

Thermal property of geopolymer on fly ash-blast furnace slag system with the addition of alumina aggregate

Jin-Ho Kim, In-Tak Nam[†], Hyun Park^{*} and Kyung-Nam Kim^{*}

Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea*

(Received November 9, 2016)

(Revised December 21, 2016)

(Accepted January 6, 2017)

Abstract In this study, the higher temperature thermal property of the fly ash-blast furnace slag system Geopolymer including alumina aggregate was investigated whether that Geopolymer will be or not useful as thermal-resistant construction materials. Under every mixing conditions, the crack on the surface of hardened body was not observed up to 800°C and it corresponded with fact that level of changes was not significant before and after heating process. Residual compressive strength is most high when mixing Blast-Furnace Slag ratio is 60 wt% until temperature reaches 800°C. The major hydrates of hardened body of Geopolymer; amorphous halo pattern between 20~35° (2theta) and mullite (3Al₂O₃ · 2SiO₂) and quartz (SiO₂) was found during the experiment. Amorphous halo pattern was a aluminosilicate gel generated by geopolymeric polycondensation and it was found that the halo pattern of aluminosilicate gel was preserved up to 800°C. The patterns of aluminosilicate gel disappeared from 1,000°C and crystal phases like gehlenite, calcium silicate, calcium aluminum oxide, microcline was observed with the increase of exposure temperature.

Key words Geopolymer, Blast furnace slag, Alumina aggregate, Alkali activation, Thermal property

알루미나 골재 첨가에 따른 플라이애쉬-고로슬래그계 지오폴리머의 열적특성

김진호, 남인탁[†], 박현^{*}, 김경남^{*}

강원대학교 나노응용공학과, 춘천, 24341

*강원대학교 신소재공학과, 삼척, 25913

(2016년 11월 9일 접수)

(2016년 12월 21일 심사완료)

(2017년 1월 6일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Alumina 골재를 사용한 fly ash-blast furnace slag계 Geopolymer의 내열성 건축자재로서의 사용 가능성을 검토하기 위하여 고온조건에서의 열적 특성에 대하여 조사하였다. 모든 배합조건에서 Geopolymer 경화체의 표면 크랙은 800°C까지는 관찰되지 않았으며, 이것은 열처리 전후 강도의 변화가 작은 것과 일치한다. 또한, 800°C까지 고로슬래그의 혼합비율이 60 wt%일 때 잔존압축강도가 가장 우수한 것으로 나타났다. Geopolymer 경화체의 주요 수화 생성물은 20~35°(2theta) 범위의 비정질 halo 패턴과 원재료의 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)와 quartz(SiO₂)가 확인되었다. 비정질 halo 패턴은 Geopolymer 축중합 반응에 의해서 생성된 aluminosilicate gel이며, 800°C까지는 aluminosilicate gel의 halo 패턴이 유지되고 있음을 알 수 있다. 1,000°C에서 aluminosilicate gel의 패턴은 사라지며 열처리온도의 증가와 함께 gehlenite, calcium silicate, calcium aluminum oxide, microcline와 같은 결정상이 관찰되었다.

1. 서론

21세기는 친환경을 지향하는 미래산업의 변화를 고려하여 CO₂의 배출을 줄이기 위한 많은 노력이 진행되고 있

으며 그에 따른 관심이 급증하고 있다. 이 CO₂ 배출 문제를 해결하기 위한 방법으로는 산업부산물을 이용하여 시멘트의 배합 사용량을 줄이거나 산업부산물을 시멘트 대체재로 활용하여 시멘트를 전혀 사용하지 않는 방법이 있다. 시멘트를 사용하지 않는 무기결합재인 Geopolymer가 그것이며, 이에대한 관심이 점차 고조되어 가고 있다. 시멘트에 무해한 산업은 최근 몇년에 걸쳐 친환경적인

[†]Corresponding author

E-mail: itnam@kangwon.ac.kr

건설소재에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3].

Geopolymer는 제올라이트(Zeolite)와 유사한 비정질의 결정구조이며, 알칼리성 알루미늄 실리케이트 무기결합체의 일종으로 포틀랜드 시멘트와 비교할 때, 낮은 CO₂ 배출로 온실가스 감축에 기여할 수 있는 소재이다. 포틀랜드 시멘트 모르타르가 고온으로 진행되는 동안 물의 증발(105°C), C-S-H gel의 분해(105°C~440°C), Ca(OH)₂의 분해반응(440°C~580°C) 및 CaCO₃ 분해반응(580°C~1007°C)의 현상을 동반하므로 포틀랜드 시멘트 모르타르는 고온에 노출될 경우 급격히 강도가 저하되는 현상을 나타낸다. 그러나 세라믹스와 같은 특성의 Geopolymer는 포틀랜드 시멘트 모르타르와 비교하여 고온에서 우수한 열적 저항성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[4-7]. 이전 연구에서는 CO₂ 배출을 줄여 온실가스 감축하고 폐자원의 적치에 따른 환경문제를 해결하기 위하여 플라이애쉬-고로슬래그계 Geopolymer 특성과 열적저항성에 관한 연구를 하였다[8].

본 연구는 열적저항성이 우수한 건축내외장재로써의 활용성을 검토하기 위하여 알루미늄 골재를 첨가한 플라이애쉬-고로슬래그계 지오폴리머 세라믹스를 제조하여 알루미늄이 Geopolymer의 열적저항성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

알루미늄 골재를 첨가한 Geopolymer 경화체를 제조하기 위한 출발원료로는 국내의 ST사에서 사용하고 있는 플라이애쉬(이하 FA)와 고로슬래그(이하 BFS)를 사용하였으며, 원료의 결정상과 열적특성은 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 알루미늄 골재는 평균입경 0.5 mm~3 mm의 White Fused Alumina(이하 WFA)를 사용하였으며 Fig. 3에 나타내었다. Geopolymer 반응의 활성화제는 potassium silicate를 제조하여 중축합 개시제로 하였다.

