

EFFECTS OF NATURAL ZEOLITE PARTICLE SIZE ON THE CEMENT PASTE PROPERTIES

WPŁYW ROZDROBNIENIA ZEOLITU NATURALNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAWY CEMENTOWEJ

Abstract

This paper reports the test results of the Transcarpathian zeolite grain size on the cement-zeolite pastes properties. Materials used in this study included CEM I 42.5R and the zeolite chiefly composed of clinoptilolite. Tests were performed to determine the setting times, hydration kinetics and phase composition of pastes, and the consistency and compressive strength of mortars. It was demonstrated that the degree of fineness of zeolite had a significant effect on its pozzolanic properties, thereby affecting the properties of mortars. Depending on the zeolite gradation, the compressive strength of mortars can increase or decrease. Likewise, the zeolite fineness can contribute to higher or lower flowability of mortars compared to the mortars without the mineral additive.

Keywords: Pozzolans, Zeolite, Mortar, Cement Paste

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu rozdrobnienia zeolitu zakarpaciego na właściwości zaprawy cementowo-zeolitowej. W badaniach użyto dostępnego na polskim rynku cementu CEM I 42,5R oraz zeolitu, który w głównej mierze składał się z klinoptilolitu. Przeprowadzono badania czasu wiązania, kinetyki hydratacji i składu fazowego w zaczynie oraz badania konsystencji i wytrzymałości na ściskanie zapraw. Stwierdzono, że rozdrobnienie zeolitu ma istotny wpływ na jego właściwości pucolanowe, a przez to i na właściwości zaprawy. W zależności od uziarnienia zeolitu wytrzymałość na ściskanie zapraw może rosnąć lub maleć. Podobnie z uwagi na rozdrobnienie zeolitu płynność zaprawy może być mniejsza lub większa od płynności zaprawy bez dodatku mineralnego.

Słowa kluczowe: pucolany, zeolity, zaprawa, zaczyn cementowy

1. Introduction

One of the key issues in cement-based composite technology is the use of additives [1, 5, 6, 13, 15, 21]. Mineral additives reduce the demand for costly clinker, while at the same time lowering CO₂ emissions, and improve the properties of concrete. Materials commonly used as mineral additions include pozzolanic additives, such as fly ash and silica fumes or naturally occurring products of geological processes, such as natural zeolites

1. Wprowadzenie

W technologii kompozytów cementowych jedną z istotnych kwestii jest stosowanie dodatków mineralnych [1, 5, 6, 13, 15, 21]. Pozwala to nie tylko ograniczyć zużycie drogiego klinkieru, którego produkcja wiąże się z emisją znacznych ilości CO₂ do atmosfery, ale również na uzyskanie betonu o korzystniejszych właściwościach. Szeroko wykorzystywaną grupę dodatków mineralnych stanowią pucolany. Zalicza się do nich popioły lotne czy pyły krzemionkowe, ale rów-

[1, 6, 13, 21]. All of them are capable of reacting with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ present in the cement paste to form, as in the cement hydration, silicate and aluminate compounds denoted as the C-A-S-H phase. The pozzolanic reaction contributes to the improvement of cement composites in terms of e.g. compressive strength and permeability. For the reaction to occur, the mineral additive has to contain a considerable amount of silica with adequate reactivity. Owing to their chemical and physical properties, the pozzolanic materials can have different chemical activity, which affects their suitability as mineral additives. In addition to the content of reactive silica, other factors instrumental for their use include particle size and specific surface area [4, 7, 9-12, 20].

Decreasing zeolite particle size increases the surface area available for potential chemical reactions [2]. Both a large quantity of defects on surface and the high surface energy of the finer material increase, thereby increasing its chemical reactivity. This explains why nonreactive β -quartz in a very fine crystalline form can act like a pozzolanic additive [3, 19]. The crushing and grinding of materials lead to various deformations of their surfaces, which also may result in enhanced reactivity of the surface zone. For example, crushing or polishing may produce an amorphous surface layer called the Beilby layer [3]. It can thus be stated that the use of mineral additives of increased fineness can contribute to the improvement of cement-based composite's properties [4, 7, 9-12, 19].

The focus of this paper is on how the increased fineness of the Transcarpathian natural zeolite, available on the Polish market as an addition to concrete, affects the properties of cement-zeolite pastes and mortars. The primary objective of this study was to demonstrate whether and to what extent the zeolite grinding fineness changes the mechanical properties of mortars. The effect of grinding fineness on pozzolanic properties and consistency of the zeolite was also checked.

2. Materials and methods

A clinoptilolite-rich (84%) natural zeolite from the Transcarpathian Region (Ukraine) was selected for this study. Table 1 compiles the chemical composition of the zeolite and cement CEM I 42.5R. The mortars were made with sand certified in accordance with PN EN 196-1 [23].

niez materiały naturalne powstałe na skutek procesów geologicznych, na przykład zeolity naturalne [1, 5, 6, 13, 21]. Ich wspólną cechą jest zdolność do wchodzenia, w środowisku zaczynu cementowego, w reakcje z obecnym w nim $\text{Ca}(\text{OH})_2$, w wyniku czego powstają, podobnie jak w reakcji hydratacji cementu, związki krzemianów i glinianów wapnia, określane mianem fazy C-A-S-H. Dzięki temu otrzymywane kompozyty cementowe mogą wykazywać lepsze właściwości, m.in. wysoką wytrzymałość na ściskanie czy szczelność. Aby reakcja ta mogła zajść, zastosowany dodatek mineralny musi zawierać znaczną ilość krzemionki o odpowiedniej aktywności chemicznej. Materiały pucolanowe, ze względu na swoje właściwości chemiczne i fizyczne, mogą wykazywać różną aktywność chemiczną, co rzutuje na ich przydatność jako dodatków mineralnych. Prócz zawartości reaktywnej krzemionki, za istotny czynnik uważa się uziarnienie i powierzchnię właściwą [4, 7, 9-12, 20].

