

Wpływ spoiwa zawierającego klinoptilolit na odporność zapraw na korozję siarczanową

Effect of binder containing clinoptilolite on resistance of mortars to sulphate attack

Słowa kluczowe: korozja siarczanowa, cement portlandzki, klinoptilolit naturalny

Key words: sulphate attack, Portland cement, natural clinoptilolite

1. Wprowadzenie

Zeolity naturalne są od dawna stosowane w różnych gałęziach przemysłu, między innymi w katalizie, ochronie środowiska – jako sorbenty, w rolnictwie – w nawozach, a także w życiu codziennym jako składniki środków piorących (1-3). W ostatnim dwudziestoleciu zaczęto brać pod uwagę możliwość ich stosowania w budownictwie. Przedmiotem licznych badań stał się klinoptilolit - zeolit pospolicie występujący w skorupie ziemskiej (4-6). Tematyka badawcza dotyczyła między innymi wymiany jonowej i właściwości pucolanowych tego zeolitu (7-9), jak również wpływu tego dodatku mineralnego na wytrzymałość zapraw (10-12). Stosunkowo niedawno pojawiły się publikacje dotyczące wpływu klinoptilolitu na proces hydratacji cementu (13-15) oraz odporności cementu portlandzkiego na agresję siarczanową (16-18).

Powszechnie wiadomo, że dużą odporność na korozję siarczanową wykazują cementy z małą zawartością C_3A oraz zawierające dodatki mineralne, a przede wszystkim popioły lotne (CEM II/B-V), pył krzemionkowy (CEM II/A-D) i granulowany żużel wielkopiecowy (CEM III) (19). Korozja siarczanowa polega na tworzeniu ekspansywnych faz: ettringitu i gipsu w zhydratyzowanym zaczynie, w wyniku reakcji jonów siarczanowych z uwodnionymi glinianami wapnia i wodorotlenkiem wapnia (20). Może również dotyczyć utraty właściwości wiążących przez fazę C-S-H, w wyniku jej przekształcenia w thaumasyt (21). Warunkiem powstawania tego ostatniego jest dostępność jonów węglanowych, siarczanowych i krzemianowych, duża wilgotność betonu i temperatura mniejsza od $15^{\circ}C$ (22-24).

Autorzy podjęli w pracy próbę oceny wpływu zeolitu na zmniejszenie zagrożenia korozją siarczanową zapraw cementowych na podstawie obserwacji mikrostruktury, składu

1. Introduction

Natural zeolites have a long application history in various fields of the industry, including catalysis, environment protection – as sorbents, in agriculture – in fertilizers, as well as in daily life as for example ingredients in detergents (1-3). In the last two decades, the possibility of zeolite use in building material technology started to be considered. The subject of numerous studies has become a clinoptilolite – zeolite commonly occurring in the earth's crust (4-6). Research topics have been related with ion exchange and pozzolanic activity of zeolite (7-9), as well as the influence of this mineral additive on the compressive strength of mortars (10-12). Recently, papers devoted to the influence of clinoptilolite on the process of cement hydration (13-15) and resistance of Portland cement to sulphate attack have been published (16-18).

It is well known, that cements with low content of C_3A and containing mineral additives such as: fly ash (CEM II/B-V), silica fume (CEM II/A-D) and ground granulated blast furnace slag (CEM III), have a high resistance to sulphate corrosion (19). Sulphate corrosion involves the formation of two expansive phases ettringite and gypsum, as a result of reaction of sulphate ions with hydrated calcium aluminates and calcium hydroxide, which are present in hydrated cement paste (20). It may also involve the loss of the binding properties by C-S-H phase, as a result of its transformation in the thaumasite (21). Availability of carbonate, sulphate and silicate ions, large concrete humidity and the temperature below $15^{\circ}C$, are the conditions for the thaumasite formation (22-24).

In this paper authors tried to assess the effect of ground zeolite on the resistance to sulphate corrosion in cement mortars - based on observation of the microstructure, phase composition and strength of cement mortars and pastes, wherein 25% and 40% of cement, were replaced by zeolite.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I ZEOLITU, % MAS.

