



WOJCIECH DROŹDŹ¹⁾
ZBIGNIEW GIERGICZNY²⁾

THE RESISTANCE OF MORTARS AND CONCRETE WITH CALCAREOUS FLY ASH ON ALKALINE CORROSION

ODPORNOŚĆ ZAPRAW I BETONU Z DODATKIEM POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO NA KORÓZJĘ ALKALICZNĄ

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono wyniki badań reakcji alkalia-reaktywna krzemionka z kruszyw w obecności popiołu lotnego wapiennego. Badano cementy zawierające zróżnicowaną ilość popiołu lotnego wapiennego w swoim składzie, w tym z dodatkiem innych nieklinkierowych składników cementu, tj. popiołem lotnym krzemionkowym, granulowanym żużlem wielkopiecowym oraz zmielonym kamieniem wapiennym. Wpływ popiołu lotnego wapiennego na przebieg reakcji alkalia-krzemionka prowadzono poprzez oznaczenie zmian liniowych twardniejących zapraw i betonów według procedur zawartych w normach ASTM. Przeanalizowano także wpływ wybranych właściwości fizykochemicznych popiołu lotnego wapiennego w ograniczaniu ekspansji wywołanej reakcją alkalia-krzemionka. Autorzy wykazali, że popiół lotny wapienny dodawany w odpowiedniej ilości do składu cementu i/lub betonu może zwiększać odporność zapraw i betonu na korozję alkaliczną.

SŁOWA KLUCZOWE: beton, ekspansja alkaliczna, popiół lotny wapienny, reakcja alkalia-krzemionka, zaprawa.

ABSTRACT. Results of the research on alkali-silica reaction in the presence of calcareous fly ash are presented in the paper. Cements containing different calcareous fly ash quantity, including addition of other non-clinker cement constituents, i.e. siliceous fly ash, granulated blast furnace slag and ground limestone, were examined. Measurements of hardening mortars and concrete linear changes, performed according to ASTM standards, were used to evaluate the influence of calcareous fly ash on mitigation of alkali-silica reaction (ASR). The significance of chosen chemical and physical properties of calcareous fly ash in suppressing ASR expansion was also analyzed. Authors indicated that proper quantities of calcareous fly ash may improve the resistance of mortars and concrete to alkali-silica reaction.

KEYWORDS: alkaline expansion, alkali-silica reaction (ASR), calcareous fly ash, concrete mortar.

DOI: 10.7409/rabdim.013.011

¹⁾ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; w.drozd@icimb.pl

²⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach oraz Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.; zbigniew.giergiczny@betotech.pl (✉)

1. WPROWADZENIE

W betonowych nawierzchniach i obiektach mostowych zjawisko korozji alkalicznej może prowadzić do znaczącego obniżenia trwałości konstrukcji. Rosnące w Polsce zapotrzebowanie na kruszywa oraz ich nie w pełni rozpoznana reaktywność alkaliczna może stanowić coraz większe zagrożenie trwałości dla konstrukcji drogowo-mostowych. Jak szacuje S. Góralczyk [1], przynajmniej 30% polskich kruszyw, uznawanych dotychczas za bezpieczne, może być potencjalnie reaktywne.

Jednym ze sposobów ograniczenia skutków reaktywności alkalicznej kruszyw jest stosowanie cementów specjalnych tzw. niskoalkalicznych NA. Obowiązująca w Polsce od 2003 roku norma PN-B-19707 podaje wymagania co do składu tych cementów oraz maksymalnej zawartości alkaliów całkowitych.

Rezultaty licznych prac badawczych [2 - 4] pokazały, że stosowanie popiołów lotnych w składzie cementu i/lub betonu może ograniczyć negatywne skutki wywołane reakcją alkalia-krzemionka, nawet w przypadku stosowania kruszyw o dużej reaktywności. Efektywność w ograniczaniu ekspansji alkalicznej betonu w głównej mierze uzależniona jest od składu chemicznego i fazowego popiołu. Znakomitą przydatność popiołów lotnych krzemionkowych, w wykonawstwie betonów odpornych na korozję alkaliczną, udokumentowano i potwierdzono w rekomendacjach i wytycznych technicznych wielu krajów [5 - 7]. Podmiotem prac badawczych, w kształtowaniu reakcji i odporności na korozję alkaliczną w betonie, są również popioły lotne wapienne [8 - 10].

Badając wpływ popiołów lotnych na reakcję alkalia-krzemionka Shehata i Thomas wykazali, że popiół lotny wapienny zawierający w swoim składzie dużą zawartość CaO jest mniej efektywny w kontrolowaniu korozji alkalicznej w porównaniu do popiołu lotnego krzemionkowego, zawierającego poniżej 10% CaO [9]. Stwierdzono, że do uzyskania redukcji ekspansji osiągananej dla określonej ilości popiołu lotnego krzemionkowego wymagany jest dodatek większej ilości popiołu lotnego wapiennego. Jedną z hipotez tłumaczącą wpływ popiołów lotnych na reakcję alkalia-krzemionka zakłada obniżenie alkaliczności (pH) cieczy porowej betonu poprzez zmniejszenie zawartości jonów sodu i potasu [10]. Innym obszarem analiz jest aktywność pucolanowa popiołu lotnego krzemionkowego i powstająca, jako produkt jej przebiegu, faza C-S-H o niższym stosunku CaO/SiO₂. Charakteryzuje się ona większą zdolnością do wiązania jonów sodu i potasu niż faza C-S-H, powstająca z udziałem popiołu wapiennego.

1. INTRODUCTION

The alkaline corrosion may lead to significant loss of durability of concrete pavements and bridge constructions. Increasing request for aggregates in Poland and their not fully recognized alkali reactivity can constitute a growing risk for road and bridge constructions. According to S. Góralczyk estimations [1], at least 30% of Polish aggregates, considered until now innocuous, may be potentially reactive.

Use of special cements, designated as low alkali cements, is one of the solutions to mitigation of alkali aggregate reactivity. PN-B-19707 standard, valid in Poland since 2003, includes requirements for such cements' composition and for maximum content of total alkalis.

The results of several investigations [2 - 4] showed that use of fly ashes in composition of cement and/or concrete can mitigate negative effects caused by alkali-silica reaction, even when highly reactive aggregates are used. The effectiveness of ASR suppressing is mainly dependent on chemical and phase composition of fly ash. Documented recommendations and technical specifications of many countries confirmed great usefulness of siliceous fly ash for concrete resistant to alkaline corrosion [5 - 7]. Calcareous fly ashes are also the object of research on reaction and alkaline corrosion resistance [8 - 10].

