

## **Wpływ zeolitu poddanego wymianie jonowej z chlorkiem amonu na reakcję wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem żwirowym**

## **Effect of zeolite exposed to ion-exchange with ammonium chloride on reaction of sodium and potassium hydroxides with gravel aggregate**

### **1. Wstęp**

Zeolity to grupa glinokrzemianów o charakterystycznej, luźnej strukturze, w której występują duże puste przestrzenie oraz kanały, czyniące z nich nanoporowy materiał, o bardzo dużej powierzchni wewnętrznej. Zeolity mają w związku z tym zdolność do wymiany jonowej sięgającej do 700 milliequivalenta na 100 g (1). Zeolit zastosowany jako dodatek mineralny zwiększa odporność betonu na degradację wywoływaną reakcją wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem (2-7). Absorbuje on jony sodu i potasu, zmniejsza ich stężenie w roztworze w porach betonu, co znacznie ogranicza możliwość ich reakcji z kruszywem (3, 8-10). Zeolity, które jak wiadomo mają właściwości pucolanowe, reagują więc w zaczynie cementowym z jonami wapniowymi, podobnie jak krzemionkowe popioły lotne, lub pył krzemionkowy (2, 10-13). Będzie to również miało korzystny wpływ na ekspansję wywołaną reakcją sodu i potasu z kruszywem, zebrano bowiem duży materiał doświadczalny wykazujący, że dodatki pucolanowe ograniczają ekspansję (4-9, 14-16). W reakcji pucolanowej zeolitu ważną rolę odgrywają także zawarte w nim kationy wymienne (17). Z tego też powodu zdolność do wymiany jonowej i właściwości pucolanowe zeolitu należy rozważyć łącznie.

Kationami wymiennymi w zeolitach mogą być jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , zawarte w roztworze w porach betonu. Z tego względu stosując zeolity jako dodatki mineralne do betonu należy uwzględniać ich skład chemiczny bowiem wymieniają one łatwo kationy litowców  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  na kationy bertolidów, czy metali ciężkich (1). Zdolność do wymiany jonowej zeolitu może być też wykorzystana do zwiększenia jego efektywności jako dodatku mineralnego. Niu i Feng (8) stwierdzili, że zastosowanie wymiany jonowej wprowadzającej do klinoptylolitu, będącego popularnym zeolitem naturalnym, kationy  $\text{NH}_4^+$  powoduje, że jego dodatek zapobiega reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem w betonie. Związane jest to z wymianą jonów  $\text{NH}_4^+$  na  $\text{Na}^+$  przez klinoptylolit, a w niektórych przypadkach również jonów  $\text{K}^+$  (17-19).

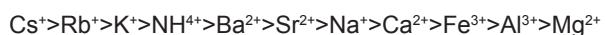
Jeden z popularnych szeregów wymiany jonowej klinoptylolitu, opracowany przez Amesa (19), przedstawia się następująco:

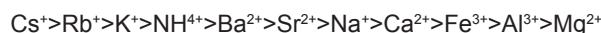
### **1. Introduction**

Zeolites are aluminosilicates with characteristic, loose structure, in which great empty spaces and pore channels occur, which give them the properties of nanoporous material, with very high internal surface. Therefore, zeolites have ion-exchange capacity up to 700 milliequivalent per 100 g (1). The zeolite used as mineral addition increases concrete resistance on degradation caused by reaction of sodium and potassium hydroxides with aggregate (2-7). It absorbs sodium and potassium ions, decreases their concentration in concrete pore solution and prevents the reaction with aggregate (3, 8-10). Zeolites, which are known from their pozzolanic properties, react also with calcium ions in cement paste, similarly as siliceous fly ash, or silica fume (2, 10-13). It will also have a beneficial influence on expansion caused by reaction of sodium and potassium with aggregate, because great experimental material, indicating that pozzolanic additives reduce the expansion, has been collected (4-9, 14-16). In pozzolanic reaction of zeolite, the exchangeable cations contained therein, also plays an important role (17). For this reason, the ion-exchange capacity and pozzolanic properties of zeolite should be considered together.

Exchangeable cations in zeolites can be  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, contained in concrete pore solution. Therefore, using zeolites as mineral additions to concrete, their chemical composition should be taken into account, because they easily exchange cations  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  from the lithium group to berthollides cations or heavy metals (1). The ion-exchange capacity of zeolite can be also used to increase its effectiveness as mineral addition. Niu and Feng (8) found, that using the ion-exchange by introducing  $\text{NH}_4^+$  cations to clinoptilolite, which is common natural zeolite, causes, that its addition prevents the reaction of sodium and potassium hydroxides with aggregate in concrete. It is related with exchange of  $\text{NH}_4^+$  ions to  $\text{Na}^+$  by clinoptilolite, and, in some cases, also  $\text{K}^+$  ions (17-19).

One of common ion-exchange series of clinoptilolite, developed by Ames (19), is as follows:





W szeregu tym, jonami występującymi w roztworze w porach betonu są przede wszystkim kationy  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ , a obok nich w znacznie mniejszym stężeniu  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ . Absorbca kationów sodu i potasu odbywa się przy tym, jak podaje Armbuster (20), w innych nanokanałach niż absorbca wapnia.