WFA를 첨가한 Geopolymer 시험체 제작을 위한 배합은 Table 1에 나타내었으며, 시험체의 제조 공정은 이전 연구[8]와 같은 방법을 이용하였다. Table 1에 제시한 배합비에 따라 각각의 원료를 칭량한 후, 모르타르 혼합기의 bowl에서 건식으로 균일하게 혼합하였다. 혼합된 분

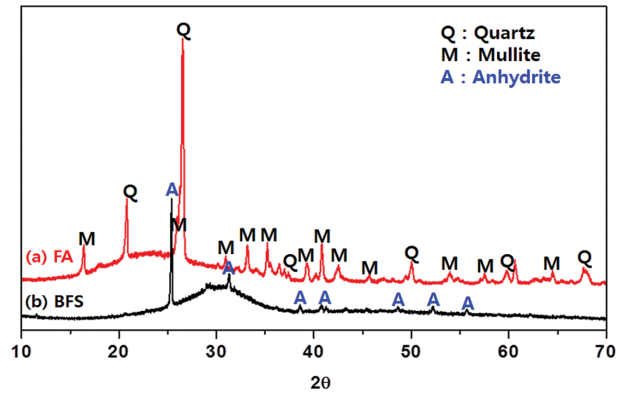


Fig. 1. XRD patterns of (a) FA and (b) BFS raw materials.

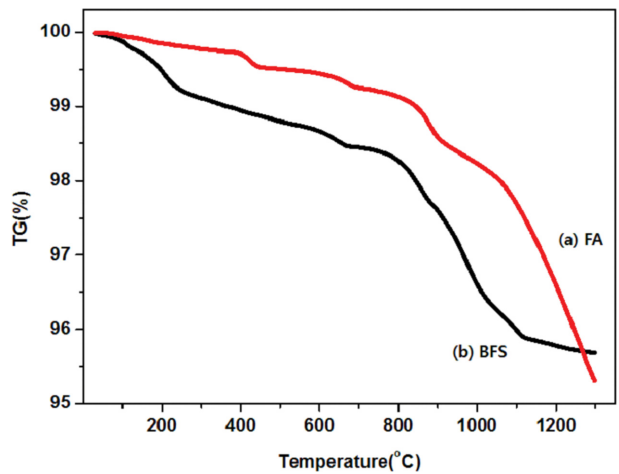


Fig. 2. TG curves of (a) FA and (b) BFS raw materials.

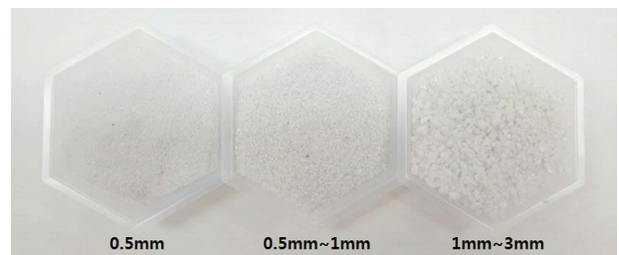


Fig. 3. Photographs of alumina aggregate.

말은 L/S(Liquid/Solid) 비율에 따라 활성화제를 첨가한 후 균질하게 혼합하였으며, 제조된 슬러리는 3연형 빔볼

Table 1
Mixture proportions of geopolymeric ceramics

Specimen	Binder		WFA			Liquefied activator		Curing condition		
	BFS	FA	0.5 mm	0.5~1 mm	1~3 mm	L/B (%)	K ₂ O/SiO ₂ (mole ratio)	Temp. (°C)	R.H. (%)	Time (hour)
B/A	1	3								
BFS80A	80	20				0.4	0.8	30	90	24
BFS60A	60	40	20	50	30					
BFS40A	40	60								

드($40 \times 40 \times 160$ mm)에 충전한 후, 1분간 진동을 가하면서 내부의 기포 제거를 하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 온도 30°C , 습도 90% 이상의 항온항습 챔버 내에서 24시간 양생하였으며, 이후 몰드로부터 탈형시켜 봉합양생을 실시하고 상온에서 3, 7, 28일 동안 양생하여 시험체를 완성하였다. 또한, WFA를 첨가한 Geopolymer 시험체의 내열특성은 봉합양생 28일 재령의 시험체를 대상으로 전기로(Electric Furnace; Lenton, UAF16/5)를 이용하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 400°C , 800°C 및 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 60분 동안 유지하여 각각 열처리하였다.

WFA가 첨가된 Geopolymer 경화체 수화물과 열처리에 따른 특성은 FE-SEM/EDS, XRD, Dilatometer 및 FT-IR을 이용하여 미세구조, 결정상, 압축강도 등을 각각 분석하였다. Geopolymer 경화체의 3, 7, 28일 재령과 28일 열처리 후 시험체에 대한 압축강도는 KS L4201에 의거하여 측정하고, 완료된 시험체는 알코올에 침적하여 geopolymerization 반응을 억제시킨 후 시험체의 결정상 조사와 미세구조 특성평가에 사용하였다. 또한 28일 재령 시험체에 대하여 $3 \times 3 \times 10$ mm의 크기로 절단하여 온도변화에 따른 수축율을 열팽창계수측정기(Dilatometer; Netzsch, DIL402C)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

WFA 골재를 첨가한 Geopolymer의 각 배합에 따라

28일 재령의 시험체에 대하여 400°C , 800°C 및 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 열처리에 따른 시험체 외관의 변화를 Fig. 4에 사진으로 나타내었다. 시험체에 대한 육안 관찰에 의하면 400°C 에서는 변화가 없었으며, 800°C 에서는 표면이 옅은 갈색으로 변화하였다. 또한, $1,000^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 시험체는 크랙의 발생이 두드러지게 나타났으며, 색상의 변화가 관찰되고 있다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 관찰되는 크랙의 깊이가 깊지 않고 시험체 상단표면으로부터 나타나는 것으로 보아 $1,000^\circ\text{C}$ 부터 열충격의 저항성이 감소되는 것으로 판단된다. 그러나, 800°C 까지는 열충격저항성이 우수한 것으로 생각된다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 시험체에서 크랙이 현저히 나타나는 경향이 있으나, 크랙은 깊지 않고 시험체 상단표면에 집중되어 있었다. 이것은 기포 제거 및 치밀한 성형제 제조를 위하여 가한 진동과 양생과정에서 일반적으로 발생하는 블링수의 이동에 의해 가볍고 미세한 입자가 표면으로 이동되었기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 시멘트 경화체의 경우 고온에 노출되면 600°C 이상의 온도에서 크랙이 발생하기 시작하여 약 $1,100^\circ\text{C}$ 에서는 붕괴되는 것으로 보고되고 있으나, Geopolymer의 경우에는 $1,200\sim 1,400^\circ\text{C}$ 에서도 안정할 정도의 높은 열저항 특성이 있다고 보고되고 있다[9, 10].

