

## **Stabilność objętościowa i właściwości sprężyste betonu w symulowanych warunkach oddziaływania eksploatacyjnego na nawierzchnie drogowe**

### **Volumetric stability and elastic properties of concrete subjected to simulated service exposure conditions on road pavements**

**Karolina Bogusz<sup>1,a\*</sup>, Michał A. Glinicki<sup>1,b</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

\*Corresponding author: K. Bogusz, e-mail: [kgibas@ippt.pan.pl](mailto:kgibas@ippt.pan.pl)

<sup>a</sup>ORCID: 0000-0001-7069-1669

<sup>b</sup>ORCID: 0000-0001-5604-6954

#### **Streszczenie**

Nawierzchnie dróg ekspresowych i autostrad są narażone na intensywne oddziaływania eksploatacyjne, w tym obciążenie przejazdami pojazdów ciężkich oraz oddziaływania środowiskowe ciepło-wilgotnościowe, wraz z agresją środków odladzających. Właściwy dobór kruszyw mineralnych i projektowanie składu betonu ma duże znaczenie dla trwałości nawierzchni betonowej. Przeprowadzono badania doświadczalne betonu w symulowanych warunkach oddziaływań eksploatacyjnych z udziałem zewnętrznego oddziaływania 3% roztworu chlorku sodu. Przedmiotem badań była ekspansja i właściwości sprężyste betonu napowietrzonego, wykonanego z dodatkiem kruszyw krzemionkowych ze skał zawierających umiarkowane ilości minerałów reaktywnych. Kategoria reaktywności kruszyw grubych była niepewna, a kruszywo drobne stanowił piasek kwarcowy, umiarkowanie reaktywny. W symulowanych warunkach oddziaływania eksploatacyjnego na nawierzchnie drogowe zanotowano znaczną ekspansję próbek betonu i wyraźny spadek modułu sprężystości sięgający 12,5%. Skłonność betonu do ekspansji wiązała się z zawartością produktów reakcji reaktywnej krzemionki w ziarnach kruszywa i wodorotlenków sodu i potasu w zaczynie cementowym [ASR], potwierdzoną obserwacjami mikroskopowymi. Zastąpienie cementu portlandzkiego cementem CEM II/A-V 42,5 N i cementem CEM II/B-S 42,5 N znacznie zmniejszyła ekspansję betonu i poprawiła trwałość właściwości sprężystych. W dwóch spośród dziewięciu mieszanek betonowych wybrana zawartość krzemionkowego popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopiecowego, odpowiednio 18% i 30%, okazała się dostateczna, aby przeciwdziałać szkodliwym efektem reakcji ASR, w warunkach zewnętrznego dostępu roztworu chlorku sodu. Stwierdzono praktyczną możliwość stosowania metody

#### **Summary**

Expressway and highway pavements are exposed to intensive impacts of exploitation, including heavy vehicle traffic and environmental factors such as temperature and moisture along with the aggression of de-icing agents. Proper selection of mineral aggregates and design of the concrete mixture composition are important for the durability of the concrete pavement. Experimental tests were conducted on concrete under simulated service exposure conditions with external exposure to a 3% sodium chloride solution. The subject of the research was the expansion and elastic properties of air-entrained concrete made with siliceous aggregates from rocks containing moderate amounts of reactive minerals. The category of reactivity of coarse aggregates was uncertain, and in the fine aggregate was moderately reactive quartz sand. Under simulated service exposure conditions on road pavements, the significant expansion of concrete specimens and a significant decrease in the resonance elastic modulus up to 12.5% were observed. The tendency of concrete to expand was related to the presence of reaction products of reactive silica in the aggregate grains with sodium and potassium hydroxides in the cement paste [ASR], confirmed by microscopic observations. Replacement of Portland cement with CEM II/A-V 42.5 N cement and CEM II/B-S 42.5 N cement significantly reduced concrete expansion and improved the stability of elastic properties. In two of the nine concrete mixtures, the selected content of siliceous fly ash and granulated blast furnace slag, 18% and 30%, respectively, turned out to be sufficient to counteract the deleterious effects of the ASR under conditions of external contact with sodium chloride solution. A practical method for predicting the durability of concrete in the conditions in which the reactivity category of the aggregate from local natural resources is uncertain was established.

przewidywania trwałości betonu w sytuacji niepewnej reaktywności kruszywa z lokalnych zasobów naturalnych.

**Słowa kluczowe:** beton napowietrzony, cementy z dodatkami mineralnymi, korozja kruszyw, reakcja krzemionka – alkalia, symulowane oddziaływanie eksploatacyjne, trwałość betonu w nawierzchniach drogowych, zewnętrzne oddziaływanie chlorku sodu

## 1. Wprowadzenie

Oddziaływania eksploatacyjne na nawierzchnie betonowych dróg obciążonych ruchem ciężkich pojazdów wywołują wystąpienie naprężeń mechanicznych i ciepłno-wilgotnościowych przy jednoczesnej agresji czynników środowiskowych, zwłaszcza związanych z oddziaływaniem mrozu i środków odladzających. Dlatego przy projektowaniu składu betonu nawierzchniowego na drogi o kategorii ruchu KR5-KR7 – głównie drogi ekspresowe i autostrady – przyjmuje się kryteria wytrzymałości betonu co najmniej C35/45, wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu co najmniej 5,5 MPa (1) oraz kryteria odporności betonu na agresję środowiska XF4 (2), XM2 (3) oraz kategorię środowiska E3 zgodnie z (4). Specyficzne warunki wytężenia betonu w nawierzchni drogowej wynikają z interakcji zmęczeniowego oddziaływania przejazdami kół pojazdów ciężkich z sezonowymi i dobowymi zmianami temperatury i wilgotności otoczenia, a także oddziaływaniami stosowanych środków odladzających w sezonie zimowym. W przypadku niezbrojonej nawierzchni betonowej interakcja powyższych oddziaływań prowadzi do pojawiania się mikrospękań w betonie w obszarach najbardziej wytężonych. Konsekwencją występowania i wzrostu mikrospękań betonu jest zwiększona absorpcja wody i wodnych roztworów soli odladzających (5). Badania na specjalnym stanowisku badawczym na Uniwersytecie Ruhry w Bochum wykazały (6), że nie tylko zjawisko podciągania kapilarnego ma tu znaczenie, ale również włączanie roztworów w głąb betonu pod naciskiem kół ciężkich pojazdów, kiedy przy powierzchni występują naprężenia rozciągające.

Szkodliwe skutki oddziaływania soli odladzających, takich jak chlorek sodu, mrówczany albo octany sodu lub potasu, na beton były przedmiotem badań w odniesieniu do trwałości w środowisku XF4. Znane są też badania wskazujące na potencjalny wpływ środków odladzających zawierających jony metali alkalicznych na przebieg szkodliwej reakcji kruszyw krzemionkowych z wodorotlenkami sodu i potasu zawartymi w fazie ciekłej zaczynu [ASR]. Katayama i in. (7) przeanalizowali uszkodzenia japońskich autostrad wybudowanych w latach 70' i 80' XX wieku, wykazując przyspieszenie reakcji ASR w betonie wskutek obfitego stosowania chlorku sodu jako środka odladzającego w sezonie zimowym. Wykazano podniesienie stężenia jonów alkalicznych w cieczy porowej betonu, jednocześnie stwierdzając brak dużego wpływu na pH tego roztworu (8). Produktem reakcji był silnie pęczniejący żel ASR bogaty w jony chlorkowe. Badania uszkodzonych odcinków nawierzchni niemieckich autostrad wykazały, że przyczyną ich przedwczesnych uszkodzeń była reakcja, związana z występowaniem reaktywnych

**Keywords:** air-entrained concrete, cements with mineral additives, aggregate corrosion, alkali-silica reaction, simulated service exposure conditions, durability of paving concrete, external influence of sodium chloride

## 1. Introduction

Service exposure conditions on concrete road pavements loaded with heavy vehicle traffic cause the occurrence of mechanical and thermal-humidity stresses with simultaneous aggression of environmental factors, especially those related to the effects of frost and de-icing agents. Therefore, when designing the composition of pavement concrete for roads with traffic category KR5-KR7 – mainly expressways and motorways – the criteria for concrete strength are assumed with a minimum strength of C35/45, flexural tensile strength at least 5.5 MPa (1) and the criteria for concrete resistance to environmental aggression XF4 (2), XM2 (3) and the environmental exposure category E3 in accordance with (4). The specific conditions of concrete stress on the road surface result from the interaction of the fatigue impact of the passage of heavy vehicle wheels with seasonal and daily changes in ambient temperature and moisture, as well as maintenance impacts such as the use of de-icing agents in the winter season. In the case of an unreinforced concrete pavement, the interaction of the above actions leads to the appearance of micro-cracks in the concrete in the most stressed areas. The appearance and growth of concrete micro-cracks lead to increased absorption of water and water solutions of de-icing salts (5). Studies on a special test stand at the Ruhr University in Bochum have shown (6) that not only the phenomenon of capillary rise is important here, but also the injection of solutions into the concrete under the pressure of the wheels of heavy vehicles, when tensile stresses occur near the surface.

