

# Wpływ dodatków mineralnych na ekspansję zapraw cementowych dojrzewających w podwyższonej temperaturze

## Influence of mineral additions on the expansion of heat cured cement mortars

### 1. Wprowadzenie

Skuteczność stosowania dodatków mineralnych w celu zapobiegania niszczącej ekspansji wywołanej reakcją alkalia-kruszywo jest znana i została przedyskutowana w wielu pracach (1, 2, 3). Stosowanie popiołów lotnych o wyraźnie różnych właściwościach powoduje, że często przedstawia się odmienne poglądy dotyczące wpływu tego dodatku mineralnego na ekspansję (4). Kontrowersyjna jest też zależność wpływu stopnia reaktywności kruszywa na skuteczność oddziaływania popiołu lotnego (5). Na przykład Thomas (5) stwierdził, że szereg popiołów lotnych eliminuje niszczącą ekspansję wywołaną reakcją alkalia-kruszywo, a Nixon (6) zaobserwował podobne oddziaływanie tylko w przypadku wolno reagujących kruszyw, gdy zastąpiono 20% cementu popiołem lotnym. Jednak Hobbs (7) stosując kruszywo o dużej reaktywności w połączeniu z cementem o dużej zawartości sodu i potasu stwierdził, że zastosowanie popiołu lotnego nie zawsze powodowało zmniejszenie nadmiernej ekspansji do bezpiecznego poziomu. Natomiast Shayan (8) w swoich badaniach wykazał, że dodatek popiołu lotnego zmniejsza ekspansję betonów z cementu o dużej zawartości sodu i potasu, poddawanych obróbce termicznej w temperaturze 75°C.

W wielu pracach przedstawia się dowody występowania reakcji alkalia-krzemionka i opóźnionego powstawania ettringitu (9, 10). Kilkanaście lat temu zaobserwowano, że zaprawy czy betony poddane obróbce w podwyższonej temperaturze (>70°C), a następnie dojrzewające w wilgotnych warunkach, w normalnej temperaturze, wykazują ekspansję. Powstające w wyniku ekspansji rysy powodują zmniejszenie wytrzymałości i przede wszystkim trwałości betonu oraz pogarszają inne jego właściwości. Uszkodzenia te są przypisywane opóźnionemu powstawaniu ettringitu, występującego w porach, rysach i strefie kontaktowej kruszywa z zaczynem. Dotychczas nie w pełni wyjaśniono mechanizm ekspansji związanej z opóźnionym powstawaniem ettringitu. Jednak ustalono, że głównymi czynnikami sprzyjającymi ekspansji są: stosowanie cementu zawierającego zwiększoną ilość siarczanów i alkaliów, dojrzewanie betonu w podwyższonej temperaturze (>70°C), a następnie eksploatacja elementów betonowych w wilgotnych

### 1. Introduction

Effectiveness of mineral additions in order to eliminate the destructive expansion caused by alkali silica reaction ASR is well known and was the subject of many papers (1, 2, 3). The use of fly ash of very differentiated properties is the reason of controversial opinions about the influence of this mineral addition on expansion (4). Controversial is also dependence of degree of aggregate reactivity on the effectiveness of fly ash effect (5). For example Thomas (5) stated, that several fly ashes eliminate destructive expansion caused by ASR, but Nixon (6) observed similar influence only in case of low reactive aggregates, when 20% of cement was replaced by fly ash. However, Hobbs (7) using aggregate of high reactivity together with cement rich in sodium and potassium established, that application of fly ash not always brought about decrease of excessive expansion to the safe level. On the other side Shayan (8) in his experiments has shown that addition of fly ash decreases concrete expansion, made of cement rich in sodium and potassium, submitted to heat treatment at 75°C.

In many works the proofs of ASR occurring simultaneously with delayed ettringite formation DEF are shown (9, 10). It was observed several years ago, that the mortars or concretes heat treated at the temperature higher than 70°C and then cured in moist conditions at normal temperature, have shown expansion. Microcracks formed as a result of expansion caused strength decreased and chiefly concrete durability and worsen other its properties. These damages are attributed to DEF, formed in pores, microcracks and in interfacial transition zone ITZ of aggregate with cement matrix. So far the mechanism of expansion caused DEF is not fully understood. However, it was established that main factors causing expansion are: cement with high content of sulphates and alkalis, concrete curing at elevated temperature (>70°C) and then exposed the concrete elements to humid conditions of surroundings environment. It is possible to prevent expansion by maintaining on the suitable level or plainly eliminating one of the first factors. The risk of concrete damaging can be also caused by elevated temperature arised in the core of concrete elements and caused by the heat of cement

warunków otaczającego środowiska. Zapobiegać ekspansji można poprzez utrzymanie na odpowiednim poziomie, lub wręcz wyeliminowanie jednego z dwóch pierwszych czynników. Ryzyko uszkodzenia betonu może być jednak spowodowane również podwyższoną temperaturą powstałą wewnątrz elementów betonowych, a związaną z ciepłem hydratacji cementu (szczególnie w elementach masywnych), a także w elementach betonowych eksploatowanych w warunkach wysokiej temperatury zewnętrznej (duża temperatura latem), a więc bez stosowania obróbki cieplnej. Często nie stosujemy kontroli temperatury wewnątrz elementów betonowych, stąd konieczność dodawania dodatków mineralnych czy innych metod ograniczających ekspansję.

Jest wiele badań dotyczących zależności ekspansji spowodowanej opóźnionym powstawaniem ettringitu od składu cementu. Na przykład Odler i Chen, (11), Kelham, (12), ale mało jest doświadczeń dotyczących wpływu dodatków mineralnych na równocześnie przebiegająca reakcję kruszywa z alkaliami i opóźnione powstawanie ettringitu.

Z tych powodów przeprowadzono serię doświadczeń mających na celu wyjaśnienie wpływu dodatków mineralnych na ekspansję i mikrostrukturę naparzaných zapraw zawierających reaktywne kruszywo krzemionkowe, a wykonanych z cementów o zwiększonej zawartości alkaliów i siarczanów (gips + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 2. Materiały i metody badań

Zaprawy wykonano z cementu portlandzkiego CEM I oraz z tego cementu z dodatkiem popiołu lotnego lub mączki wapiennej. Kruszywo w zaprawach stanowił normowy piasek kwarcowy z dodatkiem opalu jako składnika reaktywnego. Do badań mikrostruktury zastosowano mikroskopię skaningową połączoną z analizą rentgenowską w mikroobszarach. W badaniach zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I, do którego dodano 20% popiołu lotnego krzemionkowego, lub 20% mączki wapiennej. Skład chemiczny cementu i popiołu przedstawiono w tablicy 1. Mączką wapienną stanowił, praktycznie nie zawierający żadnych domieszek, węgiel wapnia o powierzchni właściwej zbliżonej do powierzchni właściwej cementu.

Wykonano beleczki 25 x 25 x 250 mm z zaprawy o w/c = 0,47 i o stosunku kruszywa do cementu równym 2,25. Do przygotowania Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I POPIOŁU LOTNEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND FLY ASH

Składnik Component	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>w</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Strata praż. Loss of ign.
	Zawartość/Content, %									
Cement	20,97	2,85	5,77	62,93	0,89	2,89	0,35	0,21	0,85	0,88
Popiół lotny Fly ash	54,05	8,19	21,98	3,78	2,55	0,57	0,25	1,60	2,35	4,02

hydration (particularly of massif elements), and also in case of concrete elements exposed at elevated temperature (summer time), so without heat treatment. Frequently we do not monitor the temperature inside concrete elements, thus the necessity to apply the mineral additions or methods restraining expansion.

There are several studies concerning the dependence of DEF from cement composition. For example Odler and Chen (11), Kelham (12), but there is few experiments examining the influence of mineral addition on coinciding processes of ASR and DEF. It was the reason that experimental investigation was carried out to check the influence of mineral additions on expansion and microstructure of heat treated mortars containing reactive siliceous aggregate and produced of cements rich in alkalis and sulphates (gypsum + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 2. Materials and methods

Mortars were prepared from Portland cement CEM I and from this cement, but with addition of fly ash or ground limestone. As aggregate in mortars the standard quartz sand was used with addition of opal as reactive component. The microstructure of mortars was examined under SEM with EDAX.

In the experiments industrial Portland cement was used to which 20% of siliceous fly ash or 20% ground limestone was added, replacing cement. Chemical analysis of cement and fly ash are depicted in Table 1. The ground limestone practically contained only calcium carbonate, without admixtures. Its specific surface was close to that of Portland cement.

Beams 25x25x250 mm were cast from mortar with w/c equal 0.47 and with aggregate to cement ratio 2.25. For mortar production the standard quartz sand was applied to which 6% of opal of granulometric composition 0.5 to 1 mm was added.

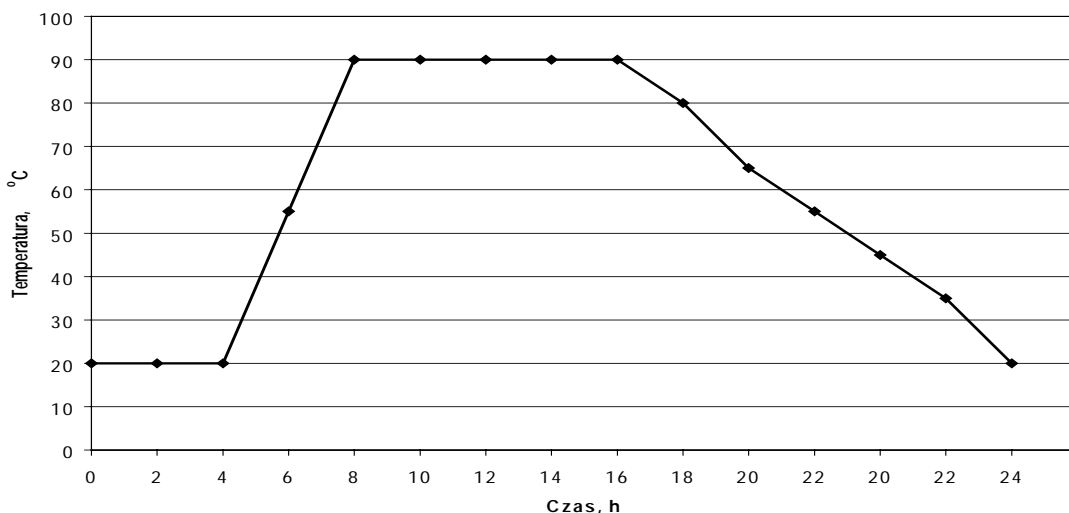
Fly ash or ground limestone replaced the same mass quantity of cement. These additions were previously dry mixed. The increase of sulphates and alkalis was attained by adding to mixing water sodium sulphate and NaOH. Mortar samples designation with different alkalis and sulphate content is given in Table 2.

Mortars after casting were cured above water in separate polythene containers and then after 4 hours were stored in climatic chamber. The condition of heat treatment is depicted on Figure 1.

After heat treatment the beams were demoulded, their length was measured and they were immersed in water. The changes of beams linear dimension were measured with Graf Kaufmann apparatus. The

Oznaczenie próbek Sample designation	Cement, %	Popiół lotny Fly ash, %	Mączka wapienna Ground limestone, %	SO <sub>3</sub> , % mas. cementu SO <sub>3</sub> mass % of cement	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> , % mas. cementu Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> mass % of cement
Z5	100	0	0	4,0	1,63
Z11	80	20	0	4,0	1,63
Z12	80	0	20	4,0	1,63

zaprawy wykorzystano normowy piasek kwarcowy, do którego dodano 6% opalu o uziarnieniu 0,5 do 1 mm. Popiół lotny lub mączka wapienna zastępowały taką samą część masową cementu. Dodatki te uprzednio wymieszano z cementem na sucho. Zwiększenie zawartości siarczanu i alkaliów uzyskano wprowadzając do wody zarobowej siarczan sodu i wodorotlenek sodu. Oznaczenia próbek zapraw o różnej zawartości alkaliów i siarczanu podano w tablicy 2.



Rys. 1. Program obróbki cieplnej zapraw

Fig. 1. Condition of heat treatment

Zaprawy bezpośrednio po zaformowaniu umieszczono nad wodą w oddzielnych, pojemnikach polietylenowych, następnie po 4 godzinach przeniesiono do komory klimatyzacyjnej. Przebieg procesu naparzenia przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

Po procesie naparzenia beleczki rozformowano, zmierzono ich długość i umieszczono je w wodzie. Do pomiarów zmian długości beleczek zastosowano aparat Graf Kaufmanna. Ekspansję określano jako średnią zmianę długości czterech beleczek, w odniesieniu do ich długości wyjściowej mierzonej bezpośrednio po rozformowaniu. Pomiaru wykonywano co 30 dni. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono po założonym okresie dojrzewania zapraw pod mikroskopem skaningowym Nano SEM 200, sprzężonym z analizatorem rentgenowskim w (EDAX).

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Jak pokazano na rysunku 2 przebieg i stopień rozszerzalności zapraw jest zróżnicowany i wyraźnie zależy od składu spoiwa. Zaprawa z cementem bez dodatków (próbka 5) po 30 dniach rozszerzyła się o około 0,4% i po następnych 30 dniach o dalsze 0,4%, a więc po 60 dniach o około 0,8%. W dłuższym okresie, do 150 dni przebieg rozszerzalności był wolniejszy i wynosił około 0,1% co 30 dni, a więc osiągnął 1% po 120 dniach i 1,1% po 150 dniach. Ustabilizował się na stałym poziomie po 180 dniach.

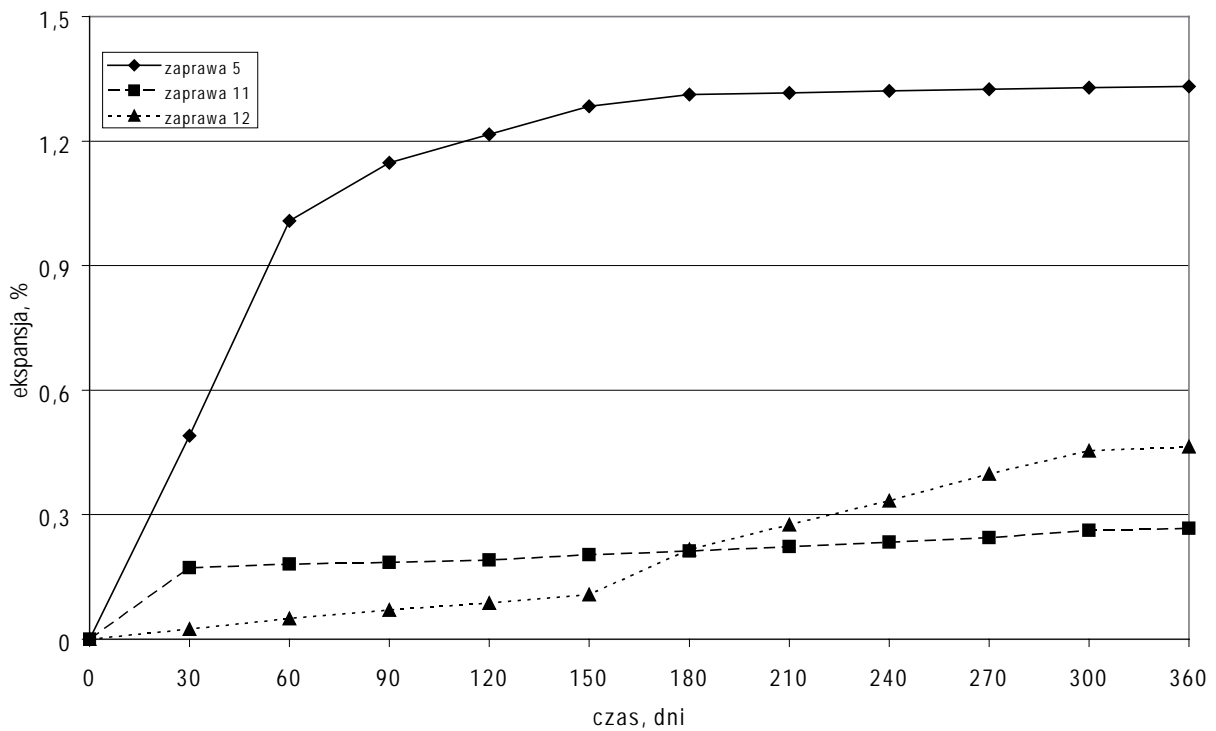
expansion was determined as the mean change of length of four beams in relation to their starting length, directly after demoulding. The length of samples was measured each thirty days. The microstructure examination was executed after chosen period under Nano SEM 200, with EDAX.

### 3. Results of experiments and discussion

As it is shown on Figure 2 the change and degree of mortars expansion is differentiated and dependent of binder composition. The expansion of cement mortar without addition (sample 5) after 30 days was about 0.4% and after next 30 days further 0.4%, therefore after 60 days about 0.8%. After longer period, till 150 days, the expansion development was slower and equal 0.1% after each 30 days, therefore reached 1% after 120 days and 1.1% after 150 days. The expansion was stabilized after 180 days.

The mortar from cement with fly ash (sample 11) expanded during first thirty days of 0.18%, but then the length change was very small and after 360 days reached only 0.28%, thus the different was 0.1%.

The expansion development in mortar from cement with addition of ground limestone (sample 12) was different; the mortar expansion after 150 days was very small and after this period reached only about 0.1%, and then increased to 0.42% after 300 days.



Rys. 2. Zmiany liniowe zapraw w funkcji czasu

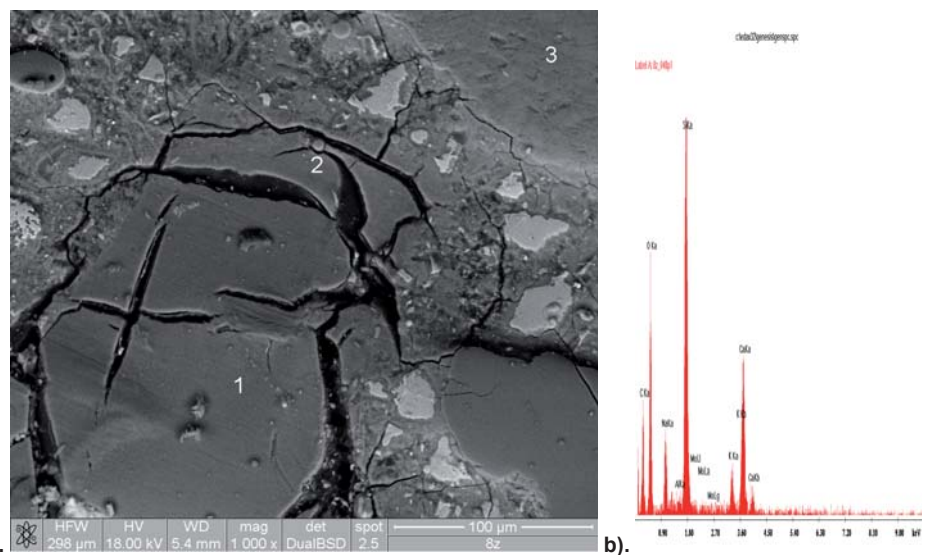
Fig. 2. Linear changes of mortar with time

Zaprawa z popiołem lotnym (próbka 11) ulegała znacznej rozszerzalności w ciągu pierwszych trzydziestu dni i jej ekspansja po tym okresie wyniosła 0,18 %, a następnie zmiany liniowe próbek były bardzo niewielkie i po 360 dniach osiągnęły 0,28%, a więc różnica osiągnęła 0,1%. Przebieg ekspansji zaprawy z cementu z dodatkiem mączki wapiennej (próbka 12) był inny; rozszerzalność zaprawy do 150 dni była bardzo nieznaczna i po tym okresie wyniosła tylko około 0,1%, a następnie wzrosła, aby osiągnąć 0,42% po 300 dniach.

Ciekawe wyniki dały obserwacje złądów zapraw pod mikroskopem skaninowym (rysunki 3 do 7).

W zaprawie z cementu portlandzkiego CEM I w miejscach zajmowanych uprzednio przez ziarna opalu występuje żel krzemianu wapniowo-sodowo-potasowego (rysunek 3), a na ziarnach piasku pojawiły się otoczki masywnego ettringitu i dodatkowo skupienia ettringitu w matrycy cementowej (rysunek 4).

Zaprawa z cementu z dodatkiem popiołu lotnego ma zwartą budowę w strefie przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym (rysunki 5a i b). Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego, w miejscu, w którym występowały ziarna opalu, wykazuje zwiększoną zawartość sodu i potasu oraz małą zawartość wapnia (rysunek 6). Także w zaprawie z cementu z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu jest zwarta i obserwuje się również zwartą



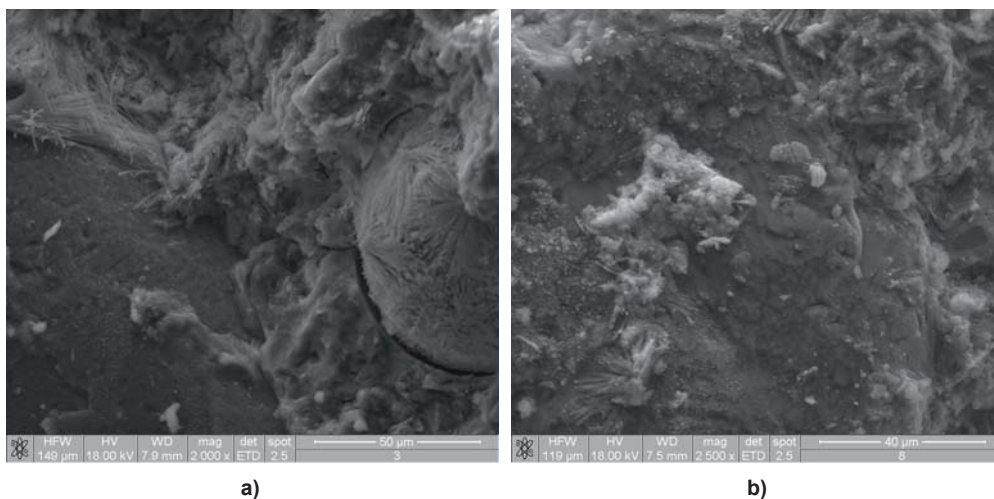
Rys. 3. Mikrostruktura żelu krzemianu wapniowo-sodowo-potasowego w zaprawie z cementu portlandzkiego bez dodatków: (a), mikroanaliza w obszarze 1, (b) (próbka 5, 360 dni po naparzeniu)

Fig. 3. Microstructure of calcium-sodium-potassium silicate gel in mortar of Portland cement without addition: (a) microanalysis in region 1, (b) (sample 5, 360 days after heat treatment)

Interesting results gave the examination of mortar polished section under SEM (Figures 3 to 7). In the mortar of Portland cement CEM I in the places previously occupied by opal grains the gel of sodium-potassium-calcium silicate is formed (Fig. 3), and around sand grains massive ettringite is crystallized and additionally ettringite agglomerations appeared in cement matrix (Fig. 4).

The mortar of cement with fly ash has a compact microstructure in ITZ of aggregate with cement matrix (Figures 5a and b). Sodium-potassium-calcium gel replacing opal grains has higher content of sodium and potassium and smaller of calcium (Figure 6). Also in the mortar made of cement with addition of ground limestone





Rys. 4. Ettringit w strefie kontaktowej kruszywo-zaczyn (a) oraz skupienia ettringitu w matrycy cementowej (b) (próbka 5 po 360 dniach)

Fig. 4. Ettringite in the interfacial transition zone (a) and its conglomerates in cement matrix (sample 5 after 360 days)

budowę strefy przejściowej matryca cementowa - ziarna kruszywa, nie znaleziono jednak skupisk ettringitu. Natomiast występują żelowe produkty reakcji krzemionki z alkaliom (rysunek 7), które prawdopodobnie wywołują obserwowaną ekspansję.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają duży i korzystny wpływ dodatków mineralnych na ekspansję naparzaných zapraw zawierających reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów.

Największą ekspansję wynoszącą 1,32% po 360 dniach dojrzewania wykazuje zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I. W naparzaney zaprawie z cementu o zwiększonej zawartości alkaliów i siarczanów, w której do piasku dodano opal, oprócz reakcji kruszywa krzemionkowego z alkaliom ma również miejsce powstawanie wtórnego ettringitu o czym świadczy obecność otoczek ettringitu wokół ziaren kruszywa, a także konglomeraty ettringitu w pustkach powietrznych. Uważa się, że w zaczynach dojrzewających w temperaturze przekraczającej 70°C w trakcie początkowej hydratacji nie powstaje ettringit (13), co powoduje długotrwałe utrzymywanie się dużego stężenia jonów siarczanowych w roztworze w porach betonu. Także znaczna ilość siarczanów ulega adsorpcji na fazie C-S-H, powstającej w podwyższonej temperaturze (14). Następnie w okresie dalszego dojrzewania betonu w warunkach wilgotnych w temperaturze otoczenia, jony siarczanowe ulegają desorpcji i przechodzą do roztworu, a więc mogą reagować z monosiarczanem, tworząc opóźniony ettringit, powodujący ekspansję (15). Tworzenie żelu krzemianów sodowo-potasowo-wapniowych w wyniku reakcji kruszywa krzemionkowego z alkaliom występującymi w roztworze w porach betonu powoduje zmniejszenie

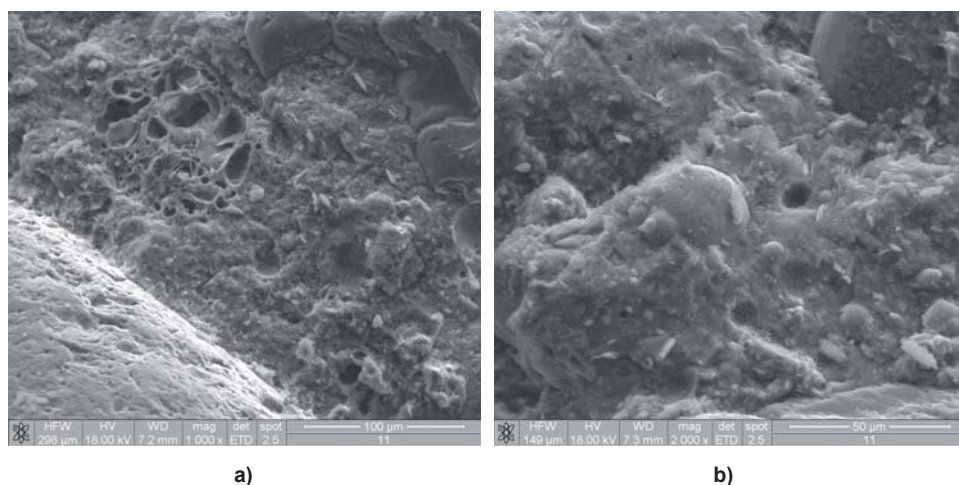
microstructure of cement matrix is compact and the same in ITZ. The clusters of ettringite were not found. However, the gel products of ASR are observed (Figure 7) which probably were causing expansion.

The result of investigation confirm significant and advantageous influence of mineral additions on expansion of heat treated mortars containing reactive opal and cement with high sodium, potassium and sulphates content.

The greatest expansion equal 1.32% after 360 days of curing shows the mortar from Poland cement CEM I. In heat treated mortar with cement rich in alkalis and sulphates in which

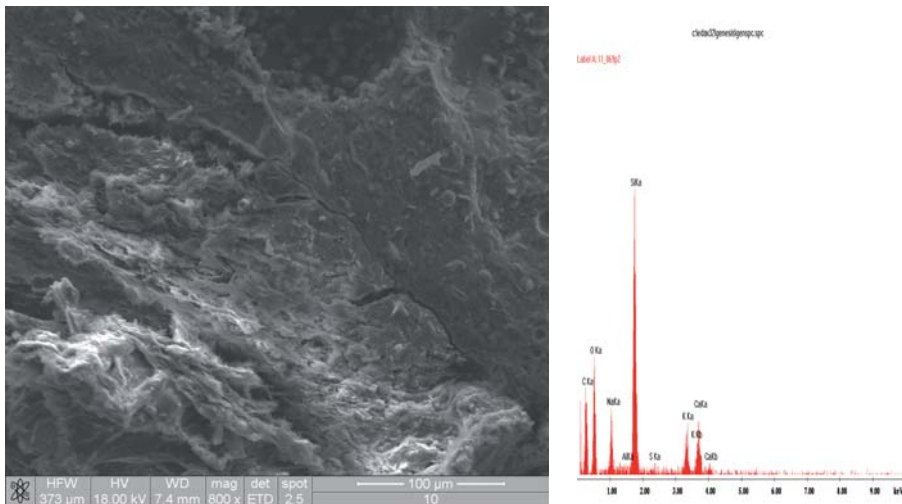
to sand opal was added, besides ASR the DEF also takes place, which is confirmed by the presence of ettringite surrounding aggregate grains, and also by the clusters of ettringite in air pores.

It is the opinion, that in heat treated mortars at the temperature higher than 70°C the ettringite is not formed during early hydration (13) which causes high concentration of sulphates in concrete pore solution, during long time. Also large quantity of sulphates ions is adsorbed on C-S-H particles, formed at elevated temperature (14). Then, in the period of concrete curing in humid conditions at normal temperature the sulphates ions became desorbed and are passing to solution and can react with monosulphate and DEF occurs, causing expansion (15). Formation of sodium-potassium-calcium silicate gel as a result of ASR which decreases pH of solution pH which as Brown and Bothe (13) show, can cause the precipitation of ettringite. The mortar of cement with fly ash shows the smallest expansion. The reduction of expansion by addition of fly ash found in our experiments is in good agreement with other papers. The advantageous influence of siliceous fly ash is attributed to some



Rys. 5. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem popiołu lotnego (próbka 11, 360 dni po naparzeniu)

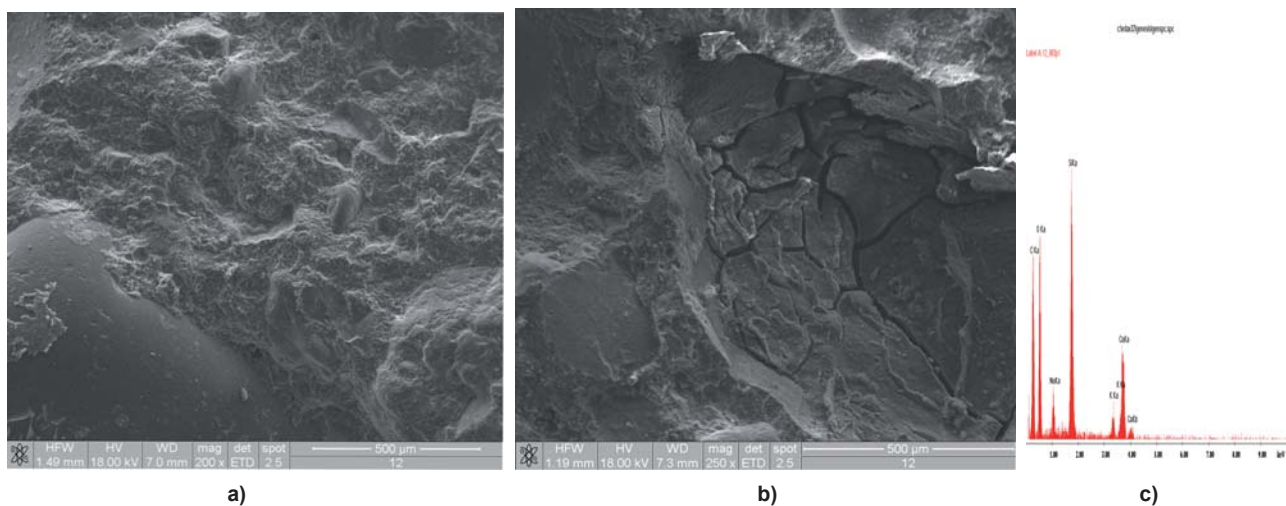
Fig. 5. Mortar microstructure of cement with fly ash addition (sample 11, 360 days after heat treatment)



Rys. 6. Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w zaprawie z cementu z popiołem lotnym (próbka 11, po 360 dniach)

Fig. 6. Gel of sodium-potassium-calcium silicate in the mortar of cement with fly ash addition (sample 11, after 360 days)

factors; first is the decrease of CH content in cement matrix. It is the conviction that calcium hydroxide formed during alite hydrolysis is necessary for the formation of ASR expansive products (16) and the addition of fly ash causes the decrease of calcium hydroxide content in cement matrix, thus limiting the replacement of sodium and potassium in the gel by calcium which decrease their contribution in further reaction with silica (5), and limits the range of this reaction (17). In our experiments we found, that the gel of sodium-potassium-calcium silicate replacing opal grains has small calcium content and high quantity of sodium and potassium which proves that  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is binded in C-S-H phase, as the result of pozzolanic reaction with fly ash. It was also confirmed in the study that, the pozzolanic reaction of fly ash decreases the Ca/Si ratio



Rys. 7. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem mączki wapiennej (próbka 12 po 360 dniach), a), b) zaczyn przylegający do ziarna kruszywa, c) skład żelu występującego w miejscu zajmowanym przez ziarno opal

Fig. 7. Mortar microstructure of cement with ground limestone (sample 12 after 360 days), a), b) cement matrix fitted tightly to aggregate grain c) gel composition in the plow of opal grain

pH roztworu, a w następstwie jak wykazali Brown i Bothe (13) może powodować strącanie ettringitu.

Zaprawa z cementu z popiołem lotnym wykazuje najmniejszą ekspansję. Obserwowane w przeprowadzonych doświadczeniach ograniczenie ekspansji przez dodatek popiołu lotnego jest zgodne z danymi literaturowymi. Korzystną rolę krzemionkowych popiołów lotnych przypisuje się kilku czynnikom: po pierwsze zmniejsza się zawartość CH w matrycy cementowej. Uważa się bowiem, że wodorotlenek wapnia powstający w procesie hydrolyzy alitu jest konieczny do tworzenia ekspansywnych produktów reakcji alkalia-krzemionka (16), a zastosowanie dodatku popiołu lotnego powoduje zmniejszenie zawartości wodorotlenku wapnia w zaczynie cementowym, a zatem zmniejsza zakres zastępowania sodu i potasu w żelu przez wapń co ogranicza ich uwalnianie do dalszej reakcji z krzemionką (5), ogranicza więc zakres tej reakcji (17). W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że żel

in C-S-H phase, which increase the adsorption of sodium and potassium ions, decreasing their concentration in the solution (18). These results are in good agreement with Shayan paper (8) which found that in case of reactive aggregate and cement rich in alkalis, fly ash effectively limits the expansion.

Mortar of cement with ground limestone addition shows small linear expansion equal 0.42% after 360 days. This expansion is probably linked exclusively with ASR which is proved by the presence of sodium-potassium-calcium silicate gel. In the mortar of cement with ground limestone addition the microstructure of cement matrix is compact as well as of that of the ITZ, however, the agglomerations of ettringite crystals were not found.

As it is known, calcium carbonate, with high fineness, reacts with calcium aluminate hydrates giving carboaluminate, and also solid solution of this phase with ettringite can be formed (19).

krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego, występujący w miejscach ziaren opalu zawiera mało wapnia, a dużo sodu i potasu, co świadczy o pucolanowym oddziaływaniu popiołu i wiązaniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w fazie C-S-H. W badaniach potwierdzono również, że pucolanowa reakcja popiołu lotnego zmniejsza stosunek Ca/Si w fazie C-S-H, co sprzyja adsorpcji jonów sodu i potasu, zmniejszając ich stężenie w roztworze (18). Wyniki te są zgodne z badaniami przedstawionymi przez Shayana (8), który stwierdził, że w przypadku reaktywnych kruszyw i cementu z dużą zawartością sodu i potasu, popiół lotny skutecznie ogranicza ekspansję.

Zaprawa zawierająca w swoim składzie mączkę wapienną wykazuje małą ekspansję wynoszącą 0,42% po 360 dniach. Wydłużenie to jest prawdopodobnie związane wyłącznie z reakcją opalu z alkaliami, o czym świadczy obecność żelu krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego. W zaprawie z cementu z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu jest zwarta i obserwuje się zwartą budowę strefy przejściowej kruszywa z matrycą cementową, natomiast nie znaleziono konglomeratów ettringitu. Jak wiadomo węglan wapnia o dużym rozdrobieniu wchodzi w reakcję z uwodnionymi glinianami wapnia tworząc karboglilian, a także może powstawać roztwór stały ettringitu z monowęglanem (19).

#### 4. Podsumowanie

- Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają duży i korzystny wpływ dodatków mineralnych na ekspansję naparzaną zapraw zawierających reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów.
- Dodatek 20% krzemionkowego popiołu lotnego, zmniejsza ponad czterokrotnie ekspansję naparzaną zaprawy zawierającej reaktywny opal i cement o zwiększonej zawartości sodu, potasu i siarczanów, a dodatek mączki wapiennej zmniejsza ekspansję trzykrotnie.
- Obserwacje mikrostruktury zaprawy bez dodatku mineralnego wykazały obecność zarówno produktów reakcji opalu z wodorotlenkami sodu i potasu, a także otoczek ettringitu wokół ziaren kruszywa.
- W zaprawie z cementu z dodatkiem popiołu lotnego zaznacza się zwarta budowa strefy przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym. Żel krzemianu sodowo-potasowo-wapniowego w miejscu, w którym występowały ziarna opalu wykazuje zwiększoną zawartość sodu i potasu oraz małą zawartość wapnia.
- W zaprawie z cementu z dodatkiem mączki wapiennej mikrostruktura zaczynu oraz budowa strefy przejściowej matryca cementowa - ziarna kruszywa jest zwarta i nie obserwuje się konglomeratów ettringitu. Występują produkty reakcji krzemionki z alkaliami, które prawdopodobnie wywołują obserwowaną ekspansję.

#### 4. Conclusions

- The results of accomplished studies confirm significant and profitable influence of mineral additions on expansion of heat treated mortars containing reactive opal and made of cement rich in sodium, potassium and sulphates.
- 20% of siliceous fly ash decrease four times the expansion of heat treated mortar with reactive opal and made of cement rich in alkalis and sulphates. Addition of ground limestone decrease expansion three times.
- The microstructure observation of the mortars without mineral addition has shown the presence both ASR products and the ettringite crystals surrounding aggregate grains.
- In the mortar of cement with fly ash addition the ITZ is compact. Sodium-potassium-calcium gel replacing opal grains has increased content of sodium and potassium and small of calcium.
- In the mortar of cement with ground limestone the microstructure of cement matrix as well as of ITZ is compact and no ettringite agglomerations were found. The found ASR products probably caused the expansion.

#### Literatura / References

1. B. Fournier, V. M. Malhotra, Investigations on the Effectiveness of Fly Ash in Reducing Expansion due to AAR. CANMET Proc. 12th Int. Symp. on Coal Combustion by-Product – Management and Use, 28-1, Palo Alto, 1997.
2. R. L. Carrasquillo, P. G. Snow, ACI Mat. Journal., 84, 4, 299, (1987).
3. J. Duchesne, M. A. Berube, Cem. Concr. Res., 24, 73, (1994)
4. M. Shehata, M. D. A. Thomas, Cem. Concr. Res. Vol. 30, 7, 1063, (2000).
5. M. D. A. Thomas et al., "Suppression of damage from alkali silica reaction by fly ash in concrete dams". Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on AAR in Concrete, London, 1992.
6. P. J. Nixon et al., "The effectiveness of fly ash and granulated blast-furnace slag's in preventing AAR". Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkalis in Concrete, Copenhagen, 1983.
7. D. W. Hobbs, Mag. Concr. Res., vol. 46 (168), 167 (1994).
8. A. Shayan, R. Diggins, I. Ivanusec, Cem. Concr. Res., vol. 26, nr 1, 153 (1996).
9. S. Diamond, *Cem. Concr. Comp.*, Vol. 18, No. 3, 205, (1996)
10. S. Diamond, S. Ong, "Combined Effects of Alkali Silica Reaction and Secondary Ettringite Deposition in Steam Cured Mortars," in: Gartner, E.M., and Uchikawa, H. (Eds.), *Cement Technology*, ACS, Westerville, Ohio, 1994.
11. I. Odler, Y. Chen, *Cem. Concr. Res.* Vol. 25, No. 4, 853 (1995).
12. S. Kelham, *Cem. Concr. Comp.* Vol. 18, No. 3, 171 (1996).
13. P. W. Brown, J. V. Bothe, *Adv. Cem. Res.* 5 Vol. 18, 47 (1993).
14. K. L. Scrivener, H. F. W. Taylor, *Adv. Cem. Res.* Vol. 5, 20, 139 (1993).
15. D. Damidot, F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 22, 1179 (1992).
16. Z. Owsiak, „Reakcje kruszyw krzemionkowych z alkali w betonie”, *Polski Biuletyn Ceramiczny*, vol. 72, Kraków, 2002.
17. S. Chatterji, "Some fundamental aspect of alkali-silica reaction", Proc. on 11<sup>th</sup> Intern. Conf. of AAR, Quebec, 2000.
18. M. S. Y. Bhatti, N.R. Greening, "Some long time studies of blended cements with emphasis on AAR", Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on AAR, Ottawa, 1986.
19. H. J. Kuzel, *Cem. Concr. Comp.* Vol. 18, 195, (1996).