Jak wynika z szeregu Amesa (19) jony  $\text{K}^+$  są łatwiej absorbowane przez zeolit niż jony  $\text{Na}^+$ . W takim przypadku, jeżeli przechodzące z klinoptylolitem do roztworu w porach betonu jony sodu nie ulegną absorpcji przez powstającą fazę C-S-H to zwiększy się ich stężenie w roztworze i mogą one reagować z kruszywem. Jest to niekorzystne, gdyż ekspansja żelu uwodnionego krzemianu sodu i potasu wzrasta ze zwiększeniem zawartości sodu, następującego potas w tym żelu (11).

Z przedstawionego szeregu jonów wynika także, że jony  $\text{NH}_4^+$  są łatwiej absorbowane niż jony  $\text{Na}^+$ . Można więc klinoptylolit poddać wymianie jonowej zastępując kationy  $\text{Na}^+$  przez  $\text{NH}_4^+$ . Zeolit ten będzie mógł absorbować jony sodu i potasu z roztworu w porach betonu, oddając do roztworu jony  $\text{NH}_4^+$ . Stosując do betonu dodatek klinoptylolitu zawierającego jony amonu można zmniejszyć zawartość kationów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  w roztworze w porach betonu i zmniejszać tym samym zawartość ekspansywnego żelu (21).

Zastosowanie klinoptylolitu zawierającego kationy  $\text{NH}_4^+$  jako dodatku mineralnego zmniejszającego niekorzystny wpływ reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem nie zostało dotychczas w pełni rozpoznane. Niu i Feng (8) w oparciu o wyniki przypieszonych badań ekspansji stwierdzili korzystniejszy wpływ zeolitu zawierającego jony  $\text{NH}_4^+$  w porównaniu z klinoptylolitem naturalnym. Ponieważ klinoptylolit różnego pochodzenia i o różnym składzie chemicznym może mieć odmienne właściwości chemiczne (13, 17, 22) celem niniejszej pracy są zbliżone do poprzednich badania, wykonywane jednak przez długi okres. Zastosowano w nich zeolit zakarpacki. Dotychczas przeprowadzone badania (6, 7) wykazały znaczy wpływ warunków dojrzewania zapraw zawierających zeolit na ich ekspansję wywołaną reakcją wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem. W literaturze autorzy nie natrafili na badania wpływu dodatku zeolitu naturalnego i po wymianie jonowej na ekspansję zaprawy z kruszywem reaktywnym badanej według normy ASTM C 227 [a]. Zakłada ona znacznie dłuższy okres dojrzewania zapraw, w warunkach mniej sprzyjających reakcji niż norma ASTM C 1260 [b], w oparciu o którą swe badania prowadzili Niu i Feng (8).

## 2. Materiały i metody

Doświadczenia przeprowadzono na trzech zaprawach, do wykonania których zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, zeolit zakarpacki frakcji 0-0,35 mm oraz polodowcowe kruszywo żwirowe, o znanej reaktywności (23). Zeolit zakarpacki składa się w 84% z klinoptylolitu potasowego. Składy chemiczne cementu oraz zeolitu podano w tablicy 1, a składy spoiv w tablicy 2. W celu zwiększenia zawartości potasu w spoivie dodano do niego  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w takiej ilości by zawartość  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  w cemencie wynosiła 1,10%.

In this series,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  cations are the main ions occurring in concrete pore solution, and in much lower concentration  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . Absorption of sodium and potassium ions takes place, according to Armbuster (20), in other nanochannels than calcium absorption.

In accordance with Ames series (19),  $\text{K}^+$  ions are easier absorbed by zeolite than  $\text{Na}^+$  ions. In that case, if sodium ions released from clinoptilolite to concrete pore solution will be not absorbed by C-S-H phase, their concentration in solution will increase and they can react with aggregate. It is unfavourable, because the expansion of sodium and potassium silicate hydrate gel is higher with increased content of sodium, replacing potassium in this gel (11).

Presented ions series indicates also, that  $\text{NH}_4^+$  ions are easier absorbed than  $\text{Na}^+$  ions. Thus, clinoptilolite can be exposed to ion-exchange with replacing of  $\text{Na}^+$  cations by  $\text{NH}_4^+$ . This zeolite will be able to absorb sodium and potassium ions from concrete pore solution, releasing  $\text{NH}_4^+$  ions to solution. By using the clinoptilolite containing ammonium ions as an addition to concrete, the content of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions in concrete pore solution can be reduced and thus the content of expansive gel can be reduced, as well (21).

Usage of clinoptilolite containing  $\text{NH}_4^+$  cations as mineral addition for reducing negative effect of sodium and potassium hydroxides reaction with aggregate, has not been fully recognized yet. Niu and Feng (8), based on the results of accelerated expansion studies, stated, that zeolite containing  $\text{NH}_4^+$  ions indicates more favorable effect compared to natural clinoptilolite. Due to the different chemical composition and variable properties of clinoptilolite from various origins (13, 17, 22), the aim of this work are similar studies, but carried out for much longer period. Transcarpathian zeolite was used in experiments. Previous studies of mortars containing zeolite (6, 7), indicated the significant effect of curing conditions on the expansion caused by the alkalis aggregate reaction. The authors did not find any works describing the effect of natural zeolite addition and after ion-exchange on expansion of mortar with reactive aggregate, carried out according to ASTM C 227 standard (a). It is adopting much longer curing period of mortars, under less favourable conditions than in ASTM C 1260 standard (b), used by Niu and Feng (8) in their research.

## 2. Materials and methods

Studies were carried out on three mortars from Portland cement CEM I 42.5R, Transcarpathian zeolite with size fraction 0-0.35 mm and post-glacial gravel aggregate, with known reactivity (23) were used. Transcarpathian zeolite contains 84% of potassium clinoptilolite. Chemical analysis of cement and zeolite are shown in Table 1, and binder compositions in Table 2. In order to increase potassium content in binder,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  was added in such amount, that  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  in cement was 1.10%. The content of sodium and potassium in natural zeolite calculated as  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  was 3.89%, and its addition in an amount of 20% to cement with  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1.10\%$  gives the binder with  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1.66\%$ .

Tablica 1 / Table 1

## SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I ZEOLITU

## CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND ZEOLITE

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

LOI – straty prażenia / loss on ignition

Cz.n.r. – części nierozpuszczalne w HCl i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / insoluble residue

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD SPOIW W ZAPRAWACH

## THE COMPOSITION OF BINDERS IN MORTARS

Zaprawa Mortar	CEM I 42,5R	Zeolit naturalny Natural zeolite	Zeolit poddany wymianie jonowej z NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Zeolite exposed to ion-exchange with NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
C	100	0	0
Z	80	20	0
M	80	0	20

W zeolicie naturalnym zawartość sodu i potasu w przeliczeniu na Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> wynosiła 3,89%, a jego dodatek w ilości 20% do cementu o Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = 1,10% daje spoiwo o Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = 1,66%.

Wymianę jonową klinoptylolitu przeprowadzono metodą podaną w pracy Niu i Fenga (8), zanurzając zeolit naturalny w 2M roztworze NH<sub>4</sub>Cl w ciągu 24 godzin. Następnie chlor usunięto z zeolitu przez przemywanie wodą destylowaną. Analiza zeolitu poddanego wymianie jonowej i przemyciego wykazała następujące zawartości sodu i potasu: Na<sub>2</sub>O – 0,46%, K<sub>2</sub>O – 1,41%. Jak widać, zawartości tych kationów uległy wyraźnemu zmniejszeniu, potasu o 1,39%, a sodu o 1,59%.

Ze spoiw przygotowano zapawy do badań według wytycznych normy ASTM C 227 [a]. Ze względu na dużą wodożądność spoiw z dodatkiem zeolitu zastosowano zwiększyony w/s = 0,49 w zaprawach (rozpływ zapawy dla w/s = 0,49 bez dodatku zeolitu = 240 mm i z 20% zastąpieniem cementu przez zeolit zakarpacki = 195 mm [c]).

Z każdej zapawy wykonano 5 beleczek o wymiarach 25×25×250 mm. Badania według ASTM C 227 [a] prowadzono przez 1170 dni, przechowując próbki nad wodą w temperaturze 38 °C w powietrzu wilgotności względnej > 80 %. Pomiary przez pierwszy rok wykonywano co 30 dni, po czym zmniejszono ich częstotliwość do 180 dni. Po 450 i 1080 dniach dojrzewania zapaw z wybranych beleczek zostały pobrane próbki, których mikrostrukturę zbadano pod skaningowym mikroskopem elektronowym, wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski.

For ion-exchange of clinoptilolite the method given in Niu and Feng work (8) was used, in which the immersion of natural zeolite in 2M NH<sub>4</sub>Cl solution during 24 hours was applied. Then chloride was removed from zeolite by washing with distilled water. The analysis of zeolite modified by ion-exchange and washed, shown following sodium and potassium contents: Na<sub>2</sub>O – 0.46%, K<sub>2</sub>O – 1.41%. As can be seen, the contents of these cations has been markedly decreased.

Mortars tested according to ASTM C 227 standard (a) were prepared from all binders. Due to the high water demand of binders containing zeolite, the increased w/b = 0.49 in mortars was used [flow diameter of mortar for w/b = 0.49 and without zeolite addition = 240 mm, and with 20% replacement of cement by Transcarpathian zeolite = 195 mm (c)].

5 bars with diameter of 25×25×250 mm were prepared from each mortar. The studies according to ASTM C 227 (a) were conducted for 1170 days, by storing specimens over water at temperature 38°C in air of relative humidity > 80 %. Length of bars was measured every 30 days for the first year, and after this period the frequency was reduced to 180 days. After 450 and 1080 days of curing, the samples were taken from selected mortar bars, and their microstructure was examined under the scanning electron microscope [SEM], coupled with the X-ray microanalyser [EDS].

## 3. Research results

The mortars length changes, measured according to ASTM C 227 (a) are shown in Fig. 1. Linear dimensions of mortar bars without clinoptilolite were increasing quickly in the first month, and their elongation was equal to 0.90%. After this period, bars elongation was gradually reduced till 360 day of measurements, and was attained approximately 0.76%. Sudden increase in linear dimensions of mortar bars greater than 0.05% during first 3 months was indicating the occurrence of alkalis aggregate reaction, which can be deleterious for concrete durability.

### 3. Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów zmian wymiarów liniowych zapraw, wykonanych zgodnie z metodą podaną w ASTM C 227 [a]. Wymiary liniowe beleczek zaprawy nie zawierającej dodatku klinoptylolitu zwiększały się gwałtownie w pierwszym miesiącu, osiągając wydłużenie wynoszące 0,90%. Po tym okresie wydłużenie beleczek ulegało stopniowemu zmniejszeniu do 360 dnia pomiarów, ustalając się na poziomie około 0,76%. Gwałtowne zwiększenie wymiarów liniowych beleczek z zaprawy większe od 0,05% w ciągu pierwszych 3 miesięcy świadczy o wystąpieniu reakcji sodu i potasu z kruszywem żwirowym, stanowiącej zagrożenie dla trwałości betonu.

Próbki zapraw, do których dodano klinoptylolit, zarówno naturalny jak i poddany wymianie jonowej z  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , w okresie pierwszych 270 dni uległy niewielkim zmianom liniowym, nie przekraczającym 0,013%. Jednak po tym okresie wydłużenie beleczek z zaprawy z klinoptylolitem naturalnym zwiększało się, a beleczki z dodatkiem klinoptylolitu M po wymianie jonowej wykazały niewielki skurcz. Po 540 dniach pomiarów nastąpiło zwiększenie wydłużenia beleczek zaprawy z obu rodzajami klinoptylolitu.

W przypadku beleczek z zaprawy z dodatkiem klinoptylolitu M zwiększenie wymiarów liniowych do 1170 dnia praktycznie odpowiadało poprzedniemu skurczowi, w związku z czym wydłużenie beleczek wyniosło tylko 0,004 %. Przebieg ekspansji pozwala zatem stwierdzić, że dodatek klinoptylolitu M zapobiega ekspansji betonu.

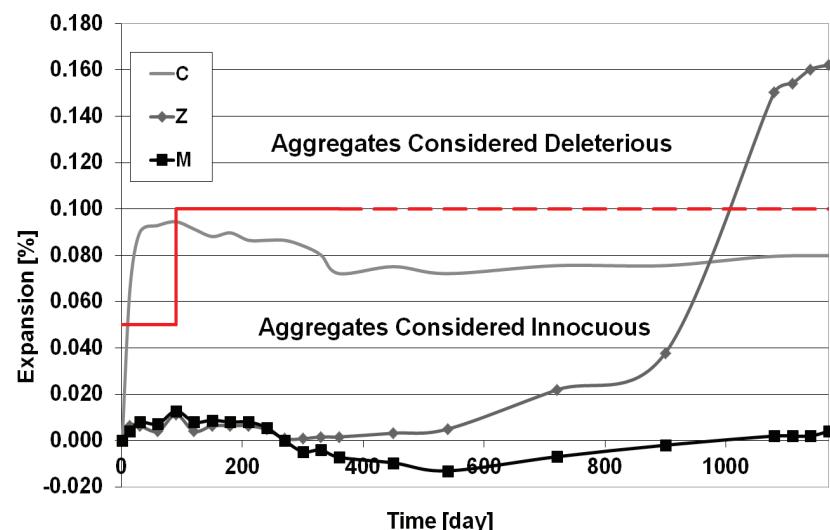
W przypadku zapraw z klinoptylolitem naturalnym wystąpiła znaczna ekspansja i po 1080 dniach wydłużenie przekroczyło 0,1 % co świadczy o powstawaniu pęczniącego żelu, w wyniku reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem. Szczególnie duże zwiększenie długości beleczek wystąpiło w okresie od 900 do 1080 dni. Od 1080, do 1170 dnia ekspansja nadal zwiększała się, jednak jej wzrost był mniejszy i po 1170 dniach średnia wartość dla zapraw z klinoptylolitem naturalnym wyniosła 0,162 %.

W mikrostrukturze zapraw bez dodatku klinoptylolitu, dojrzewających nad wodą, w powietrzu o temperaturze 38°C, stwierdzono po 450 dniach obecność pręcikowatych kryształów ettringitu oraz dużych kryształów portlandytu w porach zaprawy [rysunek 2].

Ettringit występował również w porach zaprawy zawierającej klinoptylolit naturalny, jednak w postaci mniejszych kryształów [rysunek 3].

W zaprawie z klinoptylolitem M nie stwierdzono ettringitu w porach, jednak jego bardzo małe kryształy oraz portlandyt występowały w strefie przejściowej zaczyn-kruszywo [rysunek 4].

W porach we wszystkich zaprawach występował zbitý żel uwodzonego krzemianu potasowego [rysunki 5, 6], który zawierał



Rys. 1. Ekspansja zapraw mierzona zgodnie z ASTM C 227

Fig. 1. The expansion of mortars measured according to ASTM C 227

Mortar samples with clinoptilolite, both natural and after ion-exchange with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in first 270 days had very low linear changes, not exceeding 0.013%. However, after this period mortar bars elongation with natural clinoptilolite increased, and bars with clinoptilolite M after ion-exchange had low shrinkage. After 540 days of measurements, the increase in bars elongation occurred in both kinds of clinoptilolite.

In the case of mortar bars with clinoptilolite M, the increase of linear dimensions till 1170 days equals the previous shrinkage, and therefore bars elongation was only 0.004 %. Thus, the expansion process allows to state, that addition of clinoptilolite M prevents the concrete expansion occurrence.

The significant expansion occurred in the case of mortars with natural clinoptilolite and after 1080 days the elongation exceeded 0.1%, which indicates the formation of expansive gel, caused by alkalis aggregate reaction. Particularly high bars elongation occurred in the period from 900 to 1080 days. From 1080 to 1170 days the expansion still raised, but its increase was lower and after 1170 days the average expansion of mortars with natural clinoptilolite was 0.162%.

The microstructure of mortars without clinoptilolite, cured over water, at air temperature of 38°C, the presence of rod-like crystals of ettringite and large portlandite crystals in the pores, was found [Fig. 2].

Dense potassium silicate hydrate gel with microcracks occurred in pores of all mortars [Figs. 5, 6], with tendency of propagation into the surrounding C-S-H phase [Fig. 5]. It can be caused by swelling of potassium silicate hydrate gel inside the space, limited by pore walls. Similar cracks also appeared near the pores, in which the potassium silicate hydrate has not been found [Fig. 3]. As is apparent from Fig. 5, due to the presence of cracks in this gel, it can be crumbled during samples preparation for microstructure observations and it could be removed from pores in some specimens.

mikrospękania, przy czym uległy one propagacji do otaczającej go fazy C-S-H [rysunek 5]. Może być to spowodowane pęcznieniem żelu uwodnionego krzemianu potasowego wewnątrz ograniczonej ściankami porów przestrzeni. Podobne spękania występuły również w sąsiedztwie porów, w których nie stwierdzono obecności uwodnionego krzemianu potasowego [rysunek 3.] Jak wynika z rysunku 5 żel ten, z uwagi na obecne w nim spękania, może ulegać wykruszeniu podczas przygotowania preparatów do badań mikrostruktury i mógł zostać usunięty częściowo z porów w niektórych próbkach.

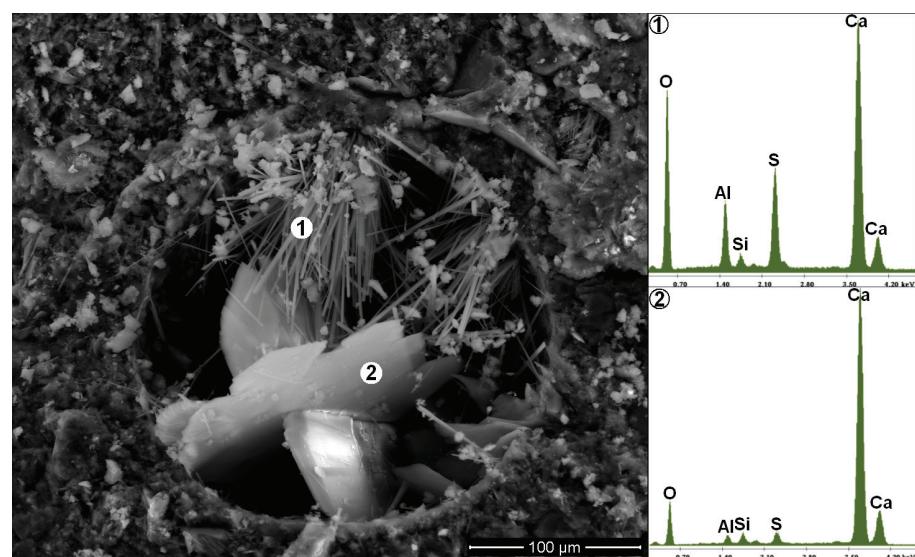
Mikrostruktura próbek zapraw z klinoptylolitem naturalnym nie uległa większym zmianom pomiędzy 450 a 1080 dniem dojrzewania, pomimo stwierzonej znacznej ekspansji beleczek.

W przypadku zaprawy bez dodatku klinoptylolitu stwierdzono jednak pojawienie się w porach nowych faz [rysunek 6]. Ze względu na dużą zawartość krzemu i zwiększoną potasu można je uznać za uwodniony żel krzemianu potasowo-wapniowego.