BFS의 치환에 따른 압축강도 특성의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 재령 3, 7, 28일에서 재령에 따른 압축강도의 측정값은 각각 다르게 나타나지만 전체적으로 BFS의 혼입량이 증가함에 따라 압축강도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 기본적으로 활성화제에 의한 반응에

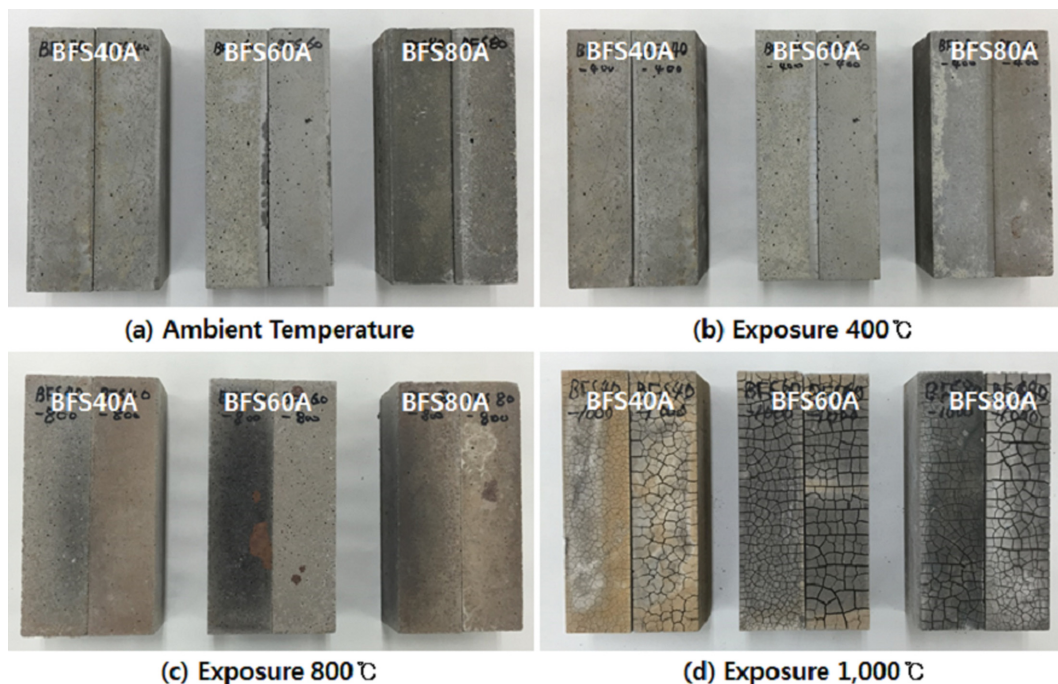


Fig. 4. Appearance changes of geopolymeric ceramics with exposure temperature.

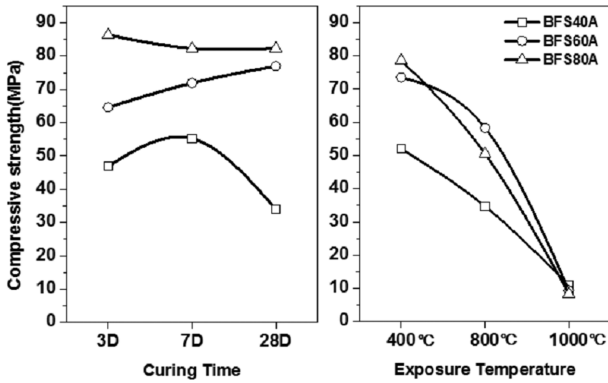


Fig. 5. Compressive strength of geopolymer specimens with curing time and exposure temperature (□ BFS40A, ○ BFS60A, △ BFS80A).

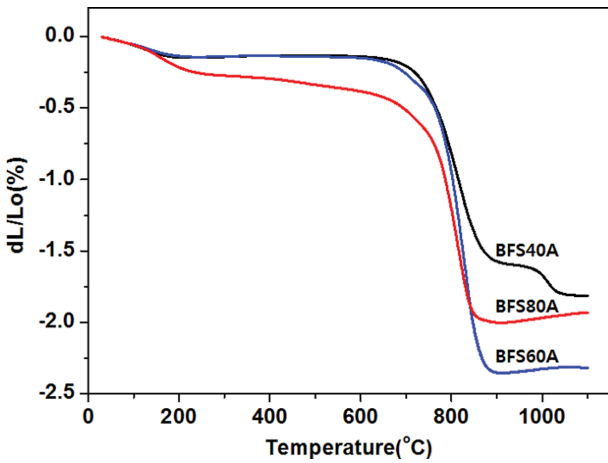


Fig. 6. Dilatometer curves of BFS40A, BFS60A and BFS80A geopolymeric ceramics with 28 days.

서 FA보다 BFS의 반응성이 크기 때문이며, BFS의 성분 중 다량의 CaO 성분에 의한 C-S-H와 같은 수화생성물의 존재는 시험체의 물리적 압축강도의 증진에 기여하는 것으로 판단된다. 또한, 이전 연구[8]에서 열충격 저항성이 가장 우수했던 고로슬래그 비율 60%의 재령 28일 압축강도는 71.16 MPa이었으나, BFS60A의 압축강도는 재령 7일에서 71.9 MPa, 재령 28일에서 77.0 MPa로 강도가 증진된 것을 알 수 있다. 열처리 시험체의 경우 이전 연구[8]와 유사한 경향으로 고온에서 급격한 강도감소 현상이 나타나고 있다. 400°C에서 열처리된 시험체의 경우 재령 28일 강도와는 유사한 경향이나 그 이상의 온도가 증가함에 따라 압축강도는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있으며 800°C에서 BFS60A가 가장 높은 압축강도를 보이고 있다. 1,000°C의 온도에서 열처리된 시험체의 경우 열처리 이전에 비하여 급격히 감소하여 가장 낮은 잔존 압축강도를 나타내고 있다. 고온에서 낮은 잔존 압축강도의 경향이 나타나는 것은 Fig. 7과 Fig. 8에서 알 수 있듯이 800°C부터 aluminosilicate