The harmful effects of de-icing salts, such as sodium chloride, sodium or potassium formates or acetates on concrete have been studied in relation to durability in the XF4 environment. There are also studies indicating the potential impact of de-icing agents containing alkali metal ions on the course of the harmful reaction of silica aggregates with sodium and potassium hydroxides contained in the liquid phase of cement paste [ASR]. Katayama et al. (7) analyzed the damage to Japanese highways built in the 1970s and 1980s, showing an acceleration of ASR in concrete due to the extensive use of sodium chloride as a de-icing agent in the winter season. An increase in the concentration of alkali ions in the concrete pore liquid was shown, while no significant effect on the pH of the pore solution was found (8). The reaction product was a strongly swelling ASR gel rich in chloride ions. Studies of damaged sections on the surface of German highways have shown that the cause of their premature damage was the reaction associated with the presence of reactive silica phases in gravel, rhyolite and granodiorite aggregate (9). Paradoxically, both rhyolite

faz krzemionkowych w kruszywie żwirowym, riolitowym i granodiorytowym (9). Paradoksalnie, kruszywo riolitowe, jak i granodiorytowe zostały zidentyfikowane jako niereaktywne przy użyciu przyspieszonych badań ekspansji zaprawy oraz ekspansji betonu w komorze mgłowej w 40°C. Jednak badania ekspansji betonu z powyższym kruszywem w warunkach symulowanych oddziaływań klimatycznych z udziałem roztworu NaCl wykazały wystąpienie uszkodzeń wywołanych reakcją ASR, co ostatecznie odpowiadało obserwacjom polowym (8, 10). Wpływ soli odladzających, zawierających kationy metali alkalicznych, sodu i potasu, na przebieg reakcji ASR w betonie z cementu glinowego był przedmiotem badań Kotwicy i Florek (11). Mechanizm powodujący intensywne działanie korozyjne roztworów soli na kruszywo zawierające reaktywne formy krzemionki nie został jasno wyodrębniony, jednak stwierdzono duże znaczenie dodatkowych ilości kationów alkalicznych dostarczonych do układu, co ułatwia tworzenie ekspansyjnego żelu ASR. Ponieważ zwiększone mikropęknięcie betonu może powodować głębszym wnikanie roztworu soli odladzającej, z powyższych rozważań wynika, że w warunkach eksploatacyjnych nawierzchni dróg ekspresowych występuje duże ryzyko pojawienia się szkodliwych skutków reakcji ASR, o ile w kruszywie występują reaktywne formy krzemionki.

W odróżnieniu od przebiegu reakcji kruszyw krzemionkowych z wodorotlenkami sodu i potasu zawartymi w fazie ciekłej zaczynu w warunkach stałości środowiska (12, 13), potencjał wystąpienia jej szkodliwych skutków w warunkach zmiennego środowiska, jak w omówionym przypadku nawierzchni dróg ekspresowych należy ocenić z uwzględnieniem zewnętrznego dostępu jonów alkalicznych. Doświadczenia zdobyte podczas diagnostyki przedwcześnie uszkodzonych odcinków niemieckich autostrad zaowocowały opracowaniem metody badań i kryteriów oceny ekspansji betonu wskutek reakcji ASR przyspieszanej cyklicznymi zmianami wilgotności i temperatury oraz zewnętrznym oddziaływaniem roztworu chlorku sodu (14). Równorzędna metoda badawcza PB/5/2018 (15) została wprowadzona do wytycznych technicznych klasyfikacji kruszyw krajowych i zapobiegania reakcji alkalicznej w betonie stosowanym w nawierzchniach dróg i drogowych obiektów inżynierskich. Przedmiotem badań jest beton napowietrzony o składzie projektowanym zgodnie z wymaganiami dla nawierzchni drogowych. Celem podjętych badań jest rozpoznanie przydatności wybranych kruszyw mineralnych do wykonania betonu o oczekiwanej trwałości w symulowanych warunkach eksploatacyjnych nawierzchni drogowych. Zakres badań obejmuje kruszywa łamane o niepewnej reaktywności i cementy portlandzkie z udziałem nieklinkierowych składników głównych.

## 2. Badania doświadczalne

### 2.1. Materiały i próbki do badań

Do badań wybrano kruszywa grube frakcji od 2 do 22 mm stosowane do betonu nawierzchniowego zgodnie z normą PN-EN 12620 (16) i wymaganiami specyfikacji GDDKiA (17). Były to kruszywa łamane wytwarzane z następujących skał: granitu – dwa

and granodiorite aggregates were identified as non-reactive based on the results of accelerated mortar bar expansion tests and concrete expansion conducted in a fog chamber at 40°C. However, expansion studies of concrete with the above aggregate under simulated service exposure conditions with the use of NaCl solution showed the appearance of ASR-induced damage, which ultimately corresponded to field observations (8), (10). The effect of de-icing salts containing alkali metal, sodium and potassium cations on the ASR reaction in calcium aluminate cement mortars was the subject of research by Kotwica and Florek (11). The mechanism causing intensive corrosive action of salt solutions on the aggregate containing reactive forms of silica has not been clearly distinguished, but it has been found that the additional amounts of alkali cations supplied to the system are of great importance, which facilitates the formation of the expansive ASR gel. Because increased micro-cracking of concrete may result in deeper penetration of the de-icing salt solution, it follows from the above considerations that there is an increased risk of the harmful effects of ASR under the service exposure conditions of expressway pavements, if reactive forms of silica are present in the aggregate.

Unlike the progression of the reaction of siliceous aggregates with sodium and potassium hydroxides contained in the liquid phase of cement paste under constant environmental conditions (12,13), the potential for its deleterious effects to occur under varying environmental conditions as in the discussed case of expressway pavements should be evaluated taking into account the external access of alkaline ions. Experience gained from the diagnosis of early damaged parts of German highways resulted in the development of a test method and criteria for evaluating the expansion of concrete due to the ASR reaction accelerated by cyclic changes in moisture and temperature and external exposure to sodium chloride solution (14). The equated test procedure PB/5/2018 (15) was included in the Polish Technical Guidelines for the classification of domestic aggregates and prevention of alkaline reaction in concrete used in road pavements and road engineering structures. The aim of the research undertaken is to identify the suitability of selected mineral aggregates for concrete with expected durability under simulated service exposure conditions of road pavements. The scope of the study includes crushed aggregates of uncertain reactivity and common cements with non-clinker main constituents.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and concrete specimens

The aggregates selected for the study were coarse aggregates from 2 to 22 mm fraction used for pavement concrete in accordance with PN-EN 12620 (16) and the requirements of the General Directorate for National Roads and Highways Specifications (17). These were crushed aggregates produced from the following rocks: granite – two quarries, denoted in the text: GT1, GT3; both with volumetric densities of 2.64 kg/dm<sup>3</sup>, granodiorite [GD; 2.82 kg/dm<sup>3</sup>], and from glacial rock deposits – two quarries, denoted PD1 and PD3; densities: 2.74 kg/dm<sup>3</sup> and 2.72 kg/dm<sup>3</sup>, respecti-

kamieniolomy, w tekście oznaczone: GT1, GT3; oba o gęstości objętościowej 2,64 kg/dm<sup>3</sup>, granodiorytu [GD; 2,82 kg/dm<sup>3</sup>] oraz ze złóż polodowcowych – dwa kamieniolomy, oznaczone PD1 i PD3; gęstość odpowiednio: 2,74 kg/dm<sup>3</sup> i 2,72 kg/dm<sup>3</sup>. Jako drobne kruszywo do betonu stosowano piasek naturalny 0/2 mm pochodzenia rzeczno-lodowcowego, składający się głównie z ziaren kwarcu.

Zastosowano trzy rodzaje cementu o składzie i właściwościach podanych w tablicy 1 i zgodnych z normą PN-EN 197-1 (18): cement portlandzki CEM I 42,5 R, cement portlandzki popiołowy CEM II/A-V 42,5 N – zawartość popiołu lotnego krzemionkowego 18% oraz cement portlandzki żużlowy CEM II/B-S 42,5 N – zawartość granulowanego żużla wielkopiecowego 30%.

Zgodnie z odpowiednimi wymaganiami (19), do oznaczenia potencjalnej reaktywności kruszywa w próbkach betonu wykorzystano cement CEM I 42,5 R [zawartość alkaliów 1,12% Na<sub>2</sub>O<sub>ekw</sub>] i nie-reaktywny piasek kwarcowy. Z wybranych składników zaprojektowano mieszanki betonowe, których składy podane są w tablicy 2. Projektowana zawartość powietrza w mieszance betonowej napowietrzona wynosiła od 5% do 6%.

Mieszanki betonowe wykonano w laboratorium, w mieszarce o pojemności do 50 litrów. Wyznaczono właściwości mieszanki zgodnie

vely. Natural sand of fluvioglacial origin 0/2 mm, consisting mainly of quartz grains, was used as fine aggregate for concrete. Three types of cement were used, with the composition and properties given in Table 1 and in accordance with PN-EN 197-1 (18): Portland cement CEM I 42.5 R, Portland fly ash cement CEM II/A-V 42.5 N – siliceous fly ash content 18% and Portland slag cement CEM II/B-S 42.5 N – granulated blast furnace slag content 30%.

According to the relevant requirements (19), CEM I 42.5 R cement with alkali content of 1.12% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> and non-reactive quartz sand were used to determine the potential reactivity of the aggregate in concrete specimens. Concrete mixtures were designed from the selected constituents, the proportions of which are given in Table 2. The design air content of the air-entrained in concrete mixture ranged from 5% to 6%.

Concrete mixes were made in the laboratory, in a mixer with a capacity of up to 50 liters. The properties of the mixture were determined in accordance with PN-EN 206 standard (2): slump of the mixture, air content by pressure method and volumetric density of the mixture. Prismatic specimens with dimensions of 75x75x285 mm – 3 specimens in each series – equipped with measuring stainless steel reference studs at the ends to determine the change in length were made under simulated service exposure

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW I SKŁAD CHEMICZNY

CEMENT PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION

Rodzaj i klasa cementu / Cement type and class	CEM I 42,5 R	CEM II/A-V 42,5 N	CEM II/B-S 42,5 N
Oznaczenie w tekście / Indication in the text	I	IIAV	IIBS
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach / Compressive strength after 2 days, MPa	28.9	22.8	17.2
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach / Compressive strength after 28 days, MPa	58.0	52.7	47.0
Początek czasu wiązania / Initial setting time, min	176	180	244
Woda do konsystencji normowej / Water to normal consistency, %	27.5	28.0	28.8
Stalność objętości / Soundness, mm	0.40	1.00	0.30
Powierzchnia właściwa / Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	3863	3800	4033
Straty prażenia / Loss of ignition, %	2.70	2.33	2.20
SiO <sub>2</sub> , %	20.16	26.23	25.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4.33	8.68	5.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	3.43	3.01	2.93
CaO, %	63.70	54.21	56.11
MgO, %	0.88	1.23	3.15
SO <sub>3</sub> , %	2.93	2.36	2.43
Na <sub>2</sub> O, %	0.27	0.35	0.36
K <sub>2</sub> O, %	0.54	0.92	0.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0.32	0.16	0.15
TiO <sub>2</sub> , %	0.27	0.36	0.25
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0.06	0.06	0.18
SrO, %	0.17	0.04	0.09
ZnO, %	0.18	0.05	0.03
Cl, %	0.06	-	0.05
Całkowita zawartość alkaliów Na <sub>2</sub> O <sub>ekw</sub> / Total alkali content Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> , %	0.63	0.96	0.80