#### 4. Dyskusja i podsumowanie

Zeolit zakarpacki, którego głównym składnikiem jest klinoptylolit, ze względu na posiadane przez niego właściwości pucolanowe oraz zdolność do wymiany jonowej, może być stosowany jako dodatek mineralny do cementu. Ma to duże znaczenie gdyż ten dodatek zmniejsza ekspansję towarzyszącą żelowi, powstającemu w reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem w betonie. Zwiększenie korzystnego wpływu klinoptylolitu można uzyskać stosując wymianę jonową, następując w nim jony sodu i potasu kationami  $\text{NH}_4^+$ . Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że dodatek do zaprawy zeolitu M zmniejsza ekspansję zaprawy. Natomiast podczas stosowania klinoptylolitu naturalnego, pomimo początkowego zmniejszenia ekspansji, po dłuższym okresie następuje jej zwiększenie, które zagraża trwałości betonu.

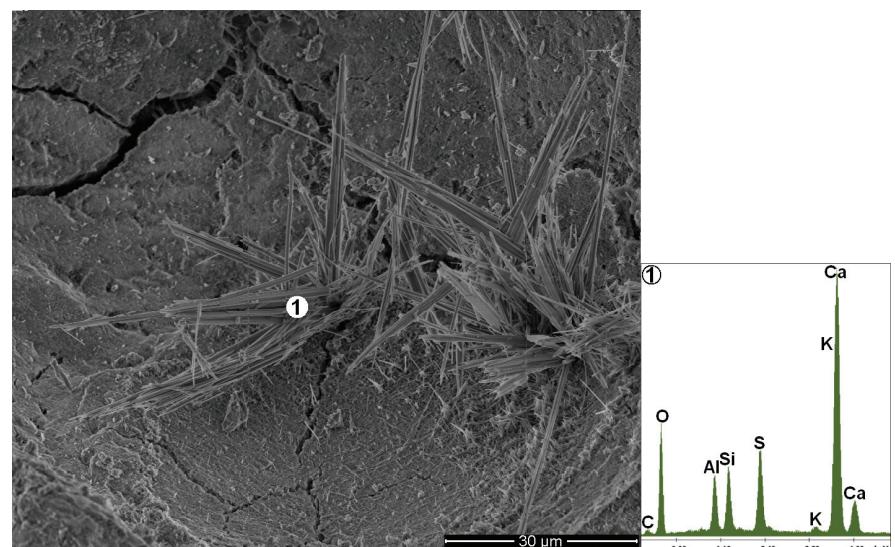
Przeprowadzone badania mikrostruktury nie wykazały wyraźnego związku mikrostruktury z występującą ekspansją zapraw. Dodatek obu rodzajów klinoptylolitu, zapobiegł wprawdzie powstawaniu większej ilości produktów reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem, jednak jak pokazuje przykład naturalnego zeolitu, nie zapobiegało to ekspansji. Natomiast powstanie ettringitu nie miało wpływu na ekspansję zapraw z kruszywem reaktywnym,



Rys. 2. Mikrostruktura zaprawy C po 450 dniach

Fig. 2. Microstructure of mortar C after 450 days

Ettringite also occurred in the pores of mortar with natural clinoptilolite, however, in much smaller crystals [Fig. 3].



Rys. 3. Mikrostruktura zaprawy Z po 450 dniach.

Fig. 3. Microstructure of mortar Z after 450 days.

Ettringite has not been found in pores of mortar with clinoptilolite M, but its very small crystals as well as portlandite were found in the paste-aggregate transition zone [Fig. 4].

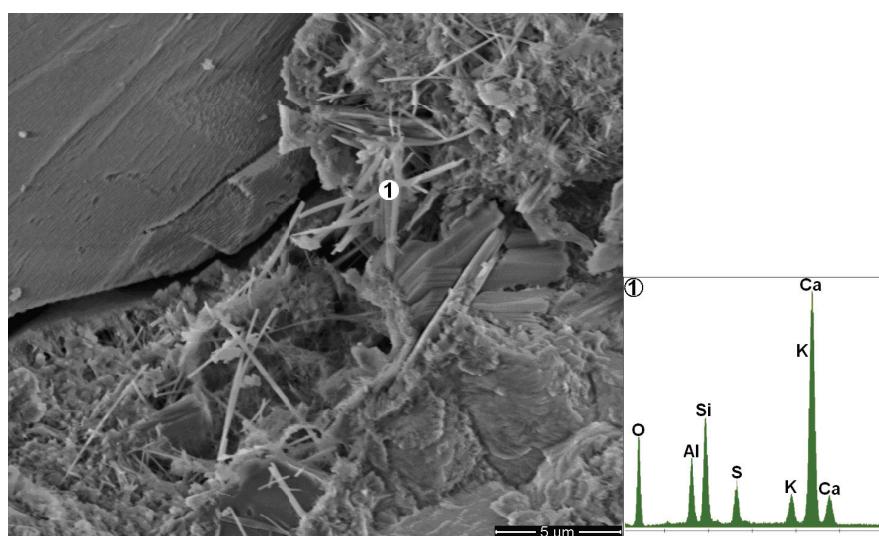
Microstructure of mortars with natural clinoptilolite has not changed significantly between 450 and 1080 day of curing, although the considerable bars expansion has been determined.

However, new phases in pores has been found in mortar without clinoptilolite [Fig. 6]. Due to the high silica content and increased potassium content they can be considered as the gel of hydrated potassium-calcium silicate.

gdyż powstawał on w wyniku rekrytalizacji, w dużych porach. Natomiast nie stwierdzono, jego kryształów w mikrospękaniach, tak jak miało to miejsce w przypadku badań Coleopardiego (24). W innych badaniach, Owsiaik (25) zwraca jednak uwagę na rolę ettringitu w degradacji betonu na skutek reakcji wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem, w której znaczna ekspansja zapraw dojrzewających nad wodą w powietrzu w temperaturze 38°C zachodziła po 800 dniach.

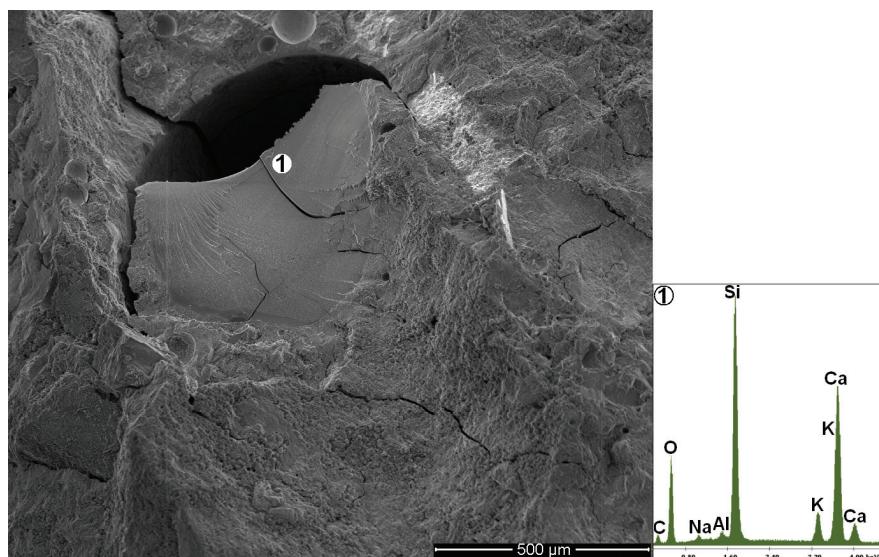
## Literatura / References

1. M. Handke, Krystalochemia Krzemianów, AGH, Kraków 2005.
2. C. Karakurt, İ. B. Topçu, Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction and sulfate resistance of concrete, *Constr. Build. Mat.* **25**, 1789–1795 (2011).
3. B. Ahmadi, M. Shekarchi, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, *Cem. Concr. Comp.*, **32**, 134–141 (2010).
4. X. Feng, N. Feng, Effect of natural zeolite on alkali-silica reaction, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, p. 512-517, Pekin 2004.
5. N. Feng, H. Jia, E. Chen, Study on the suppression effect of natural zeolite on expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction, *Mag. Concr. Res.*, **50**, 17–24 (1998).
6. Z. Owsiaik, P. Czapik, Zbadanie wpływu dodatku clinoptilolitu na zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym, *Cement Wapno Beton*, **81**, 152-157 (2014).
7. Z. Owsiaik, P. Czapik, Ograniczenie efektów reakcji alkalia-kruszywo żwirowe w betonie przez dodatek zeolitu, *Cement Wapno Beton*, **80**, 310-320 (2013).
8. Q. Niu, N. Feng, Effect of modified Zeolite on the expansion of alkaline silica reaction, *Cem. Con. Res.*, **35**, 1784-1788 (2005).
9. D. M. Roy, 8<sup>th</sup> ICCC Rio de Janeiro, t. I, s. 362, Rio de Janeiro 1986.
10. R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen, Early hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Cem. Con. Res.*, **40**, 1704-1713 (2010).
11. W. Kurdowski, Chemia Cementu i Betonu, SPC, Kraków 2010.
12. C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Z. S. Lin, A study on the hydration rate of natural Zeolite blended cement pastes, *Constr. Build. Mat.* **13**, 427-432 (1999).
13. G. Mertens, R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verlooy, J. Elsen, Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity, *Cem. Con. Res.*, **39**, 233-240 (2009).



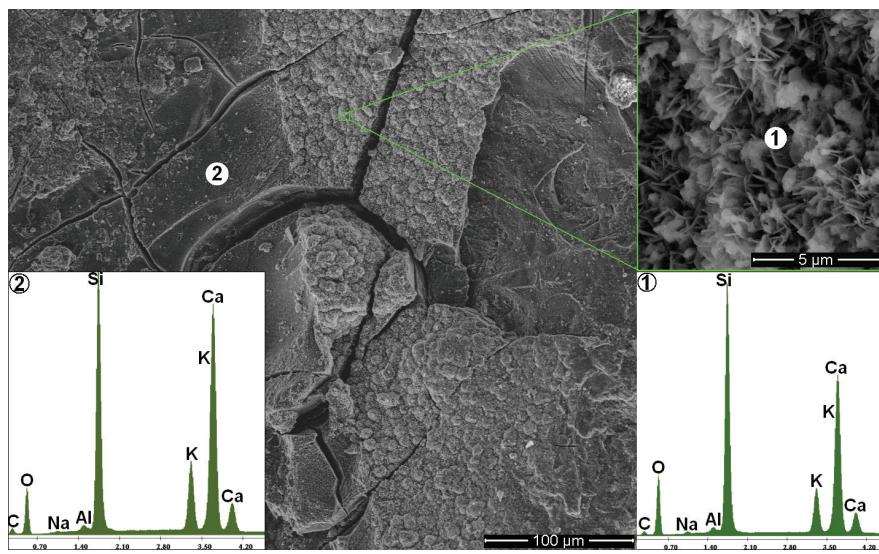
Rys. 4. Mikrostruktura zaprawy M po 450 dniach, strefa przejściowa

Fig. 4. Microstructure of mortar with zeolite M after 450 days, the interfacial transition zone



Rys. 5. Por w zaprawie M po 450 dniach dojrzewania

Fig. 5. Pore in mortar M after 450 days of curing



Rys. 6. Mikrostruktura zaprawy C po 1080 dniach

Fig. 6. Microstructure of mortar C after 1080 days

14. S. Diamond, R. S. Barneyback, L. J. Struble, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, s. 252/22, Cape Town 1981.
15. W. Hobbs, Influence of pulverized-fuel ash and granulated blastfurnace slag upon expansion caused by the alkali-silica reaction, Mag. Concr. Res., **34**, 83-94 (1982).
16. G. Pei-wei, W. Sheng-xing, L. Ping-hua, W. Zhong-ru, Influence of composite mineral admixtures on expansion and crack due to AAR, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, p. 716-720, Pekin 2004.
17. N. Kantiranis, K. Sikalidis, A. Godelitsas, C. Squires, G. Papastergiou, A. Filippidis, Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with  $\text{NH}_4^+$ , J. Environ. Manag., **92**, 1569-1576 (2011).
18. E. Horváthová-Chmielewská, Ionenaustausch an Naturzeolithen bei Wasserbehandlungsprozessen, Forschungsanst für Wasserwirtschaft, 1996.
19. L.L. Ames Jr., Zeolitic removal of ammonium ions from agricultural and other wastewaters, 13<sup>th</sup> Pacific Northwest Industrial Waste Conference, p. 135, Waszyngton 1967.
20. T. Armbuster, Dehydration mechanism of clinoptilolite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K Sample Dehyd 2 Data obtained from the ICSD, Am. Miner., **78**, 260-264 (1993).
21. R. Pignatelli, C. Comi, P. J. M. Monteiro, A coupe mechanical and chemical damage model for concrete affected by alkali-silica reaction, Cem. Con. Res., **53**, 196-210 (2013).
22. Y.-F. Wang, F. Lin, W.Q. Pang, Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified Zeolite, J. Hazard. Mater., **142**, 160-164 (2007).
23. Z. Owsiaik, J. Zapala, P. Czapik, Rozpoznanie przyczyn reakcji kruszywa żwirowego z alkaliemi w betonie, Cement Wapno Beton, **79**, 149-154 (2012).
24. M. Collepardi, J. J. Ogoumagh Olagot, Internal sulfate attack and delayed ettringite formation [w]: K. Scivener, J. Skalny, International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, Villars 2002.
25. Z. Owsiaik, Alkali-aggregate reaction in concrete containing high-alkali cement and granite aggregate, Cem. Con. Res., **34**, 7-11 (2004).

#### **Standards / Normy**

- a) ASTM C 227 - 10 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement- Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method).
- b) ASTM C 1260 - 07 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).
- c) PN-EN 1015-3:2000 Metody do badań zapraw murowych – część 3: Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozpływu).

#### **4. Discussion and summary**

Transcarpathian zeolite, which main component is clinoptilolite, can be used as mineral addition to cement due to its pozzolanic properties and ion-exchange capacity. It is important because this addition reduces the expansion accompanying the gel formed in the alkalis aggregate reaction in concrete. The increase of advantageous clinoptilolite effect may be achieved by application of ion-exchange, replacing sodium and potassium ions by  $\text{NH}_4^+$  cations. The obtained results indicated, that the addition of zeolite M, after ions exchange, to mortars reduces expansion. However, in the case of natural clinoptilolite, in spite of the initial reduction of expansion, its increase is observed after longer period, and it can cause the concrete deterioration.

The conducted studies do not show the clear relationship between microstructure of the mortars and their expansion. Although both kinds of clinoptilolite additions prevented the formation of higher content of hydrated gel of sodium, potassium silicate but, as is shown on the example of natural zeolite, it does not prevent the expansion. Whereas, the ettringite formation had no effect on the expansion of mortar with reactive aggregate, because it is rather formed by recrystallization, in large pores. Its crystals has not been found in microcracks, as it happened in Collepardi studies (24). However, in other research, Owsiaik (25) pays attention on role of ettringite in concrete degradation, due to the alkalis aggregate reaction, which significant expansion of mortars which, after curing of mortars during 800 days, was occurring.