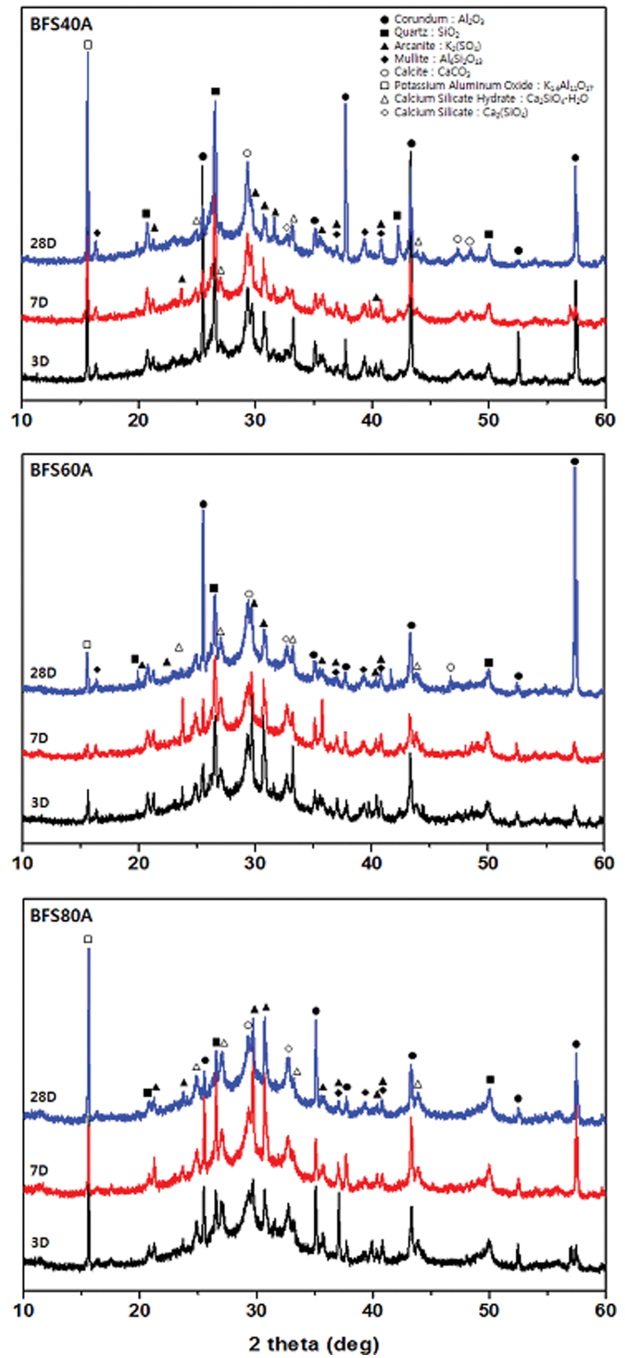


Fig. 7. XRD patterns of BFS40A, BFS60A and BFS80A geopolymeric ceramics with curing time.

gel의 감소 및 BFS의 높은 CaO 함량에 따라 형성된 C-S-H 수화물의 분해와 CaCO₃의 탈탄산에 의한 것으로 생각된다. 또한, Fig. 4의 시험체의 형상에서 관찰된 각 시험체의 크랙과 Fig. 9의 미세구조에 나타난 미세한 내부 크랙의 발생과 동일한 경향으로서 크랙의 발생과 수화생성물의 분해가 잔존 압축강도가 낮은 것과 매우 밀접하게 관련되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 WFA가 첨가된 BFS-FA계 Geopolymer 시험

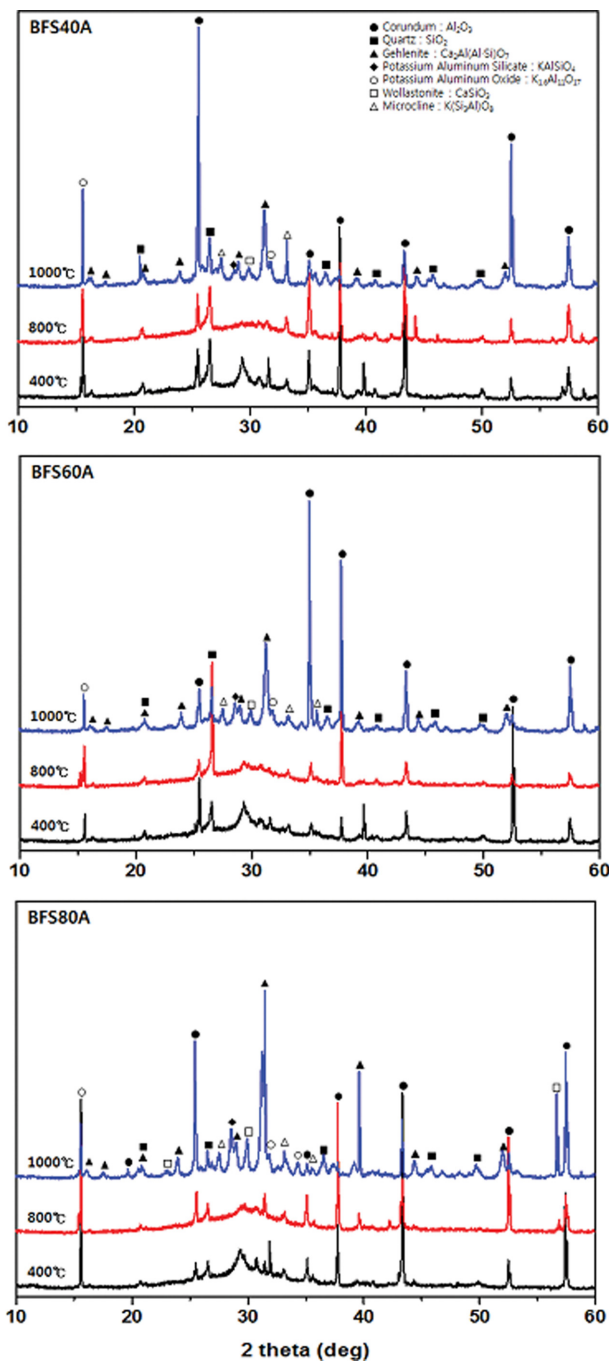


Fig. 8. XRD patterns of BFS40A, BFS60A and BFS80A geopolymer ceramics with exposure temperature.

체의 선수축률을 나타낸 것이다. 이전 연구[8]에서는 고로 슬래그 첨가량이 증가함에 따라 700°C까지 -2%~ -4% 까지 수축하였으며, 1,000°C에서는 -4%~ -10%의 선수축을 나타내고 있다. 그러나, WFA가 첨가된 시험체에서는 800°C 영역까지 모든 시험체의 수축율은 작은 차이는 있으나 약 -1% 이하의 우수한 치수 안정성을 나타내고 있다. 그러나 800~900°C 영역에서는 급격한 수축이 발생하고 있는데, 이는 크랙의 발생과 탈탄산 반

응 때문인 것으로 판단된다. 또한, aluminosilicate gel의 상전이에 의한 부피의 변화 및 치밀화에 의한 것으로 판단되며, 약 850°C에서 급격히 변하여 치수 안정성을 회복하는 것으로 보아 용융, 점성 크립에 의한 것이 아니라는 것을 알 수 있다[5]. WFA를 첨가한 Geopolymer의 결과는 알루미늄 골재를 첨가하지 않은 이전의 결과와 비교하여 선수축률이 현저하게 개선된 것으로 나타나고 있으며 이것은 알루미늄 골재 첨가에 의하여 열충격 저항성이 우수하게 향상됐기 때문인 것으로 판단된다.

