosnjak, S. Dal Pont, V. Dao, D. Dauti, F. Dehn, R. Hela, T. Hozjan, M. Juknat, J. Kirnbauer, J. Kolsek, M. Korzen, H. Lakhani, C. Maluk, F. Meftah, B. Moreau, F. Pesavento, D.T. Pham, K. Pistol, J.P. Correia Rodrigues, M. Roosefid, M. Schneider, U.K. Sharma, L. Stelzner, B. Weber, F. Weise, Recommendation of RILEM TC 256-SPF on the method of testing concrete spalling due to fire: material screening test. Mater. Struct. **56**, 164, (2023). https://doi.org/10.1617/s11527-023-02202-z.

37. K. Mróz, I. Hager, Experimental setup for assessment of concrete susceptibility to fire spalling. in: I. Hager (Ed.), Build. Mater. Eng. – New Mater. Test. Methods, Wydawnictwo PK, Kraków, 2021: pp. 7–16.

38. ISO 834-1:1999, Fire-resistance tests — Elements of building construction — Part 1: General requirements, 1999.

39. PN-EN 13501-2:2016-07, Fire classification of construction products and building elements - Part 2: Classification using data from fire resistance tests, excluding ventilation services - polish version, 2017.

40. PN-EN 196-1:2016-07, Test methods for cement - Part 1: Determination of strength. polish version, https://sklep.pkn.pl/pn-en-196-1-2016-07p.html.

41. J. Davidovits, 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. in: Geopolymer 2002 Conf., Melbourne, Australia.

42. R. Kumar, H. Miyaoka, K. Shinzato, T. Ichikawa, Analysis of sodium generation by sodium oxide decomposition on corrosion resistance materials: a new approach towards sodium redox water-splitting cycle. RSC Adv. **11**, 21017–21022 (2021). https://doi.org/10.1039/D1RA02671B.

43. E. Obonyo, E. Kamseu, P. Lemougna, A. Tchamba, U. Melo, C. Leonelli, A Sustainable Approach for the Geopolymerization of Natural Iron-Rich Aluminosilicate Materials. Sustainability. **6**, 5535–5553 (2014). https://doi.org/10.3390/su6095535.

44. P. Rovnaník, K. Šafránková, Thermal Behaviour of Metakaolin/Fly Ash Geopolymers with Chamotte Aggregate. Materials **9**, 535 (2016). https://doi.org/10.3390/ma9070535

45. W. G. Valencia Saavedra, R. Mejía de Gutiérrez, Performance of geopolymer concrete composed of fly ash after exposure to elevated temperatures. Construction and Building Materials, **154**, 2017, pp. 229-235, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.208.