Łukasz Kotwica[1]*, Magdalena Fular[2]

[1] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, POLSKA

[2] Lufthansa Global Business Services, Puszkarska 7l, 30-644, Kraków, POLSKA

Wpływ mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego na reakcję kruszywa krzemionkowego z wodorotlenkami sodu i potasu

Influence of ground waste expanded perlite on the reaction of siliceous aggregates with sodium and potassium hydroxides

1. Wprowadzenie

Reakcja kruszyw z wodorotlenkami sodu i potasu w fazie ciekłej zaczynu stanowi jeden z najważniejszych rodzajów korozji wewnętrznej betonu. Na szczególną uwagę zasługuje zagadnienie reakcji pewnych rodzajów aktywnej krzemionki zawartej w kruszywie z wodorotlenkami sodu i potasu. Jest to ważne zarówno z punktu widzenia badawczego, bo choć od lat bada się ten proces, to do dziś nie ma pełnego wyjaśnienia mechanizmu procesu korozyjnego, jak również praktycznego ze względu na koszty związane z remontem uszkodzonych konstrukcji.

Ponieważ w wielu sytuacjach nie jest możliwe użycie cementów o małej zawartości sodu i potasu lub zastosowanie kruszywa niereaktywnego, konieczne jest stosowanie innych metod mających na celu ograniczenie szkodliwych skutków reakcji kruszyw z wodorotlenkami sodu i potasu (1). Pośród nich największe znaczenie ma stosowanie dodatków mineralnych, przede wszystkim o właściwościach pucolanowych (2) oraz związków litu (3,4).

Perlit ekspandowany to materiał o bardzo małej gęstości, stosowany przede wszystkim jako wypełniacz w lekkich kompozytach cementowych, o właściwościach termoizolacyjnych. W trakcie produkcji perlitu ekspandowanego oraz jego przetwarzania powstaje drobna frakcja materiału, która ze względu na niekorzystny rozkład wielkości ziaren nie może być użyta w typowych zastosowaniach. Jednakże, ze względu na swój skład oraz szklistą budowę materiał ten po zmieleniu ma dużą aktywność pucolanową (5) i może być stosowany jako dodatek mineralny do cementów i betonów (6). Mielenie pozwala na zniszczenie komórkowej, porowatej mikrostruktury ziaren odpadowego perlitu. W efekcie powstaje materiał złożony z drobnych, płaskich ziaren o dużej powierzchni właściwej.

Badania wpływu dodatków mineralnych na przebieg reakcji kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu omówił Thomas (2). Podaje on, że dodatki pucolanowe zmniejszają stężenie jonów OH^- w fazie ciekłej zaczynu. Tłumaczy to przede wszystkim wiązaniem jonów sodu i potasu przez fazę C-S-H. Porównując ze sobą różne rodzaje pucolan Thomas (2) podaje, że z punktu widzenia ograniczania

1. Introduction

Deleterious reaction of aggregates with sodium and potassium hydroxides [ASR] in the liquid phase of cement paste is one of the main internal corrosion of concrete. Reaction of some kinds of reactive silica contained in aggregates with these alkalis deserves special attention. It is important from scientific reasons, while despite many years of investigations, mechanism of this process is still not fully understood. It is also of a great practical importance due to the repair costs of constructions affected by reaction of aggregates with sodium and potassium hydroxides.

Because, that it is often not possible to use cements with low Na_2O and K_2O content and/or unreactive aggregate it is necessary to use other methods of ASR mitigation (1). Among them, the most important are incorporation of supplementary cementitious materials [SCM], especially of pozzolanic properties (2) or lithium based additives (3, 4).

Expanded perlite is a material of very low density, used mainly as a filler in lightweight cement based materials, possessing thermal insulating properties. During production as well as processing of expanded perlite, a fine fraction is produced, called waste expanded perlite. Waste expanded perlite cannot be used in typical applications due to an unfavourable grain size distribution. However, due to its chemical composition and glassy network, waste expanded perlite after grinding can be used as highly active pozzolanic supplementary cementitious materials (5, 6). Grinding allows to destroy cellular, porous microstructure of waste expanded perlite. As a result, material of fine, flaky grains with high specific surface area is being formed.

Research on the influence of supplementary cementitious materials on the ASR was reviewed by Thomas (2). The presence of pozzolanic additives results in decreased OH^- ions concentration in the liquid phase of cement paste. It is connected mainly with alkali binding in C-S-H phase. Comparing different types of pozzolanas, Thomas concluded, that from the point of view of ASR mitigating abilities, both pozzolanic as well as latent hydraulic SCMs with

reakcji kruszywa korzystny wpływ ma mała zawartość sodu i potasu, co zresztą jest oczywiste. Podkreśla także znaczenie małej zawartości wapnia (2), a więc wpływ dodatków mineralnych o właściwościach nie tylko pucolanowych, lecz także hydraulicznych, głównie żużla wielkopiecowego. Tlenek glinu zawarty w dodatkach mineralnych korzystnie wpływa na ograniczenie reakcji kruszywa z sodem i potasem (1, 2). Liczne badania dotyczące wpływu poszczególnych dodatków mineralnych potwierdziły przede wszystkim korzystny wpływ pyłu krzemionkowego (7,8), popiołów lotnych krzemionkowych (7,9), zeolitów (10, 11) oraz metakaolinitu (8).

Zastosowanie mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego jako dodatku pucolanowego jest stosunkowo nowe, w związku z czym brak prac poświęconych temu dodatkowi. Bektas i in. (12) badali wpływ mielonego perlitu naturalnego oraz mielonego perlitu ekspandowanego na przebieg reakcji kruszywa zawierającego opal jak również kruszywa monzodiorytowego z wodorotlenkami sodu i potasu. Uzyskane przez nich wyniki pokazały znaczne zmniejszenie intensywności reakcji korozyjnej w zaprawach z dodatkiem zarówno mielonej skały perlitowej jak również mielonego perlitu ekspandowanego. Ten drugi okazał się bardziej skuteczny.

W pracy badano wpływ mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego. Dodatek ten ma bardzo małą zawartość wapnia a dużą glinu, co należy uznać za korzystne z punktu widzenia wpływu na reakcję krzemionki w kruszywie z sodem i potasem. Jednak dodatek ten ma dużą zawartość sodu oraz potasu, co należy uznać za niekorzystne.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R o powierzchni właściwej 330 m^2/kg, wodożądności 28%; czasy początku i końca wiązania wynosiły 210 minut i 250 minut. W tablicy 1 podano skład chemiczny cementu. Mielony odpadowy perlit ekspandowany, zwany dalej perlitem, uzyskano poprzez sprasowanie i zmielenie w laboratoryjnym młynku kulowym odpadowego perlitu ekspandowanego, z zakładu produkcyjnego perlitu. Jego skład przedstawiono w tablicy 1. Na rysunku 1 pokazano rozkład wielkości ziaren perlitu przed i po mieleniu. Dzięki rozdrabnianiu uzyskano materiał pozbawiony porowatości otwartej, w postaci drobnych płaskich ziaren, o dużej powierzchni właściwej. Dodatkowo poza dużą powierzchnią właściwą, dużą aktywność pucolanową tego perlitu uzasadnia jego amorficzna budowa, co pokazano na dyfraktogramie na rys. 2.