WFA의 첨가에 따른 FA-BFS계 Geopolymer의 특성과 고온 노출 특성을 조사하기 위하여 재령 3, 7, 28일 및 28일 후 400°C, 800°C 및 1,000°C에서 열처리된 시험체의 결정상의 XRD pattern을 Fig. 7과 Fig. 8에 보이고 있다. WFA(알루미늄 골재)가 첨가된 FA-BFS계 Geopolymer의 재령 및 고온 노출에 따른 수화물의 결정상에 대한 결과 FA-BFS계 Geopolymer의 패턴의 특징은 20~35°(2theta) 범위의 비정질 halo 패턴과 원재료의 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 피크와 quartz(SiO_2) 피크가 확인된 것이다. Halo 패턴은 BFS의 치환율이 높은 시험체일수록 넓은 범위의 halo 패턴을 확인할 수 있다. 일반적으로 Geopolymer는 20~30°(2theta) 영역에서 비정질상을 의미하는 halo 패턴을 관찰할 수 있으며, 많은 연구자들은 이것이 Geopolymer 축중합 반응에 의해서 생성된 aluminosilicate gel의 영향이라고 보고하고 있다[11, 12].

열처리 온도가 증가할수록 상온에서 나타난 비정질 aluminosilicate gel상의 halo 패턴이 감소하고 있으며, 열처리 이전의 시험체에서 확인되었던 quartz와 mullite의 피크가 크게 감소하고, calcite상은 관찰되지 않고 있다. Aluminosilicate gel상의 halo 패턴은 800°C까지 관찰되고 있으며 이것은 Fig. 5의 압축강도 결과와 Fig. 6의 열팽창계수 결과에서 800°C까지 초기강도와 비교하여 감소폭이 작은 것과 -1% 이하의 치수안정성을 나타내는 결과와 일치하고 있다. 1,000°C에서 열처리된 시험체는 aluminosilicate gel상의 halo 패턴이 거의 사라졌으며 새로 확인되는 상은 gehlenite, calcium silicate, calcium aluminum oxide, microcline의 피크가 확인되고 있다. 이것은 고온으로 갈수록 열에 의해 수화생성물들이 분해되고 있는 것임을 알 수 있다. 특히 gehlenite, calcium aluminum oxide가 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 calcite상이 관찰되지 않는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다. $CaCO_3$ 가 700~900°C 사이에서 CaO와 CO_2 가스로 분해되기 때문이며[13], CaO 성분은 gehlenite의 결정상 생성 및 성장에 기여한 것으로 보고되고 있다[14]. 탈탄산은 1,000°C에 노출된 Geopolymer의 압축강도 감소의 작용인자라 판단된다.

WFA 첨가와 Geopolymer 시험의 열처리온도에 따른 미세구조의 변화는 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 나타나

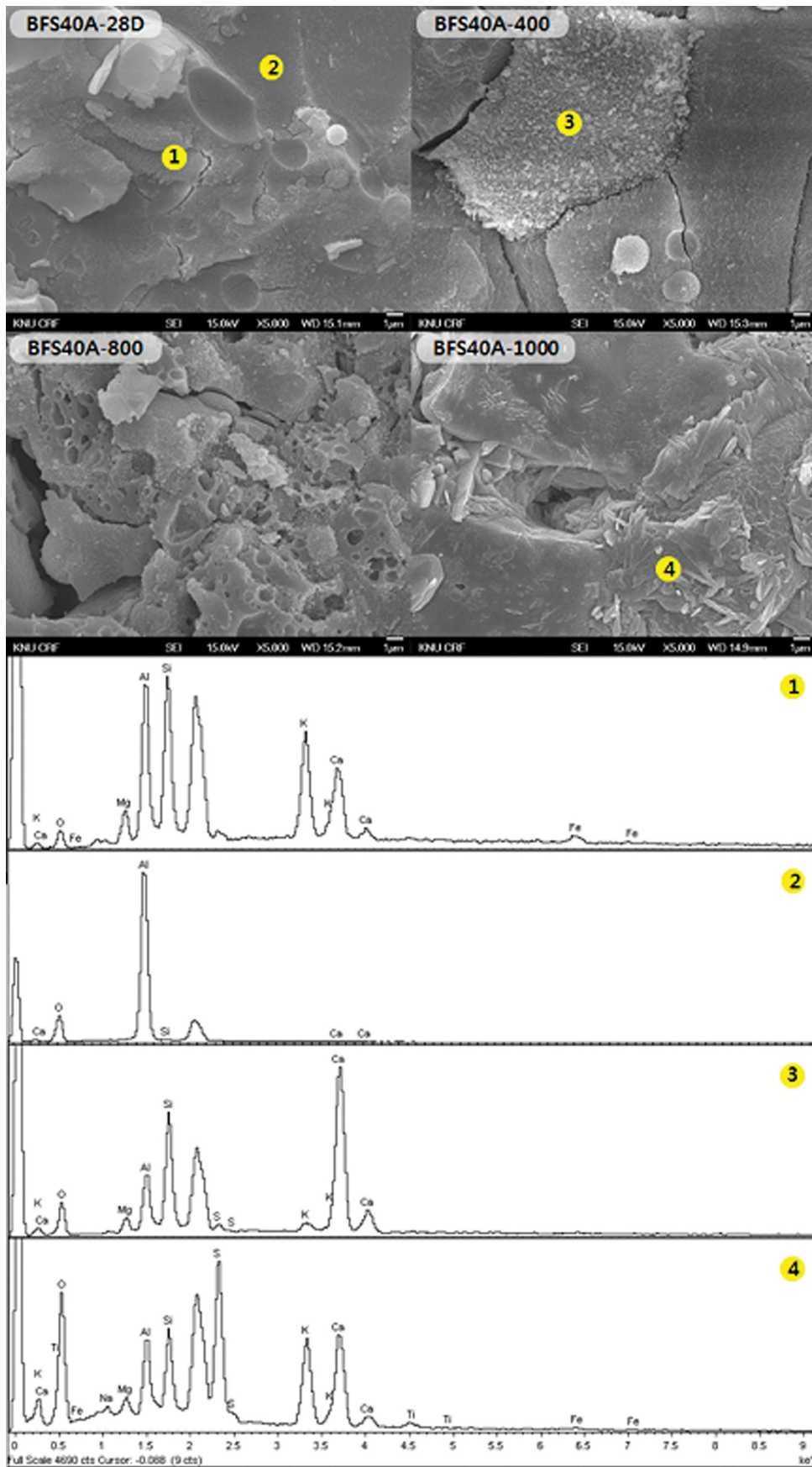


Fig. 9. FE-SEM micrographs and EDS point mapping of BFS40A geopolymeric ceramics with exposure temperature.