Wraz ze wzrostem rozdrobnienia zwiększeniu ulega powierzchnia, na której może dochodzić do potencjalnych reakcji chemicznych [2]. Większe jest też jej zdefektowanie, a więc i energia powierzchniowa bardziej rozdrobnionego materiału, który łatwiej wchodzi w reakcje chemiczne. Tym też można tłumaczyć fakt, że normalnie niereaktywny β -kwarc w formie bardzo drobnokrystalicznej może w betonie działać jak dodatek pucolanowy [3, 19]. Podczas kruszenia i mielenia materiałów ich powierzchnia ulega różnym deformacjom, które również mogą skutkować zwiększeniem reaktywności strefy powierzchniowej. Przykładowo, podczas kruszenia lub polerowania może się wytwarzać warstwa zamorfizowanego materiału, zwana warstwą Beilby [3]. Tym samym można twierdzić, że stosowanie dodatków mineralnych o większym rozdrobnieniu może przyczynić się do uzyskania kompozytu cementowego o lepszych właściwościach [4, 7, 9-12, 19].

W pracy zbadano, w jaki sposób wzrost rozdrobnienia naturalnego zeolitu zakarpaciego, dostępnego na polskim rynku jako dodatku do betonu, wpływa na właściwości zaczynów i zapraw cementowo-zeolitytowych, czy i w jakim stopniu rozdrobnienie zeolitu wpływa na właściwości mechaniczne zaprawy, zbadano również wpływ rozdrobnienia zeolitu na jego właściwości pucolanowe oraz na konsystencję.

2. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano naturalny zeolit, pochodzący z rejonu Zakarpacia na Ukrainie, który zawiera w swym składzie 84% klinoptilolitu. Skład chemiczny stosowanego zeolitu i cementu CEM I 42,5R

Table 1. Chemical compositions of cement and zeolite [%]

Tabela 1. Skład chemiczny cementu i zeolitu [%]

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
Cement	18.66	5.43	2.96	62.00	1.46	3.21	0.95	0.20	0.07	–	–	–
Zeolite	67.07	12.40	0.90	2.09	0.72	–	2.80	2.05	–	0.19	0.04	0.014

Cement and zeolite particle size analysis was accomplished with the laser diffraction method (Fig. 1). The results indicated that the cement grains were in the range 0÷0.250 mm and the zeolite was in the range 0÷0.500 mm. It can thus be concluded that the zeolite provides the coarser fraction to the paste matrix. Its fractions are distributed in a more uniform manner. In the 0 to 0.125 mm range, zeolite has more finer fractions than cement.

przedstawiono w tabeli 1. Do sporządzenia zapraw wykorzystano piasek normowy posiadający certyfikat zgodności z normą PN EN 196-1 [22].

Uziarnienie cementu i zeolitu zostało określone metodą dyfrakcji laserowej (rys. 1). W wyniku tych analiz stwierdzono, że użyty cement składał się z ziaren frakcji 0÷0,250 mm, a zeolit z frakcji 0÷0,500 mm. Tym samym można stwierdzić, że zeolit dostarcza frakcji „grubszej” do matrycy zaczynu. W przypadku zeolitu,

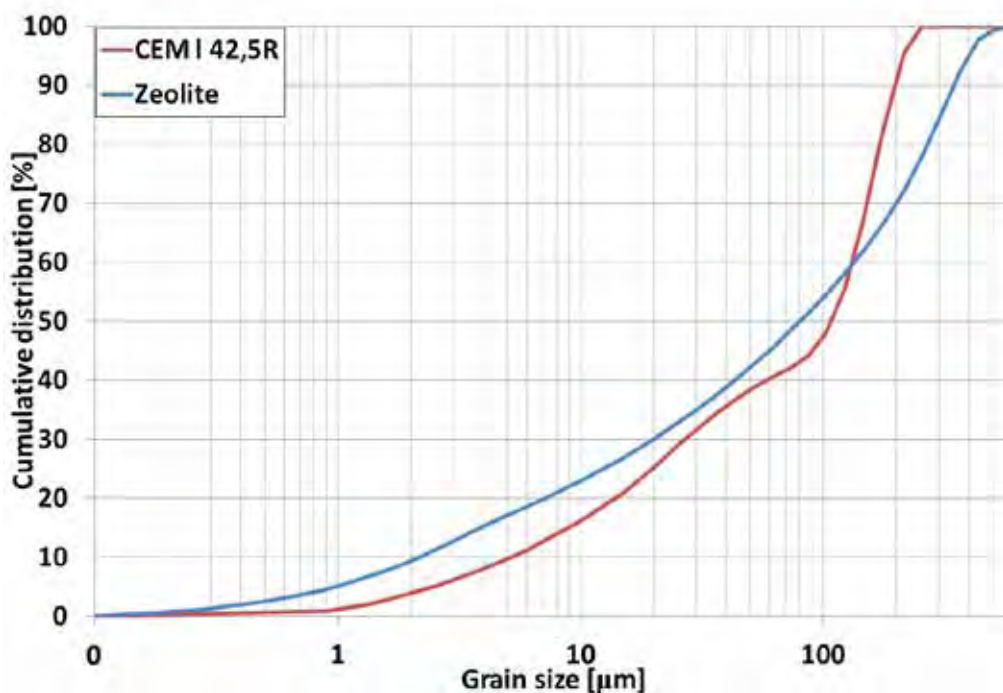


Fig. 1. Cement and zeolite grain size distribution

Rys. 1. Rozkład uziarnienia cementu i zeolitu

Three aliquots of zeolite were used to make the binders for pastes and mortars. The first of them was used in an unchanged form. The other two were ground to the size passing 0.125 mm and 0.063 mm sieves, respectively. In this way three zeolite fractions were obtained: 0÷0.500; 0÷0.125 and 0÷0.063 mm. Four binders (Table 2) were made with these zeolites. Further in the article, the denotation of the pastes and mortars is the same as that used for the binders in their composition.

rozkład jego poszczególnych frakcji jest bardziej równomierny. W przedziale od 0 mm do 0,125 mm, zeolit posiada więcej frakcji drobniejszych niż cement.