Kruszywem drobnym był piasek normowy zgodny z PN-EN 196-1. Jako modelowe kruszywo reaktywne stosowano szkło kwarcowe, uzyskane przez rozdrobnienie rurek z tego szkła, frakcji 1,0 mm – 4,0 mm. Jego skład chemiczny podano w tablicy 2. Dodatkowo, w celu weryfikacji wyników badań zapraw z modelowym kruszywem, zbadano zaprawy z reaktywnym kruszywem naturalnym, zawierającym radiolaryt. Uziarnienie kruszywa naturalnego było zgodne z wymaganiami normy ASTM C1260. Rozdrobniono je

low content of alkalis, and low calcium content are preferred (2). Presence of alumina in SCMs positively influence its ASR mitigating ability (1,2). Numerous investigations on the influence of particular SCMs on the ASR mitigation showed beneficial influence of silica fume (7,8), siliceous fly ash (7,9), zeolites (10,11) as well as metakaolinite (8).

Application of ground waste expanded perlite as pozzolanic supplementary SCM is a relatively new issue, and that is why there is no works describing its action on ASR. Bektas et al. (12) investigated the influence of ground natural perlite rock as well as ground expanded perlite on the ASR in mortars containing reactive opal aggregate, as well as reactive monzodiorite aggregate. Results showed, that there is a significant decrease in corrosion progress in mortars with both ground perlite rock as well as ground expanded perlite. The latter was found to be more efficient.

The paper presents results of investigation on the influence of ground waste expanded perlite on the alkali-silica reaction in cement mortars. Ground waste expanded perlite, contains very low calcium, relatively high content of alumina, what may be found as positive in terms of this type of corrosion mitigation. However, high content of alkalis in investigated additive may be assumed as unfavourable.

2. Experimental

2.1. Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42.5R was used in experiments. Its specific surface area was 330 m^2/kg, water demand was 28%, initial and final setting times were 210 minutes and 250 minutes, respectively. Chemical composition of cement is presented in Table 1. Ground waste expanded perlite hereinafter referred to as perlite, was obtained by processing of waste expanded perlite received from expanded perlite producing plant. It was pressed and then ground in laboratory ball mill. Its chemical composition is presented in Table 1. In Fig. 1 grain size distributions of both raw and ground waste expanded perlite are presented. Due to grinding, fine material without open porosity and large specific surface area, in form of fine plate-like grains, was obtained. It results in high pozzolanic activity of this material. XRD pattern of perlite used in experiments is presented in Fig. 2. It can be seen, that the material is amorphous.

Quartz sand complying to PN-EN 196-1 was used as fine aggregate. Quartz sand was used as the model reactive aggregate of 1 mm – 4 mm fraction was obtained by crushing of glass pipes. Its chemical composition is presented in Table 2. Additionally, in order to verify results obtained on model system, natural reactive aggregate containing radiolarite was used. Natural aggregate grading was conforming with ASTM C1260 requirements. It was crushed in laboratory crusher, and then sieved into fractions and mixed in proper proportions. Chemical composition of natural aggregate is given in Table 2.

w kruszarce laboratoryjnej i przesiano przez sita w celu uzyskania stosu okruchowego zgodnego z wymaganiami normy ASTM C1260. Skład chemiczny kruszywa naturalnego podano w tablicy 2.

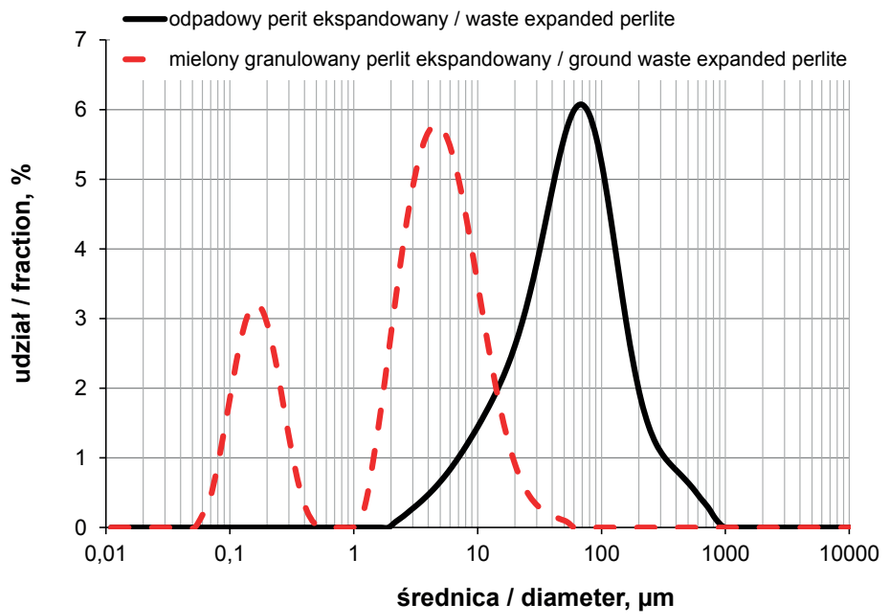
Do wykonania zapraw stosowano wodę wodociągową, a w doświadczeniach dotyczących korozji roztwory agresywne przygotowano z wody destylowanej i „czystego do analizy" wodorotlenku sodu [POCH, Polska].

2.2. Metody

Podstawową metodą stosowaną w badaniach korozyjnych było przyspieszone badanie reaktywności kruszyw według ASTM C 1260 z tą różnicą, że zastosowano próbki o wymiarach 20 mm x 20 mm x 160 mm. W przypadku szkła kwarcowego zastosowano 15% piasku kwarcowego frakcji 1,0 mm – 4,0 mm, a próbki wykonano tak jak dla kruszywa naturalnego. W obu przypadkach badano zmiany długości beleczek przetrzymywanych w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3, w temperaturze 80°C±1°C.