Tablica 2

## PROPORCJE SKŁADNIKÓW MIESZANKI BETONOWEJ

Składniki i zawartość	Przeznaczenie betonu	
	Oznaczenie potencjalnej reaktywności kruszywa wg PB/2/18 (19)	Oznaczenie podatności betonu napowietrzonego na ASR w warunkach zewnętrznego oddziaływania soli odładzającej wg PB/5/18 (15)
cement	420 kg/m <sup>3</sup> <sup>1)</sup>	360 kg/m <sup>3</sup> <sup>2)</sup>
w/c	0.45	0.45
kruszywo drobne	0/2 mm – 30% <sup>3)</sup>	0/2 mm – 30% <sup>4)</sup>
kruszywo grube	2/8 mm – 24% 8/6 mm – 23% 16/22.4 mm – 23%	2/8 mm – 15% 8/16 mm – 25% 16/22 mm – 30%
domieszka napowietrzająca	-	0.15 - 0.40%
domieszka uplastyczniająca	0.5%	0 - 0.37%

<sup>1)</sup> CEM I 42,5 R, całkowita zawartość alkaliów 1,12% Na<sub>2</sub>O<sub>ekw</sub>  
<sup>2)</sup> różne cementy – według tablicy 1  
<sup>3)</sup> niereaktywny piasek kwarcowy – wydłużenie ≤ 0,05% po 14 dniach ekspozycji w 1 M NaOH w 80°C według PB/1/18 (20)  
<sup>4)</sup> piasek kwarcowy rzeczny - wydłużenie 0,27% po 14 dniach ekspozycji w 1 M NaOH w 80°C według PB/1/18 (20); stwierdzono występowanie kwarcu mikro- i kryptokrystalicznego (21)

Table 2

## MIX PROPORTIONS OF CONCRETES USED IN EXPERIMENTS

Components	The application of concrete	
	Determination of potential reactivity of aggregate according to PB/2/18 (19)	Determination of susceptibility of air-entrained concrete to ASR under external de-icing salt exposure according to PB/5/18 (15)
cement	420 kg/m <sup>3</sup> <sup>1)</sup>	360 kg/m <sup>3</sup> <sup>2)</sup>
w/c	0.45	0.45
fine aggregate	0/2 mm – 30% <sup>3)</sup>	0/2 mm – 30% <sup>4)</sup>
coarse aggregate	2/8 mm – 24% 8/6 mm – 23% 16/22.4 mm – 23%	2/8 mm – 15% 8/16 mm – 25% 16/22 mm – 30%
air entraining admixture	-	0.15 - 0.40%
plasticizer	0.5%	0 - 0.37%

<sup>1)</sup> CEM I 42.5 R, total alkali content 1.12% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>  
<sup>2)</sup> different cements - according to Table 1  
<sup>3)</sup> non-reactive quartz sand – expansion ≤ 0.05% after 14 days of exposure in 1 M NaOH at 80°C according to PB/1/18 (20)  
<sup>4)</sup> river quartz sand - expansion 0.27% after 14 days of exposure in 1 M NaOH at 80°C according to PB/1/18 (20); micro- and cryptocrystalline quartz was found (21)

z zasadami normowymi PN-EN 206 (2): konsystencję mieszanki, zawartość powietrza metodą ciśnieniową i gęstość objętościową mieszanki. Próbkę w kształcie belek o wymiarach 75x75x285 mm – po 3 sztuki w każdej serii, z czopikami pomiarowymi na końcach do oznaczania zmiany długości wykonano w warunkach stałej temperatury 20-22°C i wilgotności powietrza RH 65±5%; mieszankę zagęszczono na stole wibracyjnym. Do badań wytrzymałości na ściskanie przygotowano kostki sześciennie o boku 100 mm. Po wyjęciu z formy próbki dojrzewały w warunkach wilgotnych zgodnie z odpowiednią normą.

## 2.2. Metody badawcze

Potencjalną reaktywność kruszyw mineralnych oznaczono za pomocą metody PB/2/18 opisanej w Wytycznych Technicznych (22):

conditions at constant temperature of 20-22°C and RH 65±5%; the mixture was thickened on a vibration table. Cubic specimens with sides of 100 mm were cast for compressive strength tests. After removal from the mold, the samples were cured under moist conditions in accordance with the relevant standard.

## 2.2. Test methods

The potential reactivity of mineral aggregates was determined using the PB/2/18 test method described in the Technical Guideline (22): long-term concrete prism test (19), at 38°C and RH > 95%, according to the corresponding ASTM C1293 standard (23). A solution of NaOH was added to the mixing water to obtain a total alkali content in the mix equal to 5.25 kg/m<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>. Measurements of the length of the specimens were made cyclically over a period of 52 weeks.

metoda długotrwałej ekspozycji próbek betonu (19), w temperaturze 38°C i RH > 95%, według odpowiadającej ASTM C1293 (23). Do wody zarobowej dodano roztwór NaOH, aby uzyskać sumaryczną zawartość alkaliów w mieszance wynoszącą 5,25 kg/m<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O<sub>ekw</sub>. Pomiary długości próbek wykonywano cyklicznie w okresie 52 tygodni.

Oznaczenie ekspansji betonu napowietrzonego i jego właściwości sprężystych w warunkach zewnętrznego oddziaływania soli odladzającej przeprowadzono zgodnie z metodą PB/5/18. Zasadnicza koncepcja metody polega na ekspozycji próbek betonu na cyklicznie zmienne warunki ciepłno-wilgotnościowe, imitujące zmęczeniowe oddziaływania na nawierzchnie drogowe i mostowe, związane z jednoczesnym zewnętrznym działaniem soli odladzającej. Metoda obejmuje wstępne, 28-dniowe dojrzewanie próbek betonowych, a następnie poddanie ich przynajmniej 10-ciu cyklom badawczym, trwającym po 14 dni, na które składa się: 5 dni w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem wentylacyjnym w temperaturze 60±5°C, 2 dni nasycania 3% roztworem NaCl [20±2°C], 6 dni w szczelnie zamkniętym stalowym kontenerze w termostatycznej komorze kondensatu wodnego w temperaturze 60±2°C i wilgotności względnej > 98%, 1 dzień stabilizacji w zamkniętym kontenerze w 20±2°C, RH > 98%. Po każdym pełnym cyklu następuje pomiar długości i masy próbki oraz częstotliwości jej sprężystych drgań rezonansowych. Na podstawie tych wskaźników wyliczana jest ekspansja próbek  $\epsilon$ , przyrost masy  $\Delta M$  oraz rezonansowy moduł sprężystości betonu  $E$ . Kryterium wystarczającej odporności betonu na reakcję kruszywa z jonami sodu i potasu w warunkach eksploatacyjnych z oddziaływaniem 3% roztworu chlorku sodu, zawarte w (14), jest ekspansja próbek po 10 cyklach  $\leq 0,30$  mm/m. Po zakończeniu wszystkich cykli oddziaływań ciepłno-wilgotnościowych przeprowadzono analizę mikrostruktury betonu na polerowanych zglądach przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizą EDS w mikroobszarach.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Potencjalna reaktywność kruszyw grubych

Wyniki oznaczenia potencjalnej reaktywności kruszyw łamanych zgodnie z PB/2/18 podano w tablicy 3. Zgodnie z zapisem w PB/2/18 niepewność rozszerzona pomiaru wynosi  $\pm 0,012\%$  przy oczekiwanej ekspansji 0,043%. Zmierzona ekspansja betonu po 52 tygodniach ekspozycji mieściła się w granicach 0,030-0,054%, zatem w obszarze niepewności, z czego wynika niejednoznaczność oznaczenia kategorii niereaktywności.

#### 3.2. Właściwości mieszanki betonowej i wytrzymałość betonu napowietrzonego

Badania mieszanki betonowej wykazały, że osiągnięto założoną w przepisie zawartość powietrza oraz jednakową konsystencję mieszanki. Zawartość powietrza oznaczona metodą ciśnieniową mieściła się w granicach 4,5-7,6%; opad stożka był w przedziale

Determination of the expansion of air-entrained concrete and its elastic properties under conditions of external exposure to de-icing salt was carried out in accordance with the method PB/5/18. The basic method concept is to expose concrete specimens to the cyclic varying temperature and moisture conditions, simulating fatigue effects on road and bridge pavements, associated with simultaneous external exposure to the de-icing salt. The method includes an initial 28-days curing of concrete specimens, followed by exposing them to at least 10 test cycles of 14 days each, consisting of: 5 days in a laboratory heating chamber with forced ventilation at 60±5°C, 2 days of saturation with 3% NaCl solution [20±2°C], 6 days in a sealed steel container in a thermostatic water condensate chamber at 60±2°C and RH > 98%, 1 day of stabilization in a closed container at 20±2°C, RH > 98%. After each complete cycle, the length and mass of the sample and the elastic resonance frequency are measured. From these parameters, the specimens' expansion  $\epsilon$ , mass increase  $\Delta M$  and resonance elastic modulus of concrete  $E$  are calculated. The criterion for sufficient resistance of concrete to the reaction of aggregate with sodium and potassium ions under simulated service exposure conditions with 3% sodium chloride solution, included in (14), is the expansion of specimens after 10 cycles  $\leq 0.30$  mm/m. After completion of all cycles of temperature/moisture effects, the microstructure of the concrete was analyzed on polished sections using a scanning electron microscope [SEM] with EDS analysis in micro areas.

### 3. Test results

#### 3.1. Potential reactivity of coarse aggregates

The results of the determination of the potential reactivity of crushed aggregates according to PB/2/18 are given in Table 3. As recorded in PB/2/18, the expanded uncertainty of the measurement is  $\pm 0.012\%$  with an expected expansion of 0.043%. The measured expansion of the concrete after 52 weeks of exposure was within the range of 0.030-0.054%, so within the area of uncertainty, from which the ambiguity of the non-reactivity category designation arises.