W celu sporządzenia spoiw przeznaczonych do wykonania zaczynów i zapraw pobrano trzy naważki zeolitu. Pierwszą z nich stosowano w postaci niezmięconej. Kolejne dwie poddano procesowi młecenia, tak by w całości dało się je przesiać odpowiednio przez sito 0,125 i 0,063 mm. Tym samym uzyskano trzy frakcje zeolitu: 0÷0,500; 0÷0,125 i 0÷0,063 mm.

The pastes with water-binder ratio $w/b = 0.5$ produced from the binders described in Table 2 were used to determine the effect of zeolite on the cement setting process. To do this, cement setting times were tested in accordance with PN-EN 196-3 [24]. The hydration kinetics information was obtained with the use of a microcalorimetry method and the paste phase changes were assessed using X-ray diffraction. The microcalorimetric and phase composition studies also were conducted on the pastes with $w/b = 0.5$. To stop the hydration reaction, the paste was mixed with acetone during the grinding process that causes the excess acetone to evaporate. The phase composition tests were performed at 3, 14 and 28 days of curing.

Wykorzystując je, wykonano cztery spoiwa, których receptury przedstawiono w tabeli 2. W dalszej części pracy obejmującej wyniki badań, oznaczenia zaczynów i zapraw były tożsame z oznaczeniami spoiw wykorzystanych do ich sporządzenia.

Zaczyny o $w/s = 0,5$, wykonane z opisanych spoiw, posłużyły do określenia wpływu zeolitu na proces wiązania cementu. W tym celu przeprowadzono badanie czasu wiązania zgodnie z normą PN-EN 196-3 [24], a ponadto prześledzono kinetykę hydratacji metodą mikrokalorymetryczną oraz dokonujące się przemiany fazowe zaczynu metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Badanie mikrokalorymetryczne i składu fazowego przeprowadzono na zaczynach o $w/s = 0,5$. Hydratację zatrzymywano, rozcierając zaczyn z acetonem i odparowując nadmiar acetonu podczas mielenia. Badania składu fazowego wykonano po 3, 14 i 28 dniach dojrzewania.

Table 2. Composition of binders in pastes and mortars [% by mass]

Tabela 2. Skład spoiw w zaczynach i zaprawach [% masowy]

Binder	Cement	Zeolite 0÷0.500 mm	Zeolite 0÷0.125 mm	Zeolite 0÷0.063 mm
I	100	0	0	0
II	80	20	0	0
III	80	0	20	0
IV	80	0	0	20

The effect of zeolite on the consistency and bending and compressive strengths was determined on mortars with a $w/b = 0.5$. The consistency test was performed in compliance with the requirements of PN-EN 12350-5 [25], and the strength parameters were determined to PN-EN 196-1 [23]. The compressive strength was determined on $4 \times 4 \times 16$ cm bars stored in water at 20°C until testing.

Wpływ dodatku zeolitu na konsystencję oraz na wytrzymałości na zginanie i ściskanie określono na zaprawach o $w/s = 0,5$. Badanie konsystencji przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 12350-5 [25], a badania parametrów wytrzymałościowych zgodnie z PN-EN 196-1 [23]. Wytrzymałość na ściskanie określono na beleczkach $4 \times 4 \times 16$ cm, które od rozformowania do chwili badania przechowywano w wodzie o temperaturze 20°C .

3. Test results

3.1. Paste properties tests

Analysis of the setting times of each paste (Table 3) indicates that cement replacement with natural zeolite extends the period after which the paste starts to set. This difference decreases with increasing fineness of the zeolite.

The results for the kinetics of hydration studied by the microcalorimetric method (Fig. 2) indicate that, in contrast to the previous test results, the addition of zeolite may accelerate cement hydration. This inference from the fact that zeolite added to the cement shortens the period of induction during which

3. Wyniki badań

3.1. Badania właściwości zaczynów

Analizując wyniki czasu wiązania zaczynów (tab. 3) stwierdzono, że zastępowanie cementu dodatkiem zeolitu naturalnego powoduje wydłużenie okresu, po którym zaczyn zaczyna wiązać. Jednakże wraz z wzrostem rozdrobnienia zeolitu różnica ta zmniejsza się.

Na podstawie wyników badań kinetyki hydratacji metodą mikrokalorymetryczną (rys. 2) można stwierdzić, w przeciwieństwie do poprzedniego badania, że dodatek zeolitu może przyspieszyć hydratację cementu. Powoduje on bowiem skrócenie czasu, po którym kończy się etap indukcji, w którym reakcje

Table 3. Comparison of change times [min] in pastes (notation as in Table 2)

Tabela 3. Porównanie czasów zachodzenie przemian w zaczynach [min] (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

Paste	I	II	III	IV
Initial setting time	246	264	257	251
End of induction period	270	220	185	185
Maximum heat release during the reaction acceleration period	775	780	720	720
Maximum additional peak of heat release in time period between the initial and final set	–	2265	2000	1800

hydration reactions are slower [6, 14]. Also, in this period more heat is released in cement-zeolite pastes compared to cement pastes without mineral additives. This indicates higher intensity of chemical reactions during the induction period in cement-zeolite pastes, which may be due to the fact that cement hydration products can be adsorbed or can form on the surface of mineral additive particles (nucleation effect) [14]. In the zeolite case, this is facilitated by their large specific surface resulting from the loose, nanoporous structure [1].

With zeolite added, the main heat release peak is lower in the hydration acceleration period. However, similarly to the onset of setting time, this difference is smaller for cement pastes made with finer zeolite grains. At this stage, it is impossible to tell the difference between the calorimetry curve for 0÷0.125 zeolite fraction and that for 0÷0.063 mm fraction. Both fractions have the same effect on the kinetics of heat release.

In contrast to the cement paste curves, the microcalorimetry curves of cement-zeolite pastes show a third peak between 20 and 55 hydration hours (the distinguishing hump). The finer the zeolite, the earlier the peak occurs and the shorter it lasts. Only due to the presence of this effect, a significant hydration kinetics difference between zeolite fractions 0÷0.125 and 0÷0.063 mm can be identified on the calorimetry curves. The extra peak (hump) is attributed to the formation of aluminate products as a result of the hydration of aluminium from zeolite [6]. This phenomenon corresponds with that observed during the hydration of cement-based pastes containing ground granulated blast furnace slag [22].