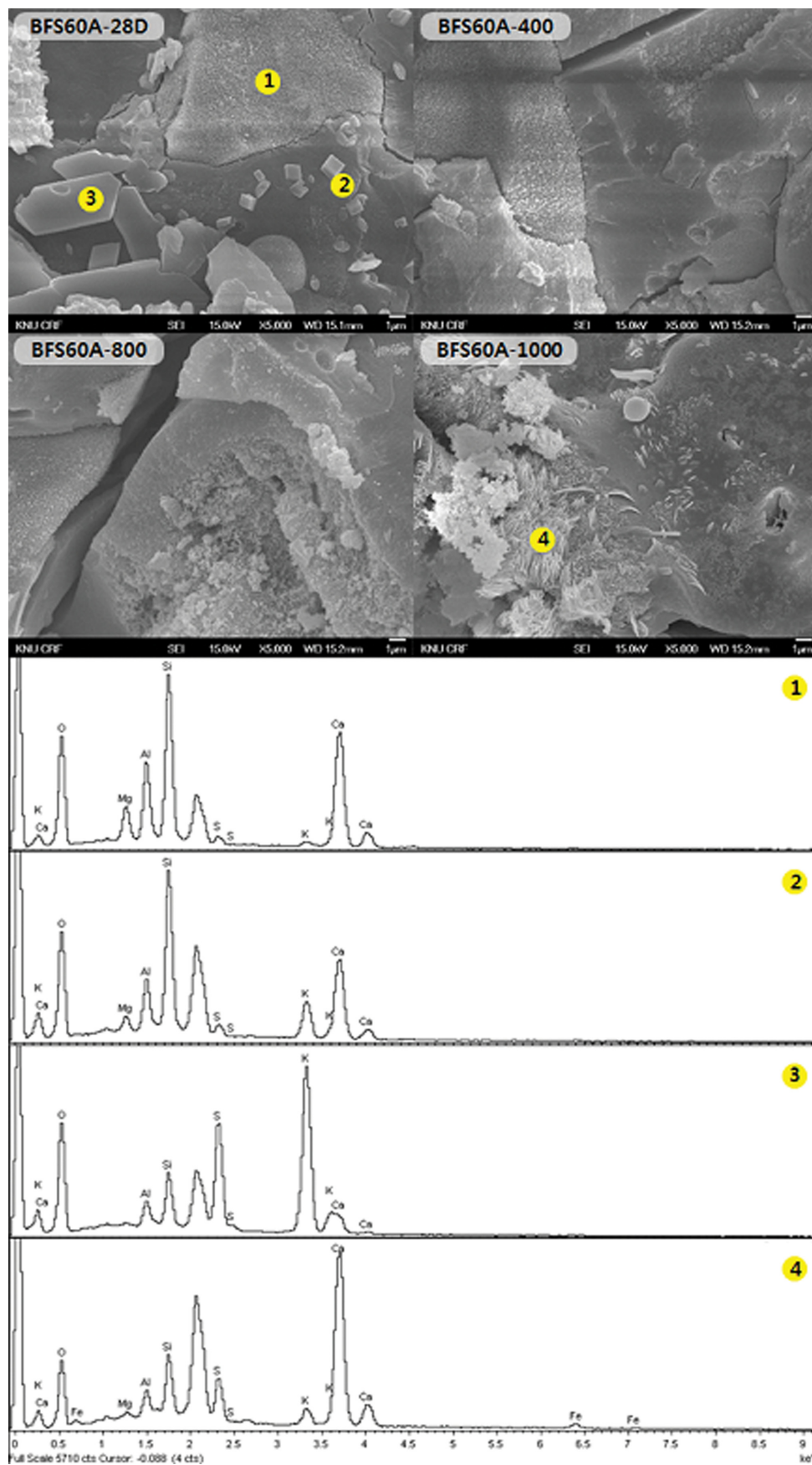


Fig. 10. FE-SEM micrographs and EDS point mapping of BFS60A geopolymeric ceramics with exposure temperature.