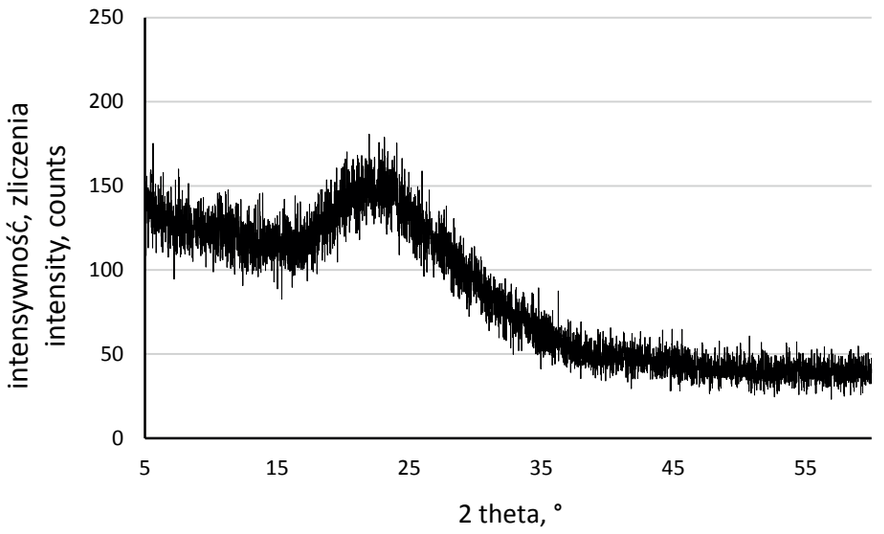
Wytrzymałość na ściskanie zapraw badano na próbkach o wymiarach 25 mm x 25 mm x 100 mm. Próbki po zaformowaniu przechowywano przez 24 godziny w formach, w temperaturze 20°C±2°C i wilgotności względnej większej niż 95%. Po rozformowaniu beleczki przechowywano w wodzie, w temperaturze 80°C±1°C przez 24 godziny, a następnie po ochłodzeniu w wodzie do 20°C mierzono wytrzymałość na ściskanie. Badanie miało na celu porównanie właściwości zapraw z perlitem i bez tego dodatku w chwili rozpoczęcia badania korozji, w roztworze wodorotlenku sodu. Dodatkowo zmierzono wytrzymałość próbek dojrzewających w wodzie, w temperaturze 20°C±2°C.

Zawartość wody związanej chemicznie oraz wodorotlenku wapnia oznaczono termograwimetrycznie. Do badań użyto zaczynów o stosunku w/c wynoszącym 0,5. Zaczyny dojrzewały w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych, w temperaturze 20°C±2°C. Następnie pojemniki przetrzymywano w suszarce, w temperaturze 80°C±1°C przez 24 godziny, po czym ochłodzono do 20°C w laboratorium. Próbki zaczynów o masie kilku gramów wysuszono do stałej masy w eksykatorze próżniowym, w temperaturze 20°C, stosując jako środek suszący rozpuszczalny anhydryt uzyskany z gipsu przez prażenie w temperaturze 200°C przez 2 godziny. Następnie próbki rozdrabniano w agatowym moździe-



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren perlitu przed i po mieleniu

Fig. 1. Grain size distribution of waste expanded perlite as received, and after grinding



Rys. 2. Dyfraktogram perlitu użytego w badaniach

Fig. 2. XRD pattern of perlite used in experiments

Tap water was used as a mixing fluid. Corrosive solution was prepared of distilled water and reagent grade sodium hydroxide [POCH, Poland].

2.2. Methods

Basic method used was modified standard test for potential alkali reactivity of aggregates, described in ASTM C1260. Samples dimensions were 20 mm x 20 mm x 160 mm. 1 mm – 4 mm quartz glass aggregate was used as 15% replacement of quartz sand. Samples preparation was the same as for natural aggregates. Expansion of the samples stored in 1-molar sodium hydroxide solution at 80°C±1°C was measured.

rzu do przejścia przez sito o boku oczka 0,063 mm. Uzyskane próbki badano w aparacie Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Pomiar prowadzono w atmosferze przepływającego helu [50 cm^3/min]. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10°C/min. Próbki o masie około 35 mg badano w otwartych korundowych naczyńkach pomiarowych.

Badanie porowatości zapraw przeprowadzono porozymetrem rtęciowym Pore Master 60 firmy Quantachrome Corporation. Zaprawy po 28 dniach hydratacji w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych w temperaturze 20°C±2°C zostały wstępnie pokruszone. Wybrano reprezentatywną próbkę mieszczącą się w komorze aparatu oraz wysuszono do stałej masy w ten sam sposób jak próbki zaczynów do badań termograwimetrycznych.

3. Wyniki

Na rysunku 3 pokazano wyniki oznaczania reaktywności kruszyw. Wydłużenie próbek zaprawy z kruszywem naturalnym = 0,31% było większe od 0,2% co oznacza, że jest ono reaktywne i może być stosowane w badaniach. Szkło kwarcowe, które jest znane z dużej reaktywności w wodnym roztworze NaOH i KOH zastępowało część kruszywa niereaktywnego, czyli piasku normowego. Dodatek 15% okazał się odpowiedni i uzyskano wydłużenie próbek wynoszące 0,36%, w związku z czym tę zaprawę stosowano jako modelowy układ do badania wpływu dodatku mielonego perlitu na przebieg reakcji kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu.

Na rysunku 4 pokazano wyniki badania wpływu mielonego perlitu na ekspansję próbek z kruszywem reaktywnym, w roztworze. Widać, że wraz ze zwiększaniem się zawartości perlitu zastępującego cement zmniejsza się wydłużenie próbek, zawierających reaktywne kruszywo ze szkła.

Zmniejszenie ekspansji próbek jest proporcjonalne do ilości cementu zastąpionego perlitem. Na rysunku 5 pokazano wpływ dodatku mielonego perlitu na wydłużenia próbek zaprawy, w których 30% cementu zastąpiono mielonym perlitem. Miały one wydłużenie 0,07%, prawie równe wydłużeniu próbek zaprawy wzorcowej, bez dodatku szkła kwarcowego – 0,05%.

Na rysunku 6 porównano wpływ mielonego perlitu zastępującego w zaprawach cement oraz jako dodatek do cementu. W obu przypadkach dla tego samego dodatku mielonego perlitu końcowe wydłużenia próbek są takie same. Stąd wniosek, że niezależnie od tego, czy perlit zastępuje cement, czy jest do niego dodawany, uzyskuje się podobny skutek. Warto podkreślić, że zastępowanie cementu perlitem powoduje zwiększenie stosunku w/c, co wpływa na przebieg reakcji kruszyw krzemionkowych z NaOH. W przypadku perlitu nie stwierdzono jednak praktycznie żadnych różnic.