THE CHEMICAL COMPOSITION OF BINDER COMPONENTS, MASS %

Składnik / Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	
Ilość / Amount, %										
	cement	20,1	4,4	64,0	2,7	0,9	0,2	2,2	1,1	3,1
	zeolit / zeolite	68,2	12,3	2,9	0,9	2,8	0,8	1,3	0,2	NO

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY SKŁADNIKÓW SPOIWA

PHASE COMPOSITION OF BINDER INGREDIENTS

Faza / Compound	Skład fazowy klinkieru cementowego* hase composition of Portland clinker*				Skład mineralny zeolitu** Phase composition of zeolite**				
	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ F	klinoptilolit clinoptilolite	krystobalit clinoptilolite	mika mica	plagioklaz plagioclase	kwarc quartz
Ilość / Amount, %	65	16	8	4	84	8	4	3	ślady traces

* obliczony metodą Bogue'a / according to Bogue,

** oznaczony rentgenograficznie / Rietveld analysis.

fazowego i wytrzymałości zapraw ze spoiwa, w którym 25% i 40% cementu zastąpiono zeolitem.

2. Materiały

Do badań zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I 42,5R i klinoptilolit naturalny. Skład chemiczny i fazowy składników spoiwa podano w tablicach 1 i 2.

Stosowany cement CEM I nie jest odporny na siarczany, a jak podano w tablicy 2, zawartość C₃A wynosi około 8%. Rozdrobnienie zeolitu, którym zastępowano cement, było znaczne; 90% ziaren należało do frakcji mniejszej od 30 μm.

Sporządzono zaprawy normowe, zawierające 450 g spoiwa i 1350 g piasku normowego oraz 225 ml wody. Zaprawa oznaczona 0 zawierała sam cement, a w zaprawie A zastąpiono 25% cementu zeolitem, natomiast w zaprawie B 40%. Z uwagi na dużą wodożądność zeolitu w celu uzyskania tej samej konsystencji w zaprawie A zwiększono w/s do 0,60, a w przypadku „B” w/s = 0,65.

Roztwór siarczany sodu sporządzono rozpuszczając 16 g Na₂SO₄ cz.d.a. w litrze wody destylowanej.

3. Badanie mikrostruktury zapraw metodą elektronowej mikroskopii skaningowej

Na rysunkach 1 i 2 pokazano mikrostrukturę zapraw po roku dojrzewania w wodzie oraz w roztworze siarczany sodu. Próbkę, z której przygotowano preparaty do badań mikroskopowych, pobierano w pobliżu powierzchni bele-

2. Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42,5R and natural clinoptilolite were used in experiments. Chemical and phase composition of the binder components are shown in Tables 1 and 2.

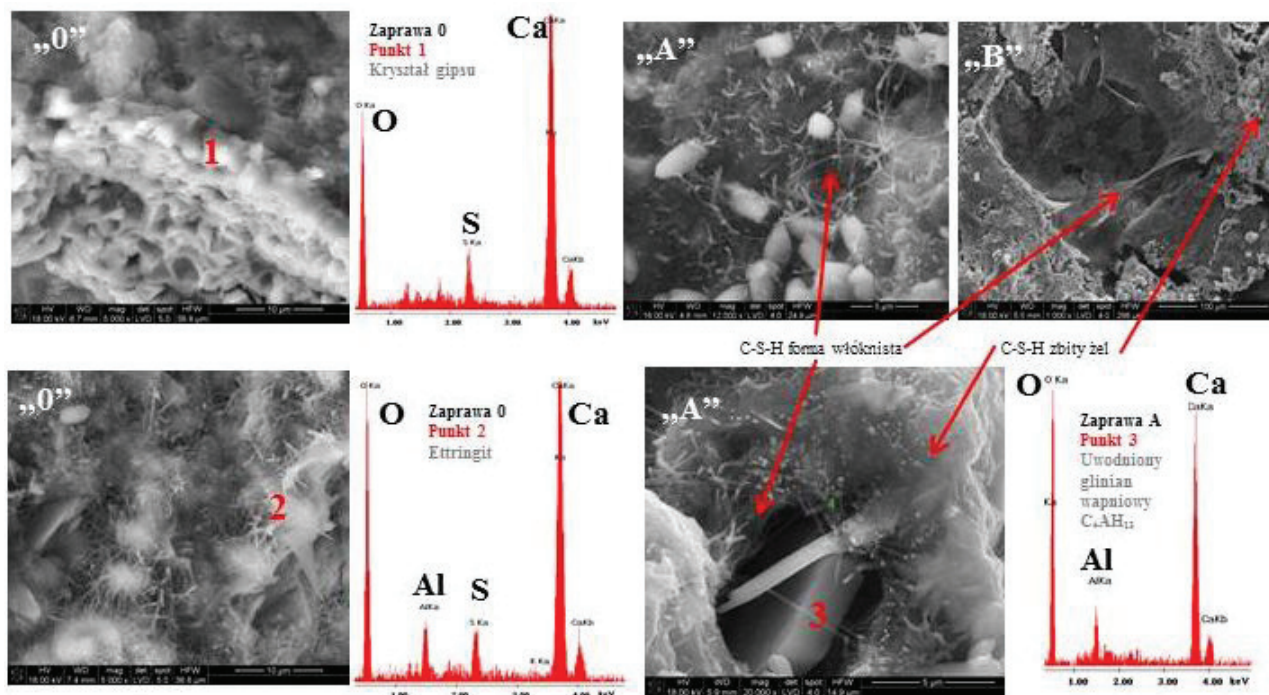
As it is shown in Table 1, cement CEM I is containing about 8% of C₃A, is not resistant to sulphates. Cement was partially replaced by zeolite, which fineness is corresponding to 90% of grains under 30 μm.

