

Zbadanie wpływu dodatku clinoptilolitu na zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym*

The reduction of expansion of mortars produced from reactive aggregate by the clinoptilolite addition*

1. Wstęp

Korozja betonu rozpoczyna się zwykle na jego powierzchni i tam też powoduje ona największe zmiany mikrostruktury. W przypadku korozji spowodowanej reakcją wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem, może ona zachodzić w całej objętości betonu (1). Wystąpieniu tej szkodliwej reakcji można zapobiegać przez stosowanie dodatków mineralnych do betonu. Tymi dodatkami mineralnymi mogą być granulowane żużle wielkopieczowe, popioły lotne i pył krzemionkowy. Jest szereg hipotez wyjaśniających mechanizm działania dodatków pucolanowych, a najczęściej wymienia się następujące:

- ograniczenie przepuszczalności betonu, powodujące zmniejszenie efektywnych współczynników dyfuzji jonów sodu i potasu,
- wiązanie wodorotlenku wapnia w wyniku reakcji pucolanowej,
- równomierne rozmieszczenie wodorotlenku wapnia w matrycy cementowej.

W wyniku procesów geologicznych powstały różne naturalne pucolony, które są również stosowane do produkcji cementu, przede wszystkim we Francji, we Włoszech i w Niemczech. Najbardziej znane są popioły wulkaniczne z okolic Neapolu i Rzymu, a w Niemczech tufy reńskie i bawarskie. Natomiast w Chinach masowo są stosowane zeolity (2). Zeolity są glinokrzemianami przestrzennymi, o bardzo otwartej strukturze z dużą ilością luk, które tworzą komory i nanokanały (3). Dzięki nim możliwa jest penetracja i dyfuzja atomów i małych cząsteczek, które mogą lokować się w tych komorach i kanałach w zeolitach. Należą do nich kationy litowców i berylowców oraz cząsteczki wody, które są luźniej związane. Jednym z zeolitów często występującym w przyrodzie jest clinoptilolit, w którym mogą między innymi lokować się jony sodu i potasu (4, 5). W zasadowym roztworze, w porach

1. Introduction

The corrosion of the concrete starts on the surface and there the highest microstructure changes is causing. However, in the case of corrosion caused by alkali silica reaction, it may occur in the whole volume of the concrete (1). This harmful reaction can be prevented by the use of mineral additives to concrete. These additives may be granulated blastfurnace slag, fly ash and silica fume. There are several hypotheses explaining the mechanism of pozzolanic additives effect, and the most common are:

- reduction of mortar permeability which lowers the effective diffusion coefficient of sodium and potassium ions,
- bonding of the calcium hydroxide by pozzolanic reaction,
- homogenous distribution of calcium hydroxide in the cement matrix.

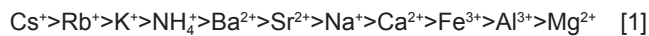
Different natural pozzolanas, formed in geological processes, are also used in cement production, mainly in France, Italy and Germany. The volcanic ashes from the area of Naples and Rome, and Rhenish or Bavarian tuffs in Germany are the best known. Zeolites are commonly used in China (2). Zeolites are aluminosilicates with open structure and large number of free spaces and channels (3). It makes possible the penetration and diffusion of atoms and small molecules which can locate in these channels and chambers in the zeolite structure. Alkali metals and alkaline earth groups cations and water molecules, the last being loosely bonded, can be located that way. One of zeolites, common in nature, is clinoptilolite in which among others, sodium and potassium ions can be located (4, 5). This zeolite is not stable in the alkaline pore solution in cement paste and reacting with this solution is releasing $[H_3SiO_4]^-$ ions which can participate in pozzolanic reaction (6). As the result of this reaction the C-S-H phase is formed and its content in concrete is increasing.