Figures 3, 4 and 5 show diffractograms of the pastes at 3, 14 and 28 days of hydration. The range of 2θ values shown includes pronounced peaks characteristic of the cement phases, non-hydrated clinker phases and minerals contained in the additive used: clinoptilolite and quartz [17, 18].

hydratacji są spowolnione [6, 14]. Ponadto w przypadku stosowania dodatku zeolitu w etapie indukcji odnotowuje się większe wydzielanie ciepła niż w przypadku zaczynu cementowego bez dodatku mineralnego. Świadczy to o tym, że w zaczynach cementowo-zeolitowych reakcje chemiczne zachodzą na tym etapie z większą intensywnością. Tłumaczyć to można tym, że produkty hydratacji cementu mogą być adsorbowane i/lub powstawać na powierzchni ziaren dodatku mineralnego (efekt nukleacji) [14]. W przypadku zeolitów jest to szczególnie ułatwione, ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą wynikającą z luźnej, nanoporowatej struktury [1].

W okresie przyspieszenia reakcji hydratacji główny pik wydzielania ciepła, w przypadku zastosowania dodatku zeolitu, jest niższy. Jednakże, podobnie jak w przypadku początku czasu wiązania, różnica ta jest mniejsza dla zaczynów sporządzanych z zeolitu o drobniejszym uziarnieniu. Nie da się w tym etapie rozróżnić od siebie krzywe kalorymetryczne uzyskiwane dla frakcji 0÷0,125 i 0÷0,063 mm. Obydwie wymienione frakcje zeolitu wpływają w taki sam sposób na kinetykę wydzielania ciepła.

Na krzywych mikrokalorymetrycznych zaczynów z dodatkiem zeolitu, w przeciwieństwie do zaczynu cementowego obserwowany jest trzeci pik pomiędzy 20 a 55 godziną hydratacji (ma on kształt wyróżniającego garbu). Występuje on tym wcześniej i trwa tym krócej, im zeolit jest bardziej rozdrobniony. Tylko ze względu na obecność tego efektu, na krzywych kalorymetrycznych można stwierdzić istotną różnicę kinetyki hydratacji pomiędzy zeolitem frakcji 0÷0,125 i 0÷0,063 mm. Ten dodatkowy pik (garb) wynika z reakcji powstawania produktów glinianowych wskutek uwadniania glinu z zeolitu [6]. Jest to zjawisko analogiczne z obserwowanym podczas hydratacji zaczynów na bazie cementów zawierających granulowany żużel wielkopiecowy [22].

Na rysunkach 3, 4 i 5 przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla zaczynów badanych po 3, 14 i 28 dniach hydratacji. W przedstawionym zakresie kątów 2θ wi-

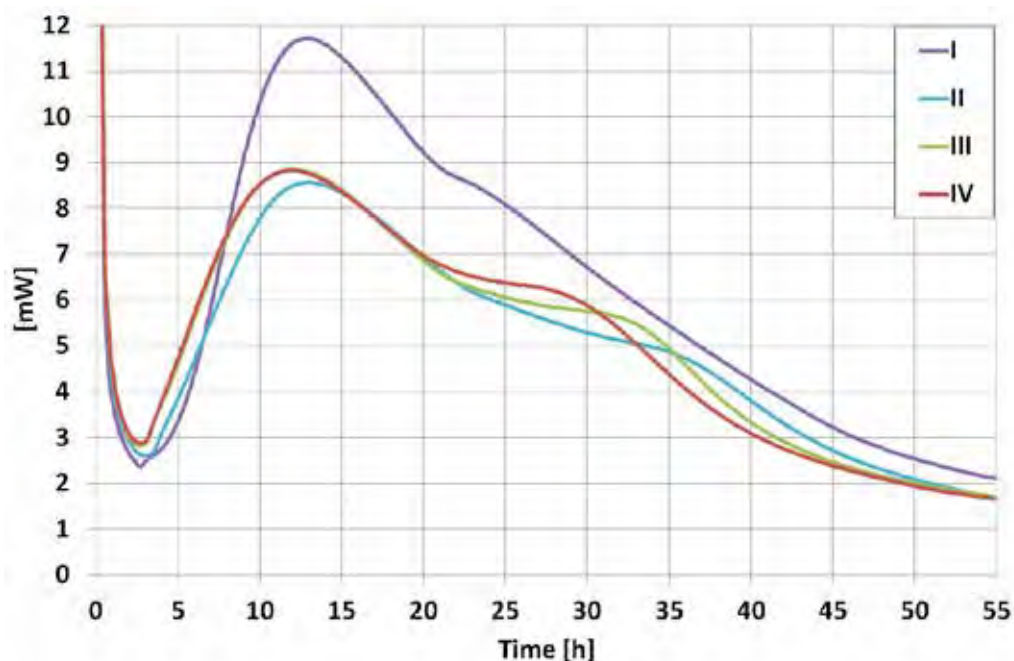


Fig. 2. The heat evolution curves of cement-zeolite mixtures (notation as in Table 2)

Rys. 2. Krzywe wydzielania ciepła zaczynów cementowo-zeolitowych (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

In all cases, the most intense peaks were recorded for portlandite ($2\theta = 18.089^\circ$ and 34.089°). Their intensity was rising from day 14 of hydration, followed by a decrease. This would be explained by the fact that the portlandite forming from the hydration of alite and belite transforms through carbonation into calcite and, if the paste contains a pozzolanic additive, into the C-S-H phase through the pozzolanic reaction [1, 6, 13, 16]. Hydration of calcium silicates is confirmed by the disappearance of their peaks over time. This is seen particularly for alite peaks ($2\theta = 34.377^\circ$) and for the peaks common to alite and belite ($2\theta = 32\div 33^\circ$). With other alite peaks fading, the one for $2\theta = 29.400^\circ$ remains nearly unchanged, which can be attributed to the formation of calcite, which at this point has the most pronounced peak.