Shehata and Thomas indicate in the investigation concerning fly ashes influence on ASR that calcareous fly ash with high calcium oxide content is less effective in suppressing alkaline corrosion than siliceous fly ash containing less than 10% of CaO [9]. It is stated that in order to achieve the same level of expansion obtained by defined siliceous fly ash quantity, the higher addition of calcareous fly ash is required. One of the hypotheses explaining the influence of fly ashes on ASR assumes that alkalinity (pH) reduction of pore solution in concrete is related to decrease of sodium and potassium ions content [10]. Other analyzed issue is a pozzolanic activity of siliceous fly ash and C-S-H phase with lower CaO/SiO₂ ratio as its result. The C-S-H phase is characterized by higher sodium and potassium ions incorporating ability than the one resulting from calcareous fly ash hydration.

Significance of soluble alkalis content in calcareous fly ash has been emphasized in conducted tests. Available alkalis (soluble) can affect hydroxyl ions [OH]⁻ concentration in pore solution towards ASR mitigation [11, 12]. A high content of aluminum compounds (Al₂O₃) in calcareous fly ash also may exert a positive influence on this reaction [13].

W prowadzonych badaniach własnych zwrócono uwagę na znaczenie ilości alkaliów wymywalnych z popiołu lotnego wapiennego, będącego przedmiotem badań. Dostępne alkalia (wymywalne) mogą wpływać na kształtowanie stężenia jonów hydroksylowych $[\text{OH}]^-$ w cieczy porowej zaczynu w kierunku ograniczenia reakcji alkalia-krzemionka [11, 12]. Duża zawartość związków glinu (Al_2O_3) w popiele lotnym wapiennym może również korzystnie kształtować przebieg tej reakcji [13].

Jednym z kierunków prowadzonych badań w ramach Projektu Strukturalnego pt. „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” była kompleksowa ocena trwałości betonu wykonanego z cementu zawierającego w swoim składzie popiół lotny wapienny. Prezentowana praca przedstawia rezultaty prowadzonych badań, nad przebiegiem reakcji alkalia-reaktywna krzemionka ze składu kruszyw w betonie, wykonanym z cementów zawierających jako jeden ze składników głównych popiół lotny wapienny, oznaczany w normie PN-EN 197-1 jako W. Zbadano cementy portlandzkie popiołowe CEM II/A-W i CEM II/B-W, cement pucolanowy CEM IV-B (W), cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M (S-W), CEM II/B-M (V-W), CEM II/B-M (LL-W) oraz cement wieloskładnikowy CEM X (S-W).

2. METODYKA BADAŃ

Wpływ popiołu lotnego wapiennego na reakcję alkalia-krzemionka badano wykorzystując znormalizowane metody pomiaru zmian liniowych zapraw i betonów. Miarą intensywności przebiegu reakcji alkalia-krzemionka była wielkość ekspansji zapraw i betonów wykonanych z cementów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego W oraz kruszywa o potwierdzonej reaktywności. W badaniach zastosowano procedury badawcze zawarte w normach ASTM oraz zastosowano komplementarne metody, tj. szybkiej oceny oraz długoterminowe.

W celu szybkiej oceny przebiegu reakcji alkalia-krzemionka stosowano procedurę zawartą w normie ASTM C1567. Z reaktywnego kruszywa, o ściśle określonym normą uziarnieniu, i badanych cementów sporządzono zaprawy, które przechowywano przez okres 28 dni w 1N roztworze NaOH w temperaturze 80°C. W tym okresie kontrolowano zmiany liniowe zapraw. Kryterium oceny odporności cementu na reakcję alkalia-krzemionka jest wielkość ekspansji zaprawy po 14 dniach ekspozycji powyżej 0,1%. Ekspansja

Comprehensive durability evaluation of concrete made of cement containing calcareous fly ash was one of the aspects of the investigation performed as a part of research project “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ash”. The paper presents results of the study on the alkali-silica reaction in concrete made of cements containing calcareous fly ash, used as a one of the main constituents and designated as W in PN-EN 197-1 standard. Portland fly ash cements CEM II/A-W and CEM II/B-W, pozzolanic cement CEM IV-B (W), Portland composite cements CEM II/B-M (S-W), CEM II/B-M (V-W), CEM II/B-M (LL-W) and composite cement CEM X (S-W) were examined.

2. METHODOLOGY

Standardized measurement methods of mortars and concretes expansion were used in the investigation of calcareous fly ash influence on alkali-silica reaction. The expansion value of mortars and concretes made of reactive aggregate and cements containing calcareous fly ash was a measure of ASR intensity. Procedures included in ASTM standards, as well as complementary methods, i.e. rapid and long-term evaluations, were chosen for the study.

The procedure included in ASTM C1567 standard was used for rapid evaluation of ASR course. Mortars were made of reactive aggregate, properly graded according to mentioned standard, and tested cements. They were stored in 1N NaOH solution at 80°C for 28 days. Linear changes of mortars were controlled in that period. Mortar expansion higher than 0.1% after 14 days of exposition is a criterion of cement resistance to alkali-silica reaction. Expansion below 0.1% means that tested cement is potentially resistant to ASR in concrete with reactive aggregate.

A long-term method, described in ASTM C227, was a next test performed on mortars, prepared according to ASTM C1567 requirements. Mortar beams were stored in a container at 100% of relative humidity (RH) and at 38°C. According to this method, mortar expansion higher than 0.1% after six months corresponds to cements which are not resistant to ASR.

In order to obtain the most reliable results defining alkaline destruction degree complementary long-term tests of concrete were conducted according to ASTM C1293. Cement content in concrete was 420 kg per m^3 , with constant

poniżej 0,1% oznacza, że badany cement zapewnia potencjalną ochronę przed wystąpieniem reakcji alkalia-krzemionka w betonie z zastosowanym kruszywem reaktywnym.

Kolejnym testem przeprowadzonym na zaprawach, przygotowywanych według wytycznych normy ASTM C1567, była metoda długoterminowa, opisana w normie ASTM C227. Beleczki ze stwardniałej zaprawy przechowywano w komorze o wilgotności względnej 100% i temperaturze 38°C. W tej metodzie miarą braku odporności cementu na reakcję alkalia-krzemionka jest ekspansja zaprawy po sześciu miesiącach ekspozycji powyżej 0,1%.