#### 3.2. Fresh mix properties and compressive strength of air-entrained concrete

Tests of the concrete mixture showed that the air content assumed in the composition and similar in consistency were achieved. The air content determined by the pressure method was in the range of 4.5-7.6%. The slump was in the range of 70-180 mm. Most of the results of the compressive strength of concrete after 28 days of curing [Fig. 1] are in the range from 45 to 60 MPa, and the variability of the results obtained can be correlated with differences in air content. Lower air content, by about 1-2%, in mixtures with CEM III/A-V resulted in noticeably higher compressive strength of concrete than for CEM I cement, up to 77 MPa. The effect of the type of aggregate used on compressive strength was not recorded.

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI OCENY REAKTYWNOŚCI KRUSZYW GRUBYCH METODĄ PB/2/18 I OBECNOŚCI MINERAŁÓW REAKTYWNYCH

RESULTS OF ASSESSMENT OF REACTIVITY OF COARSE AGGREGATES BY PB/2/18 METHOD AND PRESENCE OF REACTIVE MINERALS

Rodzaj kruszywa i oznaczenie Aggregate type and designation	Ekspansja betonu po 52 tygodniach ekspozycji, % Expansion of concrete after 52 weeks of exposure [%]	Obecność minerałów reaktywnych w kruszywie (24) Presence of reactive minerals in aggregate (24)
polodowcowe PD1 glacial deposit PD1	0.034±0.003	kwarc odkształcony, kwarc mikro- i kryptokrystaliczny [czert] strained quartz, micro- and cryptocrystalline quartz [chert]
polodowcowe PD3 glacial deposit PD3	0.054±0.003	kwarc odkształcony, kwarc mikro- i kryptokrystaliczny, chalcedon strained quartz, micro- and cryptocrystalline quartz, chalcedony
granit GT1 / granite GT1	0.030±0.002	kwarc odkształcony / strained quartz
granit GT3 / granite GT3	0.047±0.006	kwarc odkształcony, kwarc mikrokrystaliczny [myrmekity] strained quartz, microcrystalline quartz [myrmekite]
granodioryt GD / granodiorite GD	n.d. <sup>1)</sup>	kwarc odkształcony, kwarc mikro- i kryptokrystaliczny strained quartz, micro- and cryptocrystalline quartz
<sup>1)</sup> brak wyniku; ekspansja 0.130% - zgodnie z PB/1/18 <sup>2)</sup> no data; expansion according to PB/1/18 - 0.130%		

70-180 mm. Większość wyników wytrzymałości betonu na ściskanie po 28 dniach dojrzewania [rys. 1] mieści się w przedziale od 45 do 60 MPa, a zmienność otrzymanych wyników można skorelować z różnicami w zawartości powietrza. Mniejsza zawartość powietrza, o około 1-2%, w mieszankach z CEM II/A-V dała zauważalnie większą wytrzymałość betonu na ściskanie niż dla cementu CEM I, nawet do 77 MPa. Wpływ rodzaju użytego kruszywa na wytrzymałość na ściskanie nie był zanotowany.

### 3.3. Wpływ cyklicznego działania wilgotności i temperatury oraz zewnętrznego roztworu NaCl

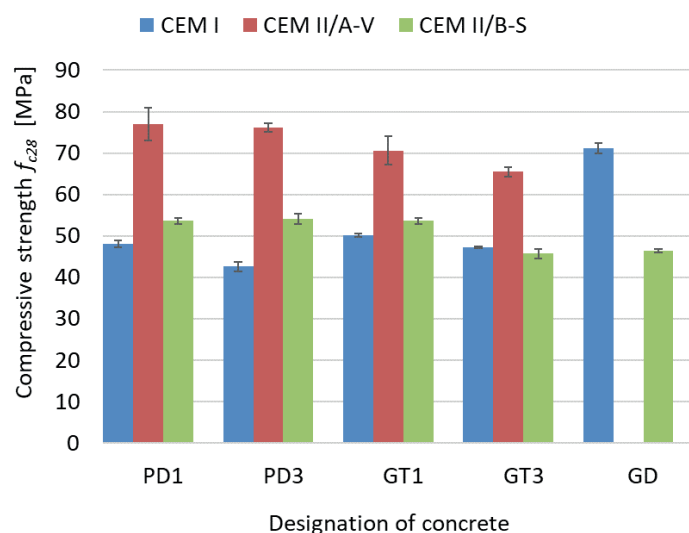
W tablicach 4-6 oraz na rysunkach 2-4 przedstawiono wyniki pomiarów ekspansji, zmianę masy oraz rezonansowego modułu sprężystości betonu. W przypadku każdego z kruszyw grubych stwierdzono znaczne wydłużenie próbek betonu ze wzrostem liczby cykli ciepłno-wilgotnościowych. Po 140 dniach ekspozycji ekspansja średnia mieściła się w granicach od 0,42 do 1,12 mm/m w przypadku stosowania cementu CEM I. Największe wydłużenie stwierdzono w przypadku betonu z kruszywem polodowcowym PD1 i kruszywem granodiorytowym GD.

Wyniki pokazują efekty stosowania wybranych cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny krzemionkowy oraz granulowany żużel wielkopiecowy. W tablicy 4 porównano działanie cementów z grupy CEM II z cementem portlandzkim CEM I podając o ile zmniejszyła się ekspansja próbki po 10 cyklach oddziaływania określonych warunkach ekspozycji. Stwierdzono, że zastąpienie cementu portlandzkiego cementem z dodatkami mineralnymi zmniejsza krzywą przebiegu ekspansji w czasie i tym samym ostateczny wynik po 140 dniach, w kolejności CEM I > CEM II/B-S > CEM II/A-V. Zmniejszenie wydłużenia próbek  $\epsilon$  nie przekraczało 60% wartości odniesienia – tablica 4: mieszanka be-

### 3.3. Effects of cyclic exposure to moisture and temperature and external NaCl solution

Tables 4-6 and Figs. 2-4 show the results of measurements of concrete expansion, change in mass and resonance elastic modulus. In each case of the coarse aggregate, a significant expansion of concrete specimens was found with an increase in the number of temperature/moisture cycles. After 140 days of exposure, the average expansion ranged from 0.42 to 1.12 mm/m when using CEM I cement. The highest expansion was found for concrete with glacial deposit aggregate PD1 and granodiorite aggregate GD.

The results present the effects of selected blended cements containing siliceous fly ash and granulated blast furnace slag. Table 4 compares the effect of cements from the CEM II group



Rys. 1. Wytrzymałość betonu na ściskanie po 28 dniach dojrzewania

Fig. 1. Compressive strength of hardened concrete after 28 days of curing

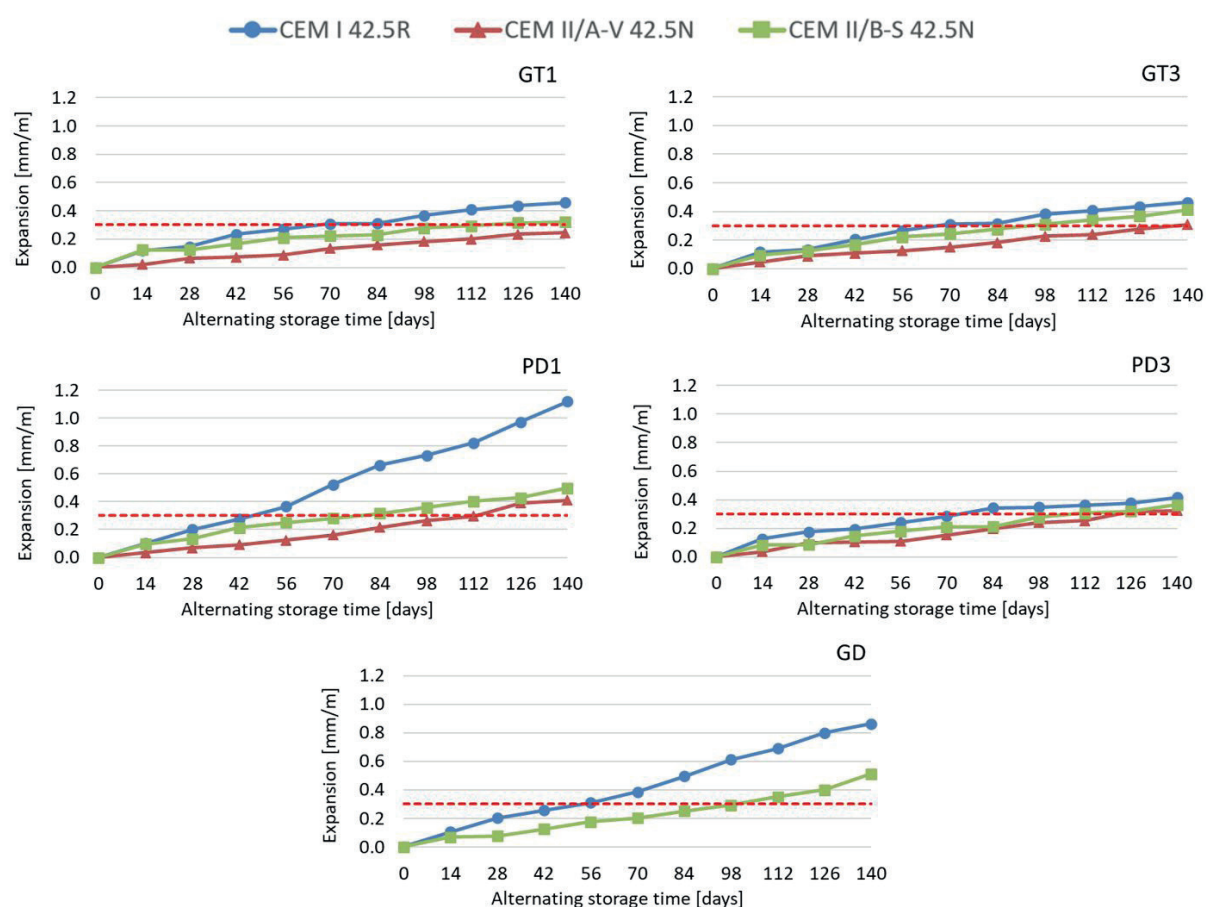
Tablica 4 / Table 4

WYDŁUŻENIE PRÓBEK BETONU [mm/m] Z POSZCZEGÓLNYMI CEMENTAMI WRAZ Z PROCENTOWĄ ZMIANĄ W STOSUNKU DO BETONU Z CEM I PO 10 CYKLACH EKSPOZYCJI