Less pronounced portlandite peaks observed in the cement-zeolite pastes are the result of the pozzolanic reaction and lower content of clinker containing alite and belite. The lower clinker content can also explain less intense peaks of ettringite in pastes III and IV.

doczne są refleksy charakterystyczne dla faz cementowych, niezhydratyzowanych faz klinkierowych oraz minerałów wchodzących w skład stosowanego dodatku mineralnego: klinoptylolitu i kwarcu [17, 18]. We wszystkich przypadkach najintensywniejsze refleksy wykazał portlandyt (o kącie $2\theta = 18,089^\circ$ i $34,089^\circ$). Jego intensywność zwiększała się do 14 dnia hydratacji, po czym nastąpił jej spadek. Tłumaczyć to można tym, że z czasem portlandyt, powstający w wyniku hydratacji alitu i belitu, przeobraża się w procesie karbonatyzacji w kalcyt, a gdy w zaczynie obecny jest dodatek pucolanowy, w fazę C-S-H w wyniku reakcji pucolanowej [1, 6, 13, 16]. O hydratacji krzemianów wapnia świadczy to, że ich refleksy na dyfraktogramach z czasem zanikają, co jest widoczne szczególnie dla refleksu od alitu ($2\theta = 34,377^\circ$) i w obszarze refleksów wspólnych dla alitu i belitu ($2\theta = 32\div 33^\circ$). Przy zaniku innych refleksów od alitu, prawie niezmienny pozostaje refleks dla kąta $2\theta = 29,400^\circ$, co tłumaczyć można powstawaniem w wyniku karbonatyzacji kalcytu, który w tym miejscu ma najintensywniejszy refleks.

Reakcją pucolanową portlandytu oraz mniejszą zawartością klinkieru, w którym zawarte są alit i belit, można tłumaczyć fakt, że w zaczynach z dodatkiem zeolitu stwierdzono mniej intensywne refleksy portlandytu niż w zaczynie na bazie cementu portlandzkiego bez tego dodatku. Mniejszą zawartością klinkieru można też tłumaczyć mniej intensywne refleksy ettringitu w zaczynach III i IV.

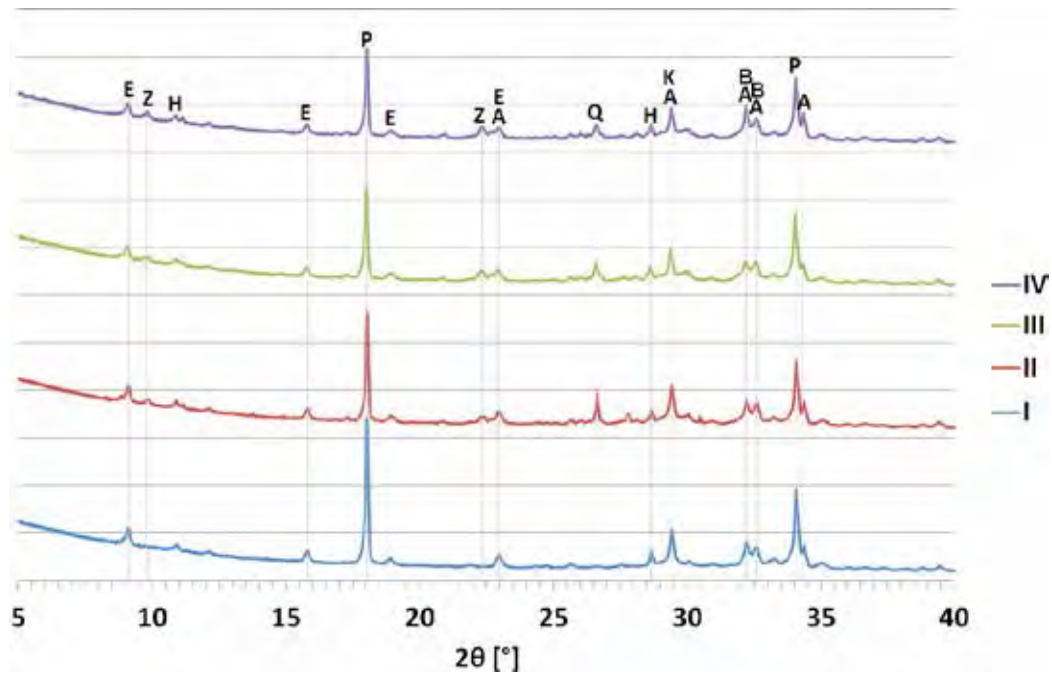


Fig. 3. XRD patterns of pastes after 3 days of hydration: A – alite, B – belite, E – ettringite, H – hydrated calcium silicates and aluminosilicates, K – calcite, P – portlandite, Q – quartz, Z – clinoptilolite (notation as in Table 2)

Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynów po 3 dniach hydratacji: A – alit, B – belit, E – ettringit, H – uwodnione krzemiany, i glinokrzemiany wapnia, K – kalcyt, P – portlandyt, Q – kwarc, Z – klinoptilolit (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