W celu uzyskania najbardziej wiarygodnych wyników określających stopień destrukcji alkalicznej wykonano komplementarne badania długoterminowe na betonach zgodnie z procedurą zawartą w normie ASTM C1293. Zawartość cementu w betonie wynosiła 420 kg w 1 m³, przy stałej zawartości 5,25 kg alkaliów na m³ betonu. Belki betonowe przechowywano także w komorze o wilgotności względnej 100% w temperaturze 38°C. Miarą braku odporności badanych cementów na reakcję alkalia-krzemionka jest ekspansja betonu powyżej 0,04% zmierzona po 2 latach dojrzewania.

W celu analizy i prób opisu reakcji alkalia-krzemionka oznaczano zawartość alkaliów całkowitych i dostępnych w popiele lotnym W oraz w innych składnikach zastosowanych do produkcji cementów. Całkowitą zawartość alkaliów oznaczano stosując metodę fluorescencji rentgenowskiej XRF. W celu uzyskania roztworów do oznaczenia alkaliów wymywalnych zastosowano procedury zawarte w normach ASTM C114 oraz ASTM C311. Według pierwszej metody, mieszaniny próbek z wodą (1:10) przesączano po 10 minutach mieszania. W drugiej, eluaty otrzymano po 28 dniach przechowywania zawiesin próbek z dodatkiem wodorotlenku wapnia w temperaturze 38°C. Zawartość alkaliów dostępnych w roztworach oznaczano stosując metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

3. MATERIAŁY DO BADAŃ

3.1. KRUSZYWO REAKTYWNE

Do badań stosowano, pochodzące z południowych terenów Alzacji, naturalne kruszywo żwirowe łamane krzemionkowo-węglanowe o składzie chemicznym zamieszczonym w Tablicy 1. Wybrane kruszywo uznano za modelowe, ponieważ długoletnie prace zagranicznego ośrodka badawczego oraz badania realnych konstrukcji betonowych z zastosowaniem tego kruszywa wykazały jego reaktywność alkaliczną.

alkalis content of 5.25 kg per m³ of concrete. Concrete beams were stored in a container at 100% RH and 38°C. Concrete expansion higher than 0.04% after two years of curing corresponds to cements which are considered to be not resistant to alkali-silica reaction.

Total alkalis content, available in calcareous fly ash and other constituents used for production of cements, were designated for analysis and for attempts of ASR description. Total alkalis concentration was determined by X-ray fluorescence XRF method. Procedures included in ASTM C114 and ASTM C311 standards were used to obtain solutions for designation of soluble alkalis. According to the first method, mixtures of samples with water (1:10) were filtered after 10 minutes of mixing. In the second, eluates were obtained from suspensions of samples with calcium hydroxide stored for 28 days at 38°C. The content of alkalis available in solutions was determined by atomic absorption spectroscopy AAS method.

3. MATERIALS

3.1. REACTIVE AGGREGATE

The chemical composition of natural, crushed gravel from south Alsace used in the study is presented in Table 1. Chosen aggregate was considered as a model because long-term investigations of foreign research and development center as well as examinations of real concrete constructions with use of this aggregate indicated its alkali reactivity.

Table 1. Chemical analysis of reactive aggregate
Tablica 1. Skład chemiczny kruszywa reaktywnego

Loss on ignition LOI Strata prażenia [% (m/m)]	Component content / Zawartość składnika [% (m/m)]							
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
12.6	62.9	1.65	3.85	16.1	0.90	0.06	0.75	0.88

On the basis of X-ray diffraction analysis two main minerals were identified, i.e. quartz and calcite, but also small amount of orthoclase, phlogopite and chlorite (Fig. 1). Thermal differential analysis (TG) allowed stating that aggregate contains around 30% of calcium carbonate (Fig. 2). The evaluation of chemical aggregate reactivity, according to ASTM C289 method, confirmed potential

Za pomocą badań z wykorzystaniem dyfraktometrii rentgenowskiej stwierdzono obecność dwóch dominujących składników krystalicznych, tj. kwarcu i kalcytu oraz nieduże ilości ortoklazu, albitu, flogopitu i chlorytu (Rys. 1). Termiczna analiza różnicowa (TG) pozwoliła na stwierdzenie, że kruszywo zawiera około 30% węgla wapnia (Rys. 2). Ocena chemicznej reaktywności kruszywa, według metody zawartej w normie ASTM C289, potwierdziła jego potencjalną reaktywność. Na Rys. 3 wynik badania leży w obszarze kruszywa reaktywnego (szkodliwego).

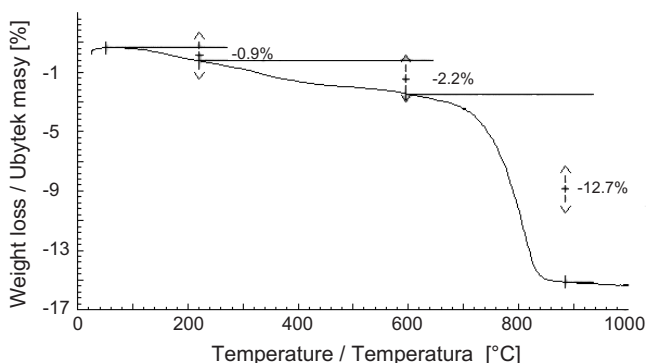


Fig. 2. Thermogram of reactive aggregate (the loss of mass 12.7% in temperature interval of 600-800°C connected with decarbonisation indicates 28.8% CaCO₃ content in aggregate)
Rys. 2. Termogram kruszywa reaktywnego (ubytek masy 12,7% w przedziale 600-800°C związany z dekarbonatyzacją oznacza zawartość 28,8% CaCO₃ w kruszywie)

3.2. POPIÓŁ LOTNY WAPIENNY

Do badań reakcji alkalia-krzemionka zastosowano popiół lotny wapienny o składzie chemicznym podanym w Tabelicy 2. Spełnia on wymagania normy PN-EN 197-1 dla składnika głównego cementów powszechnego użytku (popiół lotny W). Dotyczy to zawartości reaktywnego tlenu wapnia, reaktywnej krzemionki oraz zawartości strat prażenia.