EXPANSION OF CONCRETE SPECIMENS [mm/m] WITH DIFFERENT CEMENTS ALONG WITH PERCENTAGE CHANGE FROM CONCRETE WITH CEM I AFTER 10 EXPOSURE CYCLES

Oznaczenie betonu Designation of concrete	Rodzaj cementu / Type of cement		
	CEM I	CEM II/A-V	CEM II/B-S
GT1	0.459±0.007	0.246±0.005 [-46.5%]	0.320±0.003 [-30.3%]
GT3	0.462±0.009	0.309±0.003 [-33.1%]	0.411±0.008 [-11.0%]
PD1	1.119±0.006	0.410±0.005 [-63.3%]	0.497±0.000 [-55.6%]
PD3	0.416±0.011	0.324±0.011 [-22.2%]	0.365±0.015 [-12.2%]
GD	0.865±0.002 n.d. <sup>1)</sup>		0.512±0.019 [-40.7%]

<sup>1)</sup> n.d. – brak wyniku / no data



Rys. 2. Wydłużenie próbek betonu po 10 cyklach ekspozycji na zmienne warunki ciepłno-wilgotnościowe z dostępem roztworu NaCl

Fig. 2. Expansion of concrete specimens after 10 cycles of alternating wet/dry/NaCl solution exposure

tonowa z kruszywem ze złoża polodowcowego PD1. Zastosowanie cementów CEM II w miejsce cementu portlandzkiego w większości przypadków nie spowodowało ograniczenia ekspansji poniżej dopuszczalnej granicy, równej 0,300 mm/m. Tylko w przypadku betonu z kruszywem granitowym GT1 i GT3 użycie CEM II/A-V w miejsce CEM I dało pożądany efekt w postaci odpowiedniego ograniczenia ekspansji wskutek ASR.

with Portland cement CEM I by how much the expansion of the specimen decreased after 10 cycles of simulated service exposure conditions. It was found that replacing Portland cement with cement with mineral additives decreases the curve of the course of expansion over time and thus the final result after 140 days, in the order CEM I > CEM II/B-S > CEM II/A-V. The reduction in the expansion of the specimens  $\epsilon$  reached up to 60% of the reference value – Table 4: concrete mix with PD1 glacial deposit aggregate.

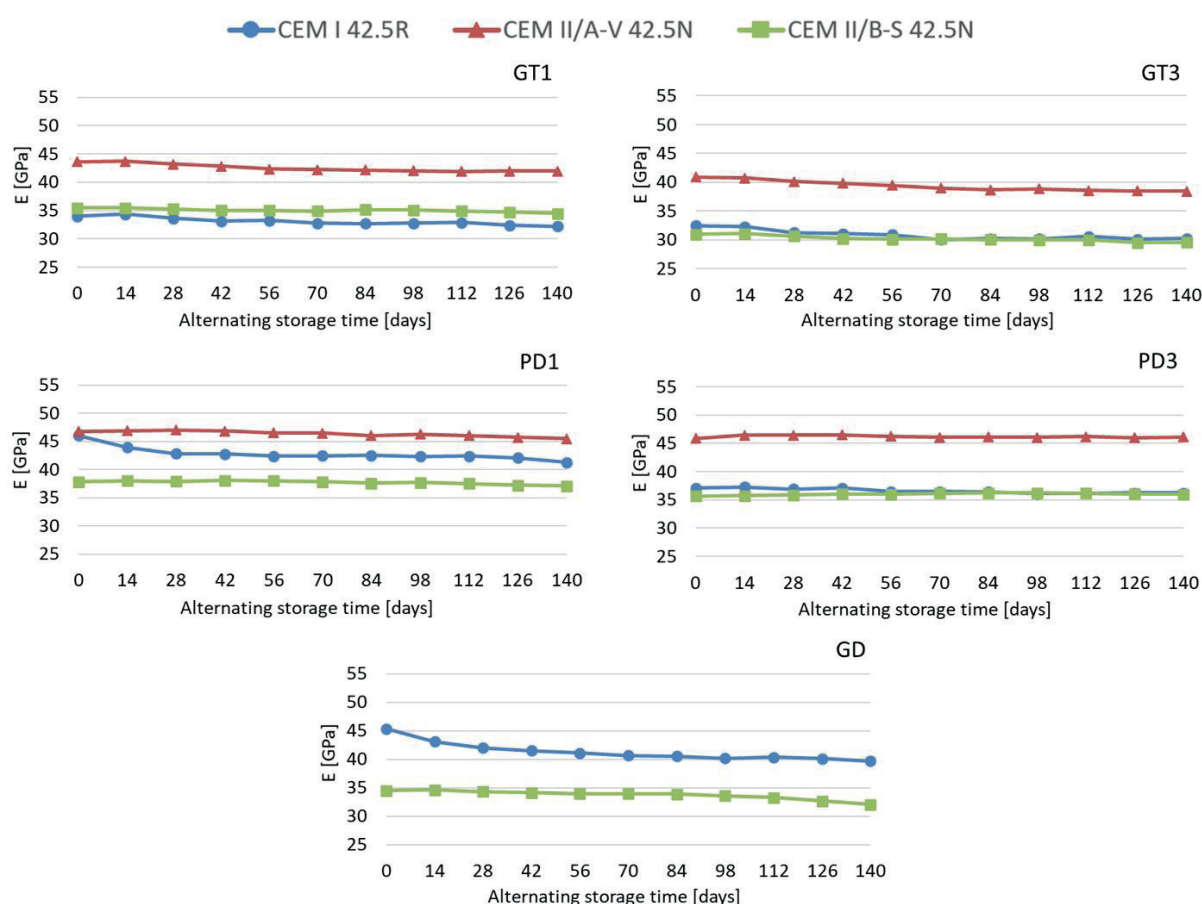


Tablica 5 / Table 5

REZONANSOWY MODUŁ SPRĘŻYSTOŚCI PRÓBEK BETONU Z POSZCZEGÓLNYMI CEMENTAMI [GPA] PO 10 CYKLACH EKSPOZYCJI  
 RESONANCE ELASTIC MODULUS OF CONCRETE SPECIMENS WITH DIFFERENT CEMENTS [GPA] AFTER 10 EXPOSURE CYCLES

Oznaczenie betonu / Designation of concrete	Rodzaj cementu / Type of cement		
	CEM I	CEM II/A-V	CEM II/B-S
GT1	32.2±0.2	42.0±0.4	34.5±0.2
GT3	30.2±0.4	38.4±0.7	29.6±0.1
PD1	41.3±0.3	45.5±0.1	37.1±0.9
PD3	36.2±0.6	46.1±0.7	36.0±0.4
GD	39.7±0.8	n.d. <sup>*)</sup>	32.1±0.8

<sup>\*)</sup> n.d. – brak wyniku / no data



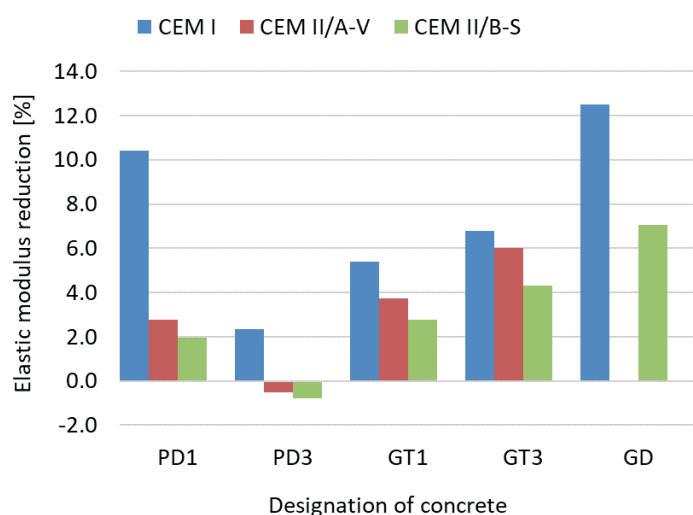
Rys. 3. Rezonansowy moduł sprężystości próbek betonu po 10 cyklach ekspozycji na zmienne warunki ciepłno-wilgotnościowe z dostępem roztworu NaCl

Fig. 3. Resonance elastic modulus of concrete specimens after 10 cycles of alternating wet/dry/NaCl solution exposure

Podobne zależności stwierdzono również w przypadku rezonansowego modułu sprężystości – rys. 3, tablica 5, mniej podatnego na zmiany wywołane cykliczną ekspozycją na zmienne warunki klimatyczne i oddziaływanie alkaliów z zewnątrz. Po 10 cyklach takich oddziaływań największy spadek modułu sprężystości odnotowano dla betonów z cementem CEM I, w szczególności z granodioritem  $\Delta E = -12,5\%$  i kruszywem polodowcowym PD1  $\Delta E = -10,4\%$  – rys. 4, natomiast zastąpienie cementu odniesienia cementem CEM II/B-S lub CEM II/A-V powoduje mniejsze zmiany modułu sprężystości z upływem czasu ekspozycji, a w niektórych przypadkach nawet jego wzrost po 10 cyklach [PD3: 0,5-0,8%].

The use of CEM II cements in place of Portland cement in the most cases did not result in a reduction in expansion below the acceptable limit, equal to 0.300 mm/m. Only in the case of concrete with GT1 and GT3 granite aggregate did the use of CEM II/A-V in place of CEM I have the required effect of a corresponding reduction in expansion due to ASR.

Similar relationships were also noted for the resonance elastic modulus – Figure 3, Table 5, less susceptible to changes induced by cyclic exposure to varying climatic conditions and external alkali interactions. After 10 cycles of such exposures, the greatest decrease in resonance elastic modulus was found for concretes



Rys. 4. Spadek rezonansowego modułu sprężystości próbek betonu po 10 cyklach ekspozycji zgodnie z procedurą PB/5/18

Fig. 4. Reduction of the resonance elastic modulus of concrete specimens after 10 cycles of exposure according to procedure PB/5/18

Stwierdzony przyrost masy próbek betonowych po 10 cyklach ekspozycji – tablica 6, był niewielki i wynosił od 0,6% do 1,7%. W przypadku betonu z kruszywem granitowym było to 0,6-1,7%, z granodioritem 1,0-1,7%, natomiast z kruszywem ze złóż polodowcowych 0,7-1,6%. Najmniejszy przyrost masy stwierdzono po zastąpieniu cementu portlandzkiego CEM I cementem portlandzkim wieloskładnikowym z popiołem lotnym CEM II/A-V – wówczas zmiana masy nie przekraczała 0,8%.