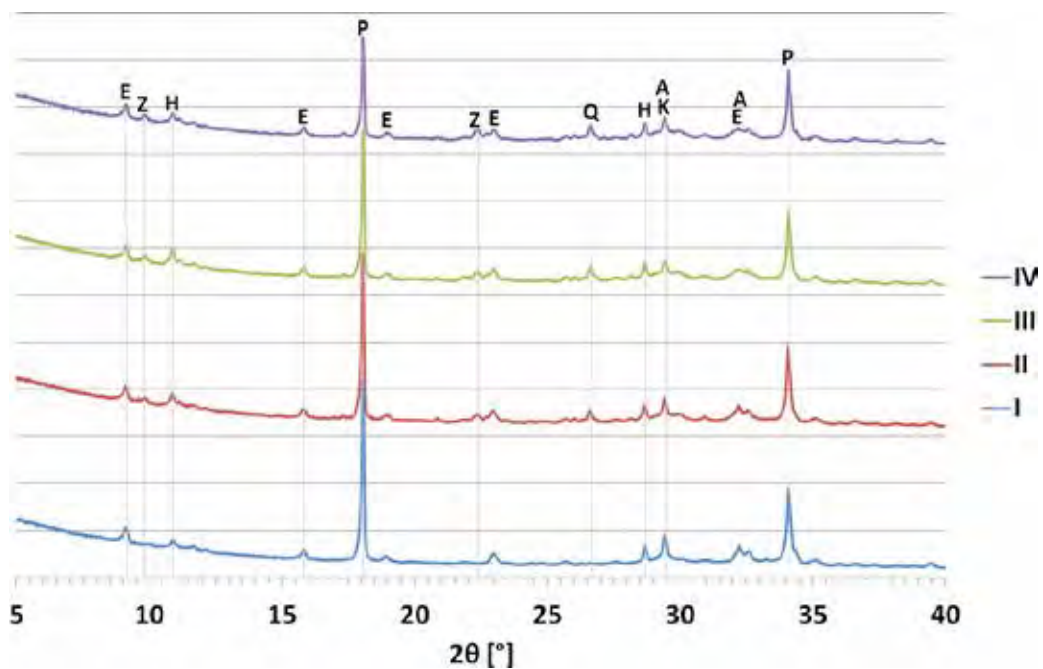


Fig. 4. XRD patterns of pastes after 14 days of hydration: A – alite, E – ettringite, H – hydrated calcium silicates and aluminosilicates, K – calcite, P – portlandite, Q – quartz, Z – clinoptilolite (notation as in Table 2)

Rys. 4. Dyfraktogramy zaczynów po 14 dniach hydratacji: A – alit, E – ettringit, H – uwodnione krzemiany, i glinokrzemiany wapnia, K – kalcyt, P – portlandyt, Q – kwarc, Z – klinoptilolit (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

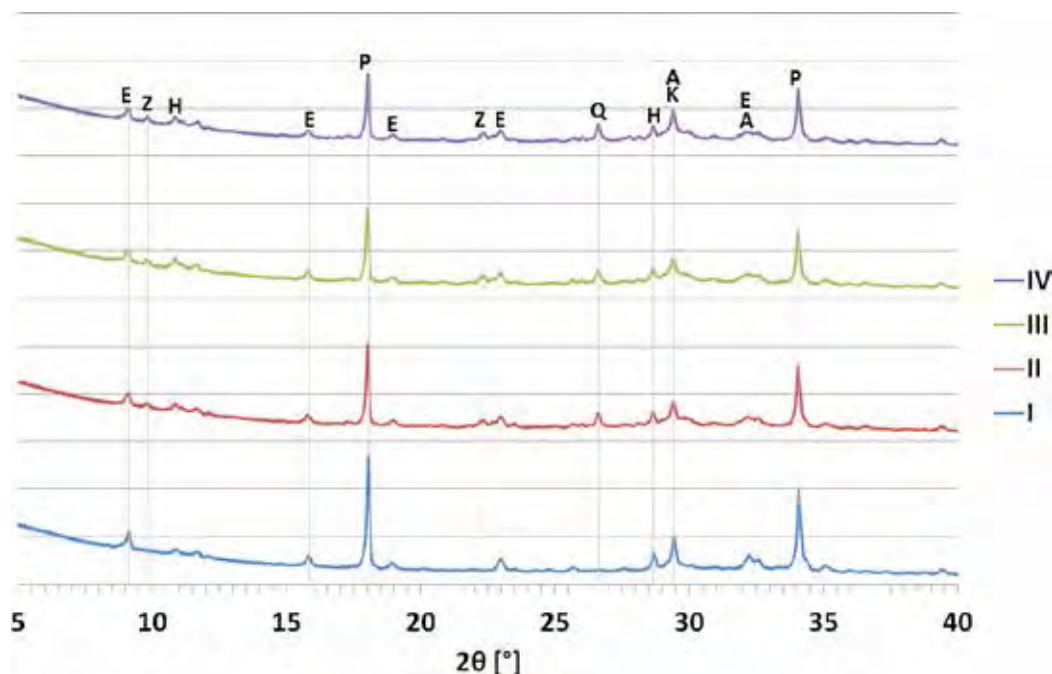


Fig. 5. XRD patterns of pastes after 28 days of hydration: A – alite, E – ettringite, H – hydrated silicates and aluminates of calcium, K – calcite, P – portlandite, Q – quartz, Z – clinoptilolite (notation as in Table 2)

Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynów po 28 dniach hydratacji: A – alit, E – ettringit, H – uwodnione krzemiany i glinokrzemiany wapnia, K – kalcyt, P – portlandyt, Q – kwarc, Z – klinoptilolit (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

The intensity of portlandite peaks also varied with zeolite fineness in the cement-zeolite pastes. It decreased with decreasing size of zeolite grain. This was due to the fact that with finer zeolite, the pozzolanic reaction is more intense and does not allow the formation of larger amount of portlandite.

3.2. Tests of mortar properties

The results of the tests to determine the effect of zeolite on the consistency of mortars are illustrated in Figure 6. Zeolite addition to mortars II and III noticeably reduces fluidity by lowering the flow by 12 and 5%, respectively, due to high porosity-related water demand of zeolites [1, 8, 21]. When the finest zeolite powders were used, $0 \div 0.063$, the flow increased by 1%. This could be explained by the occurrence of a “ball-bearing effect” [4, 20], when small zeolite particles reduce internal friction in fresh mortars. It is important to remember that high fineness of zeolite contributes to the exposure of surfaces closed within the coarser grains, the surfaces that were already partially accessible and affected water demand. Thus the fineness-related water demand change may turn out to be less significant.