Wyniki badań aktywności użytego popiołu lotnego W zestawiono w Tabelicy 3. Popiół ten wykazuje bardzo wysokie wartości wskaźnika aktywności K_{28} i K_{90} , spełniające wymagania normy PN-EN 450-1 określone dla popiołu lotnego krzemionkowego V (Tabl. 3). Aktywność hydrauliczna mierzona wytrzymałością zaprawy popiołowej, badanej zgodnie z normą PN-EN 197-1, potwierdza właściwości hydrauliczne popiołu. W składzie fazowym popiołu, oznaczonym metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD, zidentyfikowano

reactivity of aggregate. Result of the test shown in Fig. 3 is in the area of aggregate considered reactive (deleterious).

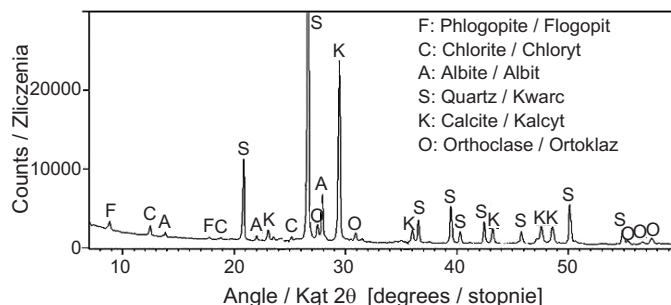


Fig. 1. XRD pattern of reactive aggregate
Rys. 1. Dyfraktogram kruszywa reaktywnego

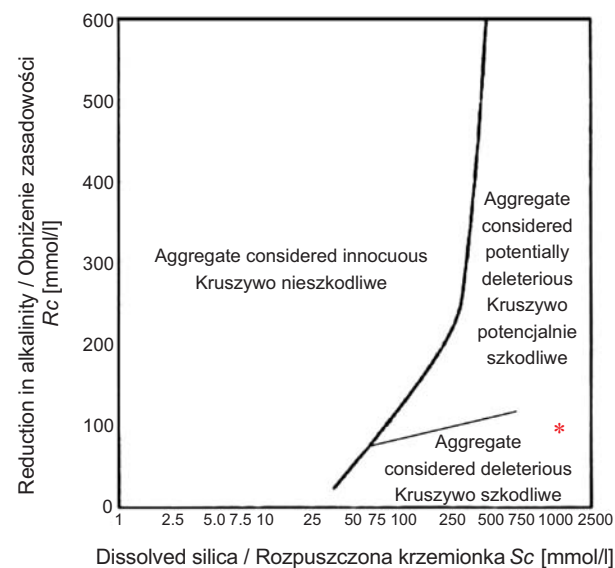


Fig. 3. Evaluation of alkali reactivity of aggregate according to ASTM C289; * – result of examined aggregate is marked in red in the area of deleterious (reactive) aggregate
Rys. 3. Ocena reaktywności alkalicznej kruszywa według ASTM C289; * – wynik dla kruszywa zaznaczony kolorem czerwonym w obszarze kruszywa szkodliwego (reaktywnego)

3.2. CALCAREOUS FLY ASH

A chemical composition of calcareous fly ash used in ASR investigation is presented in Table 2. It meets the requirements of PN-EN 197-1 standard for the main constituent of common cements (fly ash W). It concerns the content of reactive calcium oxide, reactive silica and loss on ignition.

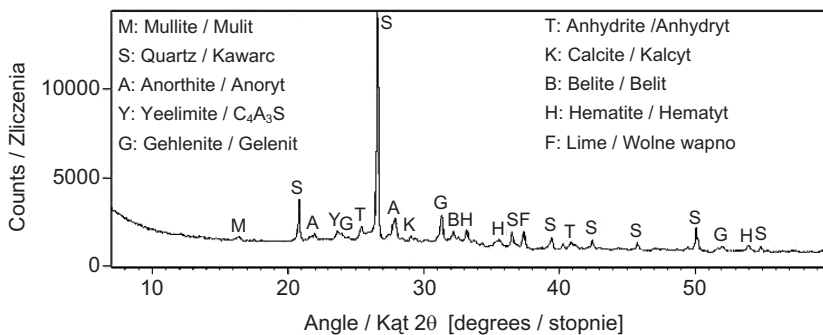
następujące składniki krystaliczne: kwarc, anhydryt, gehlenit, belit, anortyt, hematyt oraz wolne wapno (Rys. 4).

Table 2. Chemical composition of calcareous fly ash
Tablica 2. Skład chemiczny popiołu lotnego wapiennego

Loss on ignition/Total organic carbon (LOI/TOC) Strata prażenia/Całkowita zawartość węgla organicznego [% (m/m)]	Component content / Zawartość składnika [% (m/m)]										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	CaO _r	CaO _f
2.67/2	45.2	4.58	20.8	20.6	1.49	2.50	0.23	0.19	34.6	19.2	1.18
Remarks / Uwagi CaO _r – CaO _{reactive} /reaktywny, CaO _f – CaO _{free} /wolny											

Table 3. Activity of calcareous fly ash
Tablica 3. Aktywność popiołu lotnego wapiennego

Compressive strength of fly ash mortar Wytrzymałość na ściskanie zaprawy popiołowej R_{28}^{*} [MPa]	Activity index ^{**}) / Wskaźniki aktywności ^{**}) [%]	
	K_{28}	K_{90}
4.3	92 ^{***})	97 ^{***})
	105 ^{****})	112 ^{****})
Remarks / Uwagi ^{*)} according to / zgodnie z PN-EN 197-1, ^{**}) according to / zgodnie z PN-EN 450-1, ^{***}) unprocessed fly ash / popiół nieuzdatniony, ^{****}) fly ash ground to 21% residue on a 0.040 mm sieve / popiół domielony do pozostałości 21% na sicie 0,040 mm		



Rys. 4. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego
Fig. 4. XRD pattern of calcareous fly ash

Całkowitą zawartość alkaliów i procent ich wymywalności w popiele lotnym wapiennym podano w Tablicy 4. W tablicy tej zestawiono również wyniki oznaczeń dla pozostałych składników cementu, tj. popiołu lotnego krzemionkowego V, granulowanego żużla wielkopiecowego S

The test results of calcareous fly ash pozzolanic and hydraulic properties are given in Table 3. This type of fly ash shows very high K_{28} and K_{90} activity indices which meet criteria of PN-EN 450-1 standard defined for siliceous fly ash V (Table 3). Hydraulic activity measured by compressive strength of fly ash mortar, tested according to PN-EN 197-1 standard, confirms hydraulic properties of calcareous fly ash. In fly ash phase composition, determined by X-ray diffraction method, the following minerals were identified: quartz, anhydrite, gehlenite, belite, anorthite, hematite and free lime (Fig. 4).