### 3.4. Obserwacje mikrostruktury betonu

Po zakończeniu cyklicznego oddziaływania zmiennych warunków cieplno-wilgotnościowych z dostępem roztworu NaCl z zewnątrz analizowane próbki różniły się wielkością zniszczeń w zależności od pochodzenia kruszywa łamanego. Największe spękania próbek były widoczne w betonie z kruszywem ze skał polodowcowych PD1 i cementem portlandzkim CEM I. Stwierdzono występowanie pęknięć w matrycy cementowej oraz większy stopień spękania betonu w zewnętrznej warstwie próbki w porównaniu do obszarów położonych głębiej. Pęknięcia zlokalizowane w górnej części badanych próbek były w większości równoległe do powierzchni

with CEM I cement, in particular, with granodiorite  $\Delta E = -12.5\%$  and glacial aggregate PD1  $\Delta E = -10.4\%$ ; Figure 4, while the replacement of the reference cement with CEM II/B-S or CEM II/A-V causes smaller changes in resonance elastic modulus with exposure time, and in some cases even its increase after 10 cycles – PD3: 0.5-0.8%.

The recorded mass increase in concrete samples after 10 exposure cycles [Table 6] was small, ranging from 0.6% to 1.7%. It was 0.6-1.7% for concrete with granite, 1.0-1.7% with granodiorite, and 0.7-1.6% with aggregate from glacial deposits. The lowest increase in mass was observed when Portland cement CEM I was replaced with Portland blended cement with fly ash CEM II/A-V - then the change in mass did not exceed 0.8%.

### 3.4. Concrete microstructure observations

After cyclic exposure to alternating temperature/moisture conditions with external NaCl solution supply, the analyzed samples differed in the intensity of degradation depending on the source of the crushed aggregate. The most intense cracking of the samples was evident in concrete specimens with glacial aggregate PD1 and CEM I Portland cement. Cracks were found in the cement matrix and a larger degree of concrete cracking was found in the outer zone of the specimens compared to the deeper areas. Cracks located in the upper part of the test specimens were mostly parallel to the outer surface. The separation of aggregate grains occurred in the zone in contact with the surroundings. Friedel salt and ettringite were detected in this zone. The depth of penetration of  $Cl^-$  ions could not be clearly determined. Ettringite completely or partially filled the air pores, while Friedel's salt was located in the cement matrix.

In cracks, in coarse aggregate grains, reaction products of reactive silica minerals with sodium and potassium hydroxides were found in the concrete, liquid in pores. The qualitative composition of the reaction products had the following proportions:  $(Na+K)/Si = 0.30 \pm 0.15$ ;  $Ca/Si = 0.47 \pm 0.3$ ; the ratios capture both products in cracks in aggregate grains, in cracks in cement matrix and in air voids (24). The most abundant occurrence of ASR reaction products were found in the cross-section of concrete specimens made of CEM I cement and with glacial aggregate PD1, containing cryptocrystalline and microcrystalline quartz and strained quartz.

Tablica 6 / Table 6

WYNIKI ZMIANY MASY PRÓBEK BETONU Z POSZCZEGÓLNYMI CEMENTAMI [%] PO 10 CYKLACH EKSPOZYCJI

MASS CHANGES OF CONCRETE SPECIMENS WITH DIFFERENT CEMENTS [%] AFTER 10 EXPOSURE CYCLES

Oznaczenie betonu / Designation of concrete	Rodzaj cementu / Type of cement		
	CEM I	CEM II/A-V	CEM II/B-S
GT1	1.53±0.09	0.56±0.07	1.25±0.13
GT3	1.74±0.08	0.66±0.12	1.52±0.01
PD1	0.70±0.02	0.81±0.05	1.52±0.01
PD3	1.41±0.06	0.66±0.12	1.59±0.11
GD	1.03±0.07	n.d. <sup>1)</sup>	1.71±0.13

<sup>1)</sup> n.d. – brak wyniku / no data

zewewnętrznej. Odspajanie ziaren kruszywa występowało w strefie mającej kontakt z otoczeniem. W strefie tej występowały sól Friedla i ettringit. Nie udało się jednoznacznie określić głębokości wnika-  
nia jonów  $\text{Cl}^-$ . Ettringit całkowicie lub częściowo wypełniał pory powietrzne, a sól Friedla znajdowała się w matrycy cementowej.

W spękaniach w ziarnach kruszywa grubego stwierdzono występowanie produktów reakcji minerałów krzemionkowych z wodorotlenkami sodu i potasu w cieczy w porach betonu. Skład jakościowy produktów reakcji miał następujące proporcje:  $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si} = 0,30\pm 0,15$ ;  $\text{Ca}/\text{Si} = 0,47\pm 0,3$ ; proporcje ujmują zarówno produkty w spękaniach ziaren kruszywa, w spękaniach zaczynu oraz w porach powietrznych (24). Najbardziej obfite występowanie produktów reakcji ASR stwierdzono w przekroju próbek betonu z cementu CEM I i z kruszywem polodowcowym PD1, zawierającym krypto- i mikrokrystaliczny kwarc oraz kwarc w stanie naprężenia.

#### 4. Dyskusja

Uzyskane wyniki badań wykazały, że niepewność oceny potencjalnej reaktywności kruszyw grubych metodą zgodną z ASTM C1293 (23) została rozstrzygnięta z negatywnym wynikiem odporności betonu napowietrzonego zawierającego te kruszywa w symulowanych warunkach eksploatacji nawierzchni drogowych. Podobne przypadki niezgodności są w badaniach kruszyw niemieckich (8, 14), obejmujących m.in. kruszywa z szarogłazu i granodiorytu. Przyczyną stwierdzonej niezgodności może być przede wszystkim reaktywność drobnej frakcji kruszywa – piasku rzeczno-  
go, która może powiększać uszkodzenia betonu – zwiększać wydłużenie próbek i przyczyniać się do pogorszenia właściwości sprężystych. Udział kruszywa drobnego w ekspansji betonu związanej z reakcją ASR czasami się zmniejsza, chociaż w wytycznych AASHTO R 80-17 (25) reaktywność kruszyw drobnych traktuje się poważnie. Warto zwrócić uwagę, że wyniki badań wpływu wielkości ziaren kruszywa reaktywnego na ekspansję betonu wskutek ASR wskazują na podobną rolę frakcji 0/2 mm i 2/4 mm (26). Inne przyczyny niespójności powyższej oceny przydatności kruszyw wynikać mogą z różnic metodycznych, obejmujących:

- 1) wymywanie alkaliów z betonu o większej ich zawartości do  $5,25 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{ekw}}$  podczas długotrwałej ekspozycji w podwyższonej temperaturze  $38^\circ\text{C}$  i wilgotności  $> 95\% \text{ RH}$ ,
- 2) zewnętrzne oddziaływanie roztworu NaCl i jego penetrację w głąb betonu, zwiększoną rozwojem mikrospęknięć wywołanych znacznymi zmianami temperatury i wilgotności otoczenia.

Problem wymywania jonów alkalicznych i zmniejszenia stężenia jonów hydroksylowych w cieczy w porach betonu w trakcie badań zgodnych z ASTM C1293 (23) został omówiony i udokumentowany w literaturze. Według Thomasa (27) różnice mogą sięgać 30%, wpływając zasadniczo na zróżnicowanie ekspansji próbek i na zwiększenie niepewności oznaczenia stopnia reaktywności kruszywa. Oznaczenie zmian stężenia jonów  $\text{Na}^+$  w betonie w funkcji odległości od zewnętrznej powierzchni napotyka na znaczne trudności metodyczne; często stwierdzano

#### 4. Discussion

The results showed that the uncertainty in assessing the potential reactivity of coarse aggregates by the ASTM C1293 method (23) was resolved with negative results in the resistance of air-entrained concrete containing these aggregates to simulated service exposure conditions. Similar incompatibilities were observed in studies of German aggregates (8, 14), including graywacke and granodiorite aggregates. The reason for the observed incompatibility may be primarily due to the reactivity of the fine aggregate fraction – river sand, which can additively enlarge the damage to concrete specimens – increase the expansion of specimens and contribute to the reduction of elastic properties. The contribution of fine aggregate to concrete expansion associated with ASR reaction is sometimes marginalized, although the reactivity of fine aggregates is taken seriously in the AASHTO R 80-17 guidelines (25). It is noteworthy that the results of studies of the effect of reactive aggregate grain size on concrete expansion due to ASR indicate a similar role for the 0/2 mm and 2/4 mm fractions (26). Other reasons for the inconsistency of the above aggregate suitability assessment may be due to the methodological differences, including:

- 1) leaching of alkali from concrete with an increased content of up to  $5.25 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  during prolonged exposure to temperatures of  $38^\circ\text{C}$  and humidity  $> 95\% \text{ RH}$ ,
- 2) external exposure of NaCl solution and its penetration into the depths of the concrete, enhanced by the development of micro-cracks caused by significant changes in temperature and humidity.

The problem of leaching of alkali ions and reduction of hydroxyl ions concentration in the concrete pore liquid during testing in accordance with ASTM C1293 (23) has been analyzed and documented in the literature. According to Thomas (27), the differences can reach 30%, essentially affecting the variation in the expansion of samples and increasing the uncertainty in the determination of the aggregate reactivity degree. Determination of changes in the concentration of  $\text{Na}^+$  ions in concrete as a function of distance from the exposed surface has encountered significant methodological difficulties. Often only a small penetration to a depth of about 10-30 mm was found. With the use of laser induced breakdown spectroscopy [LIBS], penetration profiles of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions are known, reaching up to 80 mm deep into concrete exposed to NaCl solution during simulated service exposure conditions (28). An analysis of the chloride penetration profile (14) showed close similarities for cyclic tests with an external 3% NaCl solution and for drilled concrete pavements subjected to operational impacts with NaCl for de-icing over a period of 9 to 15 years. According to (6), chloride penetration initially limited to a depth of about 2 to 4 cm increases significantly as the micro-cracks in the concrete increase, also showed by a reduction in its resonance elastic modulus.

