

Przyspieszona metoda oceny reaktywności kruszywa zawierającego wapien według ASTM C1260

Application of accelerated test ASTM C1260 to aggregate containing calcium carbonate

1. Wprowadzenie

Reakcje kruszyw z alkaliami postępują powoli, a ekspansja betonu może pojawić się nawet dopiero po kilku latach. Z tego względu stosuje się wiele przyspieszonych metod badania reaktywności kruszyw. W naszych wcześniejszych pracach zastosowaliśmy przyspieszoną metodę opisaną w normie amerykańskiej ASTM C1260 (1). Metodę tę zastosowaliśmy przede wszystkim w celu wyjaśnienia przyczyn braku ekspansji w przypadku cementów zawierających dodatek popiołu lub żużla.

Uzyskane wyniki wykazują, że w zaprawach z cementu zawierającego dodatek popiołu lub żużla faza C-S-H zawiera dużo sodu pochodzącego z roztworu NaOH, w którym zanurzone są próbki. Natomiast w zaprawach z CEM I faza C-S-H zawiera dużo potasu, pochodzącego z cementu. Z kolei ziarna krzemionkowego kruszywa w pierwszym przypadku wykazują wzrastającą sorpcję jonów potasowych z cementu, a w drugim, to jest w zaprawie z CEM I, przede wszystkim jony sodowe. Na tej podstawie można wysunąć przypuszczenie, że matryca cementowa z cementów zawierających popiół lotny lub żużel ma mniejszą przepuszczalność co utrudnia dyfuzję jonów sodowych z roztworu otaczającego próbki zapraw do kruszywa. Z tego względu ziarna kruszywa w zaprawie z CEM I wykazują sorpcję sodu z roztworu otaczającego próbki, a zaprawy z cementów zawierających popiół lotny lub żużel potasu z fazy ciekłej zaczynu. Jest to więc potwierdzenie hipotezy Bakкера (2), który uważał, że zmniejszenie przepuszczalności matrycy cementowej jest główną przyczyną korzystnego wpływu pucolan zmniejszających radykalnie ekspansję betonu.

Opisane wyniki badań (1) dotyczyły dodatku opalu, którym zastąpiono 5% piasku frakcji 0,6 do 1,2 mm, w związku z czym zawartość opalu w zaprawie wynosiła około 1%. Niniejszy artykuł dotyczy natomiast badania kruszyw z północnych regionów Polski.

2. Materiały

2.1. Kruszywa

Badano cztery naturalne kruszywa rzeczne z północnych rejonów Polski, które mają opinię kruszyw reaktywnych. Są to kruszywa

1. Introduction

The reactions of alkali with aggregate are developing slowly and expansion of concrete may appear even after several years. From this reason several accelerated tests for aggregate reactivity verification were developed. In our earlier studies we applied accelerated test described in American standard ASTM C1260 (1). We applied this method principally to clear up the elimination of expansion in case of cements containing fly ash or granulated slag.

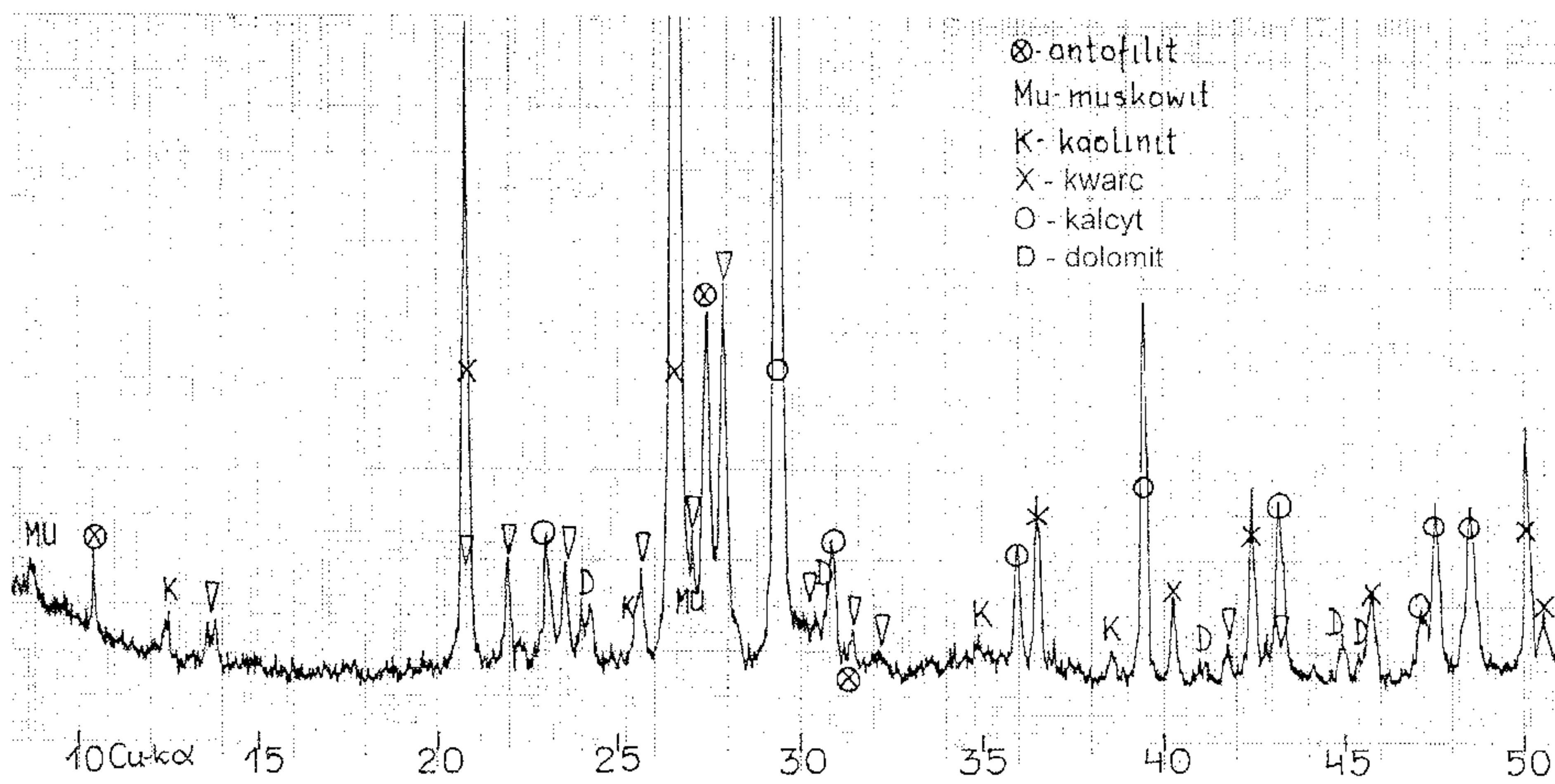
The obtained results show that in mortars of cement with addition of fly ash or slag C-S-H phase has high sodium content coming from NaOH solution, in which the samples are immersed. However, in mortars of CEM I C-S-H phase contains in majority potassium from cement. In turn the silica grains in aggregate in the first case show increasing adsorption of potassium ions from cement, in second, i.e. in mortar of CEM I, chiefly sodium ions. On this basis one can conclude, that cement matrix of cements with addition of fly ash or slag has lower permeability which hampers the diffusion of sodium ions from surrounding solution to the mortar samples. For this reason the aggregate grains in mortar of CEM I show sorption of sodium ions from solution in which the samples are immersed, and mortars of cements containing fly ash or slag potassium ions from cement paste liquid phase. It is the confirmation of Bakker hypothesis (2), which stated that the decrease of permeability of cement matrix is the main cause of pozzolans favourable influence which practically eliminates concrete expansion.

The earlier paper (1) described the mortar in which 5% sand was replaced by opal and mortars contained about 1% of opal. This paper presents the studies of aggregates of the north of Poland.

2. Materials

2.1. Aggregates

Four natural aggregates from northern regions of Poland were investigated, which have the opinion of being reactive. There are aggregates carbonate-siliceous with outstanding diverse charac-

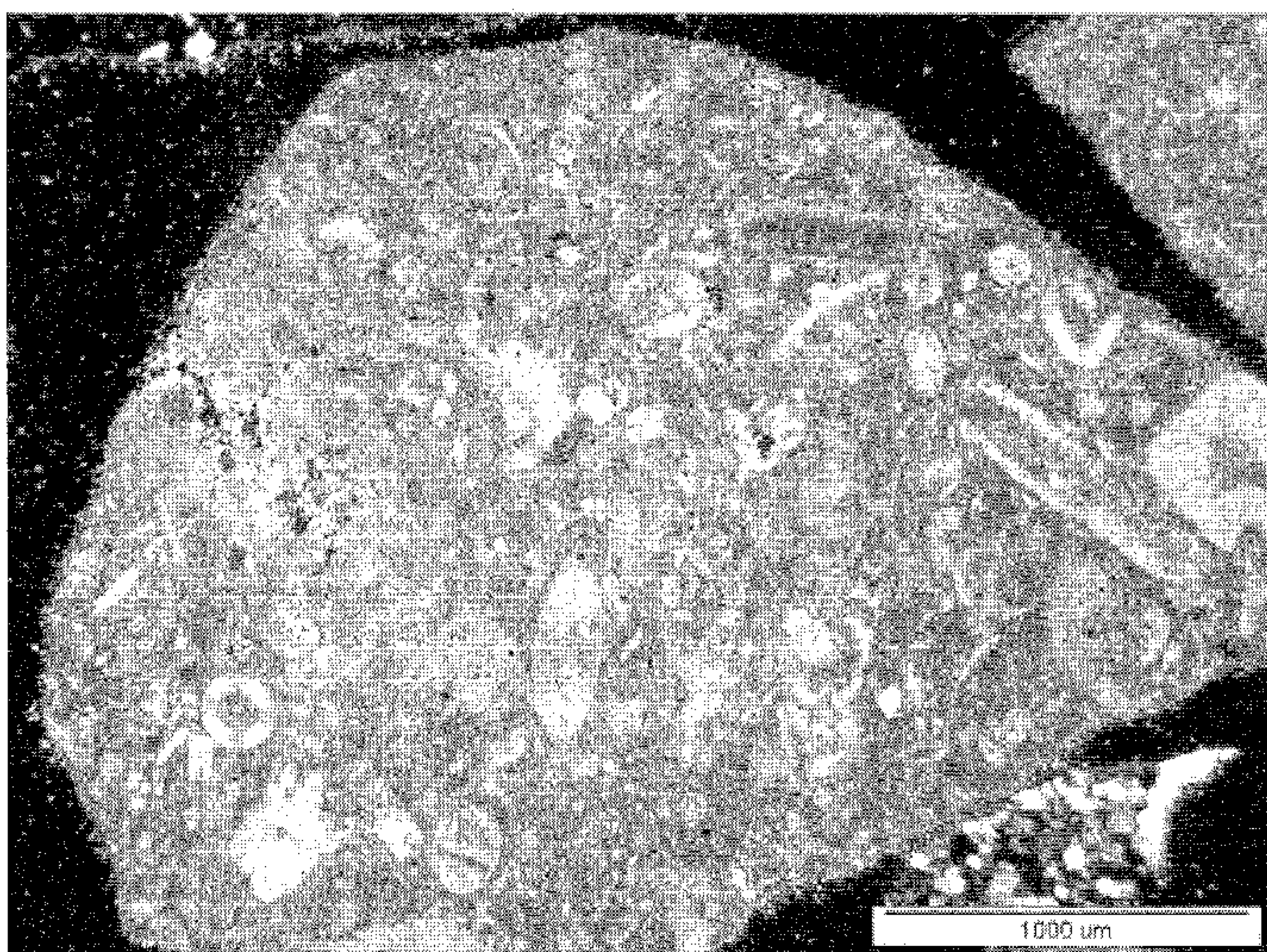


Rys. 1. Dyfraktogram kruszywa 2, nie opisano odwróconego trójkąta, który odpowiada plagioklazom

Fig. 1. X-ray pattern of aggregate 2

ter. The observations under mineralogical microscope had shown that these aggregate contain pieces of rocks: siliceous - sandstone, carbonate - limestone and feldspar. Two aggregates contain chalcedony, probably from opal recrystallization.

On figure 1 the example of X-ray pattern of aggregate 2 is shown. This aggregate was used in our researches. As can be seen this aggregate contains high quantity of quartz, calcite and plagioclases with dominating sodium feldspar, and also amphiboles. A good deal of kaolinite shows that the process of chemical weathering is also advanced. On consecutive microscopic pictures (Fig. 2-3) there are: grain of micrinite limestone and grain