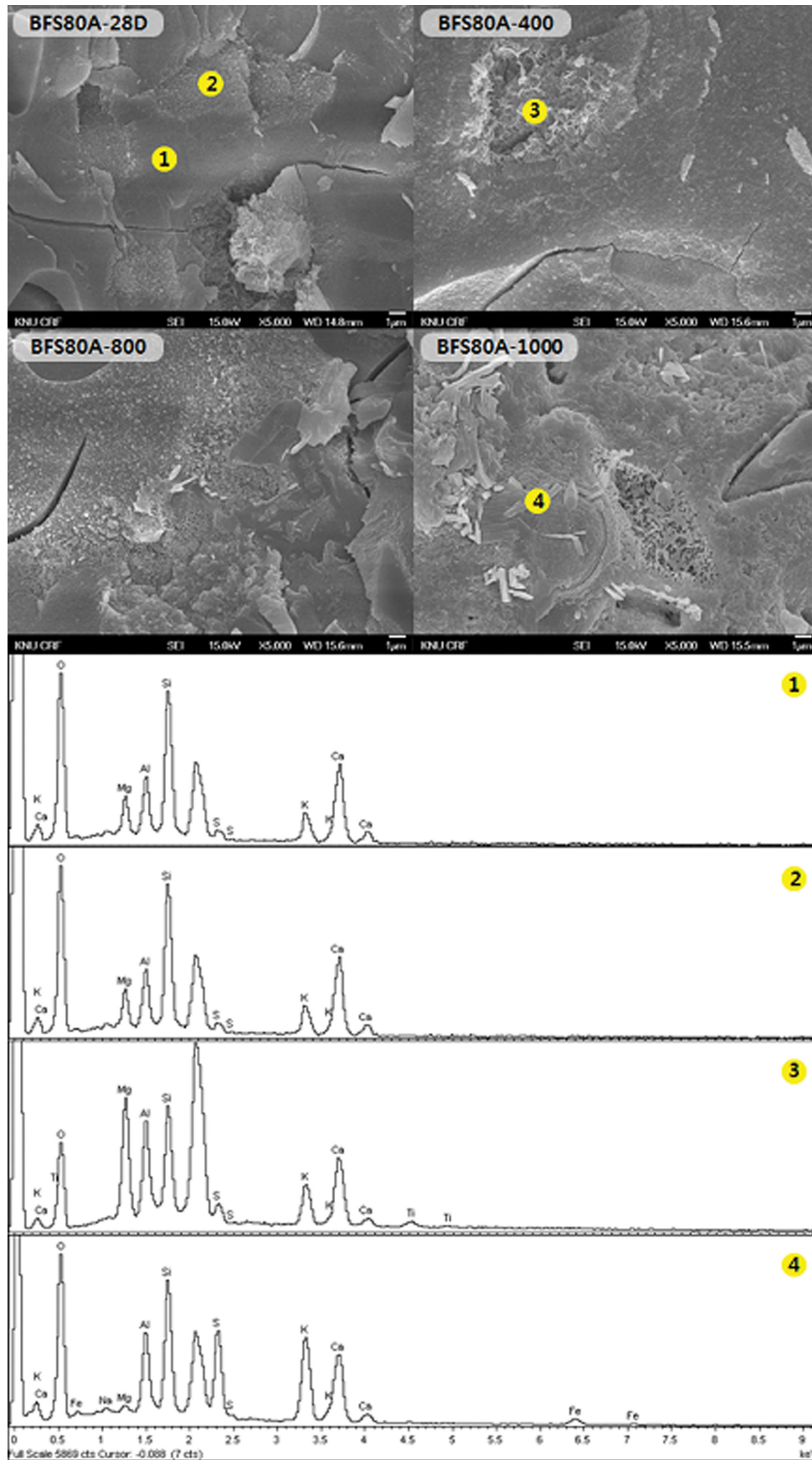


Fig. 11. FE-SEM micrographs and EDS point mapping of BFS80A geopolymeric ceramics with exposure temperature.

었다. 각 배합의 재령 28일 시편의 조직은 치밀하며, 하나의 거대한 세라믹 덩어리 모양을 하고 있음을 알 수 있다. BFS60A의 경우 재령 28일 까지 K_2SO_4 가 관찰되고 있으나 그 외의 시편은 현저히 감소하였으며, 그외의

조직은 HR-EDS 분석과 XRD 분석에서 알 수 있듯이 치밀화된 aluminosilicate gel과 C-S-H gel이 관찰되고 있다. 열처리온도에 따른 시편체의 미세구조의 변화는 열처리온도의 증가와 함께 마이크로 단위의 미세한 크랙과 기공이 관찰되고 있으며, 이것은 압축강도의 감소와 유사한 경향을 나타내고 있다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서는 침상형으로 결정이 성장된 K_2SO_4 가 확인되며, 고로슬래그의 첨가량이 높은 시료일수록 K_2SO_4 의 생성이 활발한 것을 알 수 있다. 그 외 조직은 HR-EDS 분석과 XRD 분석에서 알 수 있듯이 gehlenite, calcium silicate로 생각된다.

Fig. 12는 Geopolymer 시편체와 재령 28일 시편체의 열처리온도에 따른 FT-IR 분석 결과를 나타내었으며 피크의 패턴은 크게 5가지 영역으로 구분된다. 먼저 a 영역에서는 O-H 결합에 의한 흡수 밴드가 나타나고 있다. 이는 일반적으로 수화 반응의 진행에 따라 수화물에 의해 나타나는 것으로 열처리온도가 증가할수록 수화물의 분해로 인한 탈수로 이 영역의 흡수 밴드가 약해지며, $1,000^\circ\text{C}$ 에서는 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. b 영역에서 나타나는 것은 H-O-H 밴드로 이 역시 일반적으로 약한 결합력을 가지는 결합수에 의하여 나타나고 있다. 이 또한 열처리에 의하여 쉽게 분해되는 것으로 나타난다. c 영역에서는 C-O 결합에 의한 흡수 밴드로 일반적으로 대기중의 CO_2 와의 반응으로 인하여 생성되는 $CaCO_3$ 의 존재에 따라 발생하게 된다. 여기에서는 BFS80A의 경우 BFS의 혼입량이 가장 높은 배합으로 BFS의 혼입량이 많을수록 비교적 높은 흡수 밴드를 나타내는 것으로 확인되고 있으며, 열처리온도가 증가할수록 탈탄산에 의하여 흡수밴드는 약해지고 있으며, $1,000^\circ\text{C}$ 에서는 거의 관찰되지 않고 있다. d와 e 영역에서 확인되는 흡수 밴드는 polymerization에 의한 aluminosilicate의 생성에 의한 비대칭 Si-O-Si와 Al-O-Si 또는 Al-O의 결합에 의하여 나타나게 된다[5, 15, 16]. 이러한 결합기는 Geopolymer 경화체에서 나타나는 전형적인 특성이라고 할 수 있는데, 열처리 이후 복잡해지는 것으로 나타나고 있다. 이는 XRD의 분석 결과와 같이 열처리 후 수화생성물들이 분해되고 gehlenite, calcium silicate, calcium aluminum oxide, microcline 등과 같은 상이 생성되기 때문인 것으로 판단된다.