Mortars containing 450g of binder, 1350g of sand and 225ml of water were prepared. To mortar designated “0” no clinoptilolite was added, whereas in the “A” and “B” mortars, part of cement was replaced by 25% and 40% of zeolite respectively. Due to the high water demand of the zeolite in order to assure the same consistency of all mortars, w/c in the mortar “A” was increased to 0.60, and in the case of mortar “B” w/c = 0.65.

Sodium sulphate solution was prepared by dissolving 16 g of Na₂SO₄ (pure for analysis) in litre of distilled water.

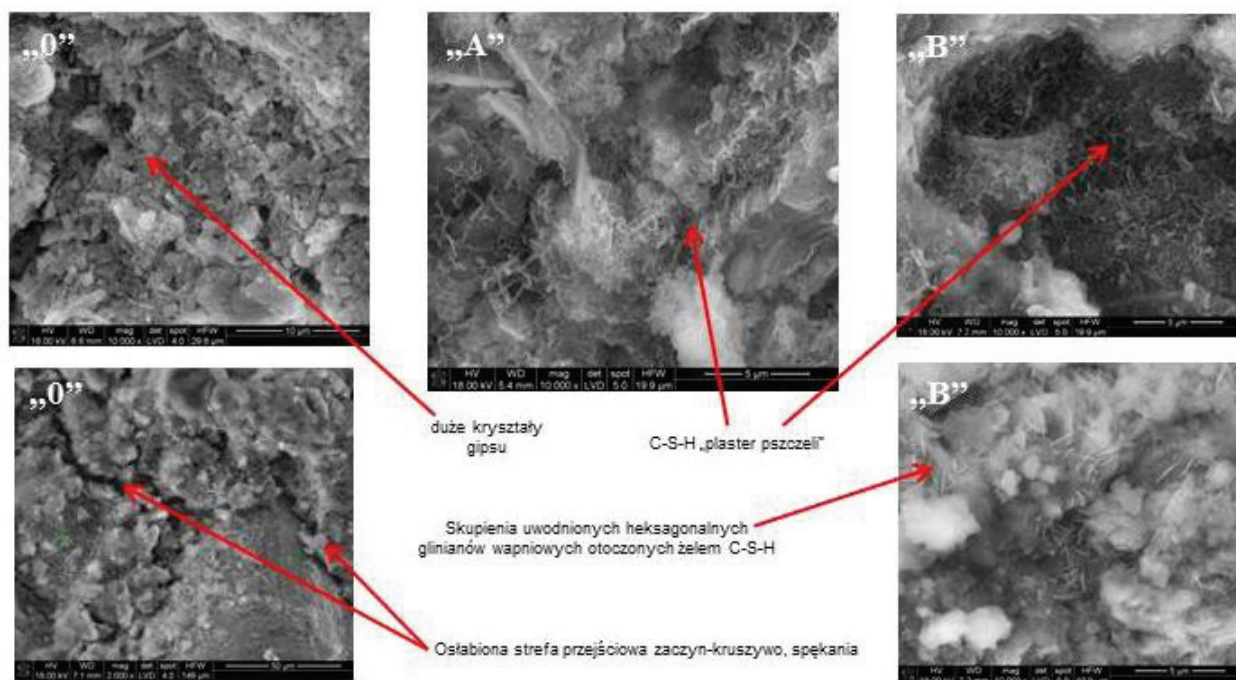
3. Observation of mortar microstructure using scanning electron microscopy

Microstructure of cement mortars after one year in water and in sodium sulphate solution curing, is shown in Figs. 1 and 2. Samples used for microscopic observation, were collected near the surface of the bars. The microstructure of samples stored in water was typical, and in the case of mortar “0”, C-S-H phase, portlandite and a low content of ettringite was found. In mortar samples A and B with zeolite additive, portlandite have not been found, while an increase in content of dense C-S-H gel was noted. It was undoubtedly related to the pozzolanic properties of clinoptilolite.



Rys. 1. Mikrostruktura zapraw po roku przechowywania w wodzie

Fig. 1. Micrographs of the mortars microstructure after 1 year of curing in water



Rys. 2. Mikrostruktura zapraw po roku przechowywania w roztworze siarczanu sodu

Fig. 2. Micrographs of the mortars microstructure after 1 year of curing in Na_2SO_4 solution; "0" large gypsum crystals, down microcracks, "A" and "B" honeycomb C-S-H morphology.

czek. Mikrostruktura próbek przechowywanych w wodzie była typowa, przy czym w przypadku zaprawy 0, obok fazy C-S-H stwierdzono portlandyt oraz niewielkie ilości ettringitu. W próbkach zapraw A i B z dodatkiem zeolitu nie występował portlandyt, natomiast zaznaczył się wzrost udziału zbitego żelu C-S-H. Było to niewątpliwie związane z pucolanowymi właściwościami

The presence of crystals of hydrated calcium aluminate C_4AH_{13} in macropores, was also found.

Gypsum crystals, of typical morphology, and numerous rod crystals of ettringite, in the mortar "0" stored in the solution of sodium sulphate was found. The presence of gypsum rich zone is typical for the outer area of bars, at high sulphate ions concentration, and

klinoptilolitu. Stwierdzono także występowanie w makroporach kryształów uwodnionego glinianu wapnia C_4AH_{13} .

W preparatach z zaprawy 0 przechowywanych w roztworze siarczanu sodu stwierdzono kryształy gipsu, o typowej morfologii oraz liczne pręcikowate kryształy ettringitu. Występowanie strefy bogatej w gips jest typowe dla obszaru zewnętrznego beleczek o dużym stężeniu jonów siarczanowych i jednocześnie mniejszym pH, w której zwykle występują mikrospękania, pokazane na rysunku 2. Piszą o tym Gollob i Taylor (25). W preparatach z zapraw A i B przechowywanych w roztworze Na_2SO_4 dominującą fazą jest zbity żel C-S-H, który występuje także w formie plastra pszczelego. Ponadto występują płytki o pokroju heksagonalnym uwodnionego glinianu wapnia, przeważnie otoczone zbitym żelem C-S-H.

4. Wytrzymałość zapraw dojrzewających w wodzie i w roztworze Na_2SO_4

Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych oznaczano zgodnie z normą PN-EN 166-1. Ponadto dla zapraw przechowywanych w roztworze siarczanu sodu obliczono wskaźniki odporności korozyjnej. Wyniki pomiarów podano w tablicy 3.

Pomiar wytrzymałości na ściskanie zapraw potwierdził brak odporności zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego bez dodatku zeolitu, co spowodowało znaczny spadek wytrzymałości po rocznym przechowywaniu próbek w roztworze siarczanu sodu. Obserwacje próbek pod mikroskopem elektronowym wykazały także spękania próbek [rysunek 2]. Natomiast spadek wytrzymałości zapraw zawierających dodatek zeolitu był nieznaczny, pomimo dużego w/c, a obliczony wskaźnik odporności korozyjnej bliski jedności.