Figure 7 illustrates the results of the tests to determine the effect of zeolite addition on the compressive strength of mortars at 28 days. It follows

Pomiędzy zaczynami, w których zastosowano zeolit o różnym uziarnieniu, również stwierdzono różnice w intensywności refleksów pochodzących od portlandytu. Były one tym mniejsze, im zeolit posiadał drobniejsze uziarnienie. Fakt ten może być tłumaczony tym, że przy zastosowaniu bardziej rozdrobnionego zeolitu, reakcja pucolanowa zachodzi intensywniej i nie pozwala na wytworzenie się w zaczynie większych ilości portlandytu.

3.2. Badania właściwości zapraw

Wyniki badań wpływu dodatku zeolitu na konsystencję zapraw przedstawiono na rysunku 6. W przypadku zastosowania dodatku zeolitu do zaprawy II i III, zmniejsza się wyraźnie płynność, ograniczając rozpliw o odpowiednio 12% i 5%, co spowodowane jest znaczną wodożądnością zeolitu, wynikającą z porowatości [1, 8, 21]. W przypadku zastosowania zeolitu o najdrobniejszym uziarnieniu $0 \div 0,063$, rozpliw zaprawy uległ ok. 1% zwiększeniu. Tłumaczyć to można wystąpieniem efektu „łożyska” [4, 20], w którym małe ziarna zeolitu zmniejszają tarcie wewnętrzne w świeżej zaprawie. Należy pamiętać, że rozdrobnienie zeolitu przyczynia się do odsłonięcia powierzchni zamkniętej w obrębie większych ziarn, która i tak była częściowo dostępna „z zewnątrz”, i wpływała na wodożądność. Tak więc zmiana wodo-

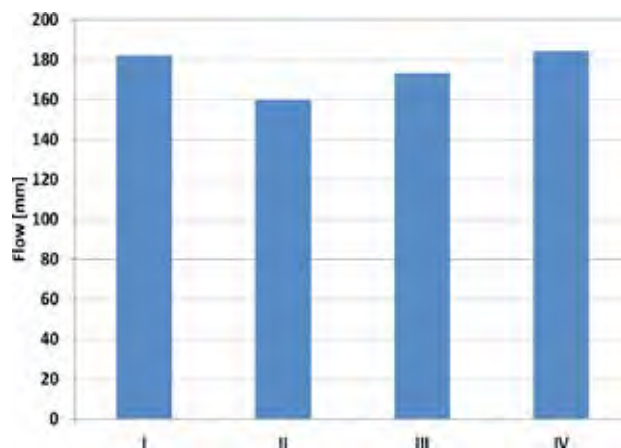


Fig. 6. Consistency of cement-zeolite mortars (notation as in Table 2)

Rys. 6. Konsystencja zapraw cementowo-zeolitowych (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

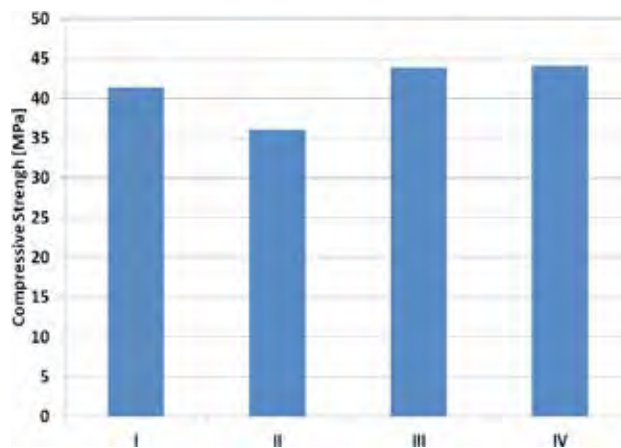


Fig. 7. Compressive strength of cement-zeolite mortars (notation as in Table 2)

Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowo-zeolitowych (oznaczenia próbek jak w tabeli 2)

from the diagram that the 20% replacement of cement by 0÷0.500 mm zeolite can noticeably lower the compressive strength, by 13%. However, the use of finer zeolite, 0÷0.125 or 0÷0.063 mm, will improve the compressive strength of the mortar by 5% and 6% respectively. This strength increase can be explained in several ways. Finer zeolite, as is the case with silica fume, fills the voids between cement and aggregate grains, thereby making the mortar tighter [6]. Higher specific surface area and smaller volume of the grains facilitate the pozzolanic reaction, as confirmed by the tests on pastes. As a result, a larger amount of C-S-H can form and reduce the likelihood of leaving unreacted zeolite cores in the mortar. This is how compressive strength is increased. In addition, the mortars containing 0÷0.063 mm zeolite are easier to compact due to more fluid consistency, which may also be a factor in the strength increase as during this process air voids are removed [13].

4. Conclusions

The tests results reveal that zeolite gradation has a noticeable effect on the properties of mortars. This effect results from both geometrical and physico-chemical properties of zeolite.

Owing to the specific surface area and nanoporosity, the zeolite used as a mineral additive to a mortar can reduce its fluidity [1, 8, 20, 21]. However, limiting the size of zeolite grains to 0.063 mm prevents the consistency change and may contribute to improved fluidity due to a ball-bearing effect.

żądności, wynikająca z rozdrobnienia, może okazać się nie tak istotna.

Wyniki z badania wpływu dodatku zeolitu na wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach przedstawiono na rysunku 7. Wynika z niego, że zastąpienie 20% cementu przez frakcję 0÷0,500 mm zeolitu może znacząco pogorszyć wytrzymałość zaprawy na ściskanie – o 13%. Jednakże stosowanie zeolitu o drobniejszym uziarnieniu, frakcji 0÷0,125 czy 0÷0,063 mm może poprawić wytrzymałość na ściskanie zaprawy o odpowiednio 5% i 6%. Ten wzrost wytrzymałości tłumaczyć można na kilka sposobów. Drobniejszy zeolit, podobnie jak pył krzemionkowy, może lepiej uszczelnić zaprawę, wypełniając pustki pomiędzy ziarnami cementu i kruszywa [6]. Posiadając większą powierzchnię właściwą oraz ziarna o mniejszej objętości łatwiej i szybciej wchodzi on w reakcję pucolanową, co potwierdziły badania na zaczynach. W wyniku tego może powstać większa ilość fazy C-S-H i jest mniejsza szansa na to, że po zeolicie pozostaną w zaprawie nieprzereagowane rdzenie. Tym samym zwiększeniu ulega wytrzymałość na ściskanie. Dodatkowo zaprawy z zeolitem 0÷0,063 mm, wykazując bardziej płynną konsystencję, łatwiej ulegają zagęszczaniu, co również może sprzyjać wzrostowi wytrzymałości, gdyż w tym procesie usuwane są pory powietrzne [13].

4. Wnioski

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że uziarnienie zeolitu ma istotny wpływ na właściwości zaprawy. Wpływ ten wynika zarówno z geometrycznych, jak i fizykochemicznych właściwości zeolitu.

The use of zeolite with finer grains reduces the delay in the initial setting time of cement. This is due to the chemical activity of the additive, and the resultant mortar shows better compressive strength at 28 days of hardening.

It is therefore recommended to use the finest zeolite as a mineral additive to mortars. In the case of the Transcarpatian zeolite, used in this study, its grinding fineness below 0.063 mm eliminates significant problems related to compressive strength loss, worse consistency and considerably reduces the setting time.

Ze względu na powierzchnię właściwą i nanoporowatość zeolit zastosowany jako dodatek mineralny do zaprawy może zmniejszyć jej płynność [1, 8, 20, 21]. Jednakże ograniczenie wielkości ziarna zeolitu, by nie było ono większe od 0,063 mm, może zapobiec takiej zmianie konsystencji, a nawet przyczynić się do upłynnienia mieszanki dzięki wystąpieniu efektu „łożyska”.

Zastosowanie zeolitu o drobniejszym uziarnieniu niweluje opóźnienie rozpoczęcia wiązania cementu. Dzieje się tak dzięki aktywności chemicznej dodatku, a uzyskana zaprawa cechuje się większą wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach twardnienia.

Reasumując, zaleca się stosowanie w charakterze dodatku mineralnego zeolitu o możliwie najmniejszym rozdrobieniu. W przypadku zeolitu zakarpackiego, będącego obiektem badań, jego rozdrobienie poniżej 0,063 mm niweluje istotne problemy spadku wytrzymałości na ściskanie oraz pogorszenia konsystencji i znacznie ogranicza wydłużenie czasu wiązania.

References

- [1] Ahmadi B., Shekarchi M.: *Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material*, Cement and Concrete Composites 32/2 (2010), pp. 134-141.
- [2] Atkins P.W.: *Podstawy chemii fizycznej*. PWN, Warszawa 2001.
- [3] Broekmans M.A.T.M.: *Structural properties of quartz and their potential role for ASR*. Materials Characterization. 53 (2004), pp. 129-140.
- [4] Czechowicz M.: *Effect of Zeolite fineness on the concrete properties*. Not-published, Kielce University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Architecture.
- [5] Kotwa A., Spychał E.: *Influence of mineral additives properties of concrete*. Structure and Environment 8/2 (2016), pp. 15-20.
- [6] Kurodowski W.: *Chemia cementu i betonu*. SPC, Kraków 2010.
- [7] Łowińska-Kluge A., Kropiwnicki J., Tomanek G.: *Aktywacja popiołów lotnych przez ich mikronizację*. Przemysł Chemiczny 91 (2012), pp. 1000-1006.
- [8] Małolepszy J., Grabowska E.: *Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych*, Budownictwo i Architektura 12 (2013), pp. 185-192.
- [9] Martínez-Ramírez S., Blanco-Varela M.T., Ereña I., Gener M.: *Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: characterisation of reaction products*. Applied Clay Science 32 (2006), pp. 40-52.
- [10] Mertens G., Snellings R., Van Balen K., Bicer-Simsir B., Verlooy P., Elsen J.: *Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity*. Cement and Concrete Research 39 (2009), pp. 233-240.
- [11] Multon S., Cyr M., Sellier A., Diederich P., Petit L.: *Effect of aggregate size and alkali content on ASR expansion*. Cement and Concrete Research 40 (2010), pp. 508-516.
- [12] Multon S., Cyr M., Sellier A., Leklou N., Petit L.: *Couple effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion*. Cement and Concrete Research 38 (2008), pp. 350-359.
- [13] Neville A.M.: *Właściwości betonu*. SPC, Kraków 2012.
- [14] Nocuń-Wczelik W. et al.: *Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania*. AGH, Kraków 2010.
- [15] Owsiak Z., Wójcik A.: *The influence of co-combusted biomass-coal fly ash on limiting alkali-silica reaction*. Structure and Environment 6/2 (2014), pp. 26-31.
- [16] Owsiak Z.: *The hydration of Portland cement with fly ash*, Cement Wapno Beton 5 (2000), pp. 29-31.
- [17] Radeka M., Milović T., Malešev M., Radonjanin V., Laban M.: (2016) *Hydration process and compressive strength of cement pastes containing natural zeolite*. Građevinski materijali i konstrukcije 59 (2016), pp. 29-45.
- [18] Rahhal V. F., Pavlík Z., Tironi A., Castellano C.C.: Trezza M.A., Černý R., Irassar E.F.: *Effect of cement composition on the early hydration of blended cements with natural zeolite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2016), pp. 1-13.
- [19] Ramachandran V.S.: *Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures*. Cement and Concrete Composites 20 (1998), pp. 149-161.

- [20] Seraj S., Ferron R., Juenger M.: *Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability*. Cement and Concrete Research 85 (2016), pp. 102-110.
- [21] Siemaszko-Lotkowska D., Gajewski R.: *Właściwości zeolitu w aspekcie zastosowania w betonie*, Ceramika 103 (2008), pp. 1101-1108.
- [22] Usherov-Marshak A.V.V., Ciak M.J.: *Isothermal calorimetry in the standard ASTM C1679-08*. Cemen Wapno Beton 15 (2010), pp. 108-110.
- [23] PN-EN 196-1 *Methods of testing cement. Determination of strength*.
- [24] PN-EN 196-3 *Methods of testing cement. Determination of setting times and soundness*.
- [25] PN-EN 1015-3 *Methods of test for mortar for masonry. Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*.