* Referat opracowany na XIX Konferencję Naukowo-Techniczną „Kontra”

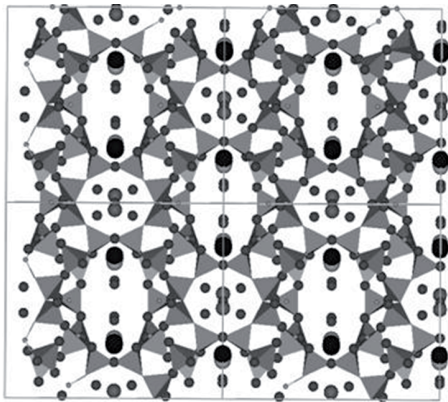
* The paper to be presented at the XIX “Kontra” Conference

zaczynu cementowego zeolit ten nie jest trwały i reagując z tym roztworem uwalnia jony $[H_3SiO_4]$, które mogą uczestniczyć w reakcji pucolanowej (6). W wyniku tej reakcji powstaje faza C-S-H, a jej zawartość w betonie wzrasta.

Struktura clinoptilolitu zawierająca około 34% pustych przestrzeni została przedstawiona na rys. 1. Jony sodu i potasu lokują się w jej największych kanałach o wymiarach 0,31 x 0,75 nm. W mniejszych kanałach lokuje się natomiast wapń. Kolejność wymienianych jonów może być zmienna w przypadku clinoptilolitu różnego pochodzenia (7). Jednak jony sodu i potasu mogą łatwo lokować się w strukturze clinoptilolitu, tak jak wykazała to Nour El-Dien i in. (8):



Jony sodu i potasu są wiązane przez zeolit, co zmniejsza ich stężenie w roztworze występującym w zaczynie cementowym i ulegając immobilizacji nie mogą brać udziału w reakcji z krzemionką, z kruszywa. Jest to więc drugi mechanizm, obok reakcji pucolanowej, korzystnie wpływający na skład roztworu w betonie zawierającym reaktywne kruszywo (9, 10).



Rys. 1. Cztery komórki elementarne clinoptilolitu potasowego (4) pokazane za pomocą programu DS Visualizer: \blacktriangle – $[SiO_4]$, \bullet – K, \circ – Na, \ominus – Ca, \ominus – O

Fig.1. Four elementary cells of potassium clinoptilolite according to (4) shown by means of DS Visualizer programme: \blacktriangle – $[SiO_4]^{4-}$, \bullet – K^+ , \circ – Na^+ , \ominus – Ca^{2+} , \ominus – O

Szereg wymiany jonów (8) wykazuje, że jest większe prawdopodobieństwo lokowania się jonów potasu w strukturze clinoptilolitu niż jonów sodu. Clinoptilolit łatwiej niż jony sodu przyjmuje też jony NH_4^+ . Dzięki temu można wpływać na właściwości clinoptilolitu, zastępując część jonów sodu jonami amonowymi, co może mieć korzystny wpływ na reakcje wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem w betonie (7, 11).

2. Materiał i metody badań

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, zeolit składający się w 83% z clinoptilolitu potasowego oraz reaktywne, polodowcowe kruszywo żwirowe. Stosowano zeolit frakcji 0-0,3 mm, o porowatości 44%. Skład chemiczny cementu i zeolitu podano w tablicy 1. Składnikiem reaktywnym kruszywa był

Clinoptilolite structure which contains about 34% of free spaces is shown in Fig. 1. Sodium and potassium ions are located in the channels with the largest dimensions of 0.31 x 0.75 nm. Calcium is located in the smaller channels. The order of replaced ions can be variable for clinoptilolites of different origin. However, sodium and potassium ions can be easily located in clinoptilolite structure, as it has been shown by Nour El-Dien et al. (8):



The sodium and potassium ions are bound in zeolite, thereby their concentration in the pore solution in cement paste is reduced, because they are immobilized and cannot participate in alkali silica reaction. It is, therefore, a second mechanism beside the pozzolanic reaction, advantageously affecting the composition of the concrete pore solution, in the case of reactive aggregate (9, 10).

Series of ion exchange (8) shows that it is more likely to placement of potassium ions in clinoptilolite structure than sodium ones. Also, clinoptilolite more easily than sodium ions, takes NH_4^+ ions. This can affect the clinoptilolite properties, replacing part of sodium ions by ammonium ions, which may have a beneficial effect on the alkali silica reaction in concrete (7, 11).

2. Materials and methods

The Portland cement CEM I 42.5 R, zeolite consisting 83% of potassium clinoptilolite and reactive postglacial gravel aggregate were used. The used fraction of zeolite was composed of the grains of 0-0.3 mm diameter, with the porosity of 44%. The chemical composition of zeolite and cement are presented in Table 1. The reactive component of aggregate was chalcedony, dispersed in the carbonate-siliceous binder of sandstone and contained in the micritic component of limestone (12). Due to high alkali content in zeolite their leachability in water and the saturated calcium hydroxide solution were tested. 1g of zeolite sample was placed for 24 hours in 250 ml of water and saturated $Ca(OH)_2$ solution, for this purpose. The solutions were filtered after 24 hours and the sodium and potassium content were determined.

Zeolite was also modified by immersion in 2M NH_4Cl solution for 24 hours. After this treatment zeolite was leached with water until the total chlorine ions disappearance and then dried.

Four series of mortars, which composition is depicted in Table 2, were produced from gravel aggregate (graining given in ASTM C 227) and binders. Then ten 25x25x250 mm bars were made from each mortar. Five bars were prepared for accelerate expansion research according to ASTM C 1260-7 procedure. Another five bars were prepared for long, 450- days expansion tests by ASTM C 227.

3. Tests results

Table 3 shows the results of alkali leachability from clinoptilolite.

The results summarized in Tables 1 and 3 show that the distilled water is only slightly leaching sodium and potassium ions from

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I CLINOPTILOLITU

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND CLINOPTILOLITE

Materiały	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Cz. n.r.
Cement	20,20	4,80	3,00	61,70	1,80	2,70	0,78	0,15	0,45	-	-	3,00	1,00
Zeolit	67,07	12,40	0,90	2,09	0,72	-	2,80	2,05	0,19	0,04	0,014	-	-

LOI – straty prażenia

Cz.n.r. – części nierozpuszczalne w HCl i Na₂CO₃; insoluble residue

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD SPOIW STOSOWANYCH DO PRZYGOTOWANIA ZAPRAW

THE COMPOSITION OF BINDERS FOR MORTAR PREPARATION

Oznaczenie zapraw Mortars designation	CEM I 42,5R	Zeolit	Zeolit modyfikowany Modified zeolite
C	100	0	0
2Z	80	20	0
3Z	90	30	0
M	80	0	20

chalcedon rozproszony w lepiszczu węglanowo-krzemionkowym piaskowca i zawarty w składniku mikrytowym wapienia (12). Z uwagi na dużą zawartość sodu i potasu w zeolicie przeprowadzono badania ich wymywalności w wodzie oraz w nasyconym roztworze wodorotlenku wapnia. W tym celu 1g próbki zeolitu umieszczono na 24 godziny w 250ml wody, lub nasyconego roztworu Ca(OH)₂. Po 24 godzinach odfiltrowano roztwory i oznaczono w nich zawartość sodu i potasu.

Zeolit poddano także modyfikacji, zanurzając go w 2M roztworze NH₄Cl na 24 godziny. Następnie przemyto go wodą do zaniku jonów chlorkowych i wysuszono.

Z kruszywa żwirowego, o uziarnieniu zgodnym z wymaganiami normy ASTM C227, oraz spoiw o składach podanych w tablicy 2 wykonano cztery serie zapraw. Z każdej zaprawy przygotowano po 10 beleczek o wymiarach 25×25×250 mm. 5 beleczek przeznaczono do badania ekspansji po czterdziestu dziewięciu dniach, przyspieszoną metodą podaną w normie ASTM C1260-7, a w przypadku kolejnych 5 beleczek zbadano ekspansję po 450 dniach, zgodnie z normą ASTM C227.

3. Wyniki doświadczeń

Wyniki wymywalności alkaliów z clinoptilolitu przedstawiono w tablicy 3.

Wyniki zebrane w tablicach 1 i 3 pokazują, że woda destylowana w nieznacznym stopniu łączy jony sodu i potasu z clinoptilolitu. W przypadku zastosowania nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia występuje znaczny wzrost wymywalności sodu. Wymywalność jonów potasu w obu przypadkach jest bardzo mała i można uznać że clinoptilolit jest składnikiem nie zwiększającym zawartości potasu w roztworze w porach betonu.