W celu wyjaśnienia przyczyn poprawy odporności kruszywa na szkodliwą reakcję z wodorotlenkiem sodu zbadano właściwości zapraw i zaczynów zawierających mielony perlit. Jak pokazano we wcześniejszych badaniach (5, 6) dodatek ten ma dużą aktywność pucolanową. Można było oczekiwać zmniejszenia przepuszczalno-

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE CEMENTU I MIELONEGO PERLITU

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND GROUND WASTE EXPANDED PERLITE

	Cement	Mielony odpad perlitu Ground waste perlite
CaO	61,2	0,50
SiO_2	19,4	76,2
Al_2O_3	6,62	12,5
SO_3	5,25	-
Fe_2O_3	3,35	1,30
MgO	1,40	0,70
K_2O	1,16	4,50
Na_2O	0,42	3,10
TiO_2	0,37	0,35
P_2O_5	0,30	-
pozostałe/others	0,53	0,85

Tablica 2 / Table 2

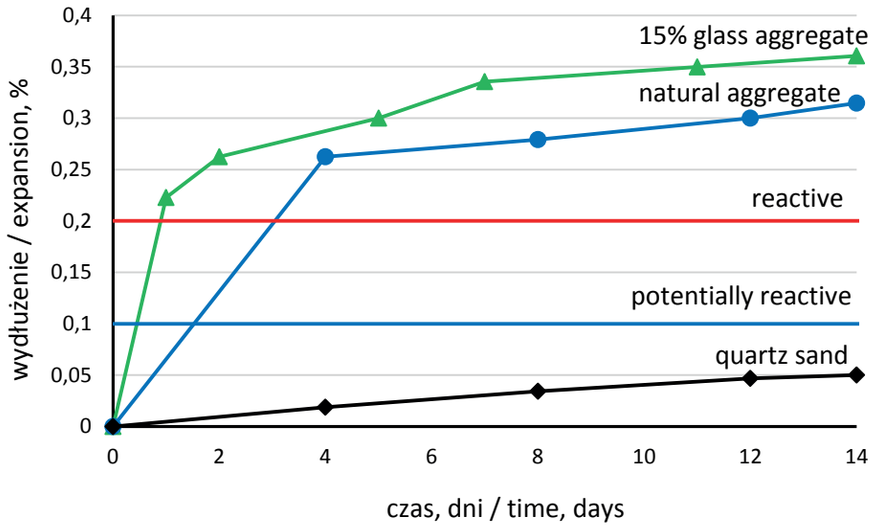
SKŁADY CHEMICZNE KRUSZYW

CHEMICAL COMPOSITION OF AGGREGATES

	Szkło kwarcowe Quartz glass	Kruszywo naturalne Natural aggregate
CaO	0,05	34,2
SiO_2	99,4	46,8
Al_2O_3	0,10	8,13
SO_3	-	0,22
Fe_2O_3	-	3,60
MgO	0,02	1,75
K_2O	0,02	2,31
Na_2O	0,04	2,00
TiO_2	-	0,32
P_2O_5	0,07	0,43
ZnO	0,24	-
pozostałe/others	0,06	0,24

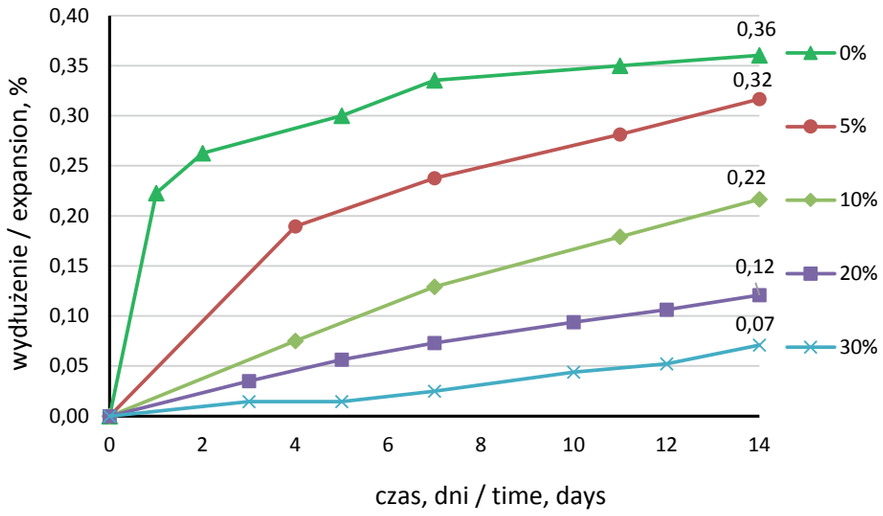
Compressive strength of the mortars was measured on 25 mm x 25 mm x 100 mm samples. After casting, samples were stored in laboratory at 20°C±2°C and RH > 95% for 24 hours. After demoulding samples were immersed in water at 80°C±1°C for 24 hours, and then cooled down with water to the temperature of 20°C and compressive strength was tested. The goal of the examination was to compare properties of mortars with and without perlite just before the samples immersion in corrosive solution. Additionally, strength of mortars stored in water at 20°C±2°C was also examined.

Non evaporable water and calcium hydroxide contents were determined using thermogravimetric analysis. The pastes with w/c ratio equal 0.5 were examined. Pastes were cast and cured in tightly sealed polypropylene containers at 20°C±2°C for 24 hours. Then they were transferred to an oven and thermal treated for 24 hours at 80°C±1°C and cooled down to 20°C in the laboratory. Few grams



Rys. 3. Ekspansja zapraw z kruszywami naturalnymi i ze szkła

Fig. 3. Expansion of mortar bars containing natural reactive aggregates and silica glass aggregates



Rys. 4. Wydłużenie próbek zapraw przechowywanych w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 1mol/L w temperaturze 80°C, zawierających 15% reaktywnego kruszywa szklanego oraz różny dodatek mielonego perlitu zastępującego cement,

Fig. 4. Expansion of mortars containing 15% of reactive glass aggregate and various additions of ground perlite as cement replacement, stored in sodium hydroxide solution 1mol/L, at 80°C

pieces were then dried to constant mass in vacuum desiccator. Soluble anhydrite obtained by dehydration of gypsum at 200°C for 2 hours was used as a drying agent. Then the samples were ground in an agate mortar and screened to pass by 0.063 mm sieve and they thermal analysis were conducted using Netzsch STA 449 F3 Jupiter equipment. Rate of the temperature increase was 10°C/min. 35 mg samples were tested in open corundum crucibles in helium atmosphere [50 cm^3/min].

Pore size distribution of mortars was determined using mercury intrusion porosimeter Pore Master 60, Quantachrome Corporation. Mortars, after 28 days of curing in tightly sealed polyethylene containers at 20°C±2°C, were crushed. Representative samples of proper size were dried in the same way as samples of paste for thermogravimetric investigation.