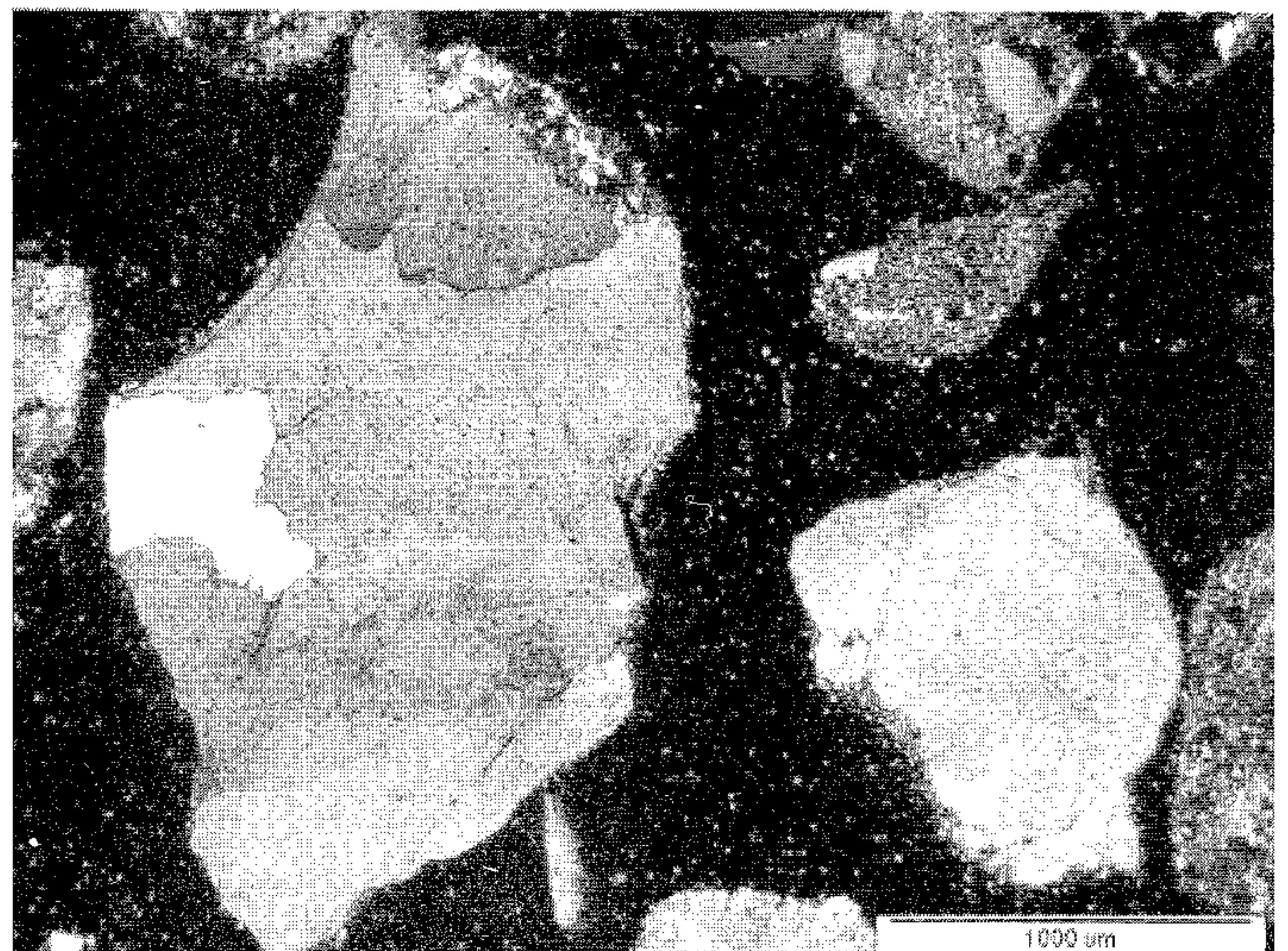


Rys. 2. Wapień mikrytowy o charakterze organogenicznym w kruszywie 2
Fig. 2. Micrinite limestone of organogenic aggregate 2

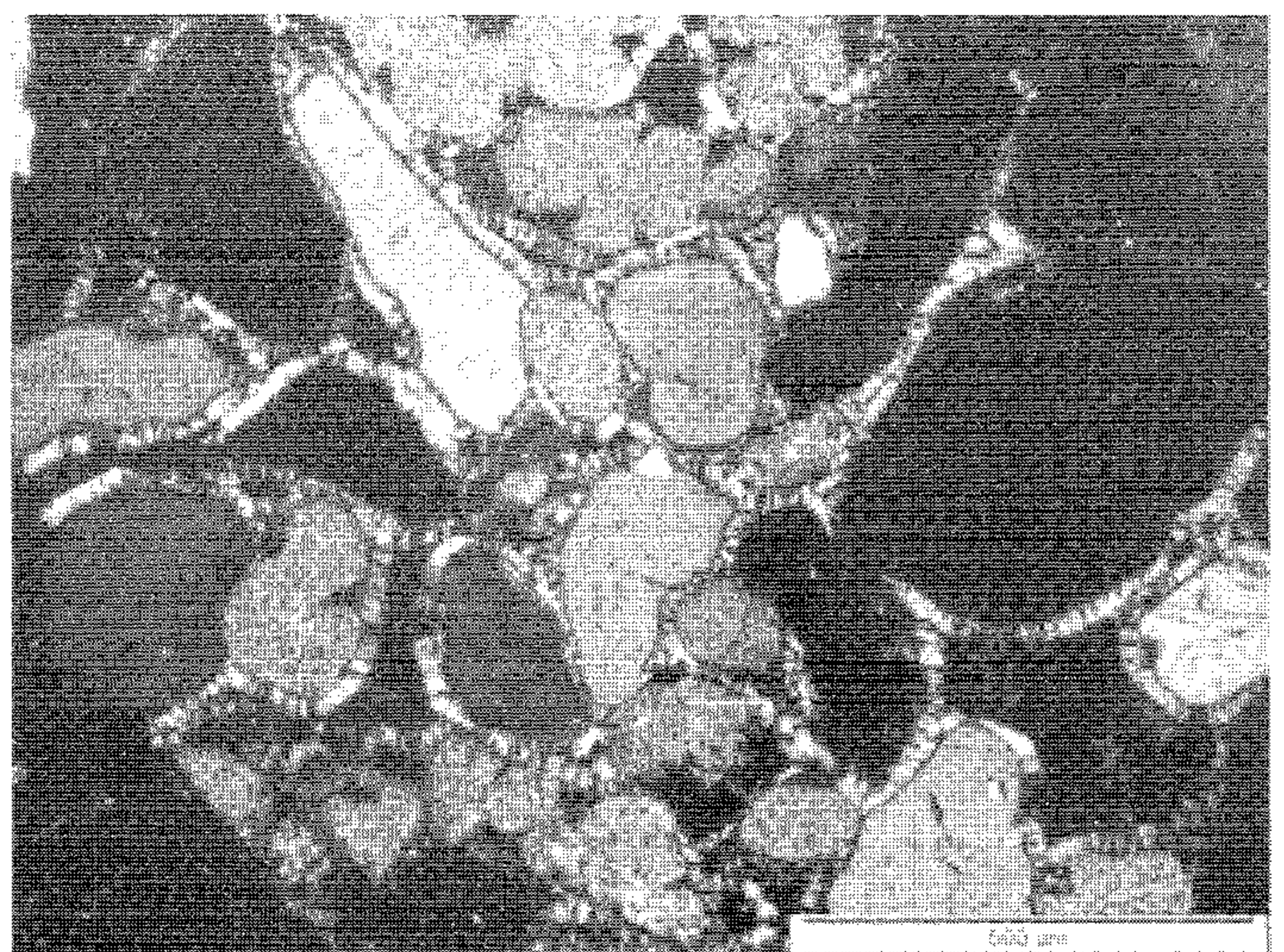
węglanowo-krzemionkowe o wybitnie zróżnicowanym charakterze. Obserwacje pod mikroskopem optycznym wykazały, że kruszywa zawierają okruchy skał: krzemionkowej - piaskowca, węglanowej - wapienia i skaleniowej. W dwóch kruszywach stwierdzono występowanie chalcedonu, prawdopodobnie z rekrytalizacji opalu.

Na rysunku 1 pokazano przykładowy rentgenogram kruszywa 2, które zastało wykorzystane w dalszych badaniach. Jak widać kruszywo to zawiera dużo kwarcu i kalcytu oraz plagioklazów z przewagą skalenia sodowego, a także amfiboli. Spora zawartość kaolinitu wskazuje na intensywne przejawy wietrzenia chemicznego.

Na kolejnych zdjęciach mikroskopowych (rysunki 2-3) pokazano ziarno wapienia mikrytowego oraz ziarno skały kwarcowo-chalcedonowej. Natomiast na rysunku 4 pokazano jako ciekawostkę ziarna kwarcu w otoczce apatyty.



Rys. 3. Ziarno skały kwarcowo-chalcedonowej z mikroklinem w kruszywie 2
Fig. 3. Grain of quartz-chalcedony rock with microcline in aggregate 2



Rys. 4. Ziarna kwarcu w otoczce apatyty
Fig. 4. Quartz in apatite envelope

2.2. Cement

Zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I, zawierający 1,09% K₂O i 0,22% Na₂O, co odpowiada wartości ekwiwalentu sodowego 0,97%. Natomiast zawartość rozpuszczalnych alkaliów w tym cemencie według ASTM C114 wynosiła 0,72% ekwiwalentu sodowego. Zawartość alkaliów uzupełniono do wartości ekwiwalentu 1,25%, przez dodatek siarczanu potasowego, co zawartość alkaliów rozpuszczalnych zwiększyło do 1,08% ekwiwalentu sodowego.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I DODATKÓW MINERALNYCH CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND MINERAL ADDITIONS

Składnik Component	CEM I 32,5 R	Popiół lotny krzemionkowy V Siliceous fly ash V	Żużel wielkopiecowy Blastfurnace slag
Strata prażenia Loss of ignition.	2,60	1,50	+0,81
Części nierozpuszcz. Non soluble	0,30	81,1	0,36
Faza szklista Glass	-	61	94,2
SiO ₂	19,46	52,1	38,24
Al ₂ O ₃	5,20	29,2	5,99
Fe ₂ O ₃	2,32	6,83	1,01
CaO	64,30	3,98	45,99
MgO	1,61	1,14	6,02
SO ₃	2,74	0,22	-
S ²⁻	-	-	0,42
Na ₂ O	0,22	0,92	0,51
K ₂ O	1,09	3,31	0,55
Na ₂ O _e	0,94	3,1	0,87
Cl	0,007	0,006	0,074
Na ₂ O rozpuszczalne Na ₂ O soluble	0,14	0,044	0,037
K ₂ O rozpuszczalne K ₂ O soluble	0,85	0,067	0,015

*ASTM C289-94. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Chemical Method).

Cement portlandzki wykorzystano do wytworzenia w laboratorium dwóch cementów; jednego poprzez zmieszanie z krzemionkowym popiołem lotnym w ilości 25%, co odpowiadało cementowi CEM II/B-V, drugiego przez zmieszanie z dodatkiem 50% granulowanego żużla wielkopiecowego, co odpowiadało cementowi CEM III/A. Zawartość alkaliów rozpuszczalnych w wodzie wynosiła w tych dodatkach mineralnych: w popiele 0,09% Na₂O_e, a w żużlu 0,05%. I w tych cementach uzupełniono zawartość alkaliów do 1,25% Na₂O_e dodając siarczan potasowy. Zawartość alkaliów rozpuszczalnych w tych cementach wynosiła: w przypadku dodatku popiołu 0,91%, a w przypadku żużla 0,55% ekwiwalentu sodowego.

Składy chemiczne cementu przemysłowego oraz dodatków mineralnych podano w tablicy 1.

2.3. Zaprawy

Z cementów sporządzono zaprawy do badań ekspansji, zgodnie z normą amerykańską ASTM C1260. Kruszywo do

of quartz – chalcedony rock. On Fig. 4 there are grains of quartz in apatite envelope.

2.2. Cement

An industrial Portland cement CEM I was used which contained 1.09% K₂O and 0.22% Na₂O with corresponds to sodium equivalent equal 0.97. However, the content of soluble alkalis in this cement according ASTM C114 was 0.72% of Na₂O_e. The content of alkalis was completed to the sodium equivalent equal 1.25% adding potassium sulphate which increased the content of soluble alkali to 1.08% of Na₂O_e.

Portland cement was used to prepare in laboratory two cements: one by mixing with 25% of siliceous fly ash which corresponds to CEM II/B-V, the second by mixing with blastfurnace granulated slag which corresponds to CEM III/A. Soluble alkali content was in these additions was the following: in fly ash 0.09% Na₂O_e and in slag 0.05%. Also in this cements the alkali content was completed by adding potassium sulphate. The content of soluble alkali in these cements was equal: in case of fly ash addition 0.91 and in case of slag 0.55% sodium equivalent.

The chemical composition of industrial cement and mineral additions was presented in Table 1.

2.3. Mortars

From three cements the mortars were made of the composition given in American standard ASTM C1260. The aggregate was prepared according to the above standard and its granulometry is given in Table 2.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZAPRAWY MORTAR COMPOSITION

Metoda badania Test method	Skład zaprawy Mortar composition	Uziarnienie kruszywa, mm Aggregate granulometry, mm Udział frakcji, % masy Fraction content, % mass
Zaprawa ¹⁾ Mortar ¹⁾ ASTM C1260	Cement - 1 część Cement - 1 part Kruszywo - 2,25 części Aggregate - 2,25 parts W/C - 0,47	2,36 - 4,75 - 10% 1,18 - 2,36 - 25% 0,60 - 1,18 - 25% 0,30 - 0,60 - 25% 0,15 - 0,30 - 15%

1. ASTM C 1260. Standard Test Method for Potential Reactivity of Aggregates (Mortar Bar Method) Annual Book of ASTM Standards, Section 4, vol. 04.02 Concrete and Aggregate, 1993.

zapraw przygotowano zgodnie z cytowaną normą, a jego uziarnienie podano w tablicy 2.

Tablica 3 / Table 3

REAKTYWNOŚĆ KRUSZYW WEDŁUG METODY CHEMICZNEJ ASTM C289
AGGREGATE REACTIVITY ACCORDING ASTM C289

Kruszywo Aggregate	Czas ługowania, h Time of leaching, h	S_c mmol SiO_2/l	R_c mmol NaOH /l	SiO_2/Na_2O mol/mol
2	24	240,8	98,3	4,88
	48	414,8	102,5	8,09
	72	488,5	150,0	6,51

3. Badania

3.1. Reaktywność kruszywa oznaczona na podstawie ługowalności krzemionki

Badania przeprowadzono ługując krzemionkę w roztworach NaOH o różnym stężeniu, zgodnie z metodą opisaną w normie amerykańskiej ASTM C289. Wyniki podano w tablicy 3. W tej tablicy podano także stosunek molowy SiO_2/Na_2O w roztworze po ługowaniu. Wartość ta jest podstawą do oceny reaktywności kruszywa na podstawie zmodyfikowanego przez Sorrentino (3) podejścia do interpretacji wyników uzyskiwanych normową metodą amerykańską.