As noted, the mechanism that promotes the occurrence of the ASR reaction with the involvement of the external NaCl solution has not been recognized, so only the most important hypotheses in this regard can be presented here. Recent studies (28) suggest that the presence of NaCl has a direct effect on the rate of silica

jedynie niewielką penetrację na głębokość około 10-30 mm. Dzięki wykorzystaniu techniki spektroskopii laserowej LIBS [laser induced breakdown spectroscopy] znane są profile penetracji jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , sięgające do 80 mm w głąb betonu wystawionego na działanie roztworu  $\text{NaCl}$  podczas symulowanego oddziaływania klimatycznego (28). Analiza profilu penetracji chlorków (14) wykazała bliskie podobieństwo w przypadku cyklicznych badań z zewnętrznym udziałem 3% roztworu  $\text{NaCl}$  i w przypadku odwiertów z nawierzchni betonowych poddanych oddziaływaniom eksploatacyjnym z udziałem  $\text{NaCl}$  do odladzania w okresie od 9 do 15 lat. Według (6) penetracja chlorków początkowo ograniczona do głębokości około 2 do 4 cm znacznie wzrasta wraz ze zwiększeniem ilości mikrospektań betonu, odzwierciedlonych także zmniejszeniem jego modułu sprężystości.

Jak wspomniano, mechanizm promujący wystąpienie reakcji ASR przy udziale roztworu  $\text{NaCl}$  z zewnątrz nie został rozpoznany, dlatego można przedstawić tu jedynie najważniejsze hipotezy w tym zakresie. Najnowsze badania (28) sugerują, że obecność  $\text{NaCl}$  ma bezpośredni wpływ na szybkość rozpuszczania krzemionki, niezależnie od wpływu pH. Sugerowany mechanizm polega na tworzeniu kompleksów  $\equiv\text{SiO-Na}^+$  na powierzchni krzemionki, co skutkuje większą szybkością rozpuszczania krzemionki (29). Podobnie Zhang i Liu doszli do wniosku, że adsorpcja jonów metali alkalicznych w postaci  $\text{Na}^+$  na powierzchni krzemionki osłabia wiązanie Si-O i przyspiesza reakcję hydrolizy (30). Z uwagi na kluczowy udział  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w przebiegu reakcji ASR, polegający na uzupełnianiu jonów  $\text{OH}^-$ , które są zużywane podczas rozpuszczania krzemionki oraz dostarczaniu jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w celu utworzenia produktów ASR, stawiane są też hipotezy dotyczące portlandytu. Sugeruje się, że w przeciwieństwie do  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  nie obniża stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze porowym, a im wyższe stężenie  $\text{Ca}^{2+}$ , tym mniejsza dyfuzja rozpuszczonej krzemionki z ziaren kruszywa, co w konsekwencji skutkuje wyższymi ciśnieniami pęcznienia produktów reakcji ASR.

Zanotowana korelacja spadku rezonansowego modułu sprężystości z ekspansją betonu wskazuje na rosnący stopień jego uszkodzenia wskutek symulowania warunków eksploatacyjnych. Obserwowane pogorszenie właściwości sprężystych odpowiadają zmianom znanym z literatury. Największy spadek modułu sprężystości zanotowany w przypadku kruszywa granodiorytowego, co odpowiadało największemu wydłużeniu próbek betonu. Zastąpienie cementu CEM I cementem CEM II/A-V lub CEM II/B-S znacznie zmniejszyło spadek właściwości sprężystych betonu.

Korzystnych efektów zastąpienia cementu CEM I cementem z grupy CEM II można było oczekiwać na podstawie znanej z literatury przydatności popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego do hamowania reakcji ASR w betonie. Według Owsiak (31), rola aktywnych dodatków mineralnych polega na ograniczeniu przepuszczalności betonu, powodującym zmniejszenie efektywnych współczynników dyfuzji jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ; wiązaniu wodorotlenku wapnia w wyniku reakcji pucolanowej oraz równomiernym rozmieszczeniu wodorotlenku

dissolution, independent of the effect of pH. The suggested mechanism involves the formation of  $\equiv\text{SiO-Na}^+$  complexes on the silica surface, resulting in a higher silica dissolution rate (29). Similarly, Zhang and Liu (30) concluded that adsorption of alkali metal ions in the form of  $\text{Na}^+$  on the silica surface weakens the Si-O bond and accelerates the hydrolysis reaction. Considering role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the progression of the ASR reaction in replacing  $\text{OH}^-$  ions, which are being used up during silica dissolution, and providing  $\text{Ca}^{2+}$  ions to form ASR products, hypotheses about portlandite are also suggested. It is proposed that, unlike  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  does not reduce the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in the pore solution, and the higher the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ , the lower the diffusion of dissolved silica from the aggregate grains, resulting in higher expansion pressures of the ASR reaction products.

The observed correlation of the decrease in resonance elastic modulus with concrete expansion indicates an increasing degree of concrete damage due to the exposure to simulated service exposure conditions. The observed effects of reduction in elastic properties correspond to those known from the literature. The greatest decrease in resonance elastic modulus recorded for granodiorite aggregate which corresponded to the greatest expansion of concrete specimens. Replacing CEM I cement with CEM II/A-V or CEM II/B-S significantly reduced the decrease of elastic properties of concrete.

The positive effects of replacing CEM I cement with cement from the CEM II group could be expected based on the ability of silica fly ash and granulated blast furnace slag, known from the literature, to inhibit ASR reactions in concrete. According to Owsiak (31), the role of active mineral additives is to reduce the permeability of the concrete, resulting in a reduction in the effective diffusion coefficients of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, the binding of calcium hydroxide by pozzolanic reaction, and the homogeneous distribution of calcium hydroxide in the cement matrix. The degree of reduction of harmful expansion of concrete with  $\text{NaCl}$  was unknown. CEM II/A-V and CEM II/B-S cements were found to be rather moderately effective for the tested combinations of coarse aggregate and fine aggregate used in concrete subjected to simulated service impacts. Although the presence of the observed reactive minerals in the aggregates were moderate, the susceptibility of the concrete to expansion associated with the formation of ASR products appeared to be quite high. Only when using CEM II/A-V and both granite aggregates can the concrete be considered sufficiently resistant under E3 exposure conditions on expressways. According to the AASHTO R 80-17 guidelines, the content of silica fly ash and granulated blast furnace slag, at least 20% or 35%, respectively, should be sufficient to reduce the ASR response of moderately reactive aggregates. It is worth conducting further studies to determine the limiting content of silica fly ash and granulated blast furnace slag in cement sufficient to effectively inhibit the ASR reaction under external de-icing salts.

The practical meaning of the obtained test results concern the possibility of using the discussed methodology for predicting the durability of concrete in the situation of uncertain reactivity of local

wapnia w matrycy cementowej. Nieznany był stopień zmniejsza szkodliwej ekspansji betonu przy udziale NaCl. Jak stwierdzono, cementy CEM II/A-V i CEM II/B-S mają raczej umiarkowany wpływ w przypadku badanych kombinacji kruszywa grubego i kruszywa drobnego, zastosowanych w betonie poddanym symulowanym oddziaływaniom eksploatacyjnym. Chociaż udział minerałów reaktywnych w kruszywach był umiarkowany, podatność betonu na ekspansję związaną z tworzeniem się produktów ASR okazała się dość duża. Jedynie w przypadku stosowania CEM II/A-V i obu kruszyw granitowych można uznać wystarczającą odporność betonu w warunkach ekspozycji E3 na drogach ekspresowych. Według wytycznych AASHTO R 80-17 zawartość popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego, odpowiednio co najmniej 20% lub 35%, powinna być wystarczająca do ograniczenia reakcji ASR w przypadku kruszyw umiarkowanie reaktywnych. Warto przeprowadzić dalsze badania, aby wyznaczyć graniczną zawartość popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego w cemencie, wystarczającą do skutecznego zahamowania przebiegu reakcji ASR w warunkach zewnętrznego oddziaływania soli odladzających.

Praktyczne znaczenie uzyskanych wyników badań dotyczy możliwości zastosowania omówionej metody przewidywania trwałości betonu w sytuacji niepewnej reaktywności kruszywa lokalnego, rozpatrywanego jako możliwy składnik betonu nawierzchniowego. Taką sytuację tworzy umiarkowane występowanie reaktywnych faz krzemionki w kruszywach i ewentualne wyniki pomiaru ekspansji próbek bliskie granicy rozdzielającej kategorię reaktywności. Wykorzystując metodę PB/5/18 w ciągu około 6 miesięcy możliwe jest opracowanie i walidacja składu mieszanki betonowej pod kątem odporności na reakcję ASR w trudnych warunkach środowiskowych, odzwierciedlających oddziaływania na beton w silnie obciążonych nawierzchniach drogowych.

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań porowatego betonu, zawierającego kruszywo grube o niepewnej reaktywności alkalicznej, można sformułować następujące wnioski:

1. Badania betonu w symulowanych warunkach oddziaływania eksploatacyjnego w nawierzchniach drogowych przy zewnętrznym oddziaływaniu soli odladzającej wykazały znaczną ekspansję próbek, od 0,416 do 1,119 mm/m. Występowanie ekspansji była związana również z pogorszeniem właściwości sprężystych sięgających 12,5% i wynikała ze zróżnicowania mineralogicznego kruszyw, w tym zawartości reaktywnych form krzemionki.
2. Stwierdzona skłonność do ekspansji wiązała się z obecnością produktów reakcji alkalia-krzemionka o typowym składzie. Żel krzemianu wapniowo-sodowo-potasowego wypełniał rysy i puste pory powietrzne. Spękania wypełnione produktami reakcji stwierdzono zarówno w kruszywie drobnym, jak i grubym oraz w matrycy cementowej.

aggregate, considered as a possible component of pavement concrete. Such a situation is created by the moderate occurrence of reactive siliceous phases in the aggregates and the possible results of measuring the expansion of specimens close to the limit separating the reactivity category. Using the PB/5/18 methodology, in about 6 months it is possible to develop and validate a concrete mix composition for ASR reactivity under severe environmental conditions reflecting impacts on concrete in heavily loaded road pavements.

## 5. Conclusions

Based on the tests of air-entrained concrete containing coarse aggregate of uncertain alkaline reactivity category, the following conclusions can be made:

1. Testing of concrete specimens under simulated service exposure conditions on road pavements with external exposure to de-icing salt showed significant expansion of specimens, from 0.416 to 1.119 mm/m. The susceptibility to expansion was also associated with a reduction in elastic properties reaching 12.5% and was due to the mineralogical variation of the aggregates, including the presence of reactive forms of silica.
2. The observed tendency to expansion was associated with the presence of alkali-silica reaction products of characteristic composition. Calcium-sodium-potassium silicate gel filled cracks and empty air pores. Cracks filled with the reaction products were observed in both fine and coarse aggregate and in the cement matrix.
3. Replacing Portland cement CEM I with CEM II/A-V 42.5 N and CEM II/B-S 42.5 N significantly reduces expansion by 63% and 41%, respectively. At the same time, the stability of elastic properties is improved - the decrease in resonance elastic modulus does not exceed 7%.
4. It was found that in concrete with fly ash cement, where the air content was lower by about 1-2%, and the compressive strength of concrete was higher by 25 MPa on average, the expansion of concrete was lower by 41% on average, and the resonance elastic modulus was higher by 24% on average.
5. The external exposure to the de-icing salt resulted in the formation of ettringite and Friedel's salt in the outer zone of the specimen in contact with the environment, i.e. NaCl solution. Ettringite completely or partially filled the air pores, while Friedel's salt was detected in the cement matrix.

## Acknowledgments

The research was supported by the Project "Alkali-Aggregate Reactivity of Domestic Aggregates" [RID-I-37] funded by the National Centre for Research and Development [NCBiR] and the General Directorate for National Roads and Highways [GDDKiA] in Poland. Authors express their thanks to prof. Daria Józwiak-Niedźwiedzka for support in SEM microscopic analysis.

3. Zastąpienie cementu portlandzkiego cementem popiołowym CEM II/A-V 42,5 N i cementem żuźlowym CEM II/B-S 42,5 N znacznie zmniejsza ekspansję, odpowiednio o 63% i 41%. Jednocześnie poprawia się występowanie właściwości sprężystych – spadek modułu sprężystości nie przekracza 7%.
4. Stwierdzono, że w betonie z cementem popiołowym, w którym zawartość powietrza była mniejsza o około 1-2%, a wytrzymałość betonu na ściskanie większa średnio o 25 MPa, ekspansja betonu była mniejsza średnio o 41%, a moduł sprężystości większy średnio o 24%.
5. Oddziaływanie soli odladzającej w matrycy cementowej spowodowało powstanie ettringitu oraz soli Friedla, mającej kontakt z roztworem NaCl. Ettringit całkowicie lub częściowo wypełniał pory, natomiast sól Friedla występowała w matrycy cementowej.

## Podziękowania

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Generalną Dyрекcję Dróg Krajowych i Autostrad, w ramach Wspólnego Projektu RID-I/37 „Rozwój Innowacji Drogowych” w obszarze zagadnienia pt.: „Reaktywność alkaliczna krajowych kruszyw”. Autorzy wyrażają podziękowanie dr hab. Darii Józwiak-Niedźwiedzkiej, prof. IPPT PAN, za współpracę w zakresie analizy mikroskopowej SEM.

## Literatura / References

1. A. Glinicki, M.A. Glinicki, Quality assurance methods applied for exposed-aggregate concrete pavement construction. 12th International Conference on Concrete Pavements, 2021-09-27/10-01, Minneapolis, USA, 82-89 (2021). <https://doi.org/10.33593/mczou3b4>
2. PN-EN 206+A2:2021-08 Beton - Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność
3. PN-B-06265:2022-08 Beton - Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność - Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08
4. CEN/TR 16349:2012 Framework for a specification on the avoidance of a damaging Alkali-Silica Reaction (ASR) in concrete (2012)
5. R. Prondziona, J.J. Timothy, F. Weise, E. Krütt, R. Breitenbücher, G. Meschke, M. Hofmann, Degradation in concrete structures due to cyclic loading and its effect on transport processes - Experiments and modeling. *Struct. Concrete*, **18**, 4, 519-527 (2017). <https://doi.org/10.1002/suco.201600180>
6. R. Breitenbücher, R. Prondziona, Sustainability of concrete pavements considering traffic and de-icing agents. *Acta Polytechnica CTU Proceedings*, **33**, 45-51 (2022). <https://doi.org/10.14311/APP.2022.33.0045>
7. T. Katayama, M. Tagami, Y. Sarai, S. Izumi, T. Hira, Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan. *Mater. Charact.* **53**, 2-4, 105-122 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.matchar.2004.07.003>
8. C. Giebson, K. Seyfarth, H.M. Ludwig, Influence of sodium chloride on ASR in highway pavement concrete. In: H.M. Bernardes, N.P. Hasparyk, eds. 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, 3-7 July 2016, Sao Paulo, Brazil (2016)
9. I. Fernandes, Ö. Andiç-Çakir, C. Giebson, K. Seyfarth, Mainland Europe, Turkey and Cyprus, In: *Alkali-Aggregate Reaction in Concrete: A World Review*. Edited by I. Sims, A.B. Poole, CRC Press, London, 321-432, 2017.
10. J. Stark, K. Seyfarth, Assessment of Specific Pavement Concrete Mixtures by Using an ASR Performance-Test. *Proceedings, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, 16-20 June 2008, Trondheim, Norway (2008)
11. Ł. Kotwica, K. Florek, Wpływ soli litu na reakcję krzemionki ze związkami sodu w zaprawach z cementu glinowego poddanych korozji w roztworach środków odladzających. *Cem. Wapno Beton*, **24**, 1, 65-67 (2019). <https://doi.org/10.32047/CWB.2019.24.1.056>
12. Z. Owsiak, J. Zapała, P. Czapiak, Rozpoznanie przyczyn reakcji kruszywa żwirowego z alkaliami w betonie. *Cem. Wapno Beton*, **17**, 3, 149-154 (2012)
13. W. Kurdowski, D. Pakłos, Zastosowanie CEM I 52,5 R-NA do produkcji podkładów strunobetonowych. *Konferencja Dni Betonu, Tradycja i nowoczesność*, 11-13.10.2010, Wisła (2010)
14. C. Müller, I. Borchers, E. Eickschen, Experience with ASR test methods: advice on obtaining practical evaluation criteria for performance testing and aggregate testing. *Cem. Int.* **11**, 3, 86-93 (2013)
15. Procedura Badawcza GDDKiA PB/5/18 Określenie potencjalnej reaktywności mieszaniny kruszyw mineralnych w betonie w warunkach cyklicznego oddziaływania temperatury 60°C i zewnętrznego dostępu alkaliów. GDDKiA (2019). <https://www.gov.pl/web/gddkia/reaktywnosc-kruszyw>
16. PN-EN 12620+A1:2010 Kruszywa do betonu
17. Warunki wykonania i odbioru robót budowlanych. D-05.03.04 v02, Nawierzchnia z betonu cementowego (dokument wzorcowy). Generalna Dyrekcja Dróg Krajowych i Autostrad (2019)
18. PN-EN 197-1:2012 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
19. Procedura Badawcza GDDKiA PB/2/18 Instrukcja badania reaktywności kruszyw w temperaturze 38°C według ASTM C1293/RILEM AAR-3. GDDKiA (2019). <https://www.gov.pl/web/gddkia/reaktywnosc-kruszyw>
20. Procedura Badawcza GDDKiA PB/1/18 Instrukcja badania reaktywności kruszyw metodą przyspieszoną w 1 M roztworze NaOH w temperaturze 80°C. GDDKiA (2019). <https://www.gov.pl/web/gddkia/reaktywnosc-kruszyw>
21. D. Józwiak-Niedźwiedzka, A. Antolik, K. Dziedzic, P. Lisowski, Potencjalna reaktywność alkaliczna piasku z krajowych złóż. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **21**, 3, 253-271 (2022). <https://doi.org/10.7409/rabdim.022.015>
22. Wytyczne techniczne klasyfikacji kruszyw krajowych i zapobiegania reakcji alkalicznej w betonie stosowanym w nawierzchniach dróg i drogowych obiektach inżynierskich. GDDKiA (2019). <https://www.gov.pl/web/gddkia/reaktywnosc-kruszyw>
23. ASTM C1293, Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction. ASTM International
24. M.A. Glinicki, K. Bogusz, D. Józwiak-Niedźwiedzka, M. Dąbrowski, ASR performance of concrete at external alkali supply - effects of aggregate mixtures and blended cement. *Int. J. Pavement Eng.* **4**, 1 (2023). <https://doi.org/10.1080/10298436.2023.2171038>
25. AASHTO R 80-17, Standard Practice for Determining the Reactivity of Concrete Aggregates and Selecting Appropriate Measures for Preventing Deleterious Expansion in New Concrete Construction. Standard by American Association of State and Highway Transportation Officials (2021)
26. C.F. Dunant, K.L. Scrivener, Effects of aggregate size on alkali-silica-reaction induced expansion. *Cement Concrete Res.* **42**, 6, 745-751 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.02.012>

27. M.D.A. Thomas, B. Fournier, K. Folliard, J. Ideker, M. Shehata, Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete. *Cement Concrete Res.* **36**, 10, 1842-1856 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.01.014>
28. C. Giebson, K. Volland, H.M. Ludwig, B. Meng, Alkali-silica reaction performance testing of concrete considering external alkalis and preexisting microcracks. *Struct. Concrete*, **18**, 528-538 (2017). <https://doi.org/10.1002/suco.201600173>
29. P.M. Dove, S.F. Elston, Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **56**, 12, 4147-4156 (1992). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90257-J](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90257-J)
30. S. Zhang, Y. Liu, Molecular-level mechanisms of quartz dissolution under neutral and alkaline conditions in the presence of electrolytes. *Geochem. J.* **48**, 2, 189-205 (2014). <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0298>
31. Z. Owsiak, P. Czapik, Zbadanie wpływu dodatku clinoptilolitu na zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym. *Cem. Wapno Beton*, **19**, 3, 152-157 (2014)