3. Results

Results of modified ASTM C1260 test for reactivity of aggregates used in investigations are shown in Fig. 3. Expansion of mortars with natural aggregate was 0.31%, thus it was higher than 0.2%, what means, that the aggregates are reactive and can be used in experiments. Quartz glass of well-known reactivity in alkaline solutions was used as a partial replacement of quartz sand. 15% replacement allowed to obtain 0.36% expansion and was found to be proper dosage and the system was used as a model for investigation of the influence of ground perlite on alkali-silica reaction.

ści materiału, co spowalniałoby reakcję kruszyw krzemionkowych z NaOH. Z drugiej strony w literaturze znaleźć można doniesienia, że hamujące reakcję wodorotlenków z kruszywem dodatki pucolanowe wiąże się ze zmniejszeniem zawartości wodorotlenku wapnia w stwardniałym zaczynie cementowym (2).

Na rysunku 7 pokazano wytrzymałość zaprawy wzorcowej, złożonej z 450 g cementu, z 1350 g piasku i 225g wody oraz zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono mielonym perlitem, a więc o składzie – 360 g cementu, 90 g perlitu, 1350 g piasku i 225 g wody. Już po 28 dniach wytrzymałość zaprawy z perlitem była większa niż zaprawy wzorcowej. Potwierdza to pucolanowe właściwości mielonego perlitu.

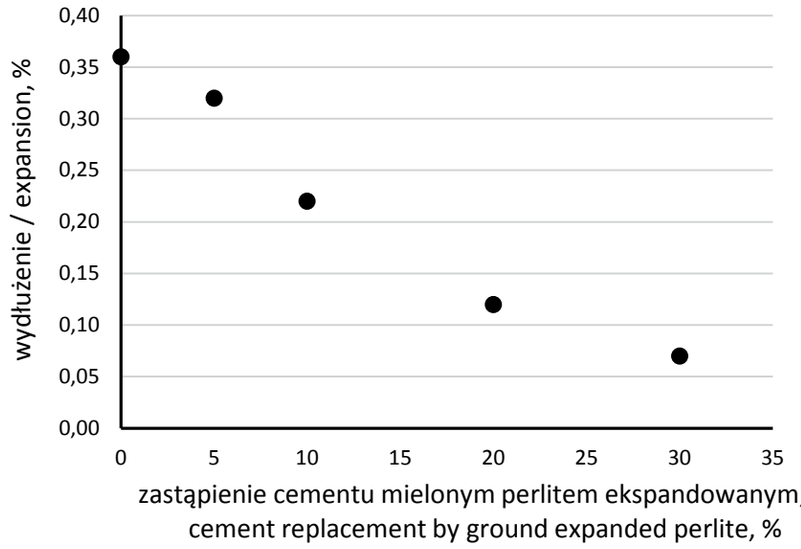
In Fig. 4 expansion of mortar bars with various contents of ground perlite is shown. Expansion of mortar bars containing quartz glass is decreasing with the increasing replacement of cement with perlite.

Decrease of expansion is proportional to the quantity of cement replaced by perlite, as can be seen from Fig. 5. The expansion of mortar with 30% replacement of cement is equal to 0.07%, what is almost the same as for control mortar without reactive aggregate – 0.05%.

Comparison of effect of perlite replacing cement or added to cement is presented in Fig. 6. For equal content of perlite final expansion is the same, independently of the addition forms. It

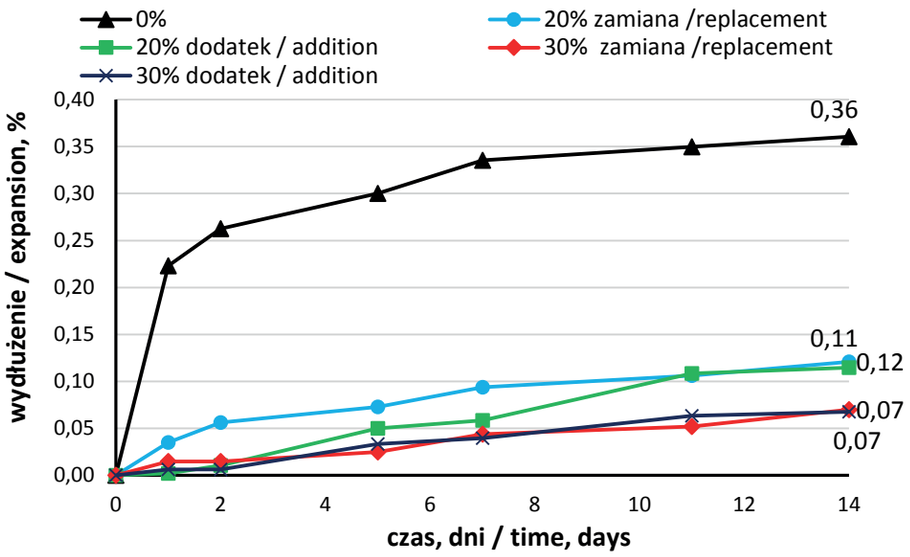
Przedstawione na rysunku 8 krzywe rozkładu wielkości porów zaprawy wzorcowej i tej, w której 20% cementu zastąpiono perlitem potwierdzają oczekiwaną zmianę mikrostruktury zaczynu. W zaprawie z perlitem średnica progowa jest mniejsza w porównaniu z zaprawą wzorcową. W świetle danych przedstawionych przez Diamonda (13) oznacza to, że przepuszczalność zaprawy z perlitem jest mniejsza niż przepuszczalność zaprawy wzorcowej. Zmniejszona przepuszczalność stwardniałego zaczynu utrudnia transport jonów, a więc także ogranicza reakcję aktywnej krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu.

Uwzględniając metodę przyspieszonego badania stosowaną w pracy, wykonano pomiar wytrzymałości zapraw dojrzewających w tych samych warunkach jak w przypadku badania zmian wymiarów liniowych beleczek zaprawy, aż do umieszczenia ich w roztworze wodorotlenku sodu. Celem badania było porównanie właściwości obu zapraw tuż przed umieszczeniem ich w roztworze korozyjnym. Wytrzymałość zaprawy wzorcowej z cementu portlandzkiego wynosiła 40 MPa, natomiast zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono mielonym perlitem wynosiła 56 MPa. Dodatkowo, za pomocą analizy termograwimetrycznej oznaczono zawartość wodorotlenku wapnia oraz wody nieodparowywalnej, w stwardniałych zaczynach dojrzewających w takich samych warunkach jak zaprawy. Krzywe termograwimetryczne pokazano na rys. 9. Wyniki przedstawione w tablicy 3 wskazują na większy stopień przereagowania cementu z dodatkiem mielonego perlitu, a także większą zawartość C-S-H. Znaczne różnice zawartości wodorotlenku wapnia wskazują na dużą aktywność pucolanową mielonego perlitu.