Tablica 3 / Table 3

ALKALIA WYMYWANE Z CLINOPTILOLITU

ALKALIS LEACHED FROM CLINOPTILOLITE

Skład roztworu Solution composition	Zawartość wymywalnego Content of leachable alkali, %	
	K ₂ O	Na ₂ O
Zeolit w kąpielii wodnej Zeolite in water	0,01	0,03
Zeolit w roztworze Ca(OH) ₂ Zeolite in Ca(OH) ₂ solution	0,03	0,31

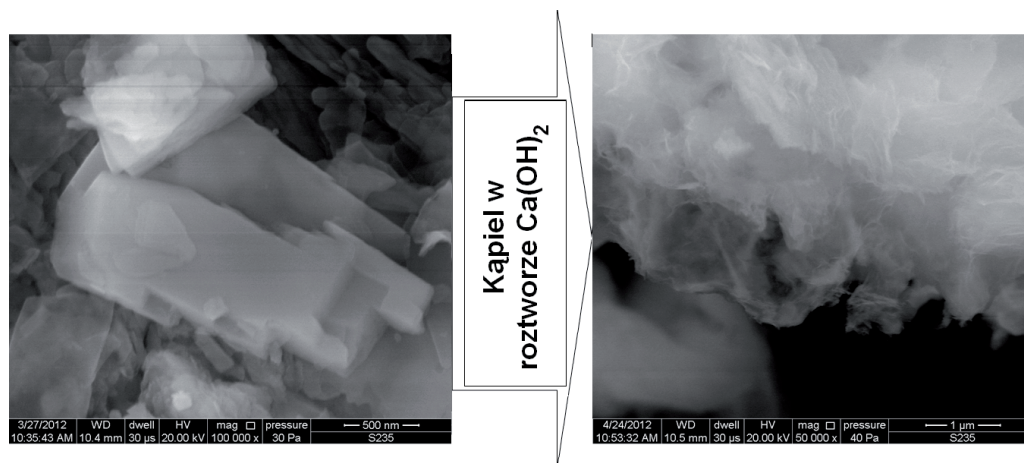
clinoptilolite. In the case of saturated calcium hydroxide solution the significant increase of sodium leachability is found. The leachability of potassium ions is very low in both cases, which proves that the clinoptilolite will not increase potassium concentration in the concrete pore solution.

Fig. 2 the changes of clinoptilolite crystals morphology after the immersion in Ca(OH)₂ solution are shown. The clinoptilolite is transformed into amorphous phase, which can be the beginning of pozzolanic reaction, probably with C-S-H gel formation.

The expansion of mortar bars, tested by accelerated method according to ASTM C1260-07 is shown in Fig. 3. After the normative period i.e. 16 days, the expansion of the mortar, from cement without zeolite addition, exceed the threshold value 0.2% and was 0.215% and after 49 days reached 0.308%, which means that the aggregate is potentially reactive. On this basis it can be concluded that in the mortar of cement without zeolite addition it is the potential possibility of occurring of the alkali silica reaction.

Partial replacement of cement by natural zeolite caused the significant decrease of mortar expansion. The sample Z3 with 30% of clinoptilolite addition gives the best results. The expansion reaching 0.040% did not exceeded 0.1% in standard period, i.e. the threshold value for nonreactive aggregate, which proves that the expansive reaction in the mortar will not occur. However, in this case, similarly as for the other mortars, the development of expansion was proceeding after 16 days, reaching 0.098% after 49 days.

In the case of introduction NH₄⁺ ions into clinoptilolite structure, the significant reduction of mortar expansion was obtained in the case of zeolite addition equal 15%, however, this reduction was lower than that for the mortar with 30% addition of unmodified zeolite. The application of the zeolite modification allowed to decrease



Rys. 2. Clinoptilolit przed i po kąpeli w $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig. 2. Clinoptilolite before and after [on right] immersion in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

Na rysunku 2 pokazano zmiany morfologii kryształów clinoptilolitu po kąpeli w roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kryształy clinoptilolitu uległy wyraźnej amorfizacji, co może świadczyć o przebiegu reakcji pucolanowej, prawdopodobnie z utworzeniem żelu C-S-H.

Ekspansję beleczek z zapraw, badanych przyspieszoną metodą według normy ASTM C1260-07 przedstawiono na rysunku 3. W normowym okresie badania, to jest po 16 dniach, ekspansja zaprawy z cementem bez dodatku zeolitu przekroczyła progową wartość 0,2%, dla kruszyw potencjalnie reaktywnych, osiągając 0,215%, a po 49 dniach 0,308%. Na tej podstawie można stwierdzić, że w zaprawie z cementu bez dodatku zeolitu występuje potencjalna możliwość wystąpienia reakcji jonów sodu i potasu z kruszywem.

Zastąpienie części cementu clinoptilolitem naturalnym spowodowało wyraźne zmniejszenie ekspansji zapraw. Najlepsze wyniki uzyskano przy 30% dodatku clinoptilolitu, w próbce 3Z. Ekspansja wynosząca 0,040% nie przekroczyła w normowym okresie 0,1%, to znaczy progę dla niereaktywnego kruszywa, co pozwala stwierdzić, że w tej zaprawie nie wystąpi reakcja ekspansywna. Jednak w tym przypadku, podobnie jak w przypadku pozostałych zapraw, po 16 dniach wzrost ekspansji postępował w dalszym ciągu, osiągając po 49 dniach 0,098%.

W przypadku wprowadzenia do struktury clinoptilolitu jonów NH_4^+ uzyskano znaczne zmniejszenie ekspansji zaprawy, gdy dodatek wynosił 15%, jednak ustępowało ono zaprawie z 30% dodatkiem zeolitu niemodyfikowanego. Zastosowanie modyfikacji clinoptilolitu pozwoliło zmniejszyć ekspansję, w porównaniu z zeolitem nie poddanym tej operacji, po 16 dniach z poziomu 0,168% do poziomu 0,115%. Obydwie te wartości pozwalają zakwalifikować kruszywo w tych zaprawach jako potencjalnie reaktywne. Po 49 dniach zmniejszenie ekspansji było jeszcze większe, gdyż próbki z zeolitem nie poddanym działaniu jonów amonowych przekroczyły próg ekspansji, osiągając poziom wynoszący 0,245%. Ekspansja próbek z zeolitem modyfikowanym po tym okresie wyniosła tylko 0,158%. W okresie badawczym ekspansja nie osiągnęła stabilizacji w przypadku zapraw z cementu, bez dodatku zeolitu. W przypadku

the expansion, in comparison with the unmodified clinoptilolite, after 16 days from the level of 0.168% to 0.115% respectively. Both these values allow to classify the aggregate in these mortars as potentially reactive. The reduction of expansion after 49 days was even higher, as the samples with addition of unmodified with NH_4^+ ions zeolite achieved the level of 0.245%, exceeding the threshold value. The expansion of the samples with the modified zeolite addition after this period was only 0.158%. The mortars without zeolite addition did not achieve the dimension stability in the whole testing period, while that stabilization was found in the case of mortars with zeolite addition, after 30 days of hardening.

In the Fig 4. the mortar samples, which were stored for one year in the air at 100% humidity and at the temperature of 38°C according to ASTM C227, are shown. The rating of their surface has provided that the highest changes occurred in the samples without zeolite addition. The silica gel leakage appeared on the surface of those samples, which was transformed with time in white efflorescence. The addition of clinoptilolite caused the reduction of the efflorescence surfaces, but the addition of clinoptilolite, modified by NH_4^+ ions, eliminated them totally.

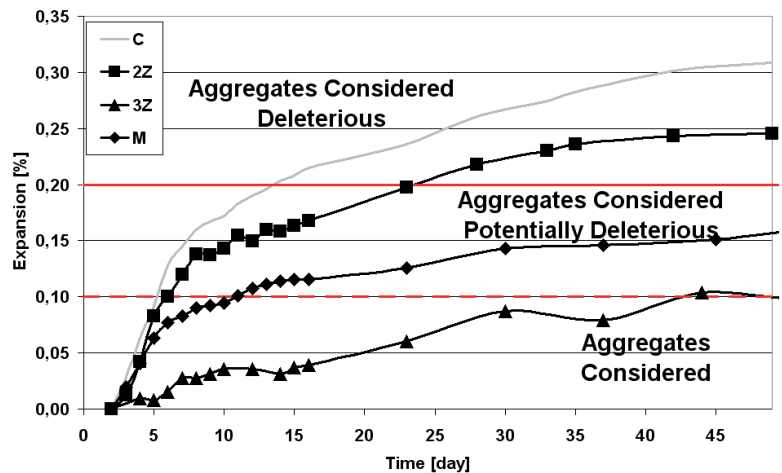
In the Fig. 5 the change of the expansion of samples, that had been tested for an extended period, in accordance with ASTM C227. The test results are conforming reactivity of the used aggregate (12), which resulted in significant expansion of mortar samples, reaching after 30 days the level of 0.058%. After 90 days the expansion for these mortars was 0.126% and thereafter the rate of the growth of expansion decreased. In the case of mortars in which zeolite was partially replacing cement the expansion did not occur, while the small shrinkage appeared. After 450 days, the highest shrinkage was showing the mortar 3Z with higher clinoptilolite addition, however, the shrinkage differences of individual mortars with zeolite addition were insignificant.

4. Conclusions

The results of this study confirmed the beneficial effect of clinoptilolite which addition to cement decreased significantly the mortars

zapraw z tym dodatkiem taka stabilizacja wystąpiła po 30 dniach twardnienia.

Na rysunku 4 pokazano próbki zapraw, które przez rok przechowywano w powietrzu o 100% wilgotności i w temperaturze 38°C, zgodnie z normą ASTM C 227. Ocena ich powierzchni świadczy o tym, że największe zmiany zaszły w próbkach nie zawierających dodatku zeolitu. Na powierzchni próbek zapraw wystąpiły wycieki żelu krzemionkowego, który z czasem przybierał formę białych wykwitów. Dodatek clinoptilolitu zmniejszył powierzchnię zajęta przez wykwity, a dodatek clinoptilolitu zawierającego jony NH_4^+ spowodował całkowite ich wyeliminowanie.



Rys. 3. Ekspansja zapraw badana zgodnie z ASTM C 1260-07

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany ekspansji próbek zapraw badanych przez dłuższy okres, zgodnie z normą

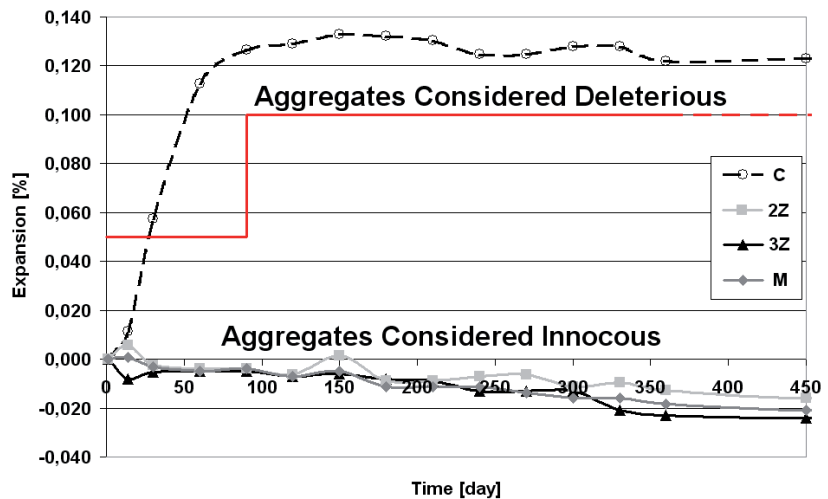
Fig. 3. The expansion of mortar tested according to the ASTM C 1260-07



Rys. 4. Próbkki zapraw po 360 dniach (od lewej): M, 3Z, 2Z i C

Fig. 4. 360-days sample of mortar; from the left: M, 3Z, 2Z, and C

ASTM C227. Wyniki badań potwierdzają reaktywność stosowanego kruszywa (12), które już po 30 dniach spowodowało znaczną ekspansję próbek zapraw cementowych, osiągając poziom 0,058%. Po 90 dniach ekspansja tych zapraw wyniosła 0,126%, po czym nastąpiło zmniejszenie przyrostu ekspansji. W przypadku zapraw, w których do cementu dodawano zeolit ekspansja nie wystąpiła, a pojawił się niewielki skurcz. Po 450 dniach największy skurcz wykazała zaprawa 3Z z większym dodatkiem clinoptilolitu, jednak różnice wielkości skurczu poszczególnych zapraw z dodatkiem zeolitu były nieznaczne.



Rys. 5. Ekspansja zapraw badana zgodnie z ASTM C227

Fig. 5. The expansion of mortar tested according to the ASTM C227

4. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły korzystny wpływ clinoptilolitu, którego dodatek do

cementu zmniejszał znacznie ekspansję zapraw z reaktywnym kruszywem. Clinoptilolit ma większą ługowalność jonów sodu niż potasu w środowisku zasadowym. W związku z tym jony sodu mogą łatwiej przechodzić do roztworu w zaczynie cementowym. Jest to przypuszczalnie powodem większego zmniejszenia ekspansji zapraw przez clinoptilolit, do którego struktury wprowadzono jony NH_4^+ . Dzięki temu uzyskuje się beton nie wykazujący ekspansji, pomimo stosowania reaktywnego kruszywa.

Korzystny wpływ dodatku clinoptilolitu do cementu, a także jego modyfikacji przez dodatek jonów amonowych, najlepiej przedstawiają wyniki badania ekspansji, zgodne z normą ASTM C227. Badania prowadzone przez długi okres, których warunki są bardziej zbliżone do eksploatacyjnych, potwierdzają w pełni ten korzystny wpływ clinoptilolitu.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, SPC, Kraków 2010.
2. M. Król, W. Mozgawa, W. Pichór, K. Barczyk, Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego, Cement Wapno Beton, **80**, 1, 1-9 (2013).
3. M. Handke, Krystalochemia krzemianów, AGH, Kraków 2008.
4. G. W. Cichosz, Zeolity naturalne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990.
5. T. Ambuster, Dehydration mechanism of clinoptilolite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K Sample Dehyd 2 Data obtained from the ICSD, American Mineralogist, **78**, 260-264 (1993).
6. J. Małolepszy, E. Grabowska, Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych, Budownictwo i Architektura, **12**, 3, 185-192 (2013).
7. Y.-F. Wang, F. Lin, W.-Q. Pang, Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite, Journal of Hazardous Materials, **142**, 160-164 (2007).
8. F. A. Nour El-Dien, M. M. Ali, M. A. Zayed, Thermodynamic study for the ($\text{NH}_4 - \text{K}$) exchange on K-saturated clinoptilolite, Thermodynamic Acta, **307**, 65-75 (1997).
9. X. Feng, N. Feng, Effect of natural zeolite on alkali-silica reaction, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing 2004.
10. Z. Owsiak, P. Czapiak, Ograniczenie efektów reakcji alkalia-kruszywo żwirowe w betonie przez dodatek zeolitu, Cement Wapno Beton, **80**, 5, 310-320 (2013).
11. Q. Niu, N. Feng, Effect of modified Zeolite on the expansion of alkaline silica reaction, Cem. Concr. Res., **35**, 1784-1788 (2005).
12. Z. Owsiak, J. Zapala, P. Czapiak: Source of the Gravel Aggregate Reaction with Alkalis in Concrete, Cement Wapno Beton, **79**, 3, 149 – 153 (2012).

expansion, containing reactive aggregate. Clinoptilolite has greater leachable content of sodium ions than potassium ones, in alkaline environment. Therefore, the sodium ions can more easily be realised to cement paste solution. This is presumably the reason for greater reduction of mortars expansion by clinoptilolite to which structure the NH_4^+ ions were introduced. Thanks to this effect the concrete showing no expansion, despite the use of reactive aggregate, can be produced.

The beneficial effect of clinoptilolite addition to cement, as well as its modification by the addition of ammonium ions, can be the best represented by the tests of expansion according with ASTM C227. Research carried out over a long period, which are closer to the field conditions, fully confirm the advantageous effect of clinoptilolite.