Total alkalis content and percentage of their leaching in calcareous fly ash are presented in Table 4. The results of other cement constituents used in the study (siliceous fly ash V, granulated blast furnace slag S and Portland cement CEM I) are also given there. The results demonstrate very

oraz cementu portlandzkiego CEM I. Wyniki oznaczeń podkreślają bardzo małą całkowitą zawartość alkaliów w badanych popiołach lotnych wapiennych. Uwzględniając bardzo niską wymywalność alkaliów (Tabl. 4), zawartość alkaliów dostępnych w popiołach wapiennych wyrażonych jako ekwiwalent Na_2O_e ($\text{Na}_2\text{O}_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}$) wynosi poniżej 0,1%.

low content of total alkalis in investigated calcareous fly ash. Taking into consideration a very low alkali leaching percentage (Table 4), the content of alkalis available in calcareous fly ashes, expressed as equivalent of Na_2O_e ($\text{Na}_2\text{O}_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}$), is below 0.1%.

Table 4. Leaching of alkali
Tablica 4. Wymywalność alkaliów

Material Materiał	Total content Całkowita zawartość [% (m/m)]		Method / Metoda			
			ASTM C114		ASTM C311	
	Na ₂ O	K ₂ O	Leaching / Wymywalność [%]		Leaching / Wymywalność [%]	
	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	0.23	0.19	3.65	7.68	8.70	15.79
Siliceous fly ash Popiół lotny krzemionkowy	0.86	3.20	2.47	0.46	4.65	1.25
Granulated blast furnace slag Granulowany żużel wielkopiecowy	0.53	0.34	1.28	1.35	13.21	17.65
CEM I 42.5R	0.12	0.78	62.17	74.96	–	–

3.3. INNE SKŁADNIKI CEMENTÓW

Do produkcji cementów zastosowano klinkier portlandzki, popiół lotny krzemionkowy V, granulowany żużel wielkopiecowy S i kamień wapienny LL. Klinkier charakteryzował się typowym składem zawierając 59% C_3S , 21% C_2S , 8,5% C_3A i 8% C_4AF . Popiół V zawierał 2,3% części palnych, 35,6% reaktywnej krzemionki oraz 2,7% reaktywnego CaO. Granulowany żużel wielkopiecowy S zawierał ponad 95% fazy szklistej.

3.4. CEMENTY DO BADAŃ

Do oceny odporności na ekspansję wywołaną reakcją alkalia-reaktywna krzemionka ze składu kruszyw badano cementy zawierające w swoim składzie popiół lotny wapienny W (Tabl. 5). Jako referencyjne cementy przygotowano cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V oraz cement hutniczy CEM III/A.

Cementy przygotowano w laboratoryjnym młynku kulowym poprzez wspólny przemiał wstępnie domielonego do powierzchni $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ klinkieru portlandzkiego oraz składników nieklinkierowych, w tym popiołu lotnego W oraz gipsu. Cementy mielono do uzyskania stałej powierzchni właściwej $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dodatek gipsu obliczano

3.3. OTHER CEMENT CONSTITUENTS

Portland cement clinker, siliceous fly ash V, granulated blast furnace slag S and limestone LL were used for production of cements. All the materials met the requirements of PN-EN 197-1 standard for main constituents of common cements. Clinker was characterized by typical phase composition and contained 59% of C_3S , 21% of C_2S , 8.5% of C_3A and 8% of C_4AF . Fly ash V contained 2.3% of unburnt carbon, 35.6% of reactive silica and 2.7% of reactive CaO. Granulated blast furnace slag S contained more than 95% of glassy phase.

3.4. TESTED CEMENTS

Cements containing calcareous fly ash W were examined regarding their resistance to ASR (Table 5). Portland-fly ash cement CEM II/B-V and blast furnace cement CEM III/A were also prepared as reference cements.

Cements were produced in laboratory ball mill by inter-grinding of Portland clinker (initially ground to $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ of specific surface area) and non-clinker constituents, including calcareous fly ash and gypsum. Cements were ground to constant $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$ of specific surface area.

do zachowania stałej zawartości 3,15% SO₃ w cemencie.

Addition of gypsum was calculated to obtain constant content of 3.15% of SO₃ in cement.

Table 5. Composition of cements
Tablica 5. Skład cementów

Cement ^{*)}	Content of the main constituent / Udział składnika głównego [% (m/m)]				
	Clinker Klinkier	Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	Siliceous fly ash Popiół lotny krzemionkowy	Blastfurnace slag Żużel wielkopiecowy	Limestone Kamień wapienny
CEM I	100	–	–	–	–
CEM II/A-W	85	15	–	–	–
CEM II/B-W	70	30	–	–	–
CEM IV/B-W	50	50	–	–	–
CEM II/B-M (V-W)	70	15	15	–	–
CEM II/B-M (S-W)	70	15	–	15	–
CEM II/B-M (LL-W)	70	15	–	–	15
CEM X (S-W) ^{**)}	50	25	–	25	–
CEM II/B-V	70	–	30	–	–
CEM III/A	50	–	–	50	–

Remarks / Uwagi

^{*)} cement designation according to / oznaczenie cementu zgodnie z PN-EN 197-1

^{**)} cement type currently not included in / rodzaj cementu nieuwzględniany obecnie w normie PN-EN 197-1

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. METODA PRZYSPIESZONA

Pierwszy etap badań reakcji alkalia-krzemionka cementów z popiołem lotnym wapiennym stanowiły pomiary zmian liniowych zapraw według przyspieszonej metody ASTM C1567. Wyniki pomiarów ekspansji przedstawiono na Rys. 5 i 6. Na Rys. 5 zestawiono krzywe ekspansji w funkcji czasu ekspozycji w 1N roztworze NaOH dla badanych cementów portlandzkich popiołowych i pucolanowych z popiołem lotnym wapiennym oraz cementy wieloskładnikowe CEM II/B-M i CEM X, zawierające równe proporcje popiołu W i innych dodatków, tj. V, S i LL. Na Rys. 6 przedstawiono porównanie ekspansji cementów zawierających popiół W z cementami referencyjnymi: cementem portlandzkim popiołowym CEM II/B-V oraz cementem hutniczym CEM III/A.