Rys. 5. Zmiany wydłużenia próbek zapraw z kruszywem szklanym po 14 dniach przechowywania w jednomolowym roztworze wodorotlenku sodu w 80°C w zależności od ilości cementu zastąpionego przez mielony perlit

Fig. 5. 14 days expansion of the glass aggregate bearing mortar samples soaked in 1 molar sodium hydroxide solution at 80°C for various cement replacements by ground perlite



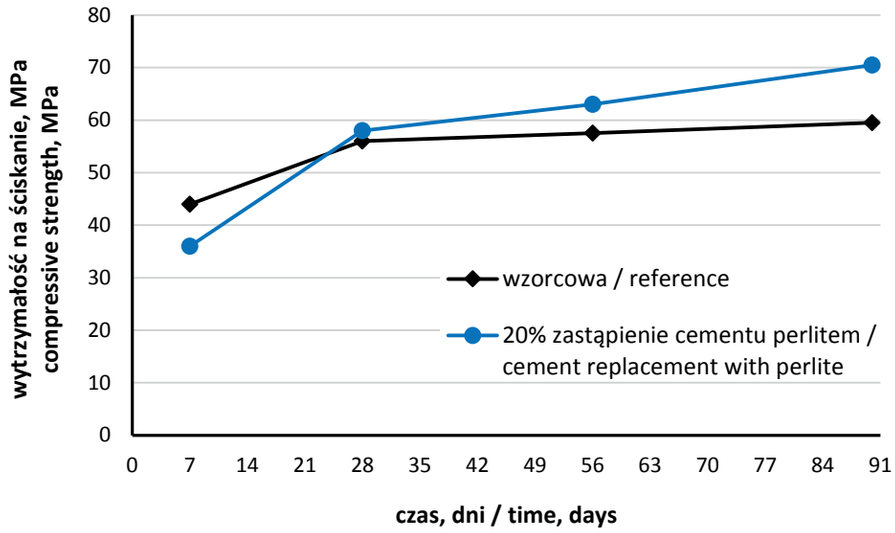
Rys. 6. Porównanie metody stosowania mielonego perlitu – zastępującego cement lub jako dodatek do cementu, na wydłużenie próbek zapraw z kruszywem szklanym przechowywanych w jednomolowym roztworze wodorotlenku sodu, w temperaturze 80°C

Fig. 6. Comparison of ground perlite addition method [replacement of cement or addition to cement] on expansion of mortar bars containing reactive glass aggregate soaked in one molar sodium hydroxide solution at 80°C

W celu sprawdzenia wyników uzyskanych w przypadku układu modelowego, w którym kruszywem reaktywnym było szkło kwarcowe, zbadano wpływ mielonego perlitu na reakcję kruszywo – NaOH w zaprawach z naturalnym kruszywem, zawierającym aktywną krzemionkę.

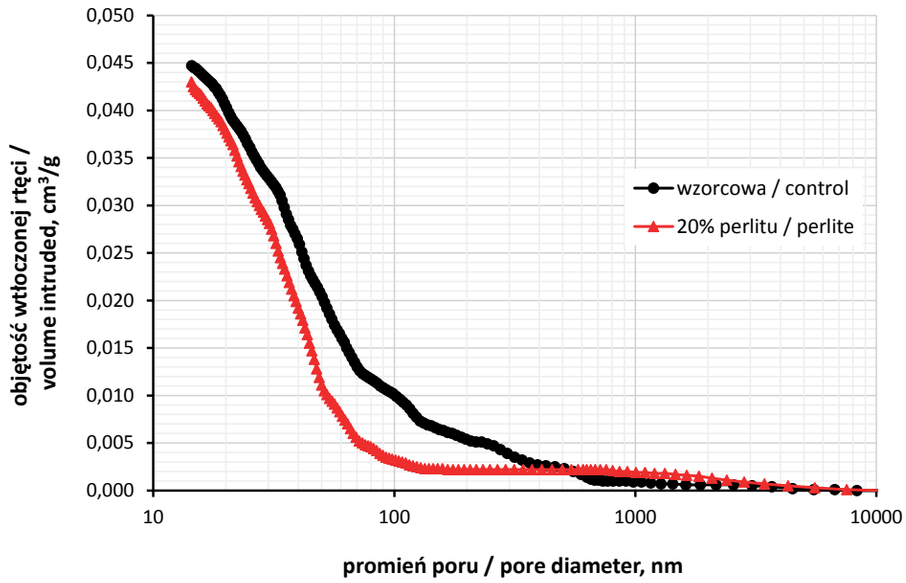
means, that doesn't matter if perlite replaces cement or is added to cement, the final effect on ASR mitigation is the same. It should be underlined, that replacement of cement with perlite is connected with the increase in w/c ratio, what influences on ASR rate. However, in case of perlite no such effect was found.

Properties of mortars and pastes containing ground perlite were determined in order to evaluate the mitigation of ASR by perlite. As it was shown previously (5,6), ground perlite is an active pozzolanic



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy wzorcowej oraz zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono mielonym perlitem

Fig. 7. Compressive strength of control mortar and mortar with 20% cement replacement by ground waste expanded perlite



Rys. 8. Rozkłady wielkości porów w próbkach zaprawy wzorcowej oraz zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono mielonym perlitem

Fig. 8. Pore size distribution of control mortar and mortar with 20% cement replacement by ground perlite

Na rysunku 10 pokazano wydłużenia beleczek z zaprawy zawierającej tylko kruszywo reaktywne, o uziarnieniu zgodnym z ASTM C1260.

Dodanie mielonego perlitu zmniejszyło wydłużenie beleczek zaprawy z kruszywa reaktywnego. Ekspansja zapraw z dodatkiem perlitu była mniejsza niż 0,1% co oznacza, że dodatek perlitu mielonego zmniejszył szybkość procesu korozyjnego do bezpiecznego poziomu.

Analizując wyniki uzyskane w przypadku zapraw z perlitem warto zwrócić uwagę na dużą zawartość tlenków sodu i potasu w odpa-

supplementary cementitious material. One can expect, that addition of such pozzolana will decrease permeability of the material, and thus mitigate ASR. On the other hand, it can be found in the literature, that mitigation of ASR, due to pozzolanic additives use is connected with decrease of the content of calcium hydroxide in hardened cement paste (2).

In Fig. 7 the compressive strength of control mortar composed of 450 g of cement, 1350 g of quartz sand and 225 g of water as well as strength of mortar with 20% cement replacement i.e. 360 g of cement, 90 g of perlite, 1350 g of sand and 225 g of water are shown. After 28 days, strength of mortar with perlite was higher than the strength of control mortar. It confirms good pozzolanic properties of the ground perlite.

Pore size distribution curves of control mortar as well as of mortar with 20% replacement of cement by perlite presented in Fig. 8 confirms expected changes in microstructure. Threshold pore diameter of mortar with perlite is lower than for the control mortar. According to Diamond (13) it means, that permeability of mortar with perlite is lower than permeability of control mortar. Decreased permeability limits ions transport and thus mitigate ASR progress.

Since the method used was the rapid one, strength of the mortars was also examined on the samples cured in the same way, as samples for expansion test, up to the moment of immersion in the sodium hydroxide solution. The goal was to compare the properties of the samples just before they were subjected to the attack of corrosive environment. Compressive strength of control mortar was equal to 40 MPa, while strength of mortar with 20% replacement of cement by perlite was 56 MPa. Additionally, calcium hydroxide and non evaporable water content were determined on the basis of thermogravimetric analysis [Fig. 9]. Result shown in Table 3 indicates the higher degree of hydration of cement in samples with perlite and also greater content of C-S-H phase. Significant difference in calcium hydroxide content indicates good pozzolanic activity of ground perlite.

In order to verify results obtained for system with quartz glass as model reactive aggregate, the influence of perlite on the rate of ASR in mortars with natural aggregates, containing reactive silica.

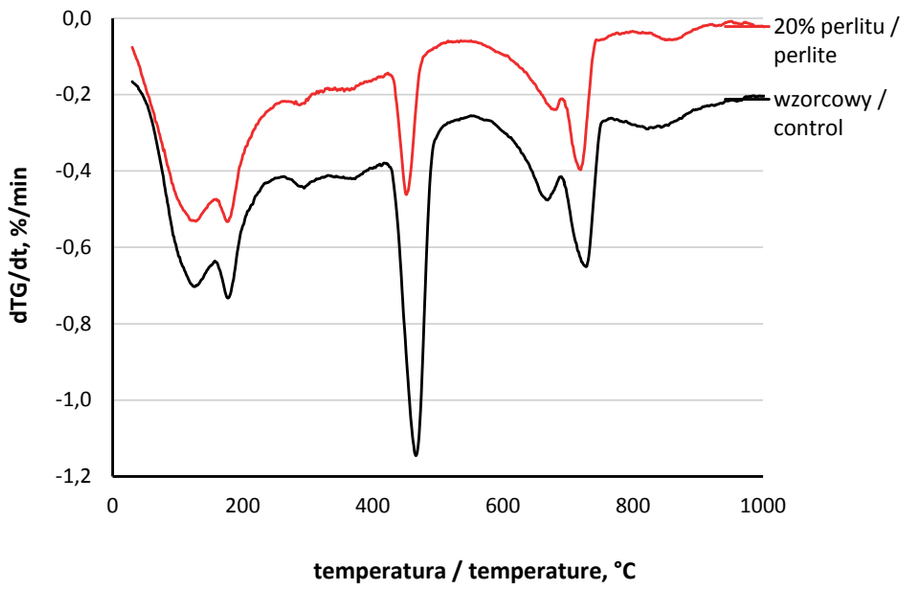
Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE, ZAWARTOŚĆ WODOROTLNKU WAPNIA ORAZ WODY NIEODPARWYWALNEJ ZACZYNÓW: WZORCOWEGO ORAZ ZAWIERAJĄCEGO 20% PERLITU, KTÓRYM ZASTĄPIONO CEMENT

COMPRESSIVE STRENGTH, CALCIUM HYDROXIDE AND NONEVAPORABLE WATER CONTENT OF CONTROL PASTE AND PASTE WITH 20% CEMENT REPLACEMENT BY PERLITE

	Zaczyn wzorcowy Control paste	Zaczyn, w którym 20% cementu zastąpiono mielonym perlitem Paste with 20% replacement of cement by ground perlite
R_c, MPa	40,1	55,6
$Ca(OH)_2$, % masy wyprażonego cementu / % by mass of ignited cement	14,6	5,2
H_2O_n, % masy wyprażonego cementu / % by mass of ignited cement	20,5	23,5

dzie perlitowym. Pomimo tego, że dodanie do zapraw mielonego perlitu spowodowało zwiększenie sumarycznej zawartości tlenków sodu i potasu w zaprawie, stwierdzono znaczne ograniczenie szkodliwej dla zapraw reakcji krzemionki z kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu. Pokazuje to znaczenie mikrostruktury zaczynu, a przede wszystkim jego przepuszczalności jak również składu fazowego zaczynu dla przebiegu korozji. Zmniejszenie przepuszczalności matrycy cementowej, stwierdzone na podstawie wyników badania rozkładu wielkości porów, wydaje się najważniejszym czynnikiem ograniczającym przebieg korozji w badanych zaprawach. Ten wpływ występuje niezależnie od tego, czy perlit zastępuje cement, czy jest zastosowany jako dodatek mineralny, obok cementu. Bardzo duże znaczenie, związane ze stosowaniem dodatków pucolanowych, ma powstająca jako produkt tej reakcji faza C-S-H, która wiąże jony sodu i potasu w obszarach międzywarstwowych (2). Powoduje to immobilizację części kationów metali alkalicznych i zmniejszenie ich udziału w reakcji z aktywnymi formami krzemionki w kruszywie. W przypadku dodatku perlitu występują dwa czynniki, które mają wpływ na stężenia kationów sodu i potasu w fazie ciekłej zaczynu. Z jednej strony wspominana już immobilizacja jonów w fazie C--S-H, z drugiej zaś uwalnianie jonów sodu i potasu z reagujących ziaren mielonego perlitu. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.



Rys. 9. Pochodne krzywych termograwimetrycznych zaczynów: wzorcowego oraz takiego, w którym 20% cementu zastąpiono perlitem.

Fig. 9. DTG curves of control paste and paste with 20% replacement of cement by perlite

4. Podsumowanie

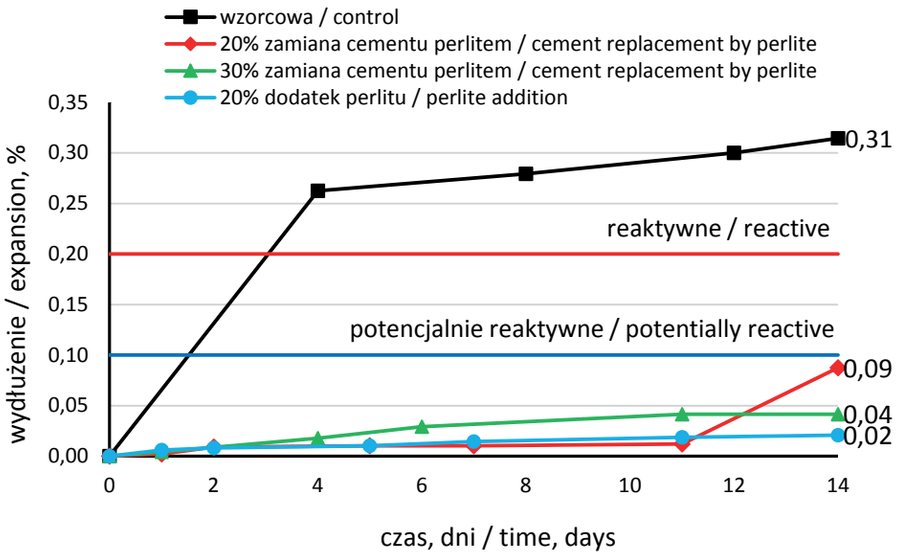
Przeprowadzone w pracy badania pokazały, że dodatek mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego hamuje w znacznym stopniu reakcję kruszyw zawierających aktywną krzemionkę z wodorotlenkami sodu i prawdopodobnie potasu. Potwierdzają to wyniki badań przeprowadzonych zarówno w układzie modelowym, ze szkłem kwarcowym o uziarnieniu 1 mm – 4 mm, jak również badania zapraw z dodatkiem naturalnego kruszywa reaktywnego. W obu

In Fig. 10 expansion of the samples containing only reactive aggregate, graded according to ASTM C1260 is presented.

Addition of ground perlite decreased expansion of the mortar bars containing natural reactive aggregate. Final expansion was lower than 0.1% what means, that perlite mitigated ASR to the safe level.

Analyzing obtained results, it should be concluded, that the content of alkalis in perlite is relatively high. Despite, that addition of the ground perlite increased total alkalis content, it was found that it significantly reduced deleterious reaction of reactive silica from aggregates with NaOH and KOH. It shows the importance of microstructure and phase composition of the paste on the ASR rate in cement mortars. Decrease in permeability of cement matrix seems to be the most important factor limiting the ASR with sodium and potassium hydroxides in investigated mortars. It was found that the mitigation of deleterious reaction is independent of perlite addition method: either perlite replaces cement or is added to cement. What is very important in the case of modification of cementitious materials with pozzolanic additives, is that the

przypadkach stwierdzono zmniejszenie ekspansji próbek zapraw poddanych działaniu roztworu wodorotlenku sodu, w podwyższonej temperaturze. Badania zapraw i zaczynów z dodatkiem mielonego perlitu potwierdziły właściwości pucolanowe tego odpadu. Większa zawartość fazy C-S-H, powstająca w zaczynie z perlitem, jak również zmniejszenie przepuszczalności oraz zawartości wodorotlenku wapnia w zaczynie jest najprawdopodobniej przyczyną większej odporności zapraw na korozję kruszywa spowodowaną reakcją krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu.



Rys. 10. Wpływ mielonego perlitu na wydłużenie beleczek z zapraw zawierających naturalne kruszywo reaktywne

Fig. 10. Influence of ground waste expanded perlite on expansion of mortar bars made of natural reactive aggregate

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania dla Dr inż. Ryszarda Stępnia z Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie za szkło kwarcowe przekazane do badań.

Praca została wsparta przez polskie Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projekt nr. PBS I 177206

Literatura / References

1. F. Rajabipour, E. Giannini, C. Dunant, J.H. Ideker, M.D. Thomas, Alkali--silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps, Cem. Concr. Res. **76,** 130-146 (2015).

2. M.D.A. Thomson, The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review, Cem. Concr. Res. **41**, 1124-1131 (2011).

3. X.Feng, M.D.A .Thomas., T.W. Bremner, B.J. Balcom, Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review, Cem. Conc. Res., **35**, 1789-1796 (2005).

4. Z. Owsiak, J. Zapała–Sławeta, The lithium nitrate effect on the concrete expansion caused by alkali-silica reaction in concrete of gravel aggregate, Cement Wapno Beton, 20, 25-31 (2015).

5. Ł. Kotwica, W. Pichór, W. Nocuń-Wczelik, Study of pozzolanic action of ground waste expanded perlite by means of thermal methods, J. Therm. Anal. Calorim., **123**, 607-613 (2016).

6. E. Kapeluszna, Ł. Kotwica, W. Pichór, W. Nocuń-Wczelik, Study of expanded perlite by-product as the mineral addition to Portland cement, Cement Wapno Beton, **20**, 38-44 (2015).

7. M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete, Cem. Concr.Res. **32**, 341- (2002).

8. W. Aquino, D. A. Lange, J. Olek, The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali–silica reaction products Cem. Concr. Comp. 23, 485-493 (2001).

9. M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction, Cem. Concr. Res. **30**, 1063-1072 (2000).

10. Z. Owsiak, P. Czapik, Limitation of the effects at alkali-aggregate reaction in concrete by the addition of zeolite, Cement Wapno Beton, **18**, 310-320, (2013).

increased content of C-S-H phase is being formed. C-S-H phase has the ability to bound of Na^+ and K^+ in interlayer spacing, and due to this decrease the rate of alkali reaction with reactive forms of silica in aggregates. In the case of perlite addition, two main factors influence alkali cations concentration in pore solution. First, aforementioned immobilization of alkali in C-S-H phase, on the other hand release of Na and K cations from reacting perlite. This issue needs further investigations.

4. Conclusions

The results of investigations conducted in present research showed, that the incorporation of ground waste expanded perlite mitigate alkali-silica reaction to a great extent. It was confirmed by results obtained from both model system with 15% of 1 mm – 4 mm quartz glass aggregate as well as from system with natural aggregate containing radiolarite. In both cases significant decrease of expansion was found for mortar bars immersed in the sodium hydroxide solution at 80°C. Examination of mortars and pastes with perlite confirmed its good pozzolanic properties. Greater content of C-S-H phase formed during hydration in blended system, lower content of calcium hydroxide and decreased permeability of the hardened paste are the most probably reasons for higher durability of mortars with perlite in the reaction of silica with sodium and potassium hydroxides.

Acknowledgements

Authors would like to thank to dr Ryszard Stępień from Institute of Electronic Materials Technology in Warsaw, Poland for quartz glass used in experiments.

11. P. Czapik, Z. Owsiak, Effect of zeolite exposed to ion-exchange with ammonium chloride on reaction of sodium and potassium hydroxides with gravel aggregate, Cement Wapno Beton, **21**, 79-85, (2016).

12. Bektas, F., Turanli, L., Monteiro, P.J.M., Use of perlite powder to suppress the alkali-silica reaction Constr. Build. Mater., **35**, 2014-2017 (2005).

13. S. Diamond, Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cem. Concr. Res. **30**, 1517-1525 (2000)

Work was supported by Polish National Center for Research and Development, project No. PBS I 177206.