5. Badania składu fazowego stwardniałych zaczynów w środowisku korozyjnym

Skład fazowy zaczynów ze spoiwa, w którym część cementu zastąpiono zmielonym klinoptilolitem, oszacowano na podstawie krzywych uzyskanych za pomocą termicznej analizy różnicowej. Krzywe te pokazano na rysunku 3. Zaczyn „0”, zawierał niespodziewanie dużo wodorotlenku wapnia, a także ettringitu oraz gipsu. Tej ostatniej fazy należało oczekiwać. Na uwagę zasługuje brak $Ca(OH)_2$ w zaczynach z zeolitem i większy udział fazy C-S-H. Z ba-

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 365 DNIACH, MPa I WSKAŹNIKI ODPORNOŚCI.

COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS AFTER 365 DAYS, MPa, AND THEIR INDEX OF CORROSION RESISTANCE.

Zaprawa / Mortar	Warunki dojrzewania / Curing conditions		w/s	Index $I_{cor} = R_{sulfate} / R_{water}$
	woda / water	Na_2SO_4		
0	67,3±1,44	38,6±0,48	0,5	0,57
A	55,7±1,32	52,1±1,74	0,6	0,94
B	48,0±0,55	46,7±0,56	0,65	0,97

lower pH at the same time, where microcracks normally occurs. It is shown in Fig. 2. Gollob and Taylor (22) describe these areas exactly. In the „A” and „B” mortars, stored in Na_2SO_4 solution, the dominant phase was compacted C-S-H gel, which had also the honeycomb morphology. Moreover, plates of hydrated hexagonal calcium aluminate, usually surrounded by the compacted C-S-H gel, were observed.

4. Compressive strength of mortars stored in the Na_2SO_4 solution

The compressive strength of cement mortars was determined according to PN-EN 196-1. Furthermore, the index of corrosion resistance for mortars stored in a solution of sodium sulphate, was calculated. The results are shown in Table 3.

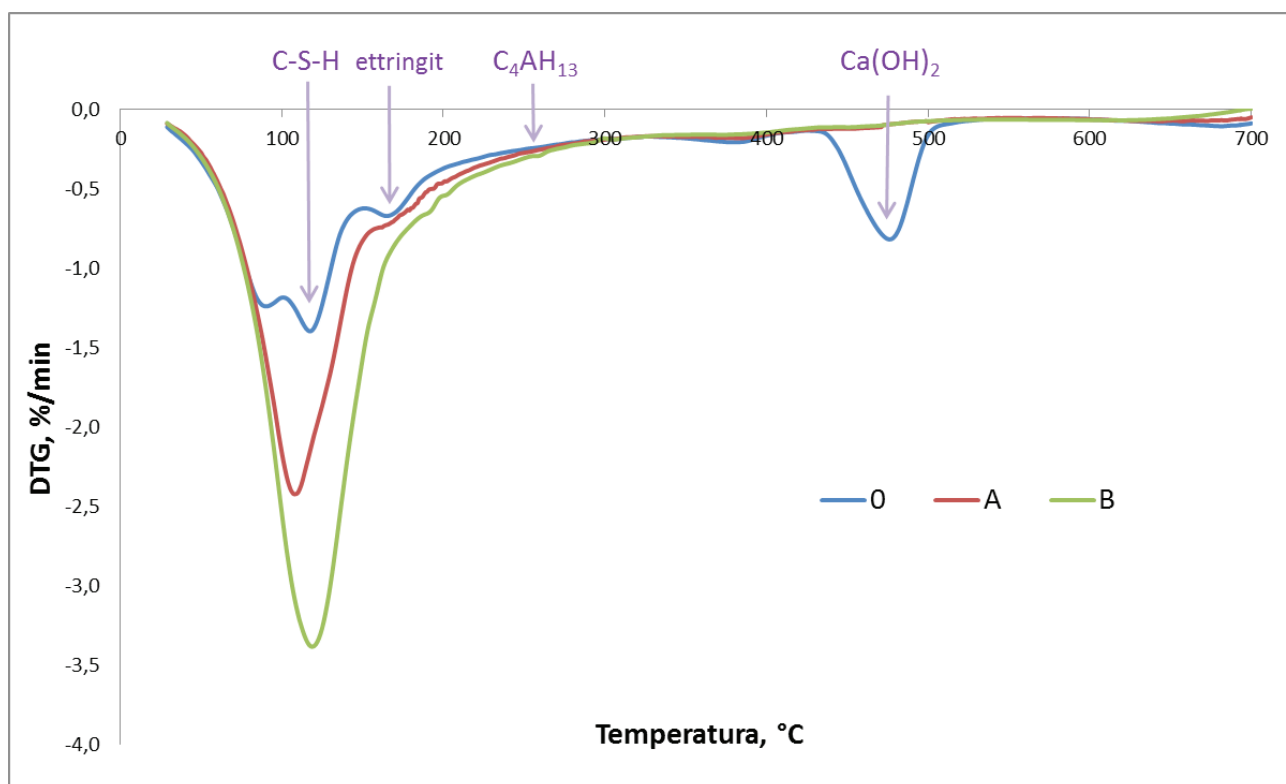
Compressive strength results were confirming the lack of resistance to sulphate attack of the mortars of Portland cement without zeolite addition, which resulted in a significant decrease of compressive strength of samples, after one-year of storage in a sodium sulphate solution. Observations of the samples under SEM revealed also the microcracks formation in samples [Fig. 2]. However, the decrease in the strength of mortars containing zeolite additive was low, despite higher water/cement ratio. Calculated index of corrosion resistance was close to unity.

5. Phase composition of hardened cement pastes in a corrosive environment

Phase composition of pastes prepared with the binder, in which part of cement was replaced by ground clinoptilolite, was estimated using DTA analysis. Thermal curves are shown in Fig. 3. Paste “0” contained unexpectedly high content of calcium hydroxide, gypsum and ettringite. The later phase was to be expected. The lack of $Ca(OH)_2$ in the paste with zeolite and the larger content of C-S-H are noteworthy. X-ray measurements, which are not presented in the paper, showed, that pastes of cement without zeolite contained significant amounts of ettringite, as compared to the pastes containing this additive.

6. Conclusions

The results of experiments allow to draw the following conclusions:



Rys. 3. Krzywe termiczne DTG zaczynów cementowych po rocznej ekspozycji w roztworze siarczanu sodu

Fig. 3. DTG curves of cement pastes after 1 year of exposure in calcium sulfate solution

dań rentgenowskich, których nie pokazano, wynika, że zaczyny wykonane z cementu CEM I zawierały znaczne ilości ettringitu, w porównaniu do zaczynów zawierających zeolit.

6. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Dodatek klinoptilolitu spowodował wzrost odporności zapraw na korozję siarczanową. Powodem tego może być aktywność pucolanowa klinoptilolitu.
- Zmniejszona zawartość wodorotlenku wapnia w zaprawach z klinoptilolitem może być uznana za jedną z przyczyn zwiększonej odporności na korozję siarczanową.
- Powstawanie gipsu i ettringitu w zaczynie kontrolnym zostało potwierdzone przez pomiary DTA. W przypadku zaczynów z klinoptilolitem nie stwierdzono obecności gipsu ani ettringitu. Pomiary DTA wykazały zwiększoną ilość fazy C-S-H i brak wodorotlenku wapnia w zaczynach z klinoptilolitem w porównaniu z zaczynem kontrolnym.

Podziękowania

Artykuł jest wynikiem badań przeprowadzonych w Katedrze Materiałów Budowlanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w ramach działalności

- Addition of clinoptilolite resulted in increased sulphate resistance of mortars. Possible reason for that may be pozzolanic activity of natural zeolite.
- Decreased amount of portlandite in clinoptilolite modified mortars may be identified as one of sulphate corrosion limiting factors.
- Formation of gypsum and ettringite in reference paste was confirmed by DTA measurements. In case of clinoptilolite pastes no gypsum nor ettringite was found. DTA measurements showed larger amounts of C-S-H and lack of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pastes with clinoptilolite addition comparing to reference paste of Portland cement only.

Acknowledgments

This article is the result of research conducted in the AGH University, on the Faculty of Materials Science and Ceramics, in the Department of Building Material Technology, within the framework of scientific and research activities No. 13.13.160.860, concerning cooperation with JFE Engineering Europe GmbH.

naukowo-badawczej nr 13.13.160.860, dot. współpracy z firmą JFE Engineering Europe GmbH.

Literatura / References

1. M. Król, „Wybrane właściwości zeolitów i smektytów naturalnych i ich potencjalne zastosowania” PhD thesis, AGH University of Science and Technology, Kraków 2011.
2. EREM® company website, <http://erem.com.pl/zeolity>
3. D. Różycka, M. Stechman, „Krystaliczne warstwowe krzemiany sodu - właściwości, otrzymywanie i zastosowanie” *Chemik* **1**, 8–13 (1997)
4. D. Jana, “A new look to an old pozzolan – Clinoptilolite – A promising pozzolan in concrete” Proc of the 29th ICMA Conference on Cement Microscopy, Quebec City, PQ, Canada 2007, West Chester: Curran Associates Inc., 168-206.
5. G. Bundyra-Oracz, D. Siemaszko-Lotkowska, „Zeolit – dodatek pucolanowy do betonu” *Budownictwo Technologie Architektura*, **52** 72-74 (2010)
6. B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova, Y. Hristov, “Synthetic zeolites and their industrial and environmental applications review” Proc. of Int Conf “Economics and Society development on the Base of Knowledge” Stara Zagora, 2009, vol. IV, 1-5
7. R. Snellings, G. Mertens, S. Hertsens, J. Elsen, The zeolite–lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Micropor Mesopor Mat*, **126**, 2009, 40–49.
8. B. Uzal, L. Turanlı, H. Yücel, M.C. Göncüoğlu, A. Çulfaz, “Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan” *Cem. Concr. Res.*, **40**, 398–404 (2010).
9. S. Chang-Seon, K. Young-Su, “Evaluation of West Texas natural zeolite as an alternative of ASTM Class F fly ash” *Constr. Build. Mat.*, **47**, 389-396 (2013)
10. E. Vejmelková, D. Koňáková, T. Kulovaná, M. Keppert, J. Žumár, P. Rovnaníková, Z. Keršner, M. Sedlmajer, R. Černý, “Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance” *Cem. Concr. Comp.*, **55**, 259–267 (2015)
11. W. Brylicki, J. Małolepszy, J. Stryczek, R. Wiśniowski, Ł. Kotwica “Effects of modification of alkali activated slag cementing slurries with natural clinoptilolite” *Mineral Resources Management*, **25**, 61-76 (2009)
12. P. Czapiak, Wpływ dodatku zeolitu na przebieg reakcji alkalia-krzemionka w betonie, PhD thesis, Kielce Technical University, Kielce 2015
13. J. Małolepszy, E. Grabowska, „Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych” *Budownictwo i Architektura*, **12**, 185-192 (2013)
14. S.C. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Z.S. Lin, “A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes” *Constr. Build. Mater.*, **13**, 427–432 (1999)
15. E. Grabowska, “Effect of zeolite on the binding of sulfate ions in lime-cement composites” *Logistyka*, **4**, 144-151 (2013)
16. J. Małolepszy, E. Grabowska, “Sulphate Attack Resistance of Cement with Zeolite Additive” *Procedia Eng*, **108**, 170–176 (2015)
17. C. Karakurt, I.B. Topçu, “Effect of blended cements with natural zeolite and industrial by-products on rebar corrosion and high temperature resistance of concrete” *Constr. Build. Mater.*, **35**, 906–911 (2012)
18. P. V. Krivenko, S.G. Guziy, “Aluminosilicate coatings with enhanced heat- and corrosion resistance” *Appl. Clay Sci.*, **73**, 65–70 (2013)
19. S. Chłędzyński, „Ocena odporności na agresję siarczanową nowych rodzajów cementów w świetle nowelizowanych polskich norm cementowych PN-EN”, PhD thesis, AGH University of Science and Technology, Kraków 2000
20. S. Chłędzyński, A. Garbacik, „Cementy wieloskładnikowe w budownictwie”, *Polski Cement*, Kraków 2008
21. A. Boutiba, R. Chaid, L. Molez, R. Jauberthie, “Resistant to sulphate attack of high performance fibre concrete with the addition of slag” *Cement Wapno Beton*, **82**, 295-303 (2015)
22. J. Bensted, “Thaumasite – Part 1: The route to current understanding” *Cement Wapno Beton*, **74**, 165-178 (2007).
23. R. Mróz R., „Warunki tworzenia taumazytu ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) w stwardniałym zaczynie cementowym”, PhD Thesis, AGH University of Science and Technology, Kraków 2005
24. H.Y. Ghorab, .M.R. Mabrouk, D. Herfort, Y.A. Osman, “Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7 C “ *Cement Wapno Beton*, **81**, 252-261 (2014)
25. Gollob R.S., Taylor H.F.W., “Sulfate attack on hardened cement paste” *Cem. Concr. Res.*, **24**, 735-742 (1994).