Analizując uzyskane wyniki badań można zauważyć, że wzrost zawartości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu obniża ekspansję zapraw wykonanych z reaktywnego kruszywa (Rys. 5). W porównaniu do 14-dniowej ekspansji cementu odniesienia CEM I wynoszącej 0,32%, cementy zawierające 15%, 30% i 50% popiołu lotnego wapiennego W wykazały ekspansję wynoszącą odpowiednio

4. TEST RESULTS

4.1. ACCELERATED METHOD

The measurements of mortars linear changes, according to accelerated method ASTM C1567, were the first stage of ASR investigation of cements containing calcareous fly ash. The expansion results are presented in Fig. 5 and Fig. 6. Expansion curves of Portland fly ash cements, pozzolanic cement with calcareous fly ash and composite cements CEM II/B-M and CEM X, containing equal proportions of fly ash W and other constituents (V, S, LL) in function of exposition time in 1N NaOH solution, are shown in Fig. 5. A comparison of expansion of cements containing fly ash W with reference cements CEM II/B-V and CEM III/A is given in Fig. 6.

Analyzing the achieved results it can be noticed that the increase of calcareous fly ash content in cement composition leads to reduction of expansion of mortars made of reactive aggregate (Fig. 5). Comparing to 14 days of expansion of reference cement CEM I amounting to 0.32%, the expansion of cements containing 15%, 30% and 50% of calcareous fly ash was 0.24%, 0.09% and 0.02% respectively. Such reduction of expansion is not

0,24%, 0,09% oraz 0,02%. Takie obniżenie ekspansji nie jest proporcjonalne do wzrostu zawartości popiołu, co przy próbie opisu mechanizmu reakcji alkalia-krzemionka należy łączyć, obok czynnika „rozcieńczenia” zawartości klinkieru w cemencie, z wpływem innych czynników związanych z właściwościami fizykochemicznymi popiołu lotnego wapiennego.

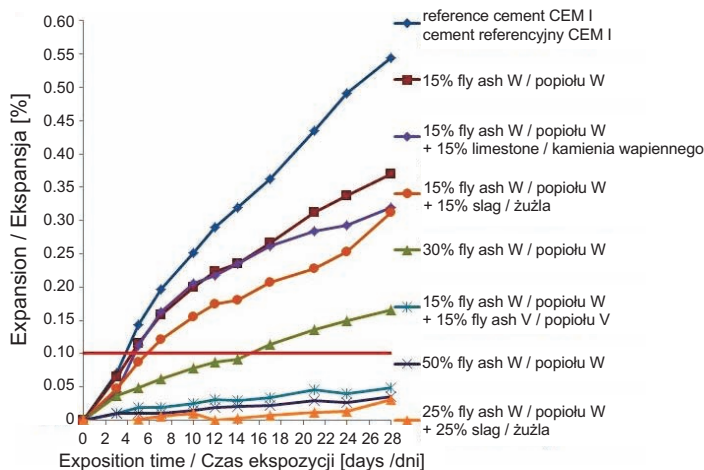


Fig. 5. Expansion of mortars according to ASTM C1567 (1N NaOH, 80°C)
Rys. 5. Ekspansja zapraw według ASTM C1567 (1N NaOH, 80°C)

Wielkość 14-dniowej ekspansji cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W) z dodatkiem mieszanym (15% popiołu lotnego wapiennego i 15% popiołu lotnego krzemionkowego) wyniosła 0,03%, przy ekspansji 0,09% i 0,02% zmierzonej odpowiednio dla cementów z 30% dodatkiem popiołu W i dla cementu zawierającego 30% popiołu V (Rys. 6). Wyniki badań ekspansji zapraw z cementów popiołowo-żużlowych pozwalają stwierdzić, że popiół lotny wapienny wykazuje korzystniejszy wpływ na redukcję ekspansji od granulowanego żużla wielkopiecowego. Porównując krzywe na Rys. 6, po 14 dniach ekspansja 0,09% cementu zawierającego 30% popiołu W jest uzyskiwana przy dodatku 50% żużla S w cemencie (0,08%). Ekspansja zapraw wykonanych z cementu zawierającego 25% popiołu lotnego wapiennego W oraz 25% granulowanego żużla wielkopiecowego S jest po 14 dniach ekspozycji bliska zeru (Rys. 5). Dla zaprawy sporządzonej z tego cementu odnotowano najniższą wartość wydłużenia, osiągającą po 28 dniach ekspozycji ekspansję zaledwie na poziomie 0,03%. Badania cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (W-LL) wykazały brak oddziaływania wapienia na wielkość ekspansji alkalicznej. Ekspansja 0,23%, cementu zawierającego 15% popiołu W i 15%

proporcjonalne do wzrostu zawartości popiołu, co przy próbie opisu mechanizmu reakcji alkalia-krzemionka należy łączyć, obok czynnika „rozcieńczenia” zawartości klinkieru w cemencie, z wpływem innych czynników związanych z właściwościami fizykochemicznymi popiołu lotnego wapiennego.

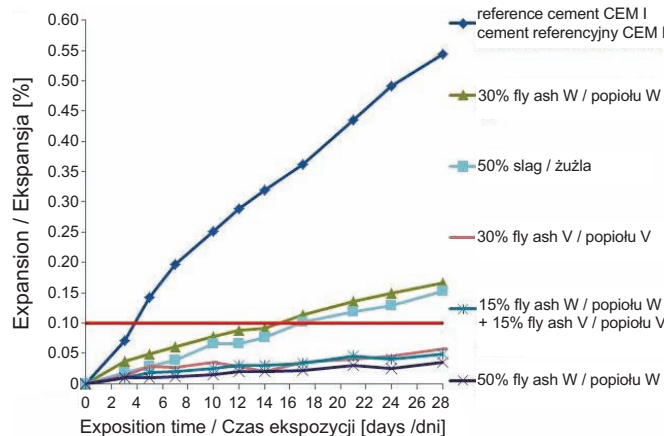


Fig. 6. Comparison of mortar expansion for cements with fly ash W, fly ash V and slag
Rys. 6. Porównanie ekspansji zapraw dla cementów z popiołem W, popiołem V i żużlem