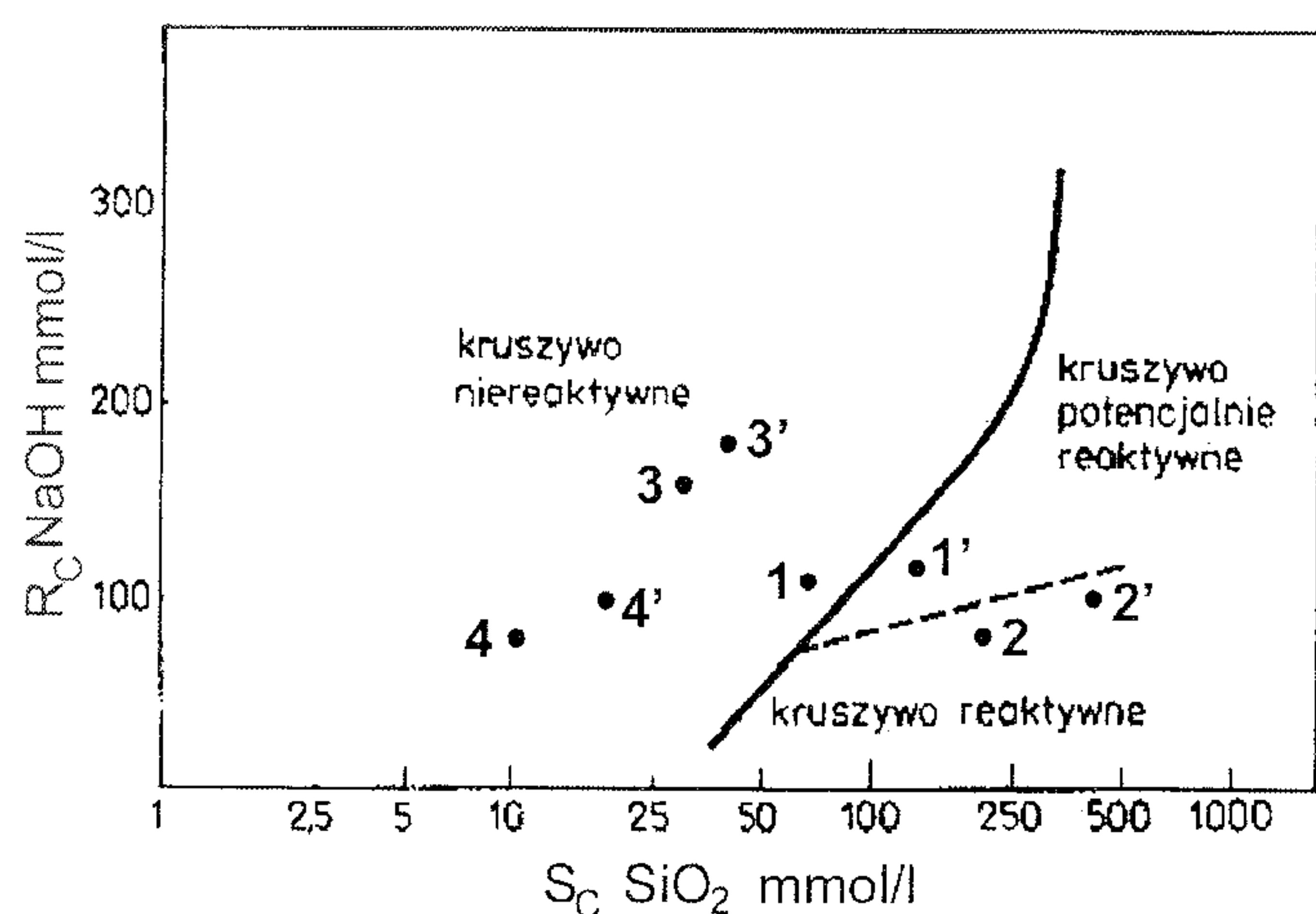
Interpretację wyników zgodnie z normą amerykańską pokazano na rysunku 5. Na podstawie wyników badań kruszywo 2 trzeba zaliczyć do reaktywnych. Taką samą ocenę daje zmodyfikowany sposób postępowania zaproponowany przez Sorrentino (3), który pokazano na rysunku 6. W tym przypadku ocena jest znacznie wyraźniejsza.

3.2. Badania ekspansji zapraw

Do badań ekspansji wybrano kruszywo 2, które jest kruszywem reaktywnym według metody amerykańskiej ASTM C289.

Wyniki badań ekspansji zapraw według normowej metody amerykańskiej ASTM C1260 pokazano w tablicy 4 i na rysunku 7. Wyniki te wykazują, że kruszywo 2 jest reaktywne, gdyż ekspansja zaprawy z cementu CEM I przekracza 0,1% po 14 dniach. Natomiast w przypadku cementów zawierających dodatek popiołu lub żużla ekspansja zaprawy jest mniejsza prawie o rząd wielkości.

Zwrócić należy uwagę, że w przypadku cementu zawierającego dodatek popiołu ekspansja jest mniejsza niż w przypadku żużla,



Rys. 5. Ocena reaktywności kruszywa według metody chemicznej ASTM C289. Cyfry bez indeksu – czas ługowania 24h, cyfry z indeksem – czas ługowania 48h

Fig. 5. Reactivity of aggregate according ASTM C1260

3. Experiments

3.1. Reactivity of aggregate determined by leaching of silica

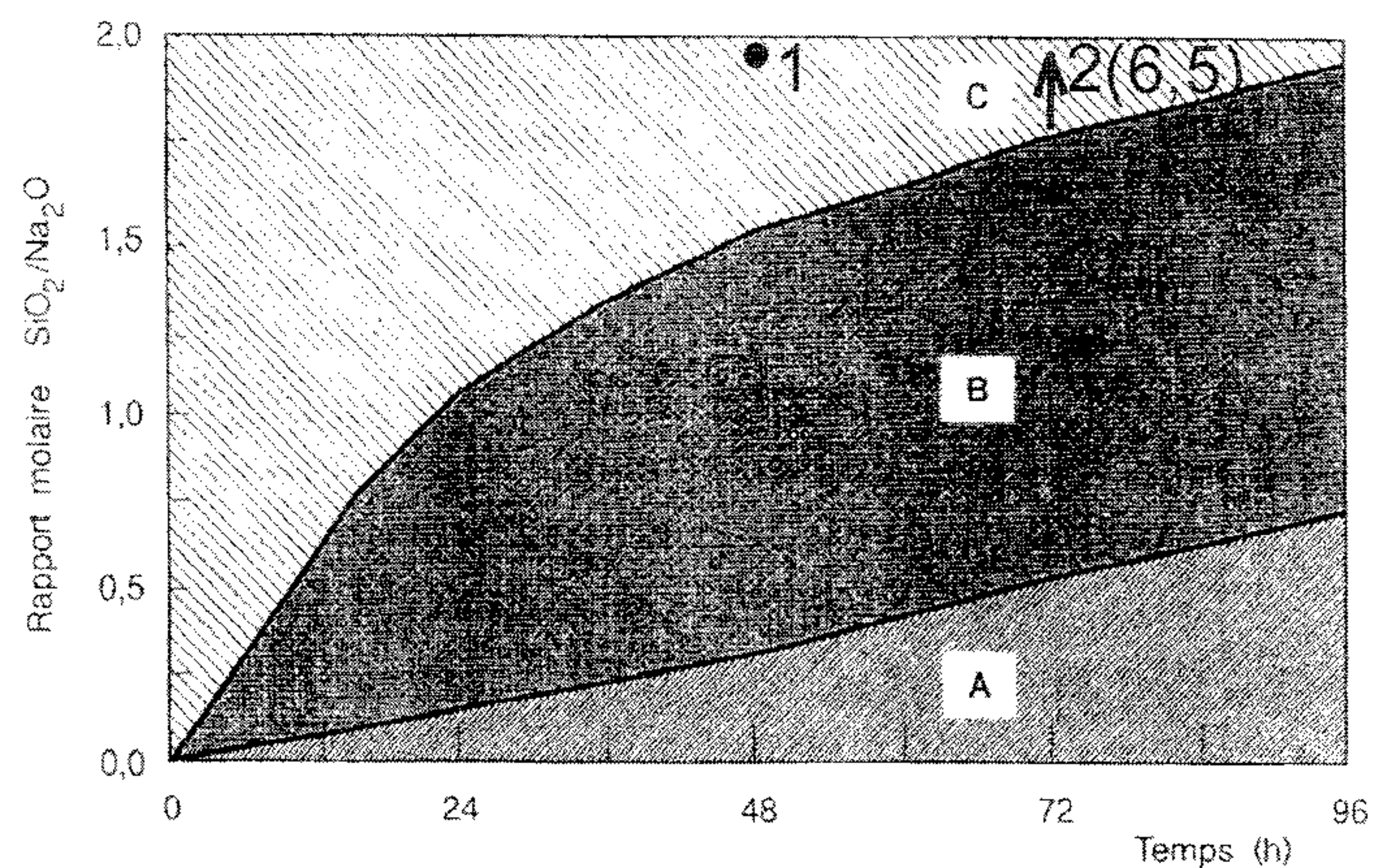
The principle of test is the determination of solubility of silica in NaOH solutions of different concentration according to the conditions described in American standard ASTM C289. The results are presented in Table 3. In this table also the molar ratio SiO_2/Na_2O in solution after leaching is given. This ratio is the basis for evaluation of aggregate reactivity according to the method given by Sorrentino (3) for interpretation of results obtained by American standard method.

The interpretation of results according to American standard is shown in Fig. 5. On the basis of this results the aggregate 2 must be rate among reactive. The same evaluation gives the approach proposed by Sorrentino (3) and the result is shown on Fig. 6. In this case the evaluation is much more clear.

3.2. Expansion of mortars

For expansion test the aggregate 2 was chosen which is reactive according to ASTM C289.

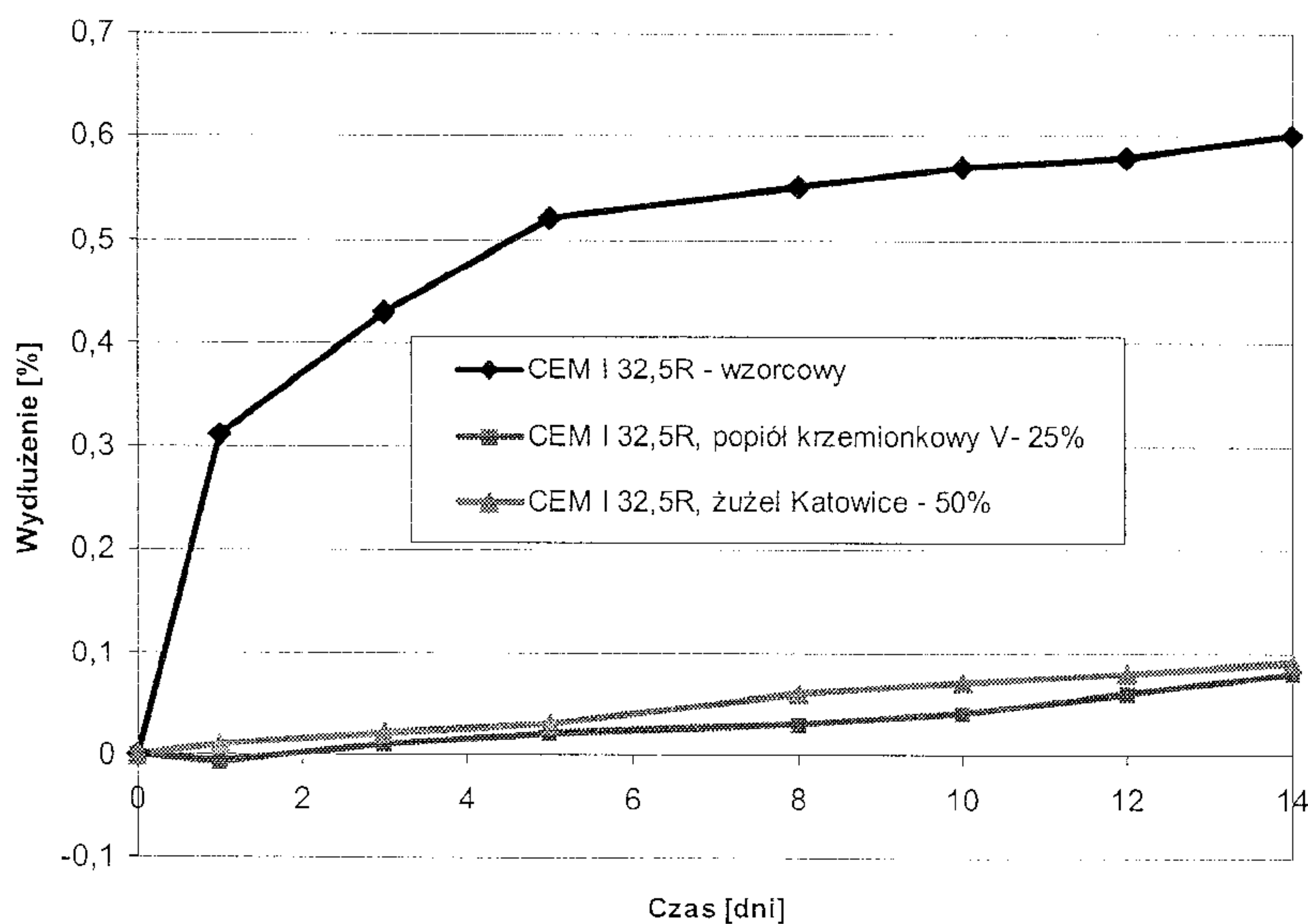
The results of mortars expansion measurement according to ASTM C1260 are shown in Table 4 and in Fig. 7. These results show that the aggregate 2 is reactive because the expansion of the mortar of cement CEM I exceeds 0.1% after 14 days. However, in case of



Rys. 6. Ocena reaktywności kruszywa według metody chemicznej francuskiej (3); A - kruszywa niereaktywne, B - kruszywa potencjalnie reaktywne, C - kruszywa reaktywne

Fig. 6. Reactivity of aggregate according French method; A non reactive, B potentially reactive, C reactive

Czas ekspozycji w NaOH, dni Time of exposition in NaOH, day	Cement		
	CEM I	CEM I + 25% Popiół CEM I + 25% ash	CEM I + 50% żużla CEM I + 50% slag
	Ekspansja, % Expansion, %		
1	0,31	-0,006	0,01
3	0,43	0,01	0,02
5	0,52	0,02	0,03
8	0,55	0,03	0,06
10	0,57	0,04	0,07
12	0,58	0,06	0,08
14	0,60	0,08	0,09



Rys. 7. Ekspansja zapraw z kruszywa 2 i z różnych cementów w roztworze NaOH
Fig. 7. Expansion of mortars of aggregate 2 and different cements in NaOH solution

choć dodatek tego ostatniego jest dwukrotnie większy.

3.3. Obserwacje zaprawy pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Obserwacje zapraw pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały obecność cząstek węgla sodowego i wodorotlenku wapniowego. Cząstki węgla sodowego, których skupisko znajduje się w górnym planie obrazu, oraz ich analizę pokazano na rysunku 8.

Powstawanie węgla sodu i wodorotlenku wapniowego w zaprawach poddanych działaniu 1 M NaOH w 80°C jest z pozoru zaskakujące, ponieważ w zaczynie o temperaturze nie przekraczającej 25°C węgiel sodowy powoduje wytrącanie węgla wapniowego. Jednak ten z pozoru zaskakujący wynik znajduje uzasadnienie termodynamiczne.

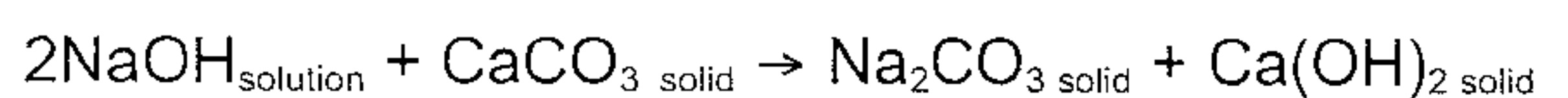
cements with addition of fly ash or slag mortar expansion is lower almost of one order of magnitude.

It deserves attention that in case of cement with fly ash addition the expansion is lower than in case of slag although the addition of the last is twofold greater.

3.3. The observation under electron scanning microscopy

The observations of mortars under SEM show the presence of particles of sodium carbonate and calcium hydroxide. The particles of sodium carbonate which cluster is shown in higher part of picture on Fig. 8 and its analysis is given on the same figure.

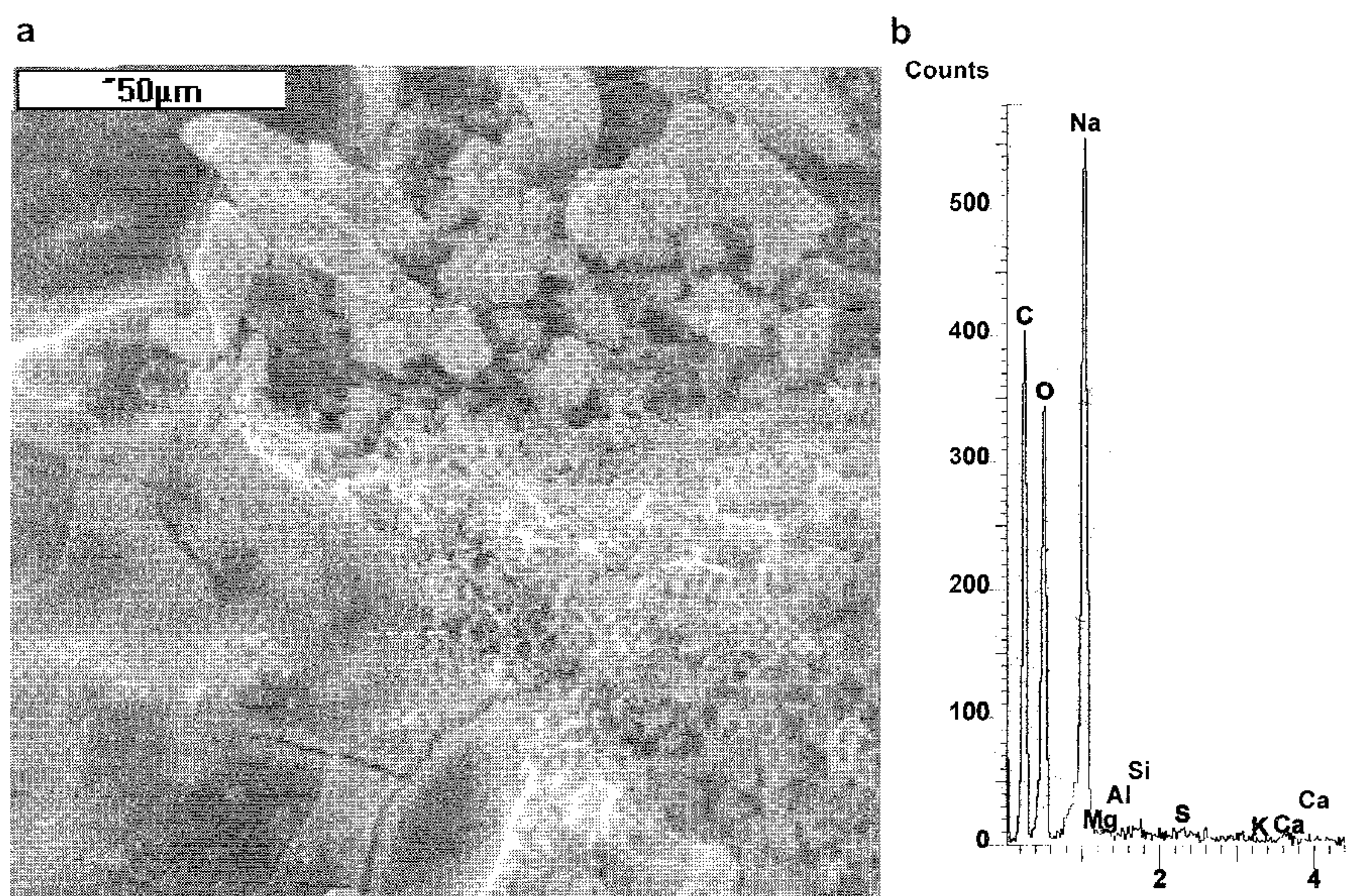
The formation of sodium carbonate and calcium hydroxide in mortar immersed in 1M NaOH at 80°C is in presence surprising, because at 25°C the sodium carbonate reacting with Ca(OH)₂ causes the precipitation of calcium carbonate. However, this in presence surprising result has thermodynamic addition. It is the result of shifting of equilibrium of the following reaction to the right:



The thermodynamic calculations, using the data given in Table 5, were done. The change of free energy of the reaction under consideration can be calculated from the following formula:

$$\Delta G = \Delta G(\text{Ca(OH)}_2) + \Delta G(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \Delta G(\text{CaCO}_3) - 2\Delta G(\text{NaOH}) - 2R \cdot T \cdot \ln X_{\text{NaOH}}$$

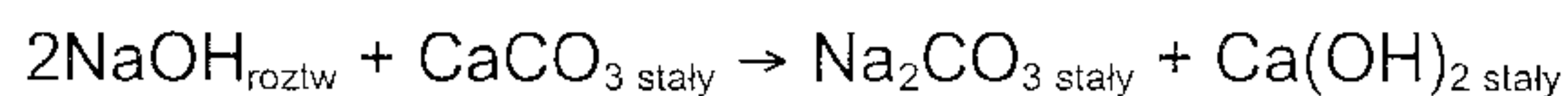
X is the molar ratio of NaOH in its 1 M water solution. It is equal 0.02. Simultaneously it was supposed that the activity NaOH in 1M solution is equal to its molar ratio. The



Rys. 8a. Zaprawa z CEM I, ziarno kwarcu, faza C-S-H - plaster pszczeli oraz cząstki węgla sodowego, ich skupienie w górnej części obrazu, a analiza na rys. 8b

Fig. 8a. CEM I mortar, quartz grain, C-S-H honey comb, particles of sodium carbonate and their analysis - 8b

Wynikać on musi z przesunięcia równowagi poniższej reakcji w prawo:



Przeprowadzono odpowiednie obliczenia termodynamiczne stosując dane dotyczące energii swobodnej występujących w tej reakcji faz, które zestawiono w tabelicy 5.

Zmianę energii swobodnej analizowanej reakcji można opisać wzorem:

$$\Delta G = \Delta G(\text{Ca(OH)}_2) + \Delta G(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \Delta G(\text{CaCO}_3) - 2\Delta G(\text{NaOH}) - 2R \cdot T \cdot \ln X_{\text{NaOH}}$$

X oznacza ułamek molowy NaOH w jego 1M roztworze wodnym. Ma on wartość 0,02. Równocześnie założono, że aktywność NaOH w roztworze 1 M jest równa jego ułamkowi molowemu.

Obliczenie zmiany potencjału termodynamicznego związanego z badaną reakcją w temperaturze 350K dało wynik -53 kJ/mol. Wynika stąd, że reakcja ta jest możliwa z termodynamicznego punktu widzenia.

Równocześnie występowanie tej reakcji, co wykazano doświadczalnie, powoduje występowanie jednej nowej fazy stałej w próbkach, a mianowicie węglanu sodowego, oraz znaczny wzrost zawartości wodorotlenku wapniowego w fazie stałej. Utrudnia to obserwacje produktów reakcji alkaliów z krzemionką pod mikroskopem skaningowym, a także zmienia zawartość faz, które mogą odgrywać ważną rolę w przebiegu reakcji krzemionki z alkaliami.

Obserwacje pod mikroskopem skaningowym zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I wykazały, że zawiera ona liczne mikrospękania i trudno znaleźć obszar w preparacie, który nie wykazywałby tych uszkodzeń zaprawy (rys. 9).

Jak można było oczekiwać w matrycy cementowej w tej zaprawie licznie występuje zbitý żel fazy C-S-H zawierający także dużo mikrospękań (rys.10). Żel ten wykazuje bardzo małą zawartość sodu, a znacznie większą potasu (rys. 10).

Zaprawa z cementu zawierającego popiół ma zupełnie inną mikrostrukturę. Mikrospękania są bardzo nieliczne. Powstająca faza C-S-H wydziela się na ziarnach kruszywa, przede wszystkim krzemionkowych (rys. 13). Narastanie fazy C-S-H występuje bardzo często na ziarnach wapienia (rys. 11). Jest to uzasadnione bowiem jak wykazał Ramachandran (4) kalcyt może spełniać rolę heterogenicznych zarodków dla fazy C-S-H.

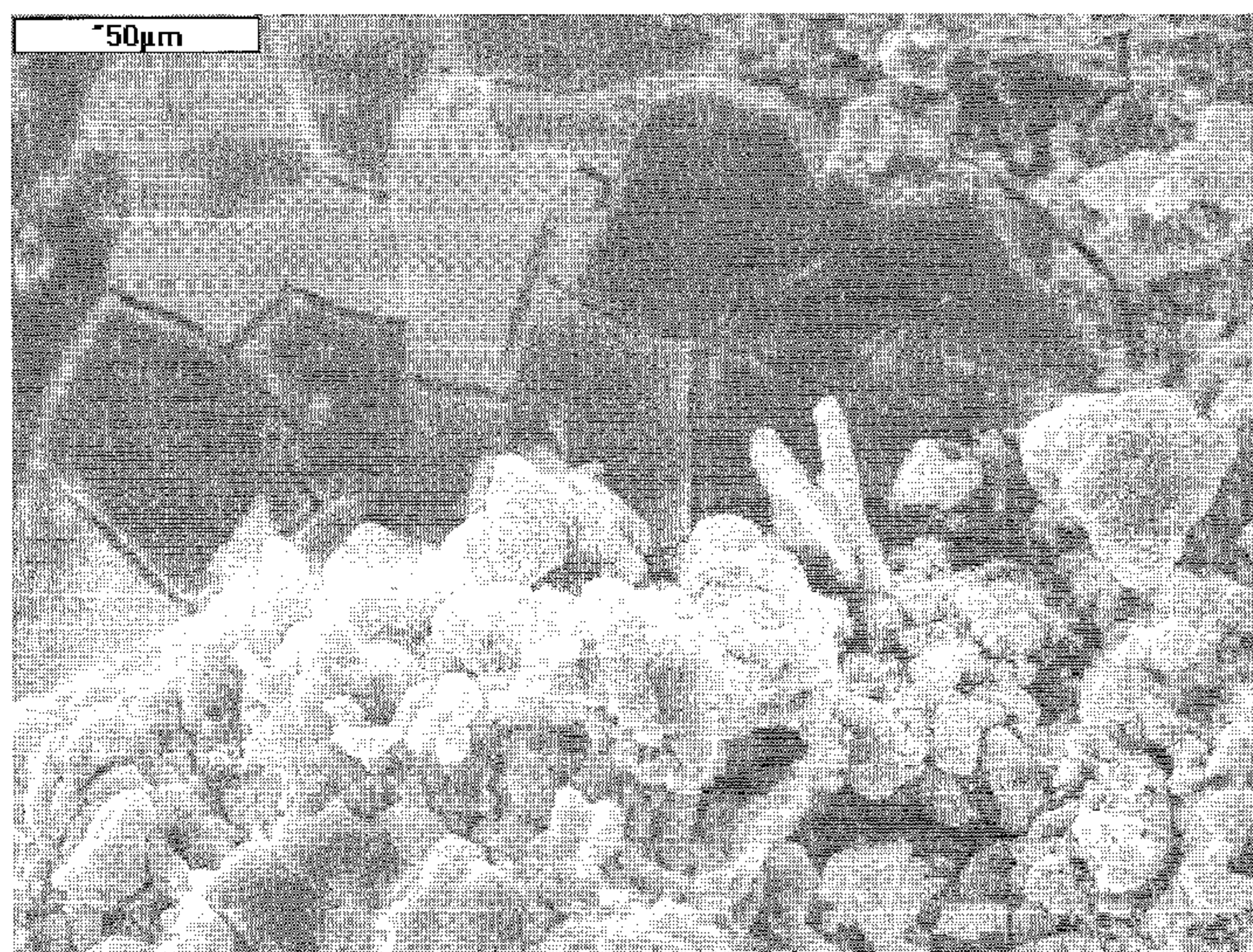
Analiza fazy C-S-H wykazuje, że zawiera ona znaczne ilości zaadsorbowanego sodu, czym różni się od składu tej fazy w zaprawie

Tablica 5 / Table 5

DANE TERMODYNAMICZNE

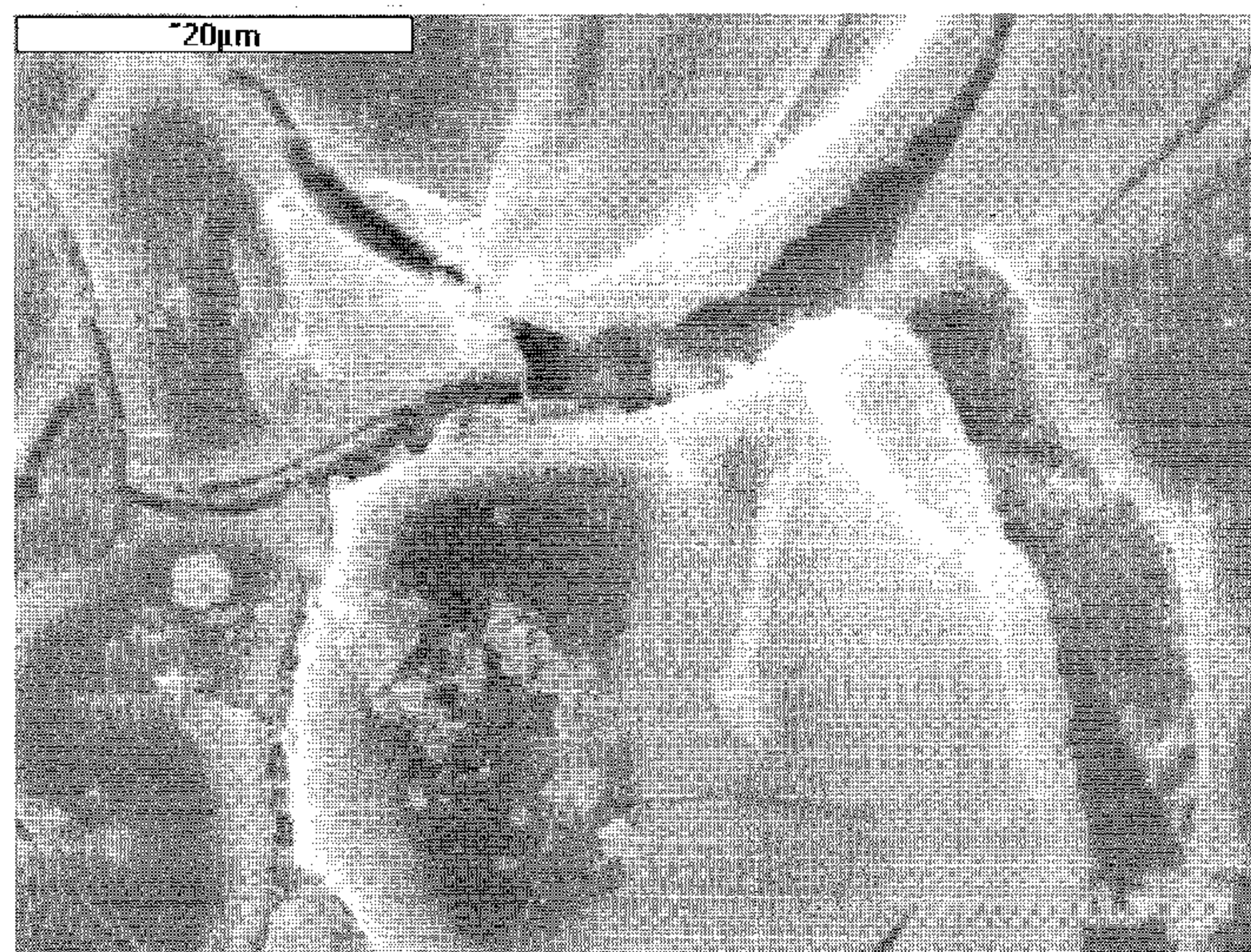
THERMODYNAMIC DATA

	ΔG° , kJ/mol	
	T = 300 K	T = 350 K
Ca(OH) ₂	-1011	-1016
Na ₂ CO ₃	-1172	-1180
CaCO ₃	-1233	-1218
NaOH	-447	-451



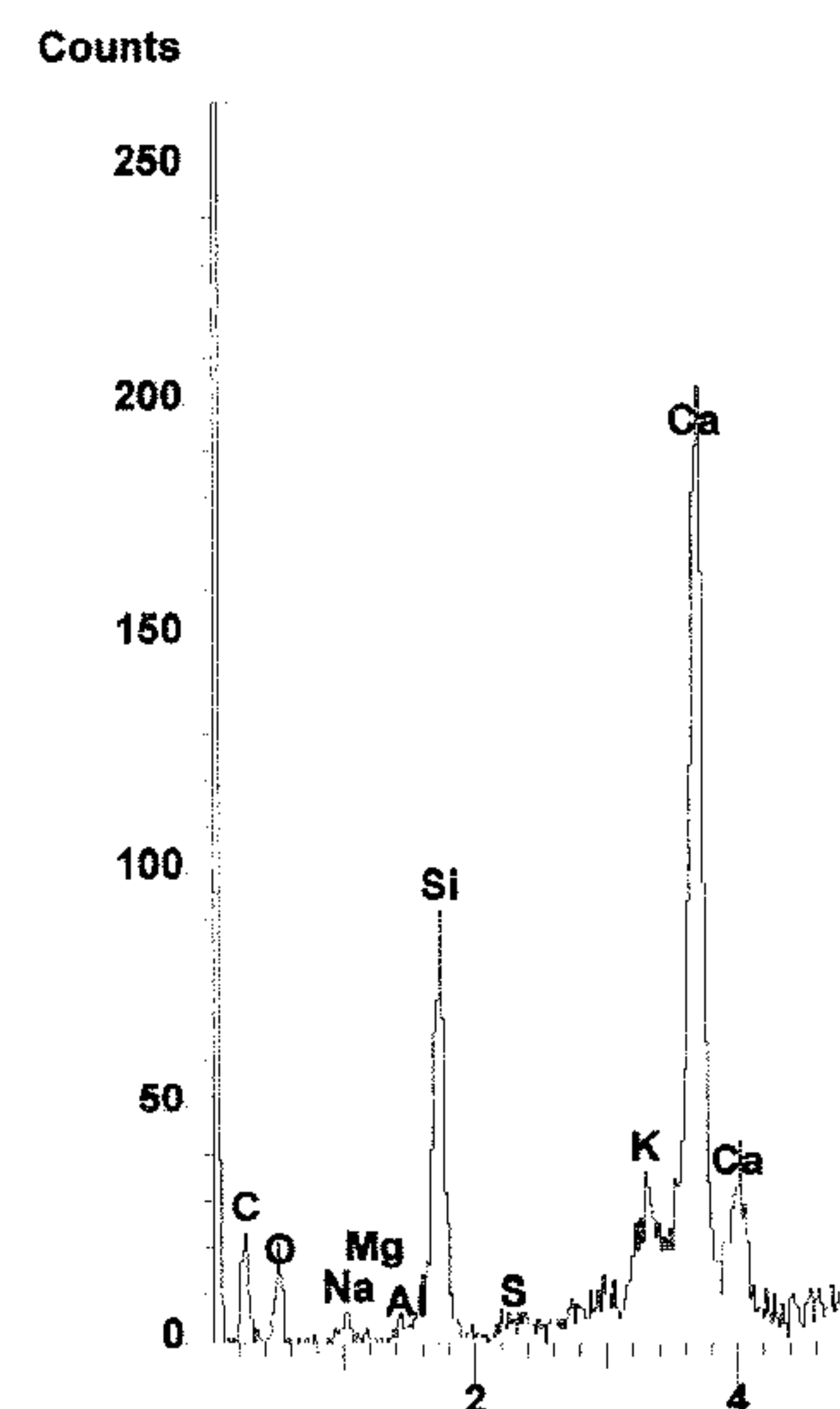
Rys. 9. Zaprawa z CEM I, ziarno kruszywa skaleniowego z mikrospękaniami, w dolnej części obrazu skupienie cząstek węglanu sodowego

Fig. 9. CEM I mortar, microcracks in feldspar, in down part of fig. sodium carbonate particles

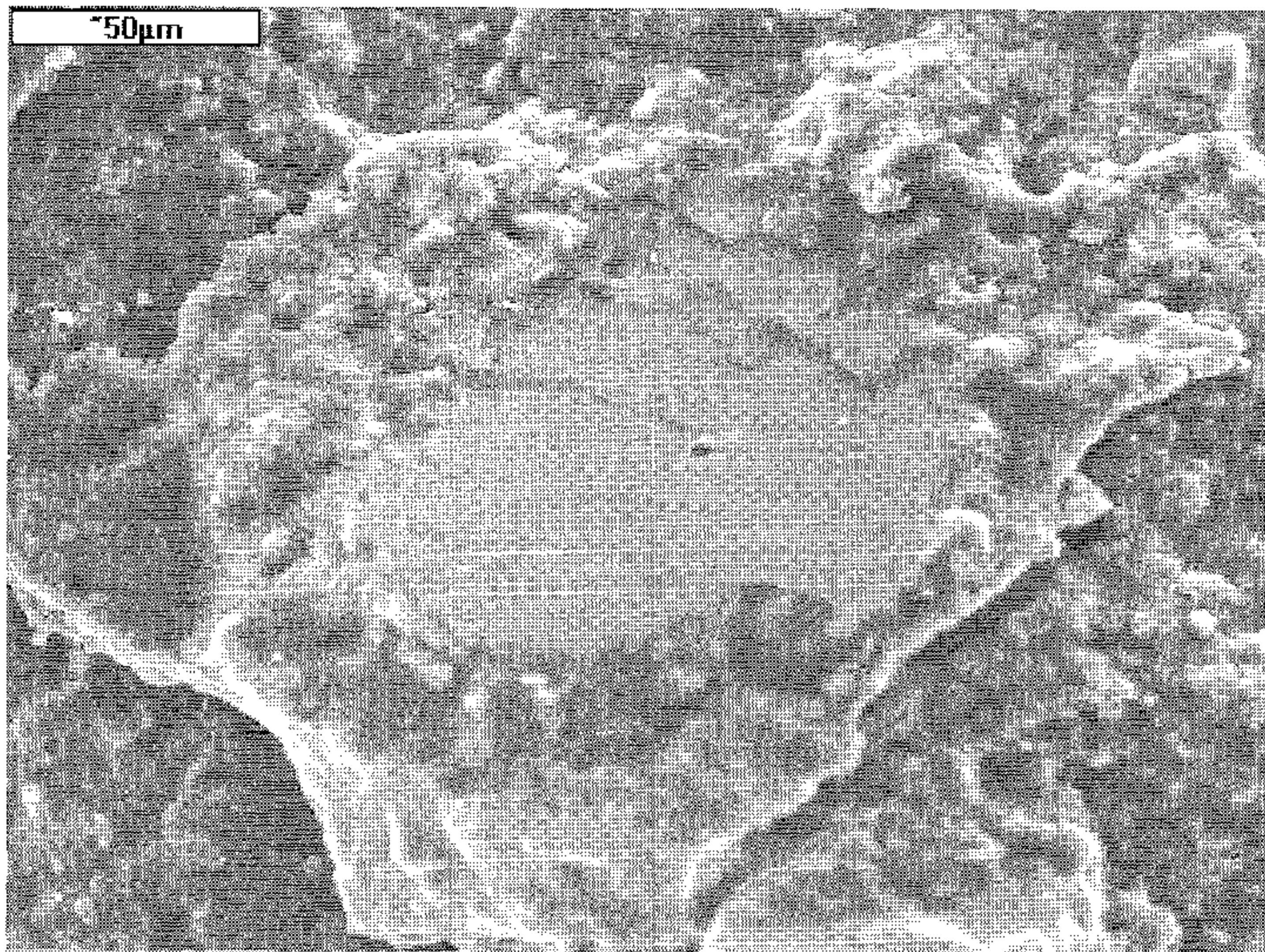


Rys. 10. Zaprawa z CEM I. Mikrospękania w żelu C-S-H oraz jego analiza

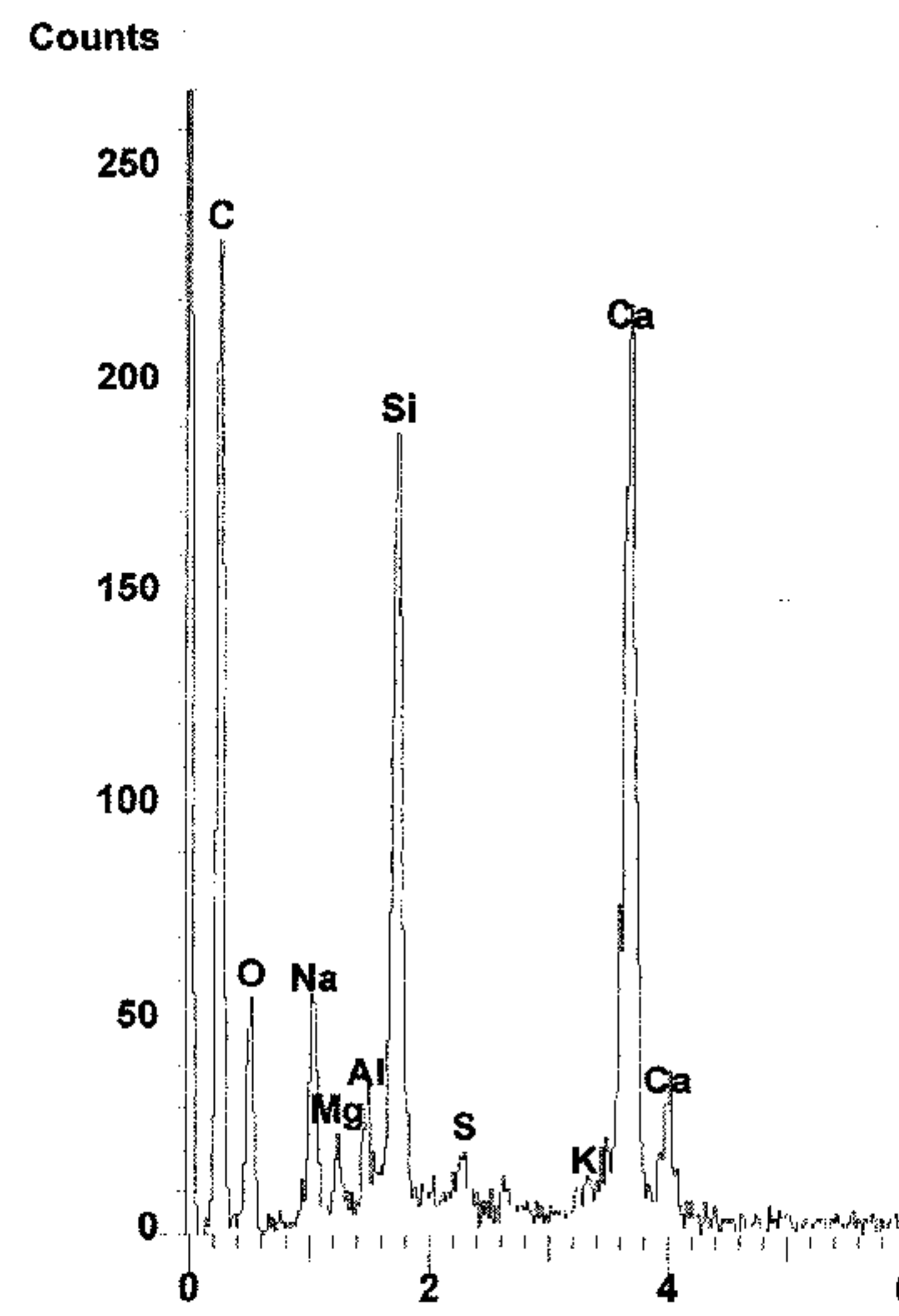
Fig. 10. CEM I mortar, microcracks in C-S-H gel and its analysis



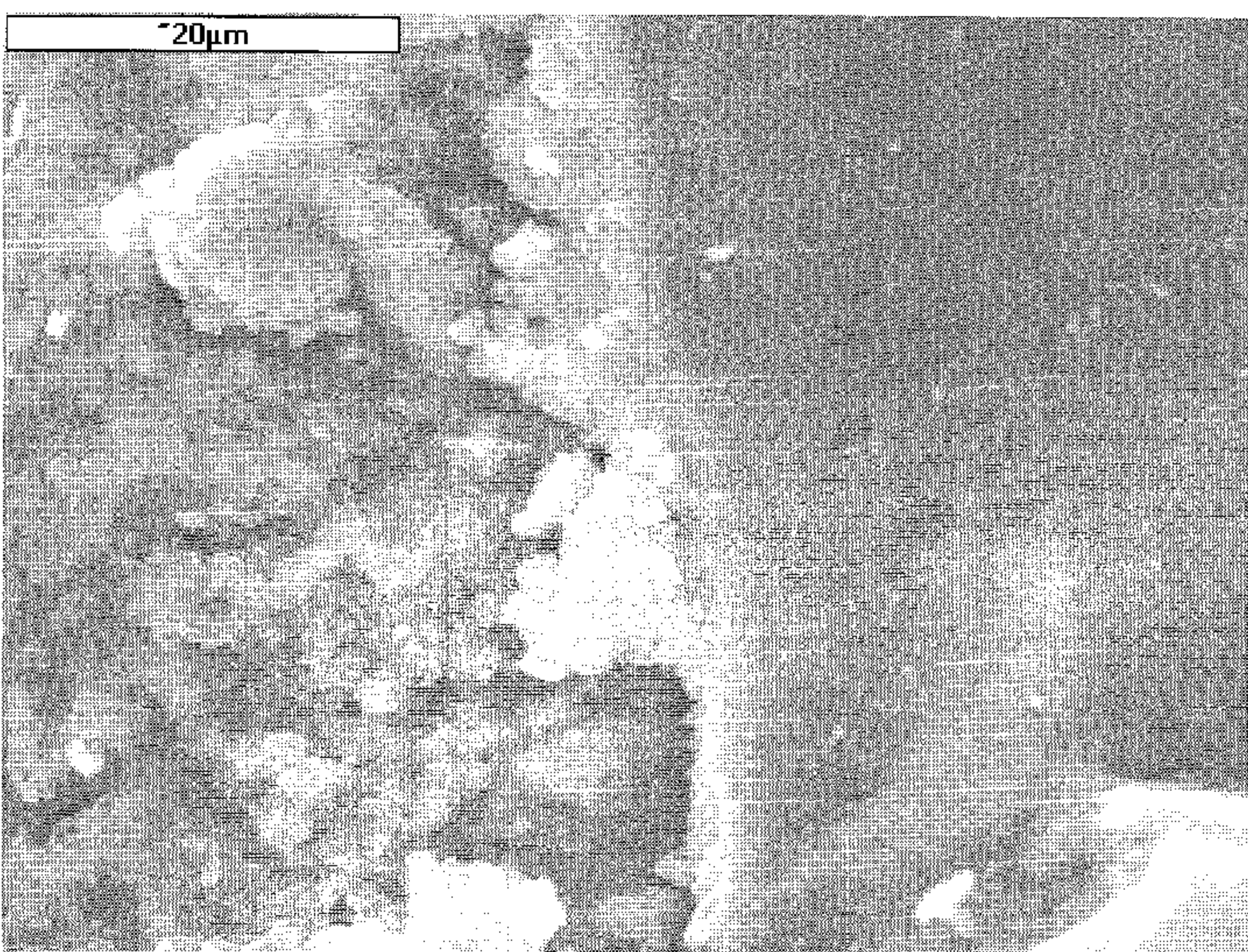
calculation of the change of thermodynamic potential of the considered reaction at 350 K is - 53 kJ/mol. As a conclusion this reaction is possible from thermodynamic point of view. Simultaneously the occurrence of this reaction, which was shown experimentally, causes the appearance of one new solid phase in the samples,



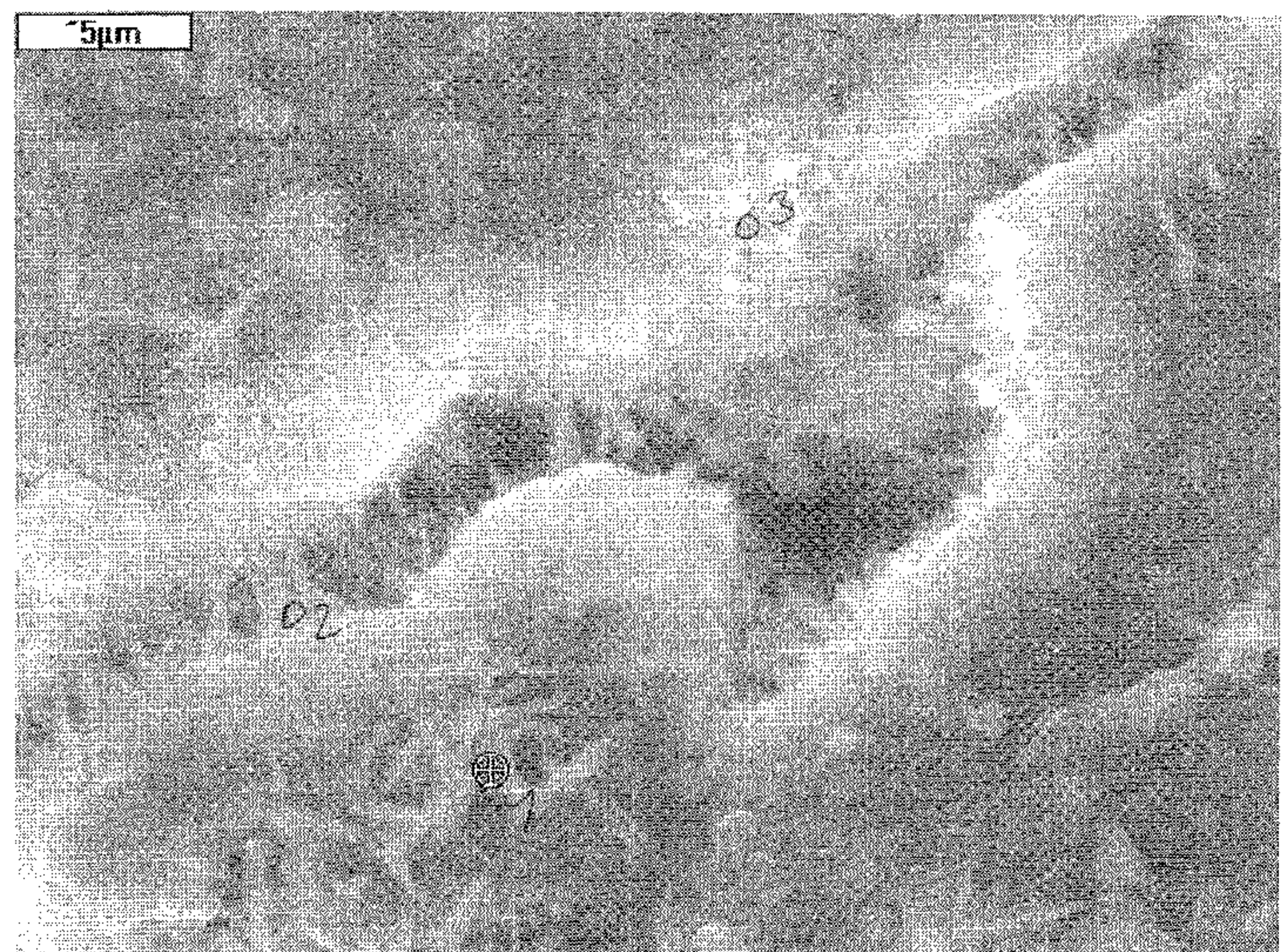
Rys. 11. Faza C-S-H narosła na ziarnie kalcytu
 Fig. 11. C-S-H layer on limestone grain



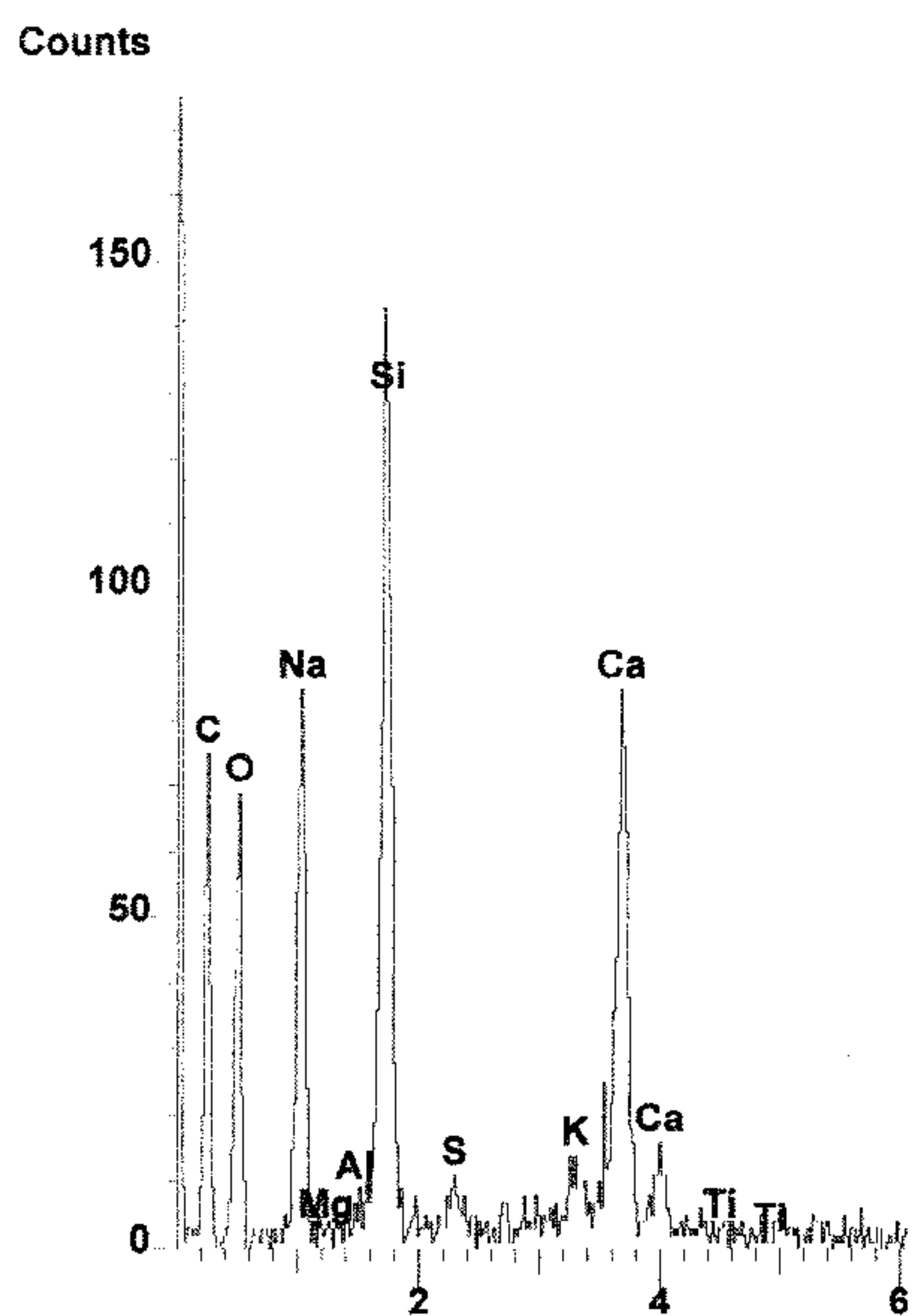
Rys. 12. Analiza fazy C-S-H w zaprawie z cementu z dodatkiem popiołu
 Fig. 12. Analysis of C-S-H in mortar of cement with fly ash



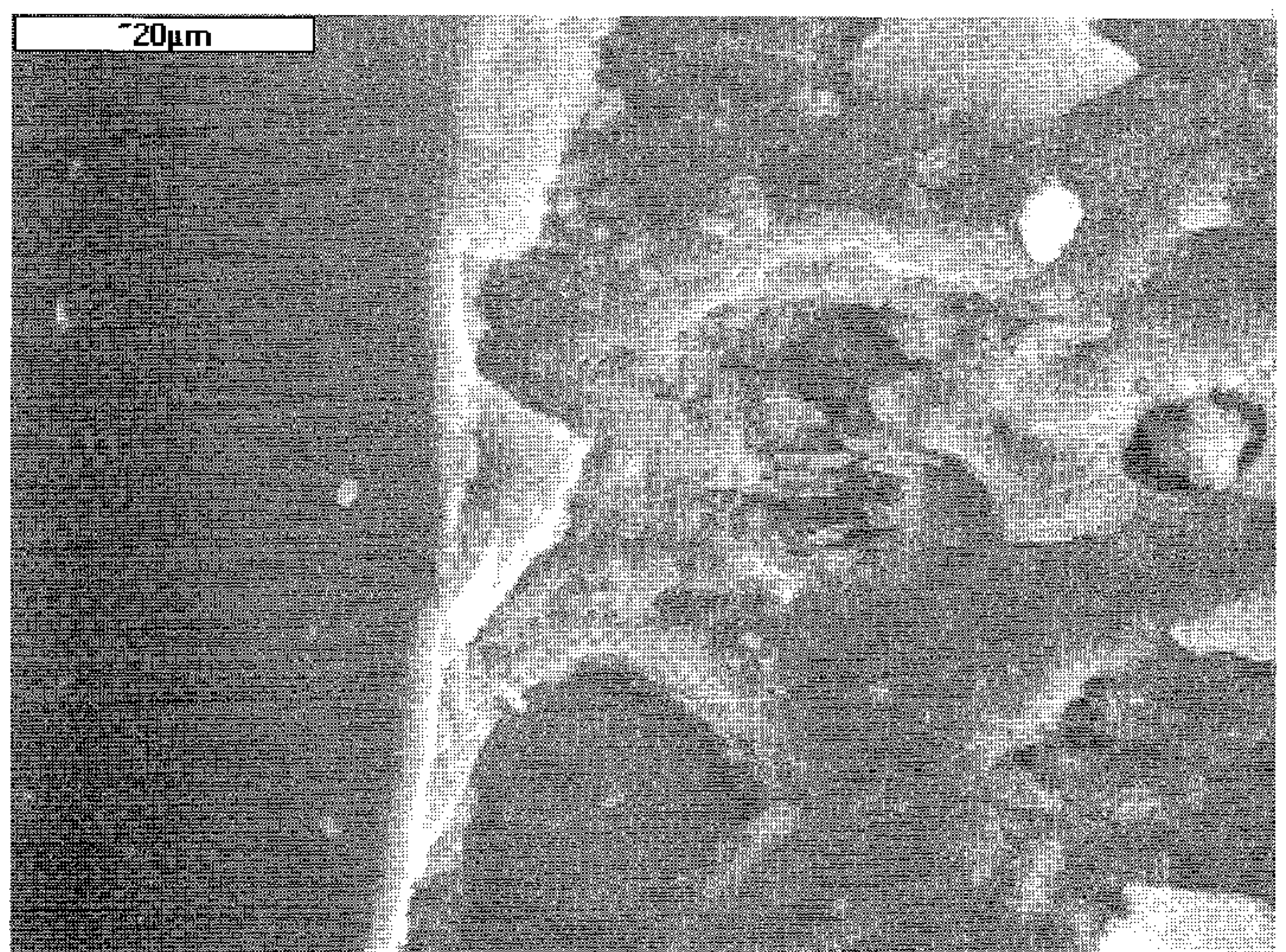
Rys. 13. Zaprawa z cementu z dodatkiem popiołu. Warstewka fazy C-S-H narastająca na ziarnie kruszywa krzemionkowego
 Fig. 13. Mortar of cement with fly ash, layer of C-S-H on silica aggregate



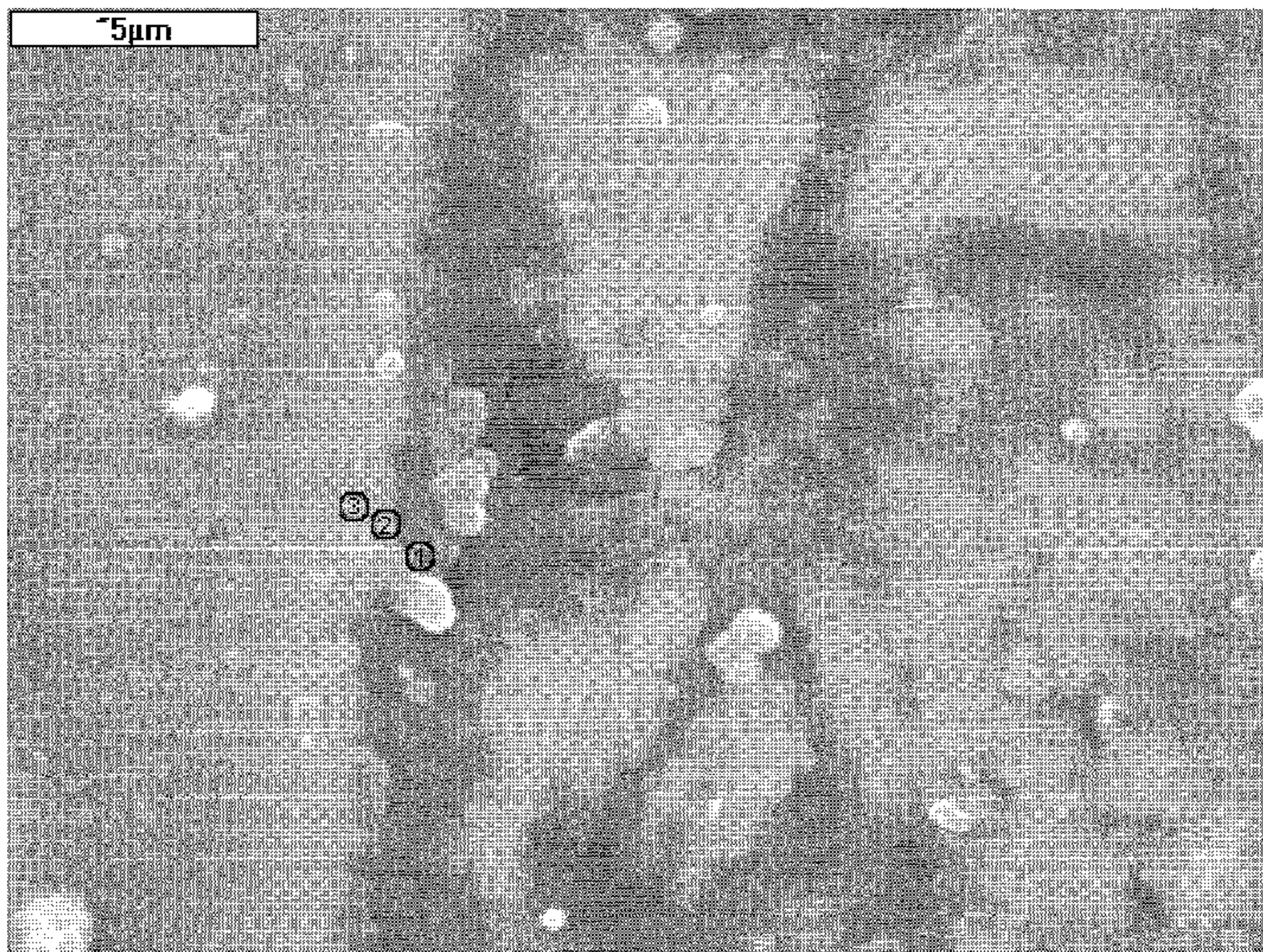
Rys. 14. Zaprawa z cementu z popiołem; igielkowate kryształy philipsytu
 Fig. 14. Mortar of cement with fly ash, needels of philipsite



Rys. 15. Analiza punktowa kryształów philipsytu
 Fig. 15. Analysis of philipsite crystals

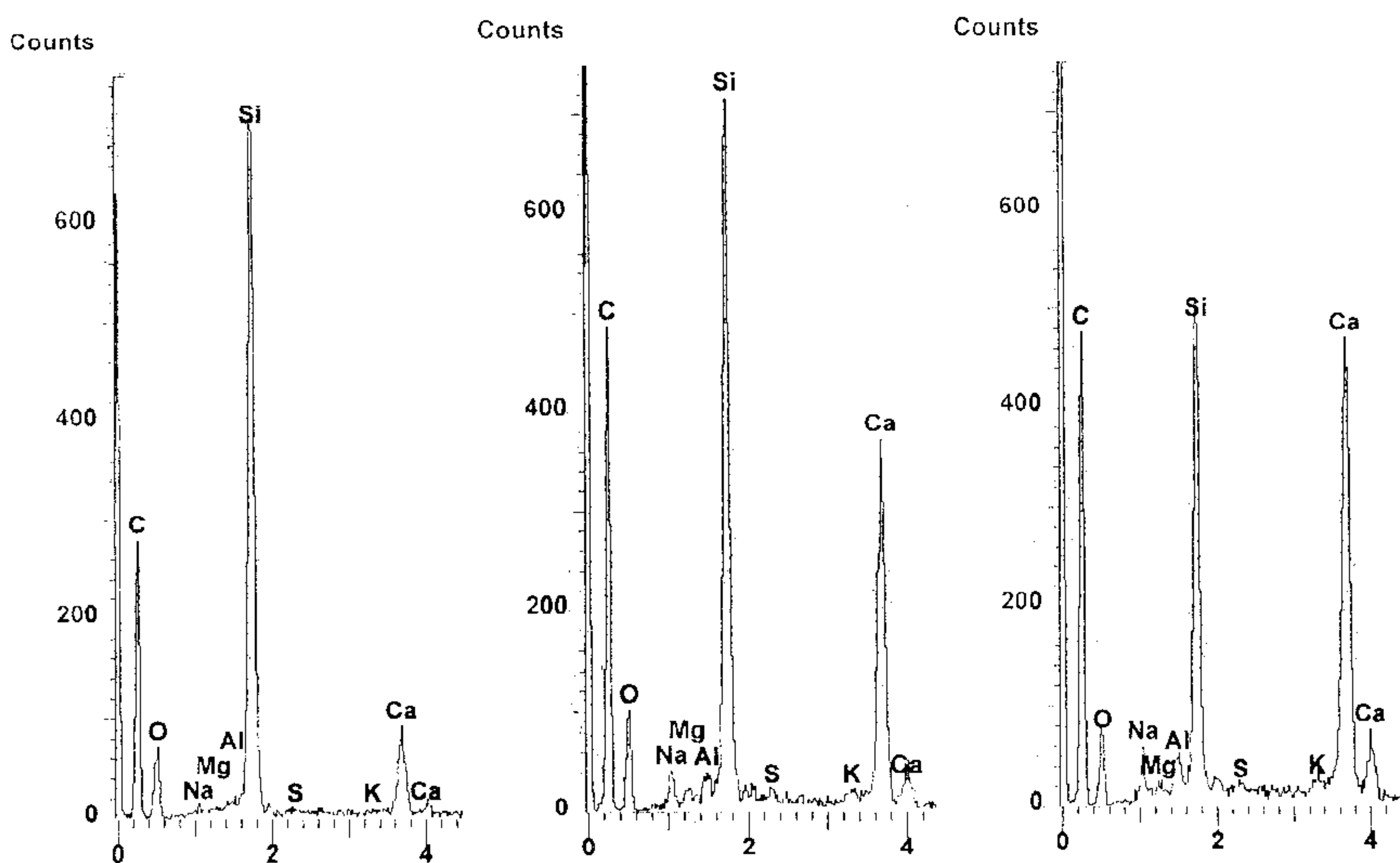


Rys. 16. Zaprawa z cementu z żużlem, faza C-S-H narosła na ziarnie kruszywa krzemionkowego
 Fig. 16. Mortar of cement with slag, C-S-H formed on silica grain of aggregate



Rys. 17. Ziarno kruszywa krzemionkowego w zaprawie z cementu z dodatkiem żużla. Zaznaczono punkty analiz

Fig. 17. Silica grain in mortar of cement with slag; points of analysis



Rys. 18. Analizy punktów 1,2,3 z rysunku 17

Fig. 18. Analysis of points 1,2,3 from fig. 17

wach z CEM I (rys. 12). W tej ostatniej przeważa potas.

Nieliczne mikrospękania w zaprawie z cementu z dodatkiem popiołu są spowodowane powstawaniem krzemianu sodowego, który jednak szybko przechodzi w syntetyczny philipsyt, bogaty w wapno (rys. 14). Analizę punktową tych kryształów pokazano na rysunku 15.

Obserwacje pod mikroskopem skaningowym zaprawy z cementu z dodatkiem żużla wykazują bardzo podobny obraz jak zaprawy z cementu z popiołem. W tej zaprawie mikrospękania są bardzo nieliczne. Faza C-S-H o prawidłowej budowie jest przeważającą fazą w matrycy ce-

namely sodium carbonate and an increase of a solid calcium hydroxide content. It makes more difficult the observation of alkali reaction products under SEM, and changes the content of solid phases which can play an important role in AAR.

The mortar of Portland cement CEM I observations under SEM have shown the numerous microcracks and it is difficult to find an area in the samples free of the mortar damage (Fig. 9).

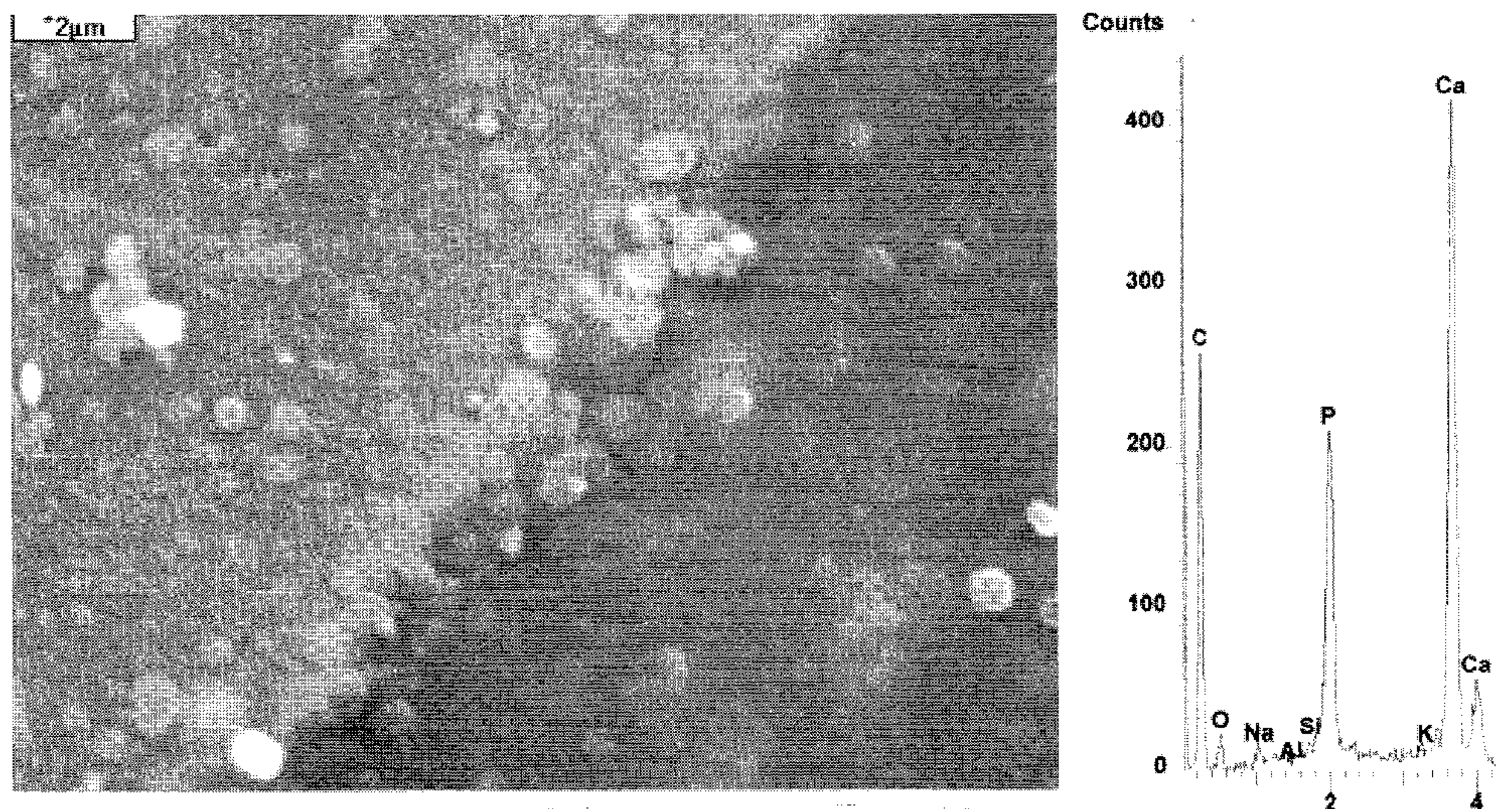
As can be expected in cement matrix of this mortar dense C-S-H gel prevails which contains also numerous microcracks (Fig. 10). The sodium content of this gel is low, but that of potassium is higher (Fig. 10).

The mortar of cement with addition of fly ash has quite different microstructure. The microcracks are seldom. C-S-H gel is formed on aggregate grains principally siliceous, but also frequently on limestone grains (Fig. 11, 13). It is justified because as has shown Ramachandran (4) calcite can play a role of heterogenic germs for C-S-H phase.

C-S-H contains high quantity of adsorbed sodium which is a difference with the composition of this phase in the mortars of CEM I (Fig. 12). In the last prevails potassium.

Seldom microcracks in the mortar of cement with fly ash addition are caused by formation of sodium silicate, which is however quickly transformed in synthetic philipsite rich in calcium (Fig. 14). The analysis of these crystals is given in Fig. 15.

Examination under SEM of mortars of cement with slag addition gives a very similar picture to the mortars of cement containing fly ash. In this mortar the microcracks are very seldom. Regular C-S-H is the dominating phase in cement matrix. It contains a good deal of sodium, similarly as in mortar of cement with fly ash addition. Cement matrix is very dense the for-



Rys. 19. Granica otoczki apatytowej (z prawej strony) z matrycą cementową i jej analiza

Fig. 19. Contact of apatite envelope (right side) with cement matrix and its analysis

mentowej. Zawiera ona dużo sodu, analogicznie jak w zaprawie z cementu z popiołem. Obserwuje się narastanie tej fazy na ziarnach kruszywa. Przykładowo pokazano narastanie tej fazy na ziarnie kwarcu (rys. 16). Matryca cementowa jest bardzo zbita.

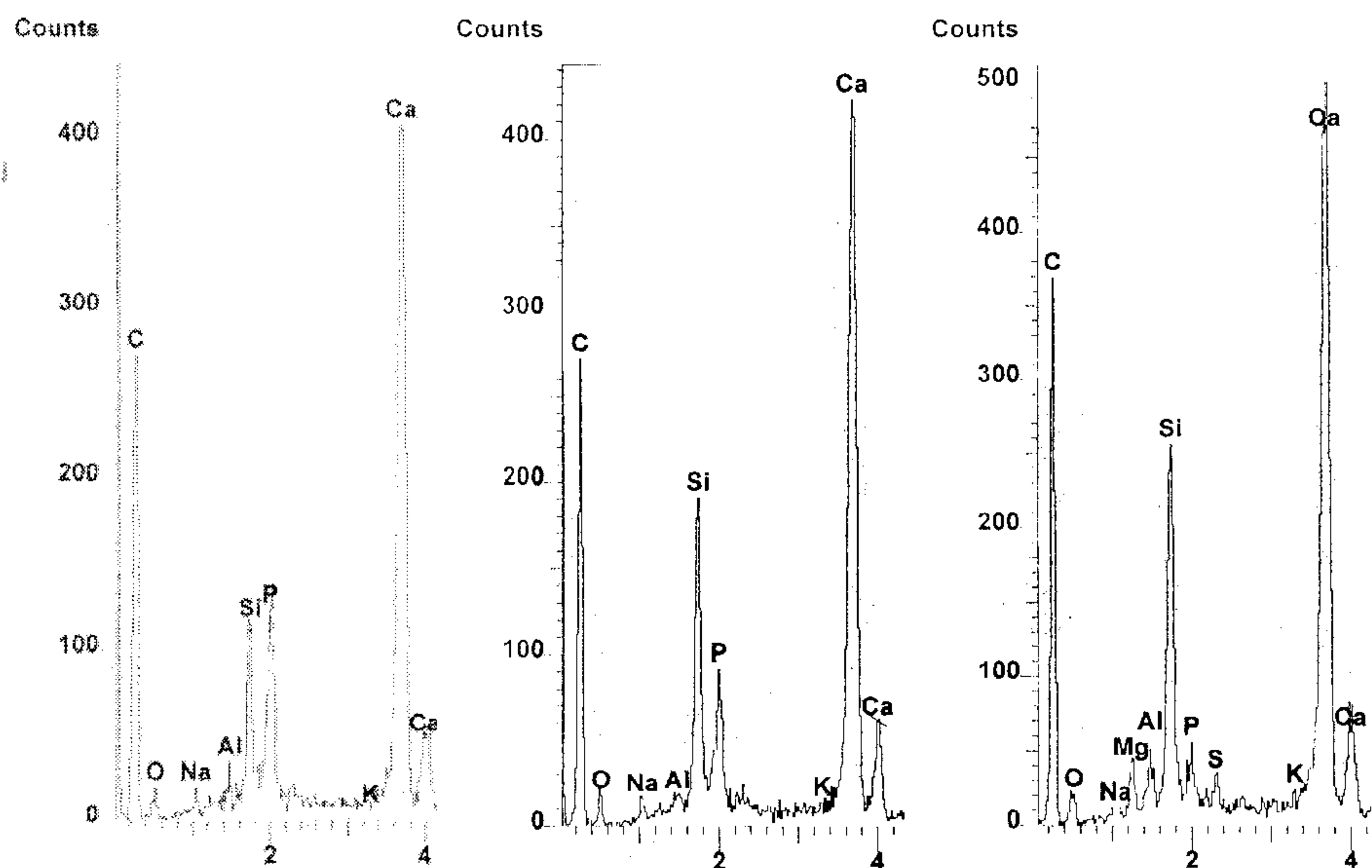
Przemiana ziarna kruszywa krzemionkowego w fazę C-S-H postępuje stopniowo. Pokazano to na rysunkach 17 i 18. Na rysunku 17 pokazano strefę kontaktową matrycy z ziarnem krzemionki i zaznaczono punkty, w których wykonano analizy punktowe.

W zaprawie z żużla zaobserwowano także przeobrażenie otoczki apatytu na ziarnach kwarcu (rys. 4) w fazę C-S-H. Na rysunku 19 pokazano przy dużym powiększeniu fragment tej otoczki w kontakcie z fazą C-S-H, a na rysunku 20 rosnący udział krzemionki, aż do przejścia apatytu w uwodniony krzemian wapnia. Wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji wymaga dalszych badań.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazują, że nawet w przypadku tak ostrych warunków przechowywania próbek, jakie są podane w normie amerykańskiej ASTM C1260, zaprawy z kruszywa reaktywnego nie przekraczają umownej granicy 0,1% rozszerzalności po 14 dniach w przypadku cementów zawierających dodatek popiołu lub żużla. Analiza obserwacji zapraw pod mikroskopem skaningowym wykazuje, że w przypadku tych cementów skład fazy C-S-H wyraźnie różni się od składu tej fazy w zaprawie z CEM I. W tej ostatniej zawiera ona małe ilości sodu, a często więcej potasu, natomiast w zaprawach z dwóch pozostałych cementów faza C-S-H wykazuje znacznie większy potencjał adsorpcji sodu. Równocześnie może to wskazywać na małą przepuszczalność matrycy cementowej i utrudnioną dyfuzję w przypadku cementów zawierających żużel lub popiół. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że w tych zaprawach ziarna kruszywa ulegają przede wszystkim działaniu wapnia z matrycy cementowej i obserwuje się narastanie na tych ziarnach fazy C-S-H. Natomiast na ziarna kruszywa w zaprawie z CEM I oddziałuje przede wszystkim sód co prowadzi do powstawania żelu sodowo-krzemionkowego i związaną z tym rozszerzalność zaprawy. Zaprawa z cementu z dodatkiem popiołu osiąga mniejszą ekspansję niż z dodatkiem żużla, pomimo że dodatek tego ostatniego był dwukrotnie większy.

Także w przypadku zaprawy z cementów zawierających popiół lub żużel skład żelu krzemianu sodowego zawiera znacznie więcej wapnia, co jak wiadomo zmniejsza ciśnienie wywierane przez taki żel (5). Zjawisko to jest zgodne z hipotezą wysuniętą przez Kawamurę et al. (6), którzy stwierdzili, że krzemian sodowy powstający w betonie zawierającym popiół lotny zawiera więcej wap-



Rys. 20. Malejąca zawartość fosforu na granicy kontaktowej otoczka apatytowa-matryca cementowa na odległości 1 μm

Fig. 20. Decreasing content of phosphorus on the contact apatite - cement matrix within a distance of 1 μm

mation of C-S-H on aggregate grains is frequent. As an example the formation of this phase on the surface of quartz grain is shown in Fig. 16.

The transformation of grain of siliceous aggregate in C-S-H proceeds gradually. It is shown in figures 17 and 18. On the fig. 17 the contact zone of cement matrix with silica grain is shown and the points in which the analysis were taken are marked.

In the mortar with slag the transformation of apatite envelope on quartz grain (Fig. 4) in C-S-H was found. On fig. 19 the contact zone of envelope with C-S-H is shown under great magnification, and in Fig. 20 the increasing content of silica until the transformation to C-S-H. The explanation of the mechanism of this reaction needs further investigation.

4. Summary

The carried out experiments have shown that in case of severe condition of samples maturing in test method ASTM C1260 the mortars of reactive aggregate do not exceed the threshold value of 0.1% expansion after 14 days in case of cements with addition of fly ash or slag. The analysis of mortars examination under SEM shows that in case of these cements the composition of C-S-H phase is distinctly different of this phase in CEM I mortar. In the last it contains low quantity of sodium, and frequently more potassium however, in mortars of two remaining cements C-S-H presents a much higher potential of sodium adsorption. Simultaneously it can prove that cement matrix has low permeability and difficult diffusion in case of cements with slag or fly ash. It is all the more probable that in these mortars aggregate grains underwent principally the transformation under influence of calcium from cement matrix and the formation of C-S-H on these grains is frequently found. However, the aggregate grains in the mortar of ce-

nia i wykazuje tendencję do mniejszego pęcznienia.

Jest godne podkreślenia, że analogiczne wyniki uzyskali autorzy w badaniach zapraw zawierających dodatek opalu, tą samą przyspieszoną metodą. Okazuje się, że reakcja wodorotlenku sodowego z węglanem wapniowym zawartym w kruszywie nie zmienia w wykrywalnym stopniu przebiegu procesu i zachowuje on takie same cechy jak w przypadku opalu.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników w przeprowadzonych badaniach można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zaprawy z kruszywa reaktywnego uzyskane z cementu zawierającego dodatek popiołu lotnego lub żużla wykazują o rząd wielkości mniejszą ekspansję w przyspieszonej próbie według ASTM C1260 niż zaprawa z cementu CEM I,
2. W roztworze NaOH w 80°C węglan wapniowy zawarty w kruszywie reaguje z wodorotlenkiem sodowym przechodząc w wodorotlenek, a drugim produktem tej reakcji jest węglan sodowy,
3. Reakcja powyższa zwiększa zawartość Ca(OH)_2 we wszystkich zaprawach,
4. Faza C-S-H adsorbuje znacznie więcej sodu w zaprawach z cementów zawierających dodatek popiołu lotnego lub żużla,
5. Na ziarnach kruszywa w zaprawach z cementów zawierających dodatek popiołu lub żużla powstaje faza C-S-H co świadczy o oddziaływaniu głównie jonów wapniowych na krzemionkę,
6. Powstający w zaprawach zawierających popiół lotny lub żużel krzemian sodowy wzbogaca się szybko w wapń. Może to być przyczyną znacznie mniejszej ekspansji tych zapraw.

Podziękowanie

Badania stanowiące przedmiot artykułu zostały wykonane w ramach prac związanych z realizacją projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 5 T07E 040 23.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Cement Wapno Beton, str. 98, 2005.
2. R. F. Bakker, Silicates Ind. 47, str 91, 1982.
3. D. Sorrentino, S Sabio et D. Junique, Ann. ITBTP, 499, str. 89, 1991.
4. V. S. Ramachandran, Zhang Chung Mei, II Cemento, t. 3, str. 129-152, 1986.
5. W. Kurdowski, Chemia Cementu, PWN, Warszawa 1991.
6. M. Kawamura, K. Takemoto, S. Hasaba, Proc. 6th Int. Conf. On "Alkalis in Concrete", Kopenhaga 1983, str. 167.

ment CEM I are under influence chiefly of sodium which leads to the formation of sodium silicate gel and caused by it expansion of mortar. The mortar of cement with fly ash addition has lower expansion than the mortar with slag in spite of the addition of the second was two - time greater.

Also in case of mortar of cements with fly ash or slag addition sodium silicate gel contains much more calcium which, as is known, decrease the pressure exerted by this gel (5). This phenomenon is in agreement with hypothesis developed by Kawamura et al. (6) which found that the sodium silicate formed in concrete containing fly ash has much more calcium and presents lower expansion.

It is worth to mention that the very similar results obtained the authors in examination of mortars containing opal, using the same accelerated test. It is evident that the reaction of sodium hydroxide with calcium carbonate of aggregate does not change in a detectable manner the course of process and the behaviour of the mortars is very similar to the case of opal.

5. Conclusions

From the results of the investigations the following conclusions can be drawn:

1. The mortars of reactive aggregate prepared of cement with addition of fly ash or slag show the expansion of one order of magnitude lower in the accelerated test according ASTM C1260 than the mortar of CEM I.
2. In NaOH solution at 80°C the calcium carbonate from aggregate reacts with sodium hydroxide forming hydroxide and the second product is sodium carbonate.
3. The above reaction increase the content of Ca(OH)_2 in all mortars.
4. C-S-H phase presents a much higher adsorption of sodium in mortars of cements with fly ash or slag addition.
5. On aggregate grains in mortars of cement with fly ash or slag C-S-H gel is formed which testifies that calcium ions are principally reacting with silica.
6. The sodium silicate formed in the mortars of cement with addition of slag or fly ash became quickly enriched in calcium. It can be the reason of much lower expansion of these mortars.

Acknowledgements

The experiments presented in this paper was carried out as a part of project sponsored by State Committee for Scientific Research No. 5 T07E 040 23.