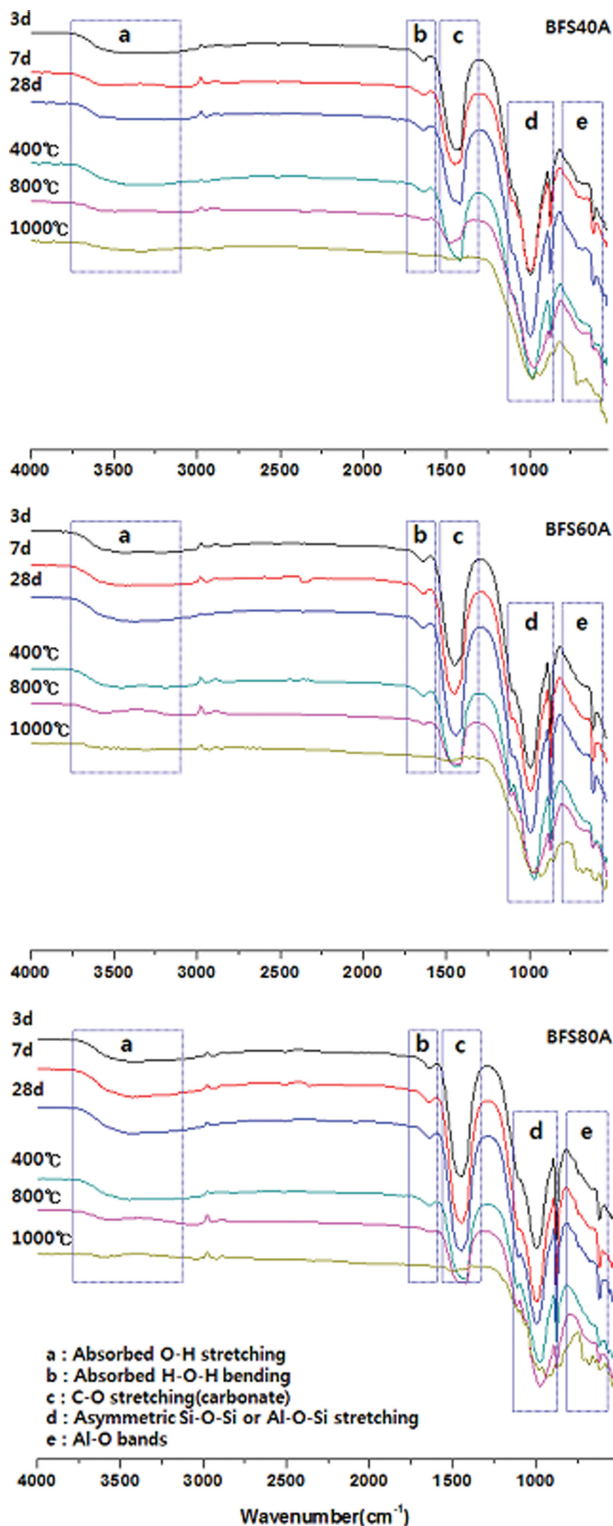


Fig. 12. FT-IR spectra of BFS40A, BFS60A and BFS80A geopolymer specimens with curing time and exposure temperature.

4. 결 론

알루미나 골재가 첨가된 FA-BFS계의 Geopolymer를 혼합 비율에 따른 열충격에 의한 물리적 성질의 변화와 수화 생성물의 미세구조 특성의 변화에 대한 결과는 다음과 같다.

1) 열처리온도에 따른 알루미나골재가 첨가된 BFS-FA

계 Geopolymer 시험체의 크랙 발생은 800°C까지는 관찰되지 않았으며, 이것은 열처리 전후 강도의 변화가 작은 것과 일치한다. 800°C까지 BFS의 혼입 비율이 60 wt% 일 때 잔존 압축강도가 가장 높은 값을 나타내고 있다.

2) 열처리온도에 따른 시험체의 미세구조의 변화는 열처리온도의 증가와 함께 마이크로 단위의 미세한 크랙과 기공이 관찰되고 있으며, 이것은 압축강도의 감소와 유사한 경향을 나타내고 있다. 1,000°C에서 침상형으로 결정이 성장된 K₂SO₄가 확인되며, 그 외조직은 gehlenite, calcium silicate의 결정상이 나타난다.

3) 알루미늄나 골재가 첨가된 BFS-FA계 geopolymer 경화체의 주요 수화 생성물은 비정질 형태의 aluminosilicate로 나타나며, 1,000°C에서 aluminosilicate의 패턴은 사라지며 열처리온도의 증가와 함께 gehlenite, calcium silicate, calcium aluminum oxide, microcline와 같은 결정상이 나타나게 된다. 또한 IR 분석에 의하면 열처리에 의하여 일반적인 O-H 결합이 포함되는 수화물의 분해가 나타나지만 Al-O-Si 또는 Si-O-Si와 같은 결합이 복잡하게 나타나는 것은 새로운 결정상의 생성되기 때문인 것이다.

감사의글

본 연구는 2015년 강원대학교의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다(과제번호 520150032).

References

- [1] A. Palomo, M.W. Grutzeck and M.T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes cement for the future", *Cement & Con. Res.* 29 (1999) 1323.
- [2] J. Temuujin and A. van Riessen, "Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer", *J. Hazard. Mat.* 164 (2008) 634.
- [3] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete", *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590.
- [4] T.W. Cheng and J.P. Chiu, "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag", *Min. Eng.* 16 (2003) 205.
- [5] V.F.F. Barbosa and K.J.D. MacKenzie, "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate", *Mat. Res. Bull.* 38 (2003) 319.
- [6] K.T. Koh, G.S. Ryu and J.H. Lee, "Development of geopolymer mortar based on fly ash", *J. Kor. Recy. Cons. Ins.* 6 (2011) 119.
- [7] R. Zhao and J.G. Sanjayan, "Geopolymer and portland cement concretes in simulated fire", *Magazine of Concr. Res.* 63 (2011) 163.
- [8] J.H. Kim, I.T. Nam, H. Park and K.N. Kim, "Thermal property of geopolymer ceramics based on fly ash-blast furnace slag", *Kor. Mat. Res.* 26 (2016) 521.
- [9] V.F.F. Barbosa and K.J.D. MacKenzie, "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate", *Mat. Res. Bull.* 38 (2003) 319.
- [10] C.H. Chen, I.J. Chiou and K.S. Wang, "Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash", *Cement & Concr. Com.* 28 (2006) 6.
- [11] D. Pnias, I.P. Giannopoulou and T. Perraki, "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers", *Colloid. Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 301 (2007) 246.
- [12] J. Zhang, J.L. Provis, D. Feng and J.S.J. van Deventer, "Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺", *J. Hazard. Mat.* 157 (2008) 587.
- [13] A.R. Lucia, P. Gerard, M. Etienne and E. Alain, "The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste", *Cement & Concr. Res.* 35 (2005) 609.
- [14] S.G. Son and Y.D. Kim, "Effect of thermal behaviour and mechanical properties heat treatment on the geopolymer mortar", *K. Soc. of Waste Man.* 27 (2010) 709.
- [15] B. Joseph, "Behavior of geopolymer concrete exposed to elevated temperatures", Ph.D. Thesis, Cochin University of Science and Technology, p. 90 (2015).
- [16] G. Roviello, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo and O. Tarallo, "Fire resistant melamine based organic-geopolymer hybrid composites", *Cement & Concr. Com.* 59 (2015) 89.