The 14-day expansion of composite cement CEM II/B-M (V-W) with mixed addition (15% of calcareous fly ash and 15% of siliceous fly ash) was 0.03%, while expansion determined for cement with 30% of fly ash W and for cement with 30% of fly ash V was 0.09% and 0.02% respectively (Fig. 6). The expansion results of mortars made of fly ash and slag cements allow stating that calcareous fly ash is more effective in suppressing the expansion than granulated blast furnace slag. Comparing the curves in Fig. 6, after 14 days of 0.09% expansion of cement containing 30% of fly ash W is achieved by 50% addition of slag S (0.08%). The expansion of mortar made of cement containing 25% of calcareous fly ash and 25% of granulated blast furnace slag is almost zero after 14 days of exposition (Fig. 5). The lowest expansion, reaching merely 0.03% after 28 days, was recorded for mortar made of that cement. Tests of composite cement CEM II/B-M (W-LL) indicated inert character of limestone effect on alkaline expansion. The 0.23% expansion of cement containing 15% of fly ash W and 15% of limestone LL is the same as expansion of cement with 15% addition of fly ash W (Fig. 5).

kamienia wapiennego LL, jest taka sama jak dla cementu z dodatkiem 15% popiołu W (Rys. 5).

Przedstawione wyniki oznaczeń ekspansji alkalicznej badanych cementów z popiołem lotnym wapiennym pozwalają stwierdzić, że podobnie, jak popiół lotny krzemionkowy i granulowany żużel wielkopiecowy, popiół wapienny może być uwzględniany jako składnik cementów odpornych na korozję alkaliczną wywołaną reakcją alkalia-krzemionka. Przedmiotem doboru mogą być cementy zawierające wyłącznie popiół lotny wapienny CEM II/A,B-W i CEM IV/A,B (W) lub cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/A,B-M, zawierające popiół W i popiół krzemionkowy i/lub żużel wielkopiecowy. Kryterium doboru cementów o granicznej ekspansji poniżej 0,1% po 14 dniach spełnione zostało przez cementy: portlandzki popiołowy CEM II/B-W i pucolanowy CEM IV/B, zawierające w swoim składzie odpowiednio: 30% i 50% popiołu W, cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) oraz cement wieloskładnikowy CEM X (S-W).

4.2. METODY DŁUGOTERMINOWE

Długoterminowe pomiary ekspansji zapraw i betonów z cementem z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego są realizowane przy wykorzystaniu metody ASTM C227 oraz ASTM C1293. Przedmiotem badań są cementy badane metodą przyspieszoną ASTM C1567. Dotychczas najbardziej zaawansowane są pomiary ekspansji betonów dla cementu portlandzkiego CEM I (referencyjnego) oraz dla cementów zawierających 15%, 30% oraz 50% popiołu lotnego wapiennego. Zmiany liniowe betonów w okresie do 1 roku przedstawiono na Rys. 7. Ekspansja betonów, odnotowana po 1 roku dla cementu referencyjnego oraz cementów zawierających 15%, 30% oraz 50% popiołu lotnego wapiennego, wyniosła odpowiednio 0,05%; 0,03%; 0,01% oraz poniżej 0,01%. Takie zmiany potwierdzają wpływ popiołu lotnego wapiennego na ograniczenie negatywnych skutków reakcji alkalicznej w betonie.

Wyniki badań na betonach potwierdzają uzyskane zależności ekspansji wykazane metodą przyspieszoną (Rys. 5). Współczynnik korelacji R^2 pomiędzy ekspansją zapraw i betonów, według odpowiednio ASTM C1567 oraz ASTM C1293, wynosi 0,92 (Rys. 8).

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań, reakcji alkalia-krzemionka w obecności popiołu lotnego wapiennego,

Presented alkaline expansion results of cements containing calcareous fly ash allow for a statement that alike siliceous fly ash and granulated blast furnace slag, fly ash can be considered as a constituent of cements resistant to alkaline corrosion caused by ASR. Cements containing only calcareous fly ash: CEM II/A,B-W and CEM IV/A,B (W) or Portland composite cements CEM II/A,B-M, containing fly ash and siliceous fly ash and/or granulated blast furnace slag can be the objects of selection. The selection criterion of cements with expansion threshold below 0.1% after 14 days was met by Portland fly ash cement CEM II/B-W and pozzolanic cement CEM IV/B (containing 30% and 50% of fly ash respectively), as well as by Portland composite cement CEM II/B-M (V-W) and composite cement CEM X (S-W).

4.2. LONG-TERM METHODS

Long-term expansion measurements of mortars and concrete with cement containing calcareous fly ash are realized with use of ASTM C227 and ASTM C1293 methods. Cements tested by accelerated method ASTM C1567 are also the object of the investigation. Expansion measurements of Portland cement CEM I (reference) and cements containing 15%, 30% and 50% of calcareous fly ash are so far the most advanced. Linear changes of concrete for one year period are presented in Fig. 7. Concrete expansions of reference cement and cements containing 15%, 30% and 50% of calcareous fly ash, determined after one year, were 0.05%, 0.03%, 0.01% and below 0.01% respectively. Such changes confirm the influence of calcareous fly ash on mitigation of negative effects of ASR in concrete.

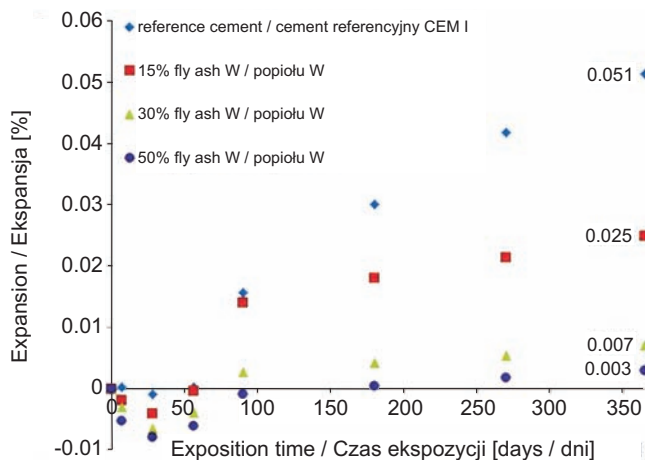


Fig. 7. Expansion of concrete according to ASTM C1293
Rys. 7. Ekspansja betonu według ASTM C1293

w tym badań właściwości fizykochemicznych popiołu oraz pomiarów ekspansji zapraw i betonów, można stwierdzić:

- Wyniki przyspieszonej metody pomiarów ekspansji zapraw wykazały, że wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu wpływa na znaczące obniżenie ekspansji wywołanej reakcją alkalia-reaktywna krzemionka ze składu kruszywa. Potwierdzają to także badania długoterminowe zapraw i betonów.
- Korzystny wpływ popiołu lotnego wapiennego na kształtowanie odporności na korozję alkaliczną należy wiązać z bardzo niską zawartością całkowitych i wymywalnych alkaliów w popiele, co zapewnia obniżoną zawartość alkaliów dostępnych dla reakcji ASR w cementach z dodatkiem popiołu W.
- Wyniki badań metodą przyspieszoną, weryfikowane badaniami długoterminowymi, pozwalają zakładać, że analogicznie, jak w przypadku popiołów lotnych krzemionkowych i granulowanych żużli wielkopieczowych, można będzie określić minimalną zawartość popiołu W lub mieszaniny tego popiołu z żużlem wielkopieczowym lub popiołem lotnym krzemionkowym dla cementów specjalnych, odpornych na korozję alkaliczną (redukujących wielkość ekspansji wywołanej reakcją alkalia-krzemionka).

INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu POIG.01.01.02-24-005/09.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Góralczyk S.*: Reaktywność alkaliczna kruszyw – czas wprowadzić doskonalsze metody badania. *Kruszywa*, 2, 2011, 13 - 15
- [2] *Malvar L.J., Lenke L., Cline G.D.*: Use of fly ash in DOD airfield concrete pavements. Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norway, 16-20 June, 2008, 442 - 453
- [3] *Owsiak Z.*: Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu. Rozprawa habilitacyjna. Politechnika Świętokrzyska, 2008
- [4] *Thomas M.D.A.*: The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, 41, 3, 2011, 209 - 216
- [5] Canadian Standards Association CSA A23.2-27A (2000): Standard Practice to evaluate potential alkali-reactivity of aggregates and to select preventive measures against alkali-aggregate reaction in new concrete structures

Obtained test results of concretes confirm the relationships of expansion achieved using accelerated method (Fig. 5). The R^2 correlation coefficient between expansion of mortars and concretes, according to ASTM C1567 and ASTM C1293 respectively, is 0.92 (Fig. 8).

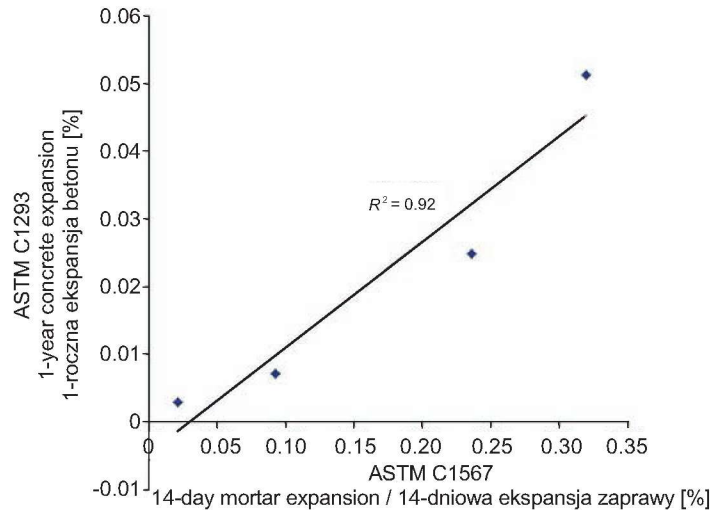


Fig. 8. Relationship between mortar and concrete expansion
Rys. 8. Zależność pomiędzy ekspansją zaprawy a ekspansją betonu

5. CONCLUSIONS

On the basis of conducted tests of alkali-silica reaction in presence of calcareous fly ash, including examination of fly ash physical and chemical properties, as well as expansion measurements of mortars and concrete, it might be stated that:

- The results of accelerated method of mortar expansion measurements indicated that addition of calcareous fly ash to cement leads to significant reduction of expansion caused by alkali-silica reaction. The results are also confirmed by long-term tests of mortars and concretes.
- Beneficial influence of calcareous fly ash on alkaline corrosion resistance should be related to a very low total and soluble alkalis content in fly ash W. This property ensures decreased level of available alkalis in cements with this kind of fly ash.
- The results of accelerated method, verified by long-term tests, allow an expectation that, analogically to siliceous fly ash and granulated blast furnace slag, the minimum content of calcareous fly ash or mixture of this fly ash with slag S or fly ash V can be established for special cements resistant to alkaline corrosion (reducing expansion caused by ASR).

- [6] *Thomas M.D.A., Fournier B., Folliard K.J.*: Report on determining the reactivity of concrete aggregates and selecting appropriate measures for preventing deleterious expansion in new concrete construction. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Report No. FHWA-HIF-09-001, 2008, www.fhwa.dot.gov
- [7] Norwegian Concrete Association NB Publication No. 21:2004: Durable concrete containing alkali reactive aggregates
- [8] *Dockter B.C.*: Using class C fly ash to mitigate Alkali-Silica Reactions in concrete. Conference World of Coal Ash, Lexington, 2009, www.flyash.info
- [9] *Shehata M.H., Thomas M.D.A.*: The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, **30**, 7, 2000, 1063 - 1072
- [10] *Shehata M.H., Thomas M.D.A., Bleszynski R.F.*: The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, **29**, 12, 1999, 1915 - 1920
- [11] *Böhm M., Baetzner S.*: The effect of the alkalinity of the pore solution on ASR. Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norway, 16-20 June, 2008
- [12] *Chappex T., Scrivener K.*: Alkali fixation of C-S-H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research*, **42**, 8, 2012, 1049 - 1054
- [13] *Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D.*: Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, **41**, 12, 2011, 217 - 229

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 "Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ash".

STANDARDS / NORMY

PN-B-19707:2003/Az1:2006 Cement – Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności

PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku

ASTM C1567-08 Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method)

ASTM C227-10 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Combinations of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)

ASTM C1293-08b Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction

ASTM C114-04 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement

ASTM C311-02 Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland Cement Concrete

ASTM C289-07 Standard Test Method for Potential Alkali Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method)

PN-EN